

文章编号: 1000-7032(2023)09-1588-09

## 以二苯并吩嗪为核心的聚集诱导发红光材料制备及表征

邢艺凡, 石明恺, 李芷君, 李 达, 董林林, 罗 杨,  
赵世杰, 谢天佑, 王 华, 郭鸬鹏\*, 苗艳勤\*

(太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

**摘要:** 有机红光材料在全色显示、生物成像及荧光探针等方面有着重要的应用前景。本文以电子受体二苯并吩嗪为核, 在其3,6位引入给电子基二苯胺衍生物, 在其11,12位引入拉电子基吡啶, 设计并合成了一种具有给-受体结构的化合物DBPAP。通过元素分析、核磁共振波谱和质谱对化合物的化学结构进行了表征与确认。荧光发射光谱表征发现, DBPAP在四氢呋喃和水的混合溶剂中随不良溶剂水含量增加呈现出典型的聚集诱导发光现象。基于其在固态下的有效红光发射, 将DBPAP掺杂到PMMA中制备了红光LED器件。在3.8 V工作电压下, 器件的最大发射波长为644 nm, CIE坐标为(0.58, 0.35), 最大亮度为1 616 cd·m<sup>-2</sup>。该工作为发展新型固态有机红光材料提供了重要思路。

**关键词:** 有机红光材料; 二苯并吩嗪; 给-受体; 聚集诱导发光; 红光LED

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230096

## Synthesis and Characterization of Aggregation-induced Red Emitter Based on Dibenzophenazine Core

XING Yifan, SHI Mingkai, LI Zhijun, LI Da, DONG Linlin, LUO Yang,  
ZHAO Shijie, XIE Tianyou, WANG Hua, GUO Kunpeng\*, MIAO Yanqin\*

(Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education,  
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: guokunpeng@tyut.edu.cn; miaoyanqin@tyut.edu.cn

**Abstract:** Organic red emitters have attracted significant research attention owing to their promising applications in panchromatic display, biological imaging, and fluorescent probes. Herein, a fluorescent compound DBPAP was developed by introducing electron-donating group diphenylamine derivative at the positions of 3 and 6, and electron-withdrawing group pyridine at the positions of 11 and 12 of dibenzophenazine core. Its chemical structure was characterized and confirmed by elemental analysis, nuclear magnetic resonance spectroscopy and mass spectroscopy. Spectroscopic results showed that the addition of the poor solvent water to the tetrahydrofuran solution of DBPAP caused obvious aggregation-induced emission (AIE) phenomenon. Based on its efficient red emission in solid state, LED devices based on DBPAP doped PMMA were fabricated. The devices exhibited a red emission at 644 nm with Commission Internationale de L'Éclairage coordinates of (0.58, 0.35), and a maximum brightness of 1 616 cd·m<sup>-2</sup> at a 3.8 V work voltage. This work provides a promising strategy for developing solid-state red emissive organics.

**Key words:** organic red emitters; dibenzophenazine; donor-acceptor; aggregation-induced emission; red LED

收稿日期: 2023-04-17; 修订日期: 2023-05-05

基金项目: 国家自然科学基金(62074109, 6207031407); 山西省科技创新人才团队项目(202204051001013)

Supported by National Natural Science Foundation of China(62074109, 6207031407); Science and Technology Innovation Talent Team Project of Shanxi Province(202204051001013)

## 1 引言

开发固态下具有红光发射的材料对获得性能优良的全色显示和白光器件具有重要意义<sup>[1-7]</sup>。有机发光材料因其原料来源广泛、合成便捷、结构容易修饰等优势<sup>[8]</sup>吸引了大量的研究兴趣。为了提高分子内电荷转移,降低化合物带隙使发射波长红移,有机红光材料通常由大 $\pi$ -共轭体系的平面稠环或大环分子,或者由强的电子给体、受体组成的 $\pi$ -共轭化合物构成<sup>[9-11]</sup>。然而,由于这些化合物分子间强的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用以及偶极-偶极相互作用使得它们在分散状态下原本有效的红光发射在聚集态和固态下表现为弱荧光或荧光猝灭<sup>[12-14]</sup>。这种聚集诱导荧光猝灭现象严重影响了有机红光材料的实际应用。因此,在发光器件以及生物成像中,这些发光材料普遍以固态或聚集态的形式存在。近年来,利用聚集诱导发光(AIE)原理进行分子结构设计成为解决上述问题的有效策略<sup>[15-16]</sup>。AIE概念最早由唐本忠院士课题组提出<sup>[17]</sup>,是指分子在稀溶液中以单分子形式存在时,由于分子内运动使激发态能量主要以转动、振动等非辐射跃迁的方式耗散;当分子在聚集态或固态下时,由于分子内运动受限,激发态能量更多地以辐射跃迁的形式衰减回到基态,从而表现出明显的AIE现象<sup>[18-19]</sup>。通过在分子结构中引入经典的四苯乙烯<sup>[20-21]</sup>、三苯胺<sup>[22]</sup>等AIE基团,已合成出大量固态下具有高效黄光、绿光发射的材料,而具有AIE性质的有机红光材料的构建仍是目前研究的重点<sup>[23-24]</sup>。

