

文章编号: 1000-7032(2025)09-1537-11

以苯并二噻吩衍生物为核心的 D'-A-D-A-D' 型 红光染料制备与应用

谢天佑, 石明恺, 董林林, 周锦鹏, 贾依鑫, 苗艳勤*, 郭鵬鹏*

(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、荧光探针、光热治疗等领域具有重要的应用前景。目前, 如何获得固态下最大发射波长大于 680 nm, 且具有高亮度的有机红光材料是该领域的研究热点。本文以苯并二噻吩衍生物为核心电子给体(D), 苯并噻二唑为电子受体(A), N-苯基-2-萘胺衍生物为外围电子给体(D'), 构建了一个 D'-A-D-A-D' 构型的红光分子 **RH**。进一步通过卤化工程在外围给体 D' 上引入氟原子, 合成了另一个红光分子 **RF**。通过核磁共振波谱和质谱对这两个分子的化学结构进行了表征与确认。研究发现, 两个分子在固态薄膜中均发出大于 700 nm 的红色荧光; 氟化效应导致 **RF** 分子较 **RH** 分子具有更大的偶极矩和更大的扭曲结构, 进而表现出更强的聚集诱导荧光增强效应和高荧光量子产率。将 **RH** 和 **RF** 分别掺杂到 PMMA 中用作色转换层, 结合黄光 LED 芯片制备了红光 LED 器件。在 3.8 V 的工作电压下, 基于 **RF** 的 LED 器件发光强度达到 **RH** 器件的 2.5 倍, CIE 坐标 (0.70, 0.27) 接近 BT.2020 标准红光。该工作为发展高亮度和高色纯度的有机红光材料提供了重要思路。

关键词: 有机红光材料; 苯并二噻吩; 氟化; 红光色纯度; 红光 LED

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250079

CSTR: 32170.14.CJL.20250079

Synthesis and Application of Benzodithiophene Derivatives Based D'-A-D-A-D' Red Emitters

XIE Tianyou, SHI Mingkai, DONG Linlin, ZHOU Jinpeng, JIA Yixin, MIAO Yanqin*, GUO Kunpeng*

(Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

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

Abstract: Organic red emitters have shown great prospective applications in full-color displays, fluorescent probes, and photothermal therapy, *et al.* However, it is still challenging for organic emitters that exhibited intense red emission with a maximum emission (λ_{em}) above 680 nm in solid state. In this work, two D'-A-D-A-D' molecules with a benzodithiophene derivative core donor (D), a benzothiadiazole acceptor (A) and a N-phenyl-2-naphthylamine derivative peripheral electron donor (D') but differing in fluorine-free D' (**RH**) and fluorinated D' (**RF**) were synthesized. Their chemical structures were characterized and confirmed by nuclear magnetic resonance spectroscopy and mass spectroscopy. It is found both of them presented $\lambda_{em} > 700$ nm in solid films. Meanwhile, **RF** showed a more pronounced aggregation-induced emission enhancement effect and a higher photoluminescence quantum yield than those of **RH**, attributed to the fluorination induced a larger dipole moment and more twisted structure of **RF**. LED devices based on **RH** and **RF** doped PMMA as colour conversion layers were fabricated, respectively. The maximum brightness of **RF** based device reaches 2.5-fold of **RH** based device at a 3.8 V work voltage, and its CIE coordinates

收稿日期: 2025-03-18; 修订日期: 2025-04-04

基金项目: 国家自然科学基金(22372114); 山西省科技创新人才团队项目(202203021211143)

Supported by National Natural Science Foundation of China (22372114); Science and Technology Innovation Talent Team Project of Shanxi Province (202203021211143)

(0.70, 0.27) close to standard red light of BT. 2020 color gamut. This work provides a promising way for developing organic red emitters with higher brightness and colour-purity.

Key words: organic red emitters; benzodithiophene; fluorination; red light color purity; red LED

1 引 言

最大发射波长大于 680 nm 的红光材料在全色显示、生物成像、光动力治疗以及荧光探针等领域有着重要的应用前景而吸引了大量的研究兴趣^[1-5]。与半导体量子点、稀土掺杂纳米粒子、贵金属纳米粒子等无机红光材料相比,有机荧光染料具有分子结构灵活易调、生物相容性好、价格低廉等特点。有机红光染料已成为一个重要的研究领域。与蓝光、绿光等有机荧光染料相比,固态下有机红光染料较难获得。主要原因在于,为了延长材料的荧光发射波长,需要在分子中引入大的 π -共轭体系、强的电子给体(D)和电子受体(A)等单元来降低分子 S_0 - S_1 能隙。随着 S_0 - S_1 能隙的减小,往往导致 S_1 - S_0 无辐射跃迁几率增加,从而使有机红光染料的荧光量子产率随发射波长红移而降低^[6-7]。另外,由于 D-A 型分子内强的电子推-拉作用,往往产生大的分子偶极矩,导致聚集态下分子间偶极-偶极相互作用增强,进一步导致荧光减弱

或猝灭^[8-11]。因此,如何通过引入合适的给、受体单元,并对给、受体之间的二面角进行调控,抑制聚集态下非辐射跃迁过程,是发展固态下具有高亮度有机红光染料的研究重点^[12]。

苯并二噻吩衍生物是一类重要的电子给体,通过在其分子结构上引入不同的电子受体,可以有效调控苯并二噻吩类分子的 S_0 - S_1 能隙^[13]。苯并噻唑作为一类重要的电子受体,是有机红光及近红外荧光染料重要的构建单元^[14-19]。由于苯并二噻吩和苯并噻唑分子均具有好的平面性,通过二者构建的 D-A 型分子有助于获得红光和近红外荧光发射,但分子间强的 π - π 相互作用导致聚集诱导荧光猝灭。鉴于此,本文以苯并二噻吩衍生物为核心电子给体(D),苯并噻唑为电子受体(A),进一步引入具有扭曲结构的 N-苯基-2-萘胺衍生物^[20-21]为外围电子给体(D'),合成了两个 D'-A-D-A-D' 型的红光分子 **RH** 和 **RF** (图 1)。研究发现,**RH** 和 **RF** 在固态薄膜中均发出大于 700 nm 的

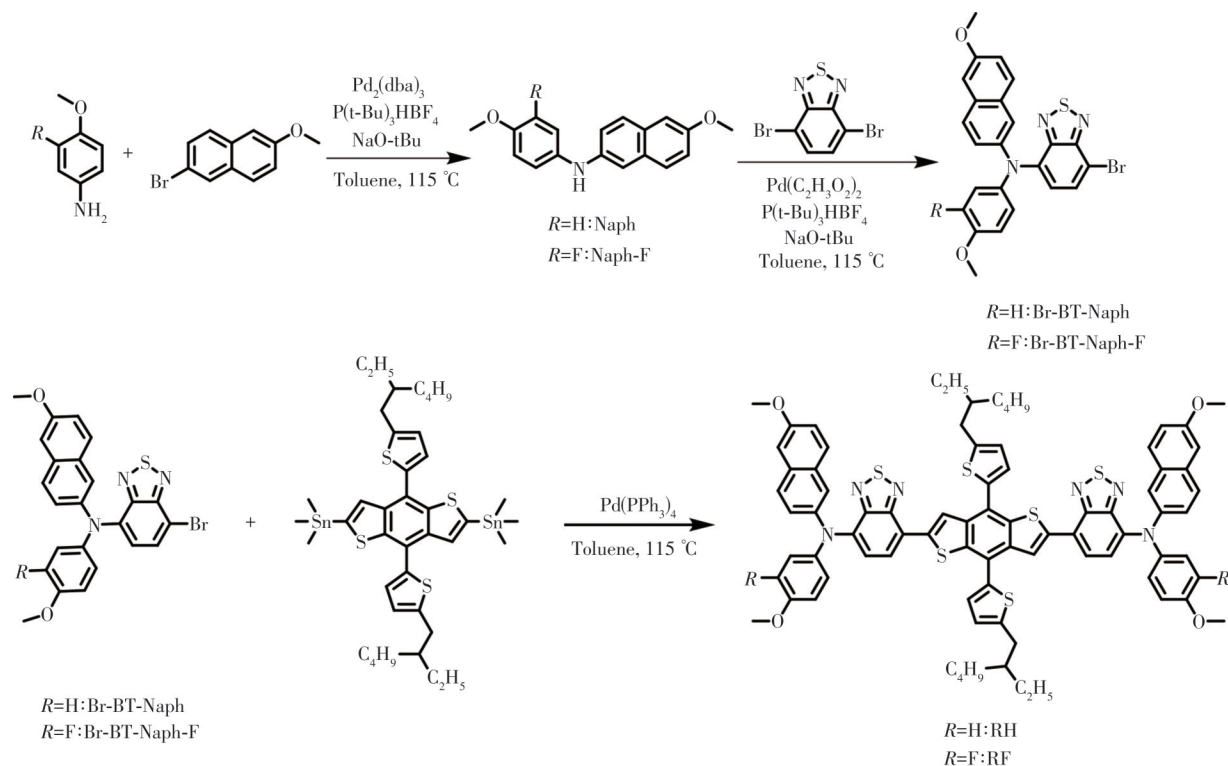


图 1 **RH**、**RF** 的合成路线

Fig.1 The synthetic routes of **RH** and **RF**

红色荧光。在外围给体上引入氟原子的 **RF** 导致分子偶极矩增大,并使得给体 **D'** 和受体 **A** 之间的二面角进一步增大,从而表现出比 **RH** 更强的聚集诱导荧光增强效应和高荧光量子产率。将 **RH** 和 **RF** 分别掺杂到 PMMA 中制备了红光 LED 器件。在 3.8 V 工作电压下,基于 **RH** 和 **RF** 的 LED 器件分别发出最大波长为 694 nm 和 683 nm 的红光,CIE 坐标均接近(0.71,0.29)。由于 **RF** 固态下更高的荧光量子产率,基于 **RF** 的 LED 器件亮度达到 **RH** 器件的 2.5 倍。

2 实 验

2.1 样品制备

实验药品:对甲氧基苯胺、3-氟-4-甲氧基苯胺、2-溴-6-甲氧基萘、叔丁醇钠、醋酸钡、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑、四(三苯基磷)钼、三(二亚苄基丙酮)二钼和三叔丁基膦四氟硼酸盐、(4,8-双(5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)双(三甲基锡烷)、二茂铁、甲苯、乙酸乙酯、石油醚、二氯甲烷、乙腈、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺。

2.2 样品表征

采用核磁共振波谱(^1H NMR 和 ^{13}C NMR)以及质谱确定合成化合物的分子结构。核磁共振波谱使用 VNMRs 600 MHz 核磁共振波谱仪和 Bruker AVANCE III HD 400 MHz 核磁共振波谱仪测得。 ^1H NMR 测试的共振频率为 600 MHz 和 400 MHz, ^{13}C NMR 测试的共振频率为 101 MHz,以四甲基硅烷(TMS)为内标,氘代氯仿(CDCl_3)和氘代二甲基亚砜($\text{DMSO}-d_6$)为测试试剂。采用 ABSCIEX5800 质谱仪表征所合成化合物的分子质量,使用二氯甲烷作为基质。采用 Gaussian 09 软件上基于 B3LYP/6-31G*的方法进行理论计算。紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)通过 U-3900 (Hitachi)光谱仪测量得到。光致发光光谱(PL)使用 F-4700 (Hitachi)光谱仪测得。电化学性质通过 CHI660e 电化学工作站进行循环伏安测试,具体为:在 **RH** 和 **RF** 浓度均为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙腈溶液中,以四丁基高氯酸铵($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)为电解质,甘汞电极为参比电极、铂丝电极为对电极、玻碳电极为工作电极,二茂铁为内参,在氮气气氛下以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行测试。使用 TG209F3(NETZSCH)热重分析仪和 DSC Q2000 (TA)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 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,TGA 的测试温度范围为 25~600 $^\circ\text{C}$,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 25~300 $^\circ\text{C}$,通过两次热循环扫描测得材料的玻璃化转变温度 T_g 。

2.3 合成与表征

2.3.1 Naph 的合成

将对甲氧基苯胺(2.7 g, 22 mmol)、2-溴-6-甲氧基萘(4.7 g, 20 mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钼(384 mg, 0.4 mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(348 mg, 1.2 mmol)、叔丁醇钠(3.84 g, 40 mmol)置于 500 mL 两口圆底烧瓶中。在氮气氛围下加入 40 mL 甲苯,搅拌并加热至 115 $^\circ\text{C}$ 反应。用 TLC 跟踪反应。待反应结束后,冷却至室温,加入饱和氯化钠溶液淬灭反应。使用乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥,浓缩溶剂。以石油醚:乙酸乙酯=5:1(V:V)作洗脱剂,硅胶柱层析分离,得到白色固体粉末 **Naph**(4 g, 产率 71.6%)。 ^1H NMR(600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.91(s, 1H), 7.67~7.62(m, 1H), 7.57~7.52(m, 1H), 7.23(d, $J=1.8 \text{ Hz}$, 1H), 7.16(dt, $J=6.0, 3.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.14~7.08(m, 2H), 7.02(dd, $J=6.0, 2.6 \text{ Hz}$, 1H), 6.92~6.87(m, 2H), 3.82(s, 3H), 3.73(s, 3H)。