二苯并吩嗪是一类重要的电子受体,通过在其分子结构上引入不同的电子给体和受体,可以调控二苯并吩嗪类有机荧光材料的发光颜色。在已有的对二苯并吩嗪进行修饰的报道中,主要是在其3位引入一个给电子基团,在其11,12位引入拉电子基团<sup>[25-26]</sup>。鉴于此,本文通过在二苯并吩嗪3,6位同时引入给电子基团二苯胺衍生物构建AIE基团,在其11,12位同时引入吡啶来进一步增强拉电子能力,合成了一种化合物DBPAP(图1)。研究发现,DBPAP在四氢呋喃/水混合体系中随不良溶剂含水量增加表现出典型的AIE现象。在固态下发出最大发射波长为640 nm的红光。将其掺杂到PMMA中制备了红光LED器件。在3.8 V工作电压下获得了最大发射

波长为644 nm、CIE坐标为(0.58,0.35)、最大亮度为1 616 cd·m<sup>-2</sup>的器件性能。

## 2 实验

### 2.1 原料

实验中使用的药品有:4,5-二溴邻苯二胺、吡啶-4-硼酸、四(三苯基膦)钯、碳酸钾、3,6-二溴-9,10-菲醌、4,4'-二甲氧基二苯胺、叔丁醇钠、三(二亚苄基丙酮)二钯和三叔丁基膦四氟硼酸盐。试剂有:1,4-二氧六环、正丁醇、甲苯、二氯甲烷(DCM)、四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯(EA)。

### 2.2 测试仪器

采用元素分析、核磁共振波谱(<sup>1</sup>H NMR和<sup>13</sup>C NMR)和质谱确定合成的化合物的分子结构。核磁共振波谱使用VNMRs 600 MHz核磁共振波谱仪或Bruker AVANCE III HD 400 MHz核磁共振波谱仪测得。<sup>1</sup>H NMR测试共振频率为400 MHz和600 MHz,<sup>13</sup>C NMR测试共振频率为101 MHz,以四甲基硅烷(TMS)为内标,氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>)或氘代二甲基亚砷(DMSO-*d*<sub>6</sub>)为测试溶剂。采用ABSCIEX5800质谱仪表征化合物的分子量,使用四氢呋喃(THF)作为基质。元素分析在Vario-EL元素分析仪上进行。密度泛函理论计算是在高斯09程序上基于B3LYP/6-31G\*方法进行的。使用电化学工作站CHI660e以100 mV·s<sup>-1</sup>的扫描速率进行循环伏安法测试。在乙腈溶液中,DBPAP的浓度为1.0×10<sup>-3</sup> mol/L,以四丁基高氯酸铵(0.1 mol/L)为电解质,玻碳为工作电极,Ag/Ag<sup>+</sup>为参比电极,二茂铁为内参,在氮气氛围下进行测量。用TG209F3(NETZSCH)热重分析仪和DSC Q2000差示扫描量热仪表征材料的热稳定性。热稳定性的测试条件为氮气氛围,升温速度为10 °C/min,TGA的测试温度范围为25~600 °C,化合物失重5%时的温度为分解温度 $T_d$ ;DSC的测试温度范围在30~200 °C,通过三次热循环扫描测得材料的玻璃态转化温度 $T_g$ 。紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)通过Hitach U-3900光谱仪测量。光致发光光谱(PL)使用Hitach F-4700光谱仪测量得到。薄膜的瞬态荧光光谱采用爱丁堡FL9800光谱仪测得。

### 2.3 合成与表征

合成路线如图1所示。

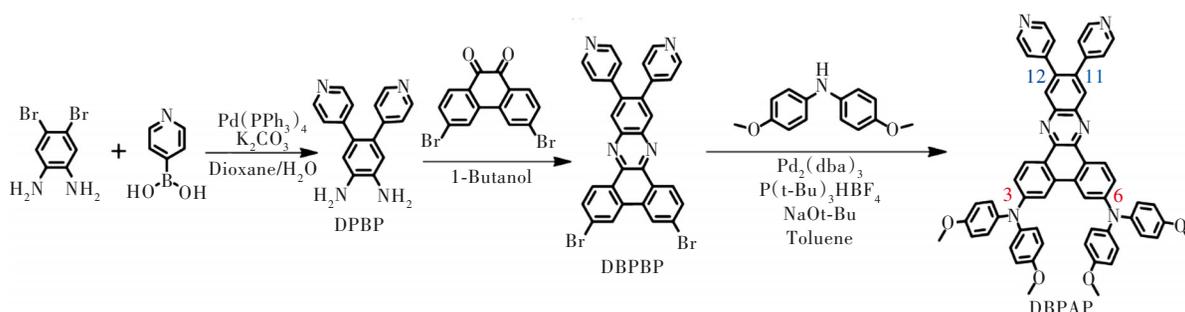


图1 DBPAP的合成路线

Fig.1 The synthetic routes of DBPAP

### 2.3.1 4,5-di(pyridin-4-yl)benzene-1,2-diamine (DPBD)

将4,5-二溴邻苯二胺(2.66 g, 10 mmol)、吡啶-4-硼酸(2.706 g, 22 mmol)、四(三苯基膦)钯(578 mg, 0.5 mmol)和无水碳酸钾(5.52 g, 40 mmol)置于500 mL两口圆底烧瓶中。在氮气氛围下加入40 mL 1,4-二氧六环和水(V:V, 1:1)的混合溶剂,搅拌并加热至100 °C回流过夜。用TLC跟踪反应进度。待反应结束后,冷却至室温,加入饱和氯化钠溶液淬灭反应。用DCM萃取,无水硫酸镁干燥,浓缩溶剂。以DCM和THF=1:1(V:V)作洗脱剂,硅胶柱层析分离,得到红色粉末DPBD(1.15 g, 产率44%)。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ = 8.36(d, *J* = 6.0 Hz, 4H), 6.98(d, *J* = 6.0 Hz, 4H), 6.63(s, 2H), 4.93(s, 4H)。

### 2.3.2 3,6-dibromo-11,12-di(pyridin-4-yl)dibenzo[*a,c*]phenazine(DBPBP)

称取DPBD(786 mg, 3 mmol)和3,6-二溴-9,10-菲醌(1.32 g, 3.6 mmol)置于250 mL两口圆底烧瓶中。氮气氛围下加入50 mL正丁醇,搅拌并加热至90 °C反应16 h。用TLC跟踪反应进度。待反应结束后,冷却至室温,浓缩溶剂。以DCM和THF=4:1(V:V)作洗脱剂,硅胶柱层析分离,得到淡黄色粉末DBPBP(1.65 g, 产率93%)。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.26(d, *J* = 8.65 Hz, 4H), 8.62(m, 6H), 8.47(dd, *J* = 4.8, 1.5 Hz, 2H), 8.42(s, 2H), 7.91(dd, *J* = 8.8, 1.8 Hz, 2H)。

### 2.3.3 *N*<sup>3</sup>, *N*<sup>3</sup>, *N*<sup>6</sup>, *N*<sup>6</sup>-tetrakis(4-methoxyphenyl)-11,12-di(pyridin-4-yl)dibenzo[*a,c*]phenazine-3,6-diamine(DBPAP)

称取DBPBP(1.18 g, 2 mmol)、4,4'-二甲氧基二苯胺(1.832 g, 8 mmol)、叔丁醇钠(1.15 g, 12 mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(73.28 mg, 0.08

mmol)和三叔丁基膦四氟硼酸盐(116 mg, 0.4 mmol)置于250 mL两口圆底烧瓶中。氮气氛围下加入无水甲苯(40 mL),搅拌并加热至115 °C,反应回流12 h。用TLC跟踪反应进度。待反应结束后,冷却至室温,加入饱和氯化钠溶液淬灭反应。用EA进行萃取,无水硫酸镁干燥,浓缩溶剂。以DCM和THF=1:1(V:V)作洗脱剂,硅胶柱层析分离,得到红色粉末DBPAP(1.3 g, 产率74%)。<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ = 8.93(d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.56~8.52(m, 4H), 8.23(s, 2H), 7.33~7.29(m, 4H), 7.27(d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 7.17~7.12(m, 8H), 7.09(dd, *J* = 9.0, 2.3 Hz, 2H), 6.96~6.91(m, 8H), 3.81(s, 12H)。<sup>13</sup>C NMR(101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ = 159.50, 148.40, 148.09, 146.18, 143.30, 143.23, 141.77, 138.70, 129.66, 126.15, 125.96, 124.38, 122.70, 122.34, 122.20, 115.45, 114.66, 55.32。MS(MALDI-TOF, *m/z*):[M]<sup>+</sup> caclcd. 888.344; found: 888.172。Caclcd for C<sub>58</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>: C, 78.36; H, 4.99; N, 9.45; O, 7.20; Found: C, 78.34; H, 4.98; N, 9.46; O, 7.22。

## 2.4 LED器件制备及表征

将1 g PMMA粉末溶于5 mL丙酮溶液中配成粘合剂,将20 mg DBPAP溶于2 mL的丙酮溶液中。将50 μL DBPAP丙酮溶液与500 μL粘合剂的混合物涂覆在蓝光LED芯片玻璃帽的内壁上,将LED芯片固定在LED基座上。接好电源,用ST-900 M亮度计结合Keithley 2400电源测量不同电压下LED器件的发光亮度。采用计算机控制的PR655光谱扫描仪测量器件发光光谱和Commission Internationale de L'Éclairage(CIE)坐标。

## 3 结果与讨论

### 3.1 目标化合物合成与鉴定

首先通过Suzuki偶联制备了含氨基的中间体

DPBD。随后,通过 DPBD 与 3,6-二溴-9,10-菲醌之间的脱水缩合合成了二苯并吩嗪的含溴衍生物 DBPBP。最后,通过 Buchwald-Hartwig 氨基化合成了目标产物 DBPAP。通过  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、质谱以及元素分析表征和确认目标产物的分子结构(补充文件 S1 ~ S5)。

### 3.2 理论计算

为了研究 DBPAP 的分子构型和分子内电荷转移情况,我们基于 B3LYP/6-31 $^*$  的密度泛函理论(DFT)计算了其基态分子构型和前沿轨道分布情

况。如图 2(a)所示,中心核二苯并吩嗪与 3,6 位二苯胺衍生物取代基之间的二面角为  $43.6^\circ$ ,与 11,12 位吡啶取代基之间的二面角为  $31.38^\circ$ ,表明 DBPAP 是一个具有适度扭曲结构的分子。另外,从图 2(b)中可以看出, DBPAP 基态最高分子占据轨道(HOMO)的电子云主要集中在给体二苯胺衍生物,少量分布在核心二苯并吩嗪;而最低分子未占据轨道(LUMO)的电子云则主要向受体吡啶端移动。HOMO 和 LUMO 之间空间上的电子云分离说明 DBPAP 具有典型的分子内电荷转移(ICT)过程。