2.3.2 Br-BT-Naph 的合成

将 **Naph**(500 mg, 1.79 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(790 mg, 2.69 mmol)、醋酸钼(8 mg, 0.036 mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(51 mg, 0.18 mmol)、叔丁醇钠(344 mg, 3.58 mmol)置于 50 mL 两口圆底烧瓶中。在氮气氛围下加入 10 mL 干燥的甲苯,搅拌并加热至 115 $^\circ\text{C}$ 反应。用 TLC 跟踪反应。待反应结束后,冷却至室温,加入饱和氯化钠溶液淬灭反应。采用二氯甲烷萃取,无水硫酸镁干燥,浓缩溶剂。以石油醚:二氯甲烷=2:1(V:V)作洗脱剂,硅胶柱层析分离,得到红色固体 **Br-BT-Naph**(500 mg, 产率 56%)。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 7.65(dd, $J=8.0, 4.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.47(d, $J=8.8 \text{ Hz}$, 1H), 7.21(dd, $J=8.0, 4.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.13~7.03(m, 4H), 6.94(d, $J=8.0 \text{ Hz}$, 1H), 6.85(d, $J=8.0 \text{ Hz}$, 2H), 3.91(s, 3H), 3.82(s, 3H)。

2.3.3 RH 的合成

Br-BT-Naph(751 mg, 1.52 mmol)、(4,8-双(5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)双(三甲基锡烷)(600 mg, 0.66 mmol)、四(三苯基磷)钼(38 mg, 0.033 mmol),

置于 50 mL 两口圆底烧瓶中。在氮气氛围下加入 10 mL 干燥的甲苯,搅拌并加热至 115 °C 反应。用 TLC 跟踪反应。待反应结束后,冷却至室温,加入饱和氯化钠溶液淬灭反应。用乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥,减压浓缩溶剂。以石油醚:二氯甲烷=3:1(V:V)作洗脱剂,硅胶柱层析分离,得到黑紫色粉末 **RH** (650 mg, 产率 70%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.79 (s, 2H), 7.77 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.65 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.52~7.42 (m, 4H), 7.30 (d, *J*=4.0 Hz, 2H), 7.24 (d, *J*=4.0 Hz, 2H), 7.17~7.03 (m, 10H), 6.96 (d, *J*=4.0 Hz, 2H), 6.90~6.80 (m, 4H), 3.91 (s, 6H), 3.83 (s, 6H), 2.91 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 1.74 (d, *J*=6.2 Hz, 2H), 1.50~1.30 (m, 16H), 0.98 (t, *J*=8.0 Hz, 6H), 0.94~0.87 (m, 6H)。¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 156.03, 155.45, 152.78, 149.66, 144.67, 142.57, 139.65, 139.26, 139.07, 137.38, 136.82, 136.32, 130.33, 128.47, 127.61, 127.12, 126.81, 126.69, 125.60, 124.49, 123.62, 122.62, 122.28, 120.26, 119.80, 119.74, 118.02, 113.62, 104.86, 57.45, 54.42, 54.31, 40.45, 33.23, 31.46, 27.90, 24.66, 22.03, 17.41, 13.18, 9.98。MS (MALDI-TOF, *m/z*): [M]⁺ calcd. 1 400.43; found: 1 400.40。

2.3.4 Naph-F 的合成

Naph-F 的合成步骤与 **Naph** 的合成步骤相同,只是将对甲氧基苯胺换成了 3-氟-4-甲氧基苯胺 (3.1 g, 22 mmol),各种反应物和溶剂的比例不变。用相同比例的洗脱剂纯化后得到白色固体粉末 (4 g, 产率 61.2%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.14 (s, 1H), 7.69 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.62 (d, *J*=9.0 Hz, 1H), 7.35 (d, *J*=2.0 Hz, 1H), 7.19 (dt, *J*=8.0, 4.0 Hz, 2H), 7.09 (dd, *J*=9.2, 8.2 Hz, 1H), 7.05 (dd, *J*=8.0, 2.0 Hz, 1H), 6.97 (dd, *J*=16.0, 4.0 Hz, 1H), 6.91 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.79 (s, 3H)。

2.3.5 Br-BT-Naph-F 的合成

Br-BT-Naph-F 的合成步骤与 **Br-BT-Naph** 的合成步骤相同,只是将 **Naph** 换成了 **Naph-F** (500 mg, 1.68 mmol),各种反应物和溶剂的比例不变。用相同比例的洗脱剂纯化后得到红色固体 (510 mg, 产率 59.5%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.67 (dd, *J*=8.0, 4.0 Hz, 2H), 7.50 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.30 (d, *J*=4.0 Hz, 1H), 7.22 (dd, *J*=

8.0, 2.0 Hz, 1H), 7.10 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.99 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.93~6.75 (m, 3H), 3.91 (s, 3H), 3.89 (s, 3H)。

2.3.6 RF 的合成

RF 的合成步骤与 **RH** 的合成步骤相同,只是将 **Br-BT-Naph** 换成了 **Br-BT-Naph-F** (648 mg, 1 mmol),各种反应物和溶剂的比例不变。用相同比例的洗脱剂纯化后得到紫色固体粉末 (500 mg, 产率 79%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.82 (s, 2H), 7.79 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.68 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.48 (dd, *J*=19.2, 6.2 Hz, 4H), 7.34 (s, 2H), 7.27 (s, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.15~7.08 (m, 6H), 6.96 (d, *J*=3.4 Hz, 2H), 6.90 (d, *J*=12.4 Hz, 3H), 6.86 (d, *J*=5.2 Hz, 2H), 6.83 (s, 1H), 3.92 (s, 6H), 3.90 (s, 6H), 2.91 (d, *J*=4.0 Hz, 4H), 1.77~1.69 (m, 2H), 1.40 (m, 16H), 1.02~0.94 (m, 6H), 0.93~0.87 (m, 6H)。¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 156.26, 152.79, 152.76, 149.74, 144.77, 143.29, 141.99, 139.16, 138.45, 137.49, 136.87, 136.25, 130.64, 128.46, 127.68, 126.99, 126.95, 126.85, 124.51, 123.70, 122.76, 122.63, 121.01, 120.57, 120.33, 119.29, 118.19, 112.81, 112.26, 112.06, 104.88, 55.49, 54.33, 40.47, 33.25, 31.48, 27.91, 24.69, 22.03, 13.17, 9.99。MS (MALDI-TOF, *m/z*): [M]⁺ calcd. 1 436.41; found: 1 436.42。