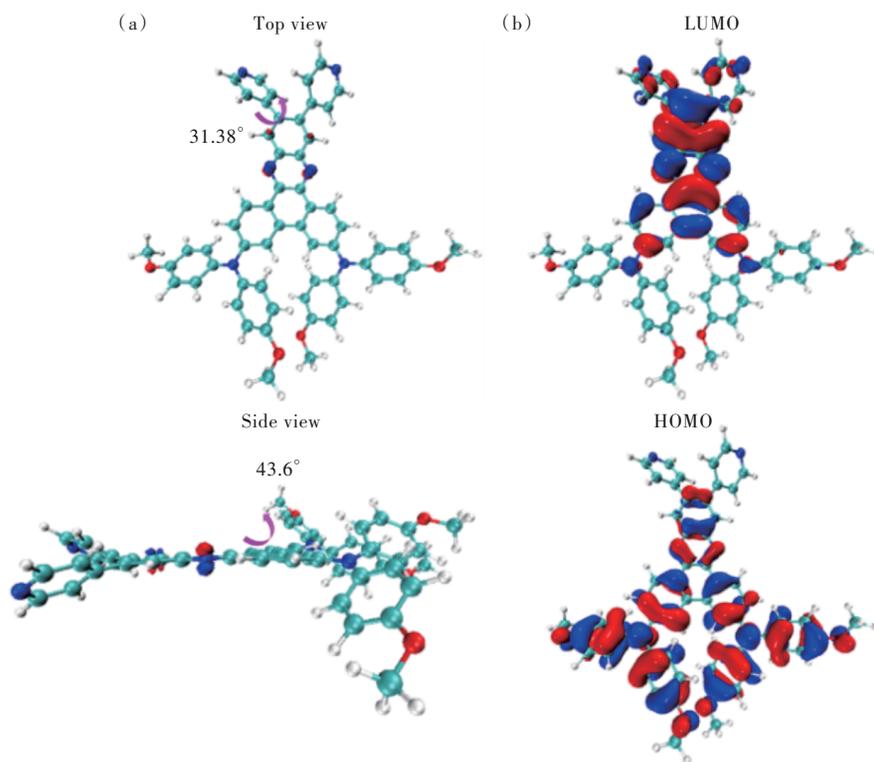


图2 DBPAP 优化的基态分子结构(a)、HOMO 和 LUMO 电子云分布(b)。

Fig.2 The optimized ground state molecular configuration(a), electron-density distribution for the HOMO and LUMO(b) of the DBPAP.

### 3.3 电化学和热性质

采用循环伏安法测试了 DBPAP 的电化学性质。如图 S6 所示,第二氧化峰是 DBPAP 的氧化电位为 0.927 V。DBPAP 的还原电位为 0.356 V。

在氮气氛围下,通过热重分析(TGA)和差示扫描量热法(DSC)分析了 DBPAP 的热稳定性。DBPAP 的热分解温度( $T_d$ )(样品重量损失约 5% 时)为  $408^\circ\text{C}$ (图 3),其玻璃态转化温度( $T_g$ )为  $122^\circ\text{C}$ (图 3 内插图)。较高的分解温度和玻璃态转化温度说明 DBPAP 具有良好的热稳定性,有利于其在光电器件中工作时的长期稳定性。

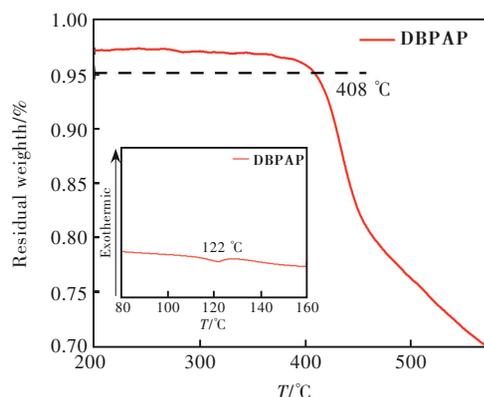


图3 DBPAP 的 TGA 曲线(内插图: DSC 曲线)

Fig.3 The TGA curve of DBPAP(Inset: DSC curve)

### 3.4 DBPAP在不同溶剂中的光物理性质

对 DBPAP 在不同极性溶剂中的紫外-可见吸收 (UV-Vis) 光谱和光致发光 (PL) 光谱进行表征, 如图 4 所示, 相关数据整理在表 1 中。如图 4(a) 和表 1 所示, DBPAP 在不同极性溶剂中均呈现出吸收峰在 325 nm 左右和 495 nm 左右的两个吸收带。长波长处的吸收峰可归属为 ICT 过程, 而短波长处的吸收峰可归属为  $\pi-\pi^*$  跃迁。DBPAP 在不同极性中 UV-Vis 光谱变化不大说明其在不同极性溶剂中基态偶极矩并未发生明显改变。然而, DBPAP 的 PL 光谱对溶剂极性表现出明显的依赖性, 其最大荧光发射峰随溶剂极性从低到高逐渐红移 (图 4(b))。从低极性溶剂甲苯到极性溶剂乙腈中,

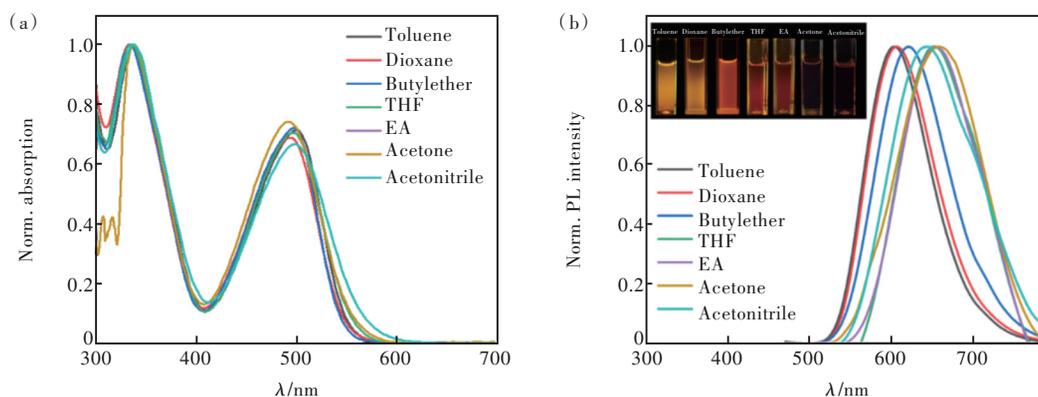


图 4 DBPAP 在不同极性溶剂中的紫外-可见吸收光谱(a)和 PL 光谱(b)(内插图: 紫外灯下的荧光照片, 激发波长为 365 nm)

Fig. 4 The UV-vis absorption(a) and PL spectra(b) of DBPAP in different polar solvents (Inset: photographs under ultraviolet lamps with excitation wavelength of 365 nm)

为了更好地评估溶剂对荧光性质的影响, 我们根据 Lippert-Mataga 方程研究了溶剂极性因子和 DBPAP 在不同溶剂中的斯托克斯位移之间的关系:

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \quad (1)$$

$$\Delta\nu = \nu_a - \nu_e = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{4\pi\varepsilon_0 h c \alpha^3} \Delta f + \text{const}, \quad (2)$$

上述公式中  $\Delta\nu$  表示斯托克斯位移,  $\nu_a$  和  $\nu_e$  分别表示最大吸收和最大发射的波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $h$  是普朗克常数,  $c$  是光在真空中的传播速度,  $\alpha$  是 Onsager 半径,  $\mu_e$  和  $\mu_g$  分别为激发态和基态的偶极矩,  $\varepsilon_0$  和  $\varepsilon$  分别是真空中的介电常数和溶剂的静态介电常数,  $n$  是溶剂的折射率,  $\Delta f$  是溶剂的取向极化率。根据 Lippert-Mataga 方程, 拟合出的直线斜率与基态和激发态之间偶极矩的变化有关 (图 5)。对于 DBPAP, 拟合出的斜率为 5 380, 表明其基态和激

DBPAP 的最大发射峰从 604 nm 红移到 657 nm, 表现出“正溶剂化效应”。同时, 随着溶剂极性的增加, 荧光强度越来越弱 (图 4(b) 插图)。

表 1 DBPAP 在不同溶剂中的光物理性质

Tab. 1 The photophysical properties of DBPAP in different solvents

Solvent	$\Delta f$	$\lambda_{\text{abs}}^1/\text{nm}$	$\lambda_{\text{abs}}^2/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\phi_f/\%$
Toluene	0.012	338	499	604	8.1
Dioxane	0.021	334	494	606	6.8
Butylether	0.096	334	496	620	5.4
THF	0.200	335	495	650	2.2
EA	0.210	337	492	653	1.9
Acetone	0.280	338	492	657	0.8
Acetonitrile	0.305	337	488	644	0.7

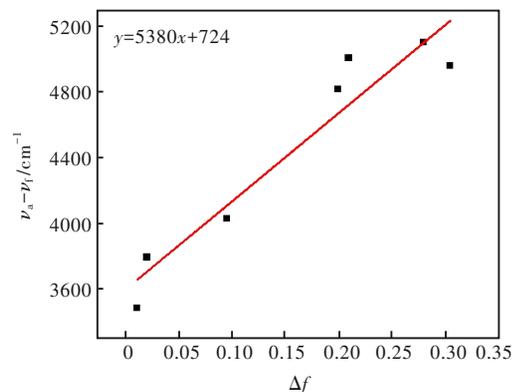


图 5 DBPAP 在不同极性溶剂中 Stokes 位移与溶剂取向极化率的关系

Fig. 5 The fluorescence Stokes shifts as a function of orientational polarizability  $\Delta f$  of DBPAP in different polar solvents

发态之间的偶极矩发生了较大变化。也就是说, 在大极性溶剂中, 当 DBPAP 分子内的电子从电子给体二苯胺衍生物向受体二苯并吩嗪和吡啶移动

时其激发态偶极矩增大。因此,极化的激发态通过与极性溶剂分子的重组得到稳定来适应其增大的偶极矩,最终导致体系能量降低,继而呈现出发射波长红移。

### 3.5 聚集诱导发光性质

为了研究DBPAP在聚集态下的荧光行为,我们在THF/H<sub>2</sub>O溶剂体系中对DBPAP随水含量变化的UV-Vis和PL光谱进行了表征。如图6(a)所示,当水含量小于60%时,UV-Vis光谱的曲线形状及吸收峰位置变化不大,说明DBPAP在水含量小于60%的混合溶液中主要是单分子分散的状态。当含水量超过70%时,UV-Vis光谱的吸收带出现明显红移和变宽,且长波长处的吸收末端出现与基线平行