2.4 LED 器件制备及表征

将 1 g PMMA 粉末溶于 5 mL 四氢呋喃溶液中配成粘合剂,分别将 20 mg **RH** 和 **RF** 溶于 2 mL 的四氢呋喃溶液中。将 50 μL **RH** 或 **RF** 的四氢呋喃溶液与 500 μL 粘合剂混合,取 30 μL 混合物分别涂覆在黄光 LED 芯片灯珠帽的内壁上,将 LED 灯芯固定在 LED 基座上。接好电源,用 ST-900M 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 化合物合成与鉴定

首先通过 Buchwald-Hartwig 偶联反应,分别合成了外围电子给体 N-苯基-2-萘胺衍生物 **Naph** 和 **Naph-F**。再通过 Buchwald-Hartwig 偶联反应将外围电子给体 **Naph** 和 **Naph-F** 分别与 4,7-二溴苯

并噻二唑反应合成了中间体 **Br-BT-Naph** 和 **Br-BT-Naph-F**。最后, 通过 Stille 偶联反应将 **Br-BT-Naph** 和 **Br-BT-Naph-F** 分别与核心给体相连合成了 **RH** 和 **RF**。通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和质谱分析确认了目标产物的分子结构(补充文件图 S1~S10)。

3.2 理论计算

为了研究 **RH** 和 **RF** 的分子构型和分子内电荷转移情况, 我们通过基于 B3LYP/6-31* 的密度泛函理论计算了它们的基态分子构型和前沿轨道分布情况。如图 2(a) 所示, 分子 **RH** 和分子 **RF** 中受体苯并噻唑和核心给体苯并二噻吩之间的二面角均接近 0° , 这与二者高的平面性有关。随着外围具有扭曲结构给体的引入, **RH** 分子中 N-苯基-2-萘胺衍生物与受体苯并噻唑之间的二面角达到

45.89°和 43.86°。在 **RF** 分子中, 由于 F 原子的引入, 外围给体与受体苯并噻唑之间的二面角进一步增大到 48.78°和 44.34°。分子中二面角的增大有助于降低分子的平面化程度, 从而减弱聚集态下分子间的 π - π 堆积作用导致的荧光猝灭。同时, 由于 F 的引入, 导致 **RF** 分子极性增强, 偶极矩由 **RH** 的 3.73 Debye 增加到 6.15 Debye。虽然大的偶极矩有可能增加聚集态下偶极-偶极相互作用导致荧光减弱, 但大的偶极矩也会增加电子跃迁几率, 进而增强荧光强度。结合 **RF** 分子增加的扭曲性, 其在聚集态和固态下的荧光强度较 **RH** 分子有望提高。

此外, 从图 2(b) 中可以看出, 两个分子基态最高分子占据轨道(HOMO)的电子云主要集中在核心给体和外围给体上, 有少量分布在受体的苯环上; 而最低分子未占据轨道(LUMO)的电子云则主要向受体苯并噻唑单元移动。HOMO 和 LUMO 之间大的电子云分离说明 **RH** 和 **RF** 具有典型的分子内电荷转移(ICT)过程。理论计算进一步得到 **RH** 和 **RF** 的 HOMO 能级分别为 -4.44 eV 和 -4.53 eV, LUMO 能级分别为 -2.36 eV 和 -2.45 eV。由此可得出 **RH** 和 **RF** 的 S_0 - S_1 能隙分别为 1.79 eV 和 1.81 eV, 表明二者均为小带隙分子, 可获得红光发射。**RF** 较 **RH** 能隙略有增加, 这与其外围给体上引入拉电子的 F 原子有关。

3.3 RH和RF在不同溶剂中的光物理性质

对 **RH** 和 **RF** 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, 相关数据总结在表 1 中。如图 3(a)、(b) 所示, 两分子在不同溶剂中均表现出三个吸收带, **RH** 和 **RF** 在长波长处吸收峰分别为 570 nm 和 562 nm, 可以归属于 ICT 过程; 短波长 320 nm 处的吸收带可归属于苯环间的 π - π^* 跃迁过程, 400 nm 处的吸收带可归属于 n- π^* 跃迁过程。**RH** 和 **RF** 在不同极性溶剂中 UV-Vis 光谱变化不大, 说明其在不同

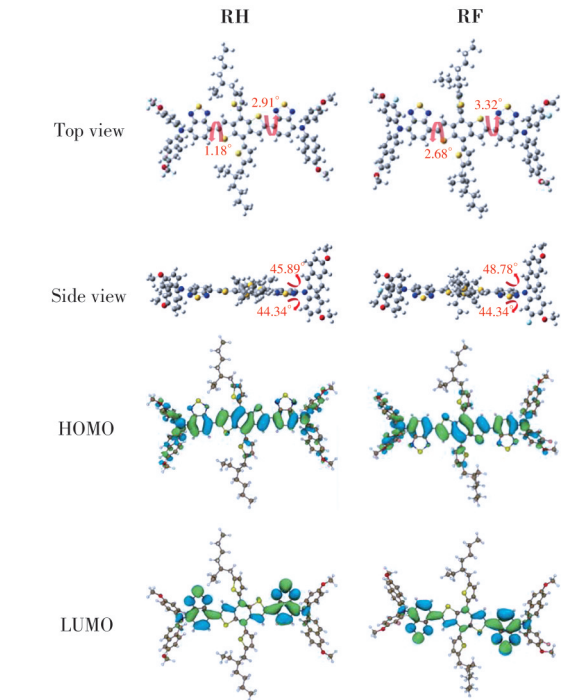


图2 (a)**RH**与**RF**优化的基态分子结构;(b)HOMO和LUMO电子云分布

Fig.2 (a) The optimized ground state molecular configurations, (b) electron-density distribution for the HOMO and LUMO of the **RH** and **RF**

表 1 **RH/RF**在不同溶剂(浓度 $1\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中的光物理性质

溶剂	Δf	RH			RF		
		$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\varphi_{\text{f}}/\%$	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\varphi_{\text{f}}/\%$
正己烷(HEX)	0.001 2	570	651	4.3	566	636	4.8
甲苯(TOL)	0.012	571	680	2.9	566	663	3.2
四氢呋喃(THF)	0.21	572	713	1.4	564	680	1.6
二氯甲烷(DCM)	0.217	568	721	1.2	565	688	1.5
二甲基酰胺(DMF)	0.276	573	728	0.5	567	717	0.6
乙腈(ACN)	0.305	563	719	0.4	557	718	0.5