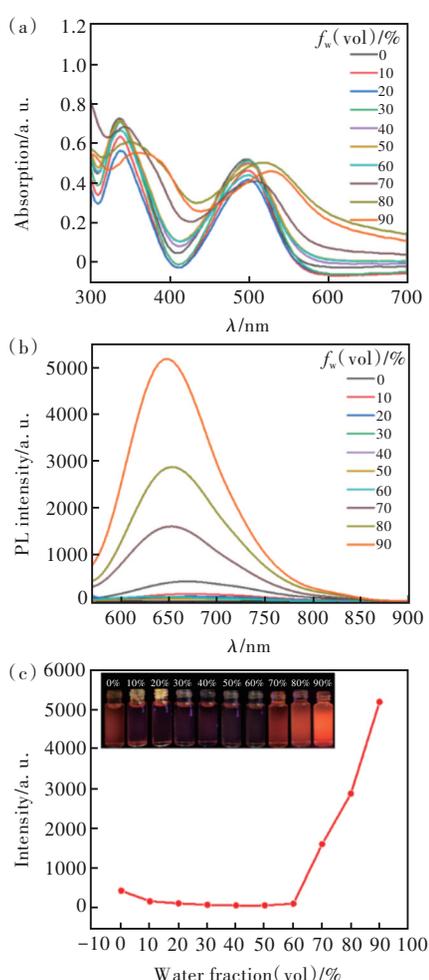


图6 DBPAP在THF/H<sub>2</sub>O溶液中随水含量增加的紫外-可见吸收光谱(a)、PL光谱(b)、最大发射强度变化(内插图:紫外灯下的照片,激发波长365 nm)(c)。

Fig.6 The UV-Vis absorption spectra (a), PL spectra (b), changes in maximum emission intensity of DBPAP in THF/H<sub>2</sub>O solutions with increased water content (Inset: photographs under ultraviolet lamps with excitation wavelength of 365 nm)(c).

的情况,说明有不溶解的聚集体形成。从图6(b)、(c)和内插图中可以看出,DBPAP在纯THF溶液中发出弱的红色荧光,最大发射波长为650 nm。当含水量增加至60%时,荧光强度逐渐降低,这可归因于ICT过程主导的荧光减弱。当含水量大于70%时,荧光强度逐渐增强,表现出典型的聚集诱导荧光增强现象。当含水量增加至90%时,荧光强度达到纯THF中的12倍左右,最大发射峰位于655 nm。DBPAP的AIE行为可归因于在聚集态下其分子结构中的二苯胺基团发生分子内旋转受限,能量主要以辐射跃迁方式弛豫,表现出荧光增强。

### 3.6 固态发光特性

鉴于DBPAP明显的AIE现象,我们将其溶解在丙酮溶剂中,然后旋涂退火成膜,测试其固态薄膜的稳态PL和瞬态PL。如图7所示,DBPAP在固态薄膜中的最大发射峰为640 nm的红光,荧光量子产率为9.6%。其薄膜的荧光寿命经拟合后为7.44 ns(图7(b))。另外,DBPAP粉末的最大发射峰为655 nm(图S7),荧光量子产率为11.7%。其粉末状态下发光波长红移和荧光强度升高的原因可能与其分子堆积方式发生变化有关。

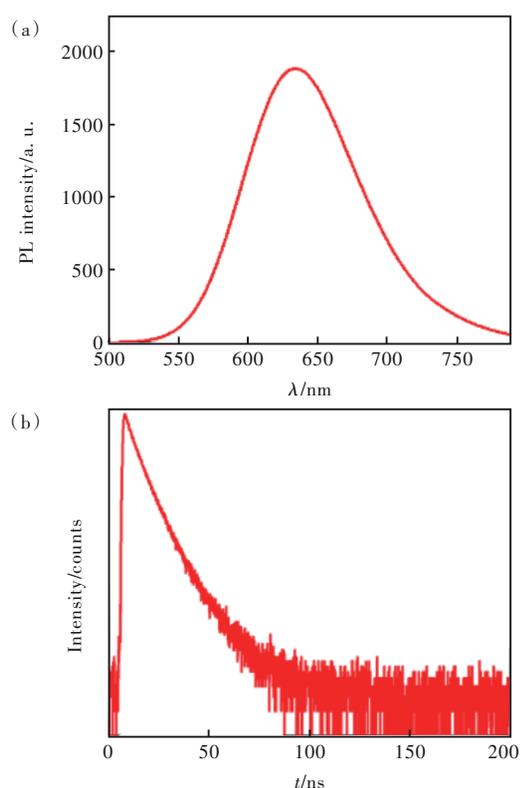


图7 DBPAP薄膜的PL光谱(a)及瞬态PL光谱(b)

Fig.7 The PL (a) and time-resolved fluorescence (b) spectra of DBPAP film

### 3.7 LED 器件

基于 DBPAP 固态下有效的红光发射和良好的热稳定性,我们探索了其在红光 LED 中的应用。首先,为了获得最佳的 PMMA 与 DBPAP 的掺杂比例,我们制备并表征了每克 PMMA 中含不同掺杂量 DBPAP 的薄膜的 PL 光谱。如图 S8 所示,与 DBPAP 掺杂量为 15 mg 制备的薄膜相比,掺杂量为 20 mg 和 25 mg 制备的薄膜的发光峰会发生轻微红移。进一步与掺杂量为 25 mg 的薄膜相比,掺杂量为 20 mg 的薄膜的发光强度更大。