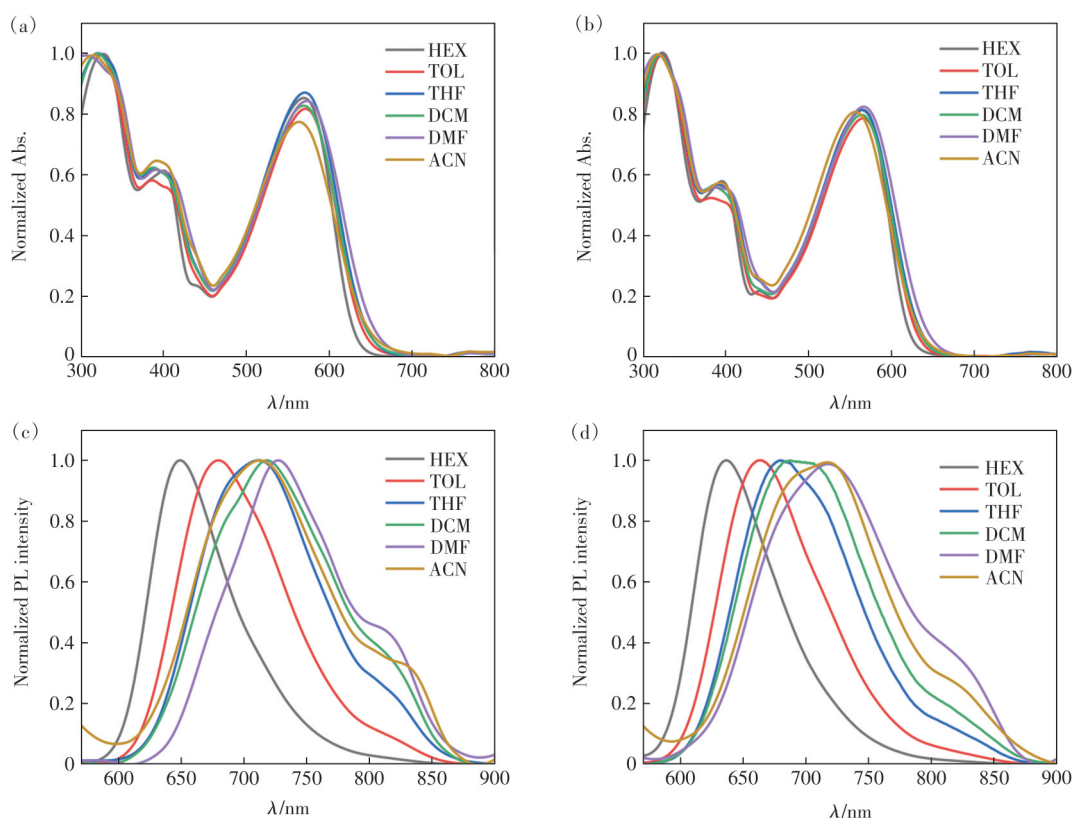


图3 (a)**RH**、(b)**RF**在不同溶剂中的UV-Vis光谱(浓度 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);(c)**RH**、(d)**RF**在不同溶剂中的PL光谱(浓度 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
Fig.3 The UV-Vis absorption of (a)**RH** and (b)**RF** in different polar solvents ($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). PL spectra of (c)**RH** and (d)**RF** in different polar solvents ($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

极性溶剂中基态偶极矩并未发生明显改变。在强极性溶剂DMF和ACN中,800 nm左右的肩峰可归属为**RH**和**RF**形成的聚集体产生的瑞利散射峰。然而,**RH**和**RF**两分子的PL光谱受溶剂极性的影响变化明显,如图3(c)、(d)所示,随着溶剂极性增大,它们的最大发射峰位置不断红移。从正己烷到乙腈中,**RH**和**RF**的最大发射峰分别从651 nm和636 nm红移至728 nm和718 nm,发光强度也逐渐降低(图S11)。为了进一步评价溶剂极性对发光性质的影响,我们采用Lippert-Mataga方程拟合了**RH**和**RF**在不同溶剂中Stokes位移和溶剂取向极化率的线性关系(图S12)。Stokes位移通过公式(1)计算:

$$\Delta\nu = \nu_a - \nu_e = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{4\pi\epsilon_0 hc\alpha^3} \Delta f + \text{const}, \quad (1)$$

其中, $\Delta\nu$ 为Stokes位移, ν_a 和 ν_e 分别为最大吸收和发射的波数(cm^{-1}), h 和 c 分别为普朗克常数及真空中的光速, μ_g 和 μ_e 分别是基态和激发态下的偶极矩, ϵ_0 是真空中的介电常数, Δf 是溶剂取向极化率。根据图S12可知,**RH**和**RF**拟合得出的直线斜率分别为4 848和5 437,表明两个分子在激发

态和基态下偶极矩有较大差别,导致分子在不同极性的溶剂环境中的发光产生明显变化。因为在大极性溶剂中,两个分子的分子内电荷从外围给电子基团Naph/Naph-F向电子受体苯并噻二唑移动时,会导致激发态偶极矩增大。处于极化状态的激发态分子与极性溶剂分子重新组合来实现稳定化。这一过程使得体系的能量逐步降低,从而表现出随溶剂极性增加发射波红移特征。

3.4 聚集诱导发光增强现象

为了研究**RH**和**RF**在聚集态下的荧光行为,我们在THF/ H_2O 溶剂体系中对两分子随水含量变化的UV-Vis和PL光谱进行了表征。如图4(a)、(b)所示,两分子在水含量<60%时,UV-Vis的最大吸收峰位置和曲线形态几乎没有发生变化,说明两分子在低水含量的混合溶液中主要以单分子形式存在。而在含水量提高至60%以上时,两分子的吸收光谱发生了明显的变化,它们的最大吸收峰位置发生红移,而且在长波长位置出现了明显的瑞利散射现象,说明产生了不溶的聚集体颗粒。通过图4(c)、(d)的PL光谱可以观察到,两分子在纯THF溶液中发出微弱红光,当水含量逐渐增加

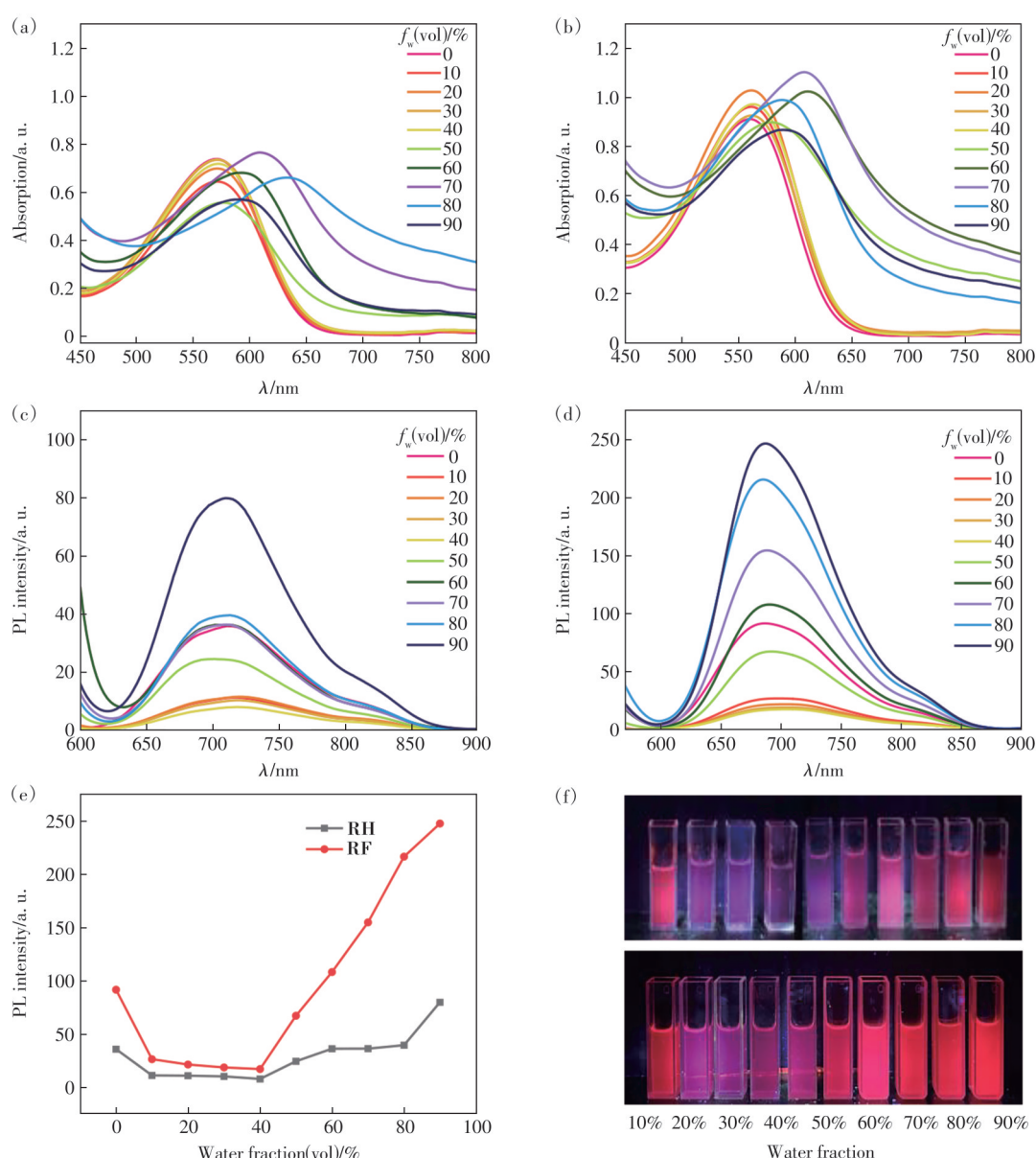


图4 (a)RH、(b)RF在THF/H₂O溶液中随水含量增加的UV-Vis光谱;(c)RH、(d)RF在THF/H₂O溶液中随水含量增加的PL光谱;(e)RH/RF在THF/H₂O溶液中随水含量增加的最大发射强度变化;(f)RH/RF在THF/H₂O溶液中随水含量增加的发光图(激发波长:365 nm)

Fig.4 The UV-Vis absorption spectra of (a)RH, (b)RF in THF/H₂O solutions with increased water content. PL spectra of (c)RH, (d)RF in THF/H₂O solutions with increased water content. (e)Changes in maximum emission intensity of RH and RF in THF/H₂O solutions with increased water content. (f)Photographs under ultraviolet lamps with excitation wavelength of 365 nm

至60%时,荧光强度逐渐猝灭,这是因为溶剂极性增加主导的荧光减弱。而当水含量>60%后,荧光强度呈现明显增强趋势,表现出典型的聚集诱导荧光增强(Aggregation-induced emission, AIE)现象。这可能是由于在聚集状态下,分子内的外围给电子基团的自旋转和振动受到限制,能量以辐射跃迁方式进行弛豫,进而表现为荧光增强。同时,可以观察到RF的聚集诱导发光现象比RH更

为明显,这可能是由于RF中引入F原子,使得外围给体与受体间的扭转角增大,导致其分子在聚集状态下分子内基团自旋受限更为明显,进而表现出荧光强度高于RH。

3.5 RH和RF的固态发光性质

鉴于RH和RF明显的AIE现象,我们将其溶解在氯苯溶剂中,然后旋涂退火成膜,测试其固态薄膜发光性质。为了获知两种固态薄膜的最佳激

发波长,我们进行了激发光谱表征(图 S13),得到两种固态薄膜的最佳激发波长分别是 569 nm 和 576 nm。随后选用最佳激发波长表征两种薄膜的 PL 光谱,如图 5(a)所示,RH 和 RF 在固态薄膜状态下的最大发射波长分别为 713 nm 和 701 nm,且