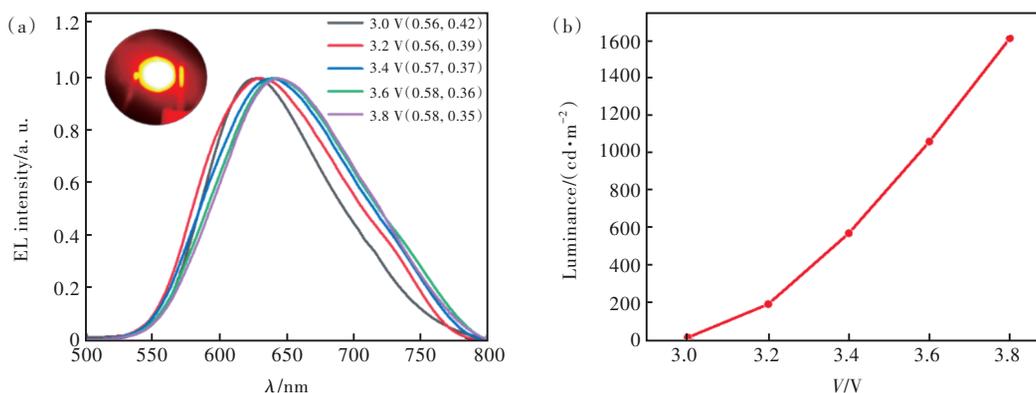


图 8 (a)基于 DBPAP 的 LED 器件的 EL 光谱(插图:器件 3.5 V 的发光照片);(b)亮度-电压特性。

Fig.8 (a)The EL spectra(Inset: photograph of device DBPAP@3.5 V). (b)Luminance-voltage characteristics.

## 4 结 论

本文通过在二苯并吩噻 3 位和 6 位同时引入电子给体,11 位和 12 位同时引入电子受体,设计并合成了一个具有 AIE 性质的有机红光材料 DBPAP。通过核磁共振氢谱和碳谱、质谱以及元素分析等方法确认了其分子结构。光谱表征发现,该材料具有典型的聚集诱导红光增强性质。基于其在固态下有效的红光发

射,制备 LED 器件时,我们选择每克 PMMA 中 DBPAP 掺杂量为 20 mg 的样品进行研究。如图 8(a)所示,制备的 LED 发出明亮的红光。表征发现,随着工作电压的增加,发光峰位置仅发生轻微的红移。如图 8(b)所示,随着工作电压逐渐增大,LED 器件的发光强度也在逐渐增大,最终,该 LED 器件在 3.8 V 工作电压下的最大亮度为  $1\,616\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。当工作电压达到 3.8 V 时,器件的最大发光峰稳定在 644 nm, CIE 坐标为 (0.58, 0.35)(图 S9)。

射,以 DBPAP 制备的 LED 器件在 3.8 V 工作电压下获得了最大发射波长为 644 nm、CIE 坐标为 (0.58, 0.35)、最大亮度为  $1\,616\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  的器件性能。本工作为设计有机固态红光材料提供了新的思路。

本文补充文件与专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230096>。

## 参 考 文 献:

- [1] 赵伟明, 张步新, 朱文清, 等. 红色有机发光二极管 [J]. 光学学报, 2001, 21(1): 79-82.  
ZHAO W M, ZHANG B X, ZHU W Q, *et al.* Red organic electroluminescence devices [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2001, 21(1): 79-82. (in Chinese)
- [2] 马东阁. OLED 显示与照明——从基础研究到未来的应用 [J]. 液晶与显示, 2016, 31(3): 229-241.  
MA D G. OLED display and lighting—from basic research to future applications [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2016, 31(3): 229-241. (in Chinese)
- [3] 尹茂军, 潘腾, 刘士浩, 等. CdSe/ZnS 量子点下转换膜的红、绿、蓝顶发射有机发光器件 [J]. 中国光学, 2019, 12(6): 1431-1441.  
YIN M J, PAN T, LIU S H, *et al.* Top-emitting red, green and blue organic light-emitting devices with CdSe/ZnS quantum dots down-conversion films [J]. *Chin. Opt.*, 2019, 12(6): 1431-1441. (in Chinese)
- [4] 陈孔岚, 张学亮, 宋恩海, 等. CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup>窄带红色荧光粉的发光性能及其高显指暖白光 LED 应用 [J]. 发光学报, 2023, 44(2): 259-270.