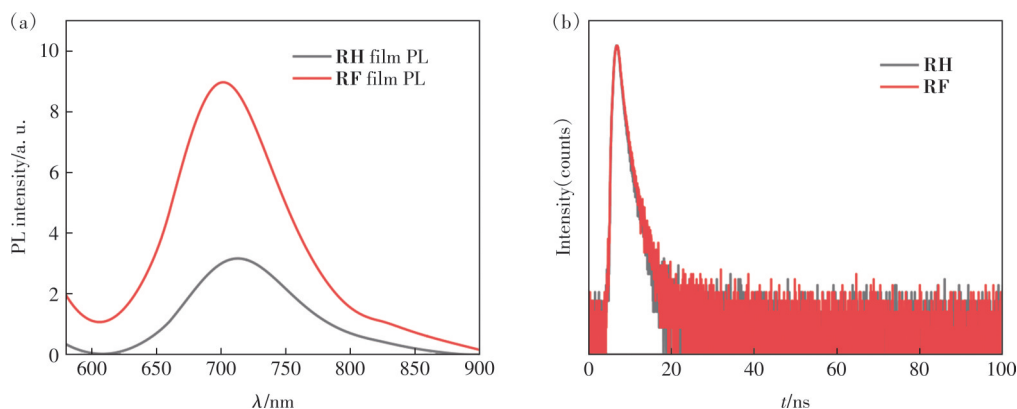


图 5 RH 和 RF 的(a)稳态薄膜 PL 光谱,(b)瞬态 PL 光谱

Fig.5 (a)The PL and (b) time-resolved fluorescence spectra of RH and RF films

3.6 RH 和 RF 的电化学和热性质

利用循环伏安法测试了 RH 和 RF 的电化学性质,如图 S14 所示,RH 的二茂铁峰出现在 0.443 V,第一氧化峰的位置出现在 0.797 V;而 RF 的二茂铁峰位置出现在 0.415 V,第一氧化峰位置出现在 0.815 V。通过公式(2)可以计算出 RH 和 RF 的 HOMO 能级(E_{HOMO}):

$$E_{\text{HOMO}} = -e[E_{\text{OX}} - E_{\text{Ferrocene}} + 4.8], \quad (2)$$

其中 e 为基本电荷, E_{OX} 为第一氧化峰, $E_{\text{Ferrocene}}$ 为二茂铁的氧化峰。通过计算, RH 的 HOMO 能级为 -5.15 eV, 而 RF 的 HOMO 能级为 -5.2 eV。根据前文 UV-Vis 测试,可以计算出 RH 和 RF 的带隙分别为 1.84 eV 和 1.86 eV,进而计算出两分子的 LUMO 能级分别为 -3.31 eV 和 -3.34 eV,与模拟计算得到的结果趋势相同。RF 的 HOMO 能级较低,验证了在外围给体基团上引入氟原子导致外围基团的给电子能力下降,进而使得 RF 的 HOMO 能级降低。

在氮气氛围下,通过 TGA 和 DSC 测试了 RH 和 RF 的热分解温度(T_d)和玻璃化转变温度(T_g)。由图 S15 所示,RH、RF 的 T_d 均在 430 °C 以上,表明两种材料具有良好的热稳定性。两种材料的 T_g 分别为 107 °C 和 109 °C,且在升温过程中没有出现明显的结晶峰,表明两种材料具有良好的热性能,能够在器件长期工作下保持好的形态。

RF 的荧光强度明显高于 RH,荧光量子产率分别为 1.6% 和 3.6%,RH 和 RF 薄膜的荧光寿命经拟合后分别为 1.21 ns 和 1.28 ns(图 5(b))。RH 和 RF 在固态下荧光量子产率的提高可能与它们分子的堆积方式发生变化有关。

3.7 LED 器件及性能

鉴于两分子固态下有效的红光发射以及优异的热稳定性,我们进一步探究了它们在 LED 器件中的应用。为了获知 PMMA 与两分子最佳掺杂比例,我们分别制备了每克 PMMA 中掺杂质量浓度为 1.5%、2.0% 和 2.5% RH 与 RF 的薄膜,通过表征这些薄膜的 PL 光谱,确定了最佳的 PMMA 与它们的掺杂比例。如图 S16 所示,随着掺杂浓度的增大,这些薄膜的最大发射峰的位置发生轻微红移,且在 2.0% 的掺杂浓度时 PL 发光强度达到最大。因此,制备 LED 器件时,我们选择每克 PMMA 中分别掺杂 2% 质量浓度的 RH 与 RF 进行 LED 器件制备和表征。RH 和 RF 掺杂在 PMMA 膜材中的最大吸收波长分别为 569 nm 和 575 nm(图 S17)。通过朗伯-比尔定律 $A = \varepsilon lc$ 计算出 RH 和 RF 膜材的吸光系数分别是 $8.51 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.55 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。随后,选用发光波长为 560 nm 的黄光 LED 芯片制备红光 LED 器件并进行表征。如图 6(a)、(b)所示,在相同的掺杂浓度和 3.8 V 外加电压下,RF 制备的器件发射出较 RH 器件更加明亮的红光。随着外部施加电压的增大,发光峰的位置仅发生轻微的红移,当外加电压为 3.8 V 时,RH 和 RF 的 LED 器件最大发光峰分别稳定在 694 nm 和 683 nm。同时发现,随电压增大,两种 LED 的 CIE 坐标都十分稳定,均保持在 (0.70, 0.27) 附近(图 6(c) 和图 S18),接近