- CHEN K L, ZHANG X L, SONG E H, *et al.* Luminescence properties of Narrow-band red phosphor  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  for warm white light-emitting diodes with high color rendering index [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(2): 259-270. (in Chinese)
- [ 5 ] 李新贝, 张方辉, 张麦丽. 掺杂型红色有机电致发光显示器件 [J]. 发光学报, 2006, 27(5): 689-694.  
LI X B, ZHANG F H, ZHANG M L. Red doped organic light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2006, 27(5): 689-694. (in Chinese)
- [ 6 ] 冯奇斌, 尹慧娟, 李亚妮, 等. 用于机载液晶显示的四基色发光二极管背光源 [J]. 光学精密工程, 2015, 23(9): 2459-2465.  
FENG Q B, YIN H J, LI Y N, *et al.* 4-primary-color-based LED backlight for aircraft cockpit LCD [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2015, 23(9): 2459-2465. (in Chinese)
- [ 7 ] 常鹏, 韩春苗, 许辉. 近红外有机小分子电致发光材料研究进展 [J]. 液晶与显示, 2021, 36(1): 62-77.  
CHANG P, HAN C M, XU H, Research progress of near infrared organic small-molecule electroluminescent materials [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(1): 62-77. (in Chinese)
- [ 8 ] YAN Q, YAN J K, ZHOU J H, *et al.* Regulation of fluorescent color and efficiency by molecular symmetry engineering of triphenylamine-based red emitters and their applications [J]. *Opt. Mater.*, 2023, 136: 113435.
- [ 9 ] ENGLMAN R, JORTNER J. The energy gap law for non-radiative decay in large molecules [J]. *J. Lumin.*, 1970, 1-2: 134-142.
- [ 10 ] MINOTTO A, MURTO P, GENENE Z, *et al.* Efficient near-infrared electroluminescence at 840 nm with "Metal-Free" small-molecule: polymer blends [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(34): 1706584-1-9.
- [ 11 ] ZHANG D, YANG T T, XU H X, *et al.* Triphenylamine/benzothiadiazole-based compounds for non-doped orange and red fluorescent OLEDs with high efficiencies and low efficiency roll-off [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(14): 4921-4926.
- [ 12 ] MA X F, SUN R, CHENG J H, *et al.* Fluorescence aggregation-caused quenching *versus* aggregation-induced emission: a visual teaching technology for undergraduate chemistry students [J]. *J. Chem. Educ.*, 2016, 93(2): 345-350.
- [ 13 ] 贾钧森, 王飞, 赵波, 等. D- $\pi$ -A- $\pi$ -D型小分子红光材料的制备及其性能 [J]. 发光学报, 2020, 41(1): 9-15.  
JIA J S, WANG F, ZHAO B, *et al.* Design, synthesis and properties of D- $\pi$ -A- $\pi$ -D type organic red light luminogens [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(1): 9-15. (in Chinese)
- [ 14 ] GAO Z X, ZHANG F, GAO L, *et al.* An A-D-A type of thiophene derivative with morphology-determining luminescent performance: synthesis and application in a light emitting device [J]. *J. Lumin.*, 2020, 219: 116919.
- [ 15 ] 秦安军, 胡蓉. 聚集诱导发光聚合物的机遇与挑战: 聚合物之美与聚集体之光相辉映 [J]. 发光学报, 2020, 41(9): 1082-1086.  
QIN A J, HU R. Prospect and challenge of polymers featuring aggregation-induced emission characteristics [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(9): 1082-1086. (in Chinese)
- [ 16 ] 赵秋丽, 卞洁鹏, 杨庆浩, 等. 聚集诱导发光材料在生物成像领域的应用 [J]. 材料导报, 2019, 33(3): 522-535.  
ZHAO Q L, BIAN J P, YANG Q H, *et al.* Application of aggregation-induced red emission materials in bioimaging [J]. *Mater. Rep.*, 2019, 33(3): 522-535. (in Chinese)
- [ 17 ] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole [J]. *Chem. Commun.*, 2001, (18): 1740-1741.
- [ 18 ] 张双, 秦安军, 孙景志, 等. 聚集诱导发光机理研究 [J]. 化学进展, 2011, 23(4): 623-636.  
ZHANG S, QIN A J, SUN J Z, *et al.* Mechanism study of aggregation-induced emission [J]. *Prog. Chem.*, 2011, 23(4): 623-636. (in Chinese)
- [ 19 ] LI Q Q, LI Z. Molecular packing: another key point for the performance of organic and polymeric optoelectronic materials [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2020, 53(4): 962-973.
- [ 20 ] 刘瑞姣, 曾竟, 王慧. 基于四苯乙烯基的水杨醛缩芳胺希夫碱化合物的合成及性能研究 [J]. 发光学报, 2017, 38(7): 862-873.  
LIU R J, ZENG J, WANG H. Synthesis and properties of salicylaldehyde schiff-base derivatives based on tetraphenylethylene [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(7): 862-873. (in Chinese)

- [ 21 ] 赵秋丽, 王金磊, 杨庆浩, 等. 烷基链长对四苯基乙烯衍生物聚集行为和光学性质的影响 [J]. 材料导报, 2017, 31(8): 6-10, 16.  
ZHAO Q L, WANG J L, YANG Q H, *et al.* Effect of alkyl chain length on aggregation behaviors and optical properties of tetraphenylethene derivatives [J]. *Mater. Rep.*, 2017, 31(8): 6-10, 16. (in Chinese)
- [ 22 ] CAI Z Y, WU X, LIU H, *et al.* Realizing record-high electroluminescence efficiency of 31.5% for red thermally activated delayed fluorescence molecules [J]. *Angew. Chem.*, 2021, 133(44): 23827-23832.
- [ 23 ] LIN G W, MANGHNANI P N, MAO D, *et al.* Robust red organic nanoparticles for *in vivo* fluorescence imaging of cancer cell progression in xenografted zebrafish [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(31): 1701418-1-12.
- [ 24 ] CHANG Z F, JING L M, CHEN B, *et al.* Rational design of asymmetric red fluorescent probes for live cell imaging with high AIE effects and large two-photon absorption cross sections using tunable terminal groups [J]. *Chem. Sci.*, 2016, 7(7): 4527-4536.
- [ 25 ] CHEN J X, TAO W W, CHEN W C, *et al.* Red/near-infrared thermally activated delayed fluorescence OLEDs with near 100% internal quantum efficiency [J]. *Angew. Chem.*, 2019, 131(41): 14802-14807.
- [ 26 ] LIU Y, CHEN Y H, LI H, *et al.* High-performance solution-processed red thermally activated delayed fluorescence OLEDs employing aggregation-induced emission-active triazatruxene-based emitters [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(27): 30652-30658.



邢艺凡(1998-),女,山西大同人,硕士研究生,2020年于中北大学获得学士学位,主要从事有机光电功能材料的研究。

E-mail: 641578552@qq.com



苗艳勤(1987-),男,山西临县人,博士,副教授,硕士生导师,2015年于太原理工大学获得博士学位,主要从事有机电致发光器件的研究。

E-mail: miaoyanqin@tyut.edu.cn



郭鹏鹏(1983-),男,山西阳城人,博士,教授,硕士/博士生导师,2010年于中国科学院理化技术研究所获得博士学位,主要从事有机光电功能材料的设计和应用研究。

E-mail: guokunpeng@tyut.edu.cn