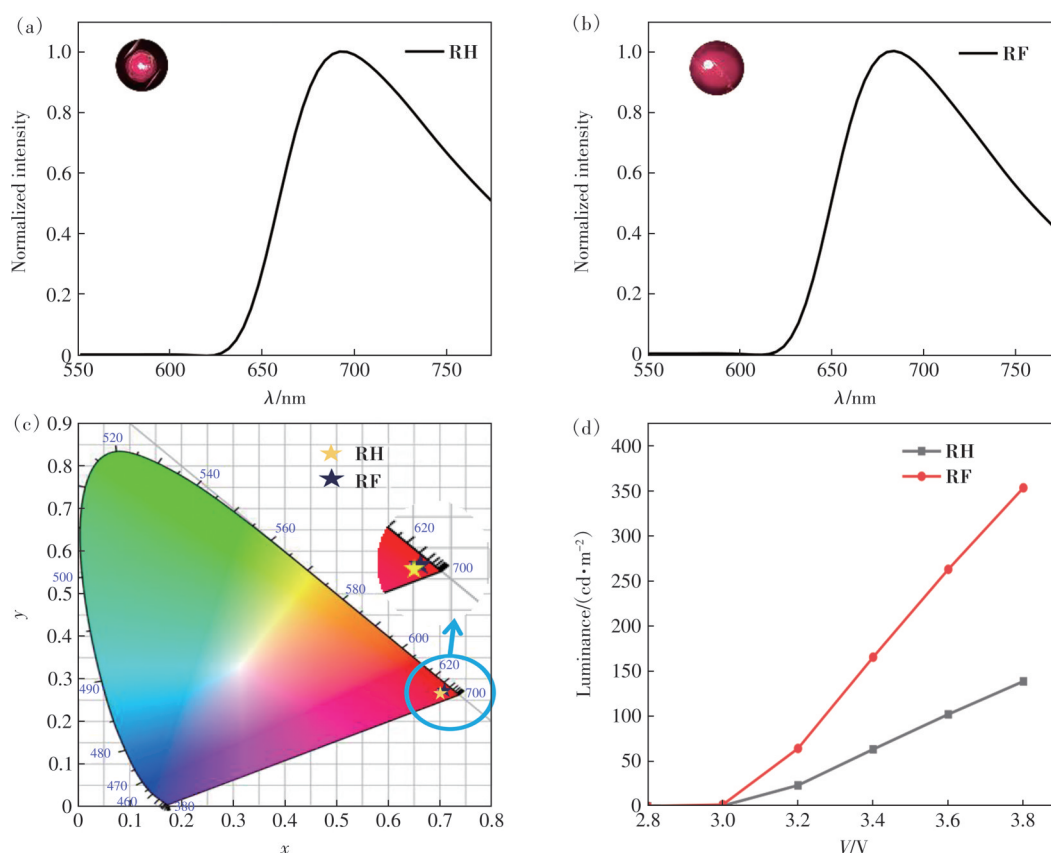


图6 (a)**RH**、(b)**RF**的LED器件在3.8 V下的EL光谱(内插图:3.8 V电压下的发光照片);(c)**RH**和**RF**在3.8 V电压下的CIE坐标;(d)电压-亮度特性

Fig.6 The EL spectra of (a)**RH** device, (b)**RF** device@3.8 V (Inset: photographs of **RH** device and **RF** device @3.8 V). (c) CIE coordinates of **RH** and **RF**. (d) Luminance-voltage characteristics

BT. 2020 标准红光 CIE 坐标(0.71, 0.29)。如图6(d)所示,随施加电压增加,两个材料制备的红光LED器件亮度逐渐增大。在3.8 V电压时,**RF**器件的发光强度约为**RH**的2.5倍,这与其固态下的高荧光量子产率有关。

4 结 论

为获得固态发光大于680 nm的有机红光染料,我们采用苯并二噻吩衍生物作为核心给体,苯并噻二唑作为电子受体,N-苯基-2-萘胺衍生物作为外围电子给体,合成了两个D'-A-D-A-D'型红光分子**RH**和**RF**。两个材料固态薄膜的最大发射波长均达到700 nm以上。与**RH**相比,通

过在外围给体上引入F原子增大外围给体与受体之间的二面角,**RF**在聚集态和固态下表现出更高的荧光量子产率。将**RH**和**RF**分别与PM-MA掺杂后制备了红光LED器件。在3.8 V的外加电压下,两个材料制备的器件CIE坐标均接近BT. 2020 标准红光 CIE 坐标(0.71, 0.29)。其中,基于**RF**的LED器件发光强度达到**RH**器件的2.5倍。该工作为发展最大发射波长大于680 nm以上的有机固态红光染料提供了新的思路。

本文补充文件和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.20250079>

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] XING X J, ZHU P, PANG E, *et al.* D-A-D-structured boron-dipyrromethene with aggregation-induced enhanced photo-therapeutic efficiency for near-infrared fluorescent and photoacoustic imaging-guided synergistic photodynamic and photo-thermal cancer therapy [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2024, 35(10): 109452.
- [4] 赵秋丽, 卞洁鹏, 杨庆浩, 等. 聚集诱导发光红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)
- [5] HUANG J X, WANG Z J, ZHU W Y, *et al.* Solution-processed D-A- π -A-D radicals for highly efficient photothermal conversion [J]. *Aggregate*, 2024, 5(1): e426.
- [6] 代好. 苯并噻二唑类橙红光材料的合成及性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
DAI H. *Synthesis and Properties of Novel Orange-Red Emissive Materials Based on Benzothiadiazole* [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014. (in Chinese)
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 贾钧森, 王飞, 赵波, 等. D- π -A- π -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- π -A- π -D type organic red light luminogens [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(1): 9-15. (in Chinese)
- [10] 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.
- [11] 邢艺凡, 石明恺, 李芷君, 等. 以二苯并吩嗪为核心的聚集诱导发光红光材料制备及表征[J]. 发光学报, 2023, 44(9): 1588-1596.
XING Y F, SHI M K, LI Z J, *et al.* Synthesis and characterization of aggregation-induced red emitter based on dibenzophenazine core [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(9): 1588-1596. (in Chinese)
- [12] CHEN X Y, LI J K, ZHAO W L, *et al.* Amplification of dissymmetry factors by dihedral angle engineering in donor-acceptor type circularly polarized luminescence materials [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(3): 893-897.
- [13] ZHANG Z X, YU Z F, LI M J, *et al.* Red/deep-red fluorophores based on benzo[1, 2-*b*: 4, 5-*b'*]dithiophene 1, 1, 5, 5-tetraoxide for high-performance solution-processed OLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13(9): 4480-4487.
- [14] JUSTIN THOMAS K R, LIN J T, VELUSAMY M, *et al.* Color tuning in benzo[1, 2, 5]thiadiazole-based small molecules by amino conjugation/deconjugation: bright red-light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14(1): 83-90.
- [15] HUANG J, LIU Q, ZOU J H, *et al.* Electroluminescence and laser emission of soluble pure red fluorescent molecular glasses based on dithienylbenzothiadiazole [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(18): 2978-2986.
- [16] ZHOU Y, HE Q G, YANG Y, *et al.* Binaphthyl-containing green- and red-emitting molecules for solution-processable organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18(20): 3299-3306.
- [17] YANG Y, ZHOU Y, HE Q G, *et al.* Solution-processable red-emission organic materials containing triphenylamine and benzothiadiazole units: synthesis and applications in organic light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113(22): 7745-7752.
- [18] XU S P, DU X Y, YANG X L, *et al.* Design of donor-acceptor-acceptor (D-A-A')-type fluorescence emitters based on benzothiadiazole with the hybridized local and charge-transfer (HLCT) excited state feature for green to deep-red emitting OLEDs [J]. *Org. Electron.*, 2025, 137: 107182.
- [19] YIN X Y, PU J R, MA C, *et al.* Solution-processable benzothiadiazole/triphenylamine-based hybridized local and charge-transfer (HLCT) hyper-structured molecular red emitters for OLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13(3):

1477-1487.

- [20] YU Y, XU Z, ZHAO Z, *et al.* *In situ* generation of red-emissive AIEgens from commercial sources for nondoped OLEDs [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(11): 16347-16356.
- [21] WU W C, YEH H C, CHAN L H, *et al.* Red organic light-emitting diodes with a non-doping amorphous red emitter [J]. *Adv. Mater.*, 2002, 14(15): 1072-1075.



谢天佑(2000-),男,河南平顶山人,硕士研究生,2022年于太原科技大学获得学士学位,主要从事有机光电功能材料的研究。

E-mail: 1257982813@qq.com



郭鲲鹏(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



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