

以二氢茈骨架构建的深蓝光有机电致发光材料

王妍^{1#}, 张富俊^{2#}, 张校宇^{1#}, 徐佳惠¹, 童碧海^{1,3}, 陈平², 孔辉¹

(1. 安徽工业大学冶金与资源学院, 马鞍山 243002;

2. 烟台大学物理与电子信息学院, 山东省高校光电子功能材料与光电子器件特色实验室, 烟台 264005;

3. 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210023)

摘要 合成了4种在二氢茈骨架上连接咪唑或三苯胺电子给体和氰基苯电子受体的发光材料, 考察了电子给体连接方式及种类对材料光电性能的影响. 目标化合物的单晶结构分析结果显示, 位阻导致给/受体与二氢茈骨架不共平面, 从而降低了共轭程度, 消除了分子间 π - π 堆积作用, 分子间依靠大量的C—H \cdots π 分子间相互作用稳定, 只有3CzAB存在分子内 π - π 堆积作用. 4种化合物均具有非常高的热稳定性, 5%热失重温度($T_{d,5\%}$)高于343 °C. 这些材料在PMMA薄膜中的发光均为深蓝光发射(403~432 nm), 光致发光效率高(0.60~0.94), 荧光寿命为5.4~8.6 ns. 电致发光性能测试结果表明, 以三苯胺为给体的材料PaAB的电致发光性能最佳, 最大亮度可达2427 cd/m, 峰值电流效率、功率效率和外量子效率分别为2.43 cd/A, 1.53 lm/W和1.58%, 色坐标(CIE_{x,y})为(0.15, 0.09), 为深蓝光发射.

关键词 深蓝光分子; 有机电致发光; 二氢茈; 荧光

中图分类号 O621.22

文献标志码 A

doi: 10.7503/ejcu20230368

Deep Blue Organic Electroluminescent Materials Constructed from Acenaphthene Skeleton

WANG Yan^{1#}, ZHANG Fujun^{2#}, ZHANG Xiaoyu^{1#}, XU Jiahui¹,

TONG Bihai^{1,3*}, CHEN Ping^{2*}, KONG Hui^{1*}

(1. School of Metallurgy Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China;

2. Shandong College Laboratory of Optoelectronic Functional Materials and Optoelectronic Devices, Institute of Science and Technology for Opto-Electronic Information, Yantai University, Yantai 264005, China;

3. State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract Four luminescent materials with carbazole or triphenylamine electron donor and cyanobenzene electron receptor linked on the acenaphthene skeleton were synthesized. The single crystal structures of those molecules show intramolecular steric hindrance, which makes the donor/acceptor non coplanar with the acenaphthene skeleton, reducing the degree of conjugation and eliminating the π - π stacking effect between molecules. Their crystals are

收稿日期: 2023-08-12. 网络首发日期: 2023-11-10.

联系人简介: 童碧海, 男, 博士, 教授, 主要从事有机电致发光材料方面的研究. E-mail: tongbihai@ahut.edu.cn

陈平, 男, 博士, 教授, 主要从事光电器件方面的研究. E-mail: chenping@ytu.edu.cn

孔辉, 男, 博士, 教授, 主要从事纯净钢冶炼及氧化物冶金方面的研究. E-mail: konghui@ahut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21572001, 62205281)、安徽省专项支持计划项目(批准号: T000609)和皖江学者特聘教授项目资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.21572001, 62205281), the Anhui Special Support Plan, China(No.T000609) and the Distinguished Professor of the Wanjiang Scholars Project, China.

共同第一作者.

stabilized by a large number of C—H··· π intermolecular interactions, and only 3CzAB exists intramolecular π - π stacking. All four compounds have very high thermal stability, with 5% weight loss decomposition temperature ($T_{d,5\%}$) above 343 °C. The luminescence of these materials in PMMA thin films is in the deep-blue emission region (403—432 nm), with high photoluminescence efficiency ranging from 0.60 to 0.94 and fluorescence lifetimes ranging from 5.4 to 8.6 ns. The electroluminescence property test shows that the device of PaAB has the best performance, the maximum brightness can reach 2427 cd/m², the peak current efficiency, power efficiency and external quantum efficiency are 2.43 cd/A, 1.53 lm/W and 1.58% respectively, and the Commission Internationale de l'Éclairage (CIE_{x,y}) coordinates are (0.15, 0.09), which are in the deep-blue light emission area.

Keywords Deep-blue molecule; Organic light emitting diodes; Acenaphthene; Fluorescence

有机发光二极管(OLED)具有质量轻、自发光、驱动电压低、效率高及可柔性设计等优点^[1], 目前已在高端显示和照明领域成功商业化. 电致发光材料是OLED的关键核心材料, 通常由红、绿、蓝三色材料组成, 其中红光和绿光材料的性能已经完全能满足应用要求, 但蓝光材料在色纯度、稳定性和效率等方面离实用要求还有较大距离. 根据国际显示委员会(National Television System Committee, NTSC)制定的标准, 标准蓝光的色坐标(CIE_{x,y})为(0.14, 0.08), 深蓝光OLEDs器件要求CIE_{x,y}的y值小于0.10^[2-4]. 蓝光材料大体可以分为重金属配合物和纯有机发光分子两大类, 重金属配合物由于波长难以调节、效率滚降严重及价格昂贵等因素, 限制了其发展^[5,6], 而纯有机蓝光材料的发展则呈现了百家争鸣的态势^[7,8]. 2018年, Yang等^[9]合成了苄基修饰的苯胺类化合物4PE(图1), 该材料的非掺杂器件最大外量子效率(EQE_{max})、电流效率(CE_{max})和功率效率(PE_{max})分别为5.9%, 3.4 cd/A和3.3 lm/W, 器件CIE_{x,y}为(0.15, 0.085). 2019年, Ma等^[10]报道了含三联苯的化合物4P-NPD, 其非掺杂荧光器件的EQE_{max}, CE_{max}和PE_{max}分别为3.1%, 1.6 cd/A和1.6 lm/W, 器件CIE_{x,y}为(0.15, 0.005). 2015年, Ma等^[11]利用“杂化激发态”(HLCT)概论设计了分子PMSO, 其掺杂器件的EQE_{max}, CE_{max}和PE_{max}分别为6.8%, 4.6 cd/A和4.0 lm/W, 器件CIE_{x,y}为(0.15, 0.08). 2019年, Ma等^[12]又报道了TFPBI分子, 其非掺杂器件的EQE_{max}和CE_{max}分别为5.7%和2.9 cd/A, 器件CIE_{x,y}为(0.15, 0.05). 2017年, Xie等^[13]设计了化合物PPI-2TPA, 其掺杂器件的EQE_{max}, CE_{max}和PE_{max}分别为7.2%, 4.4 cd/A和4.6 lm/W, 器件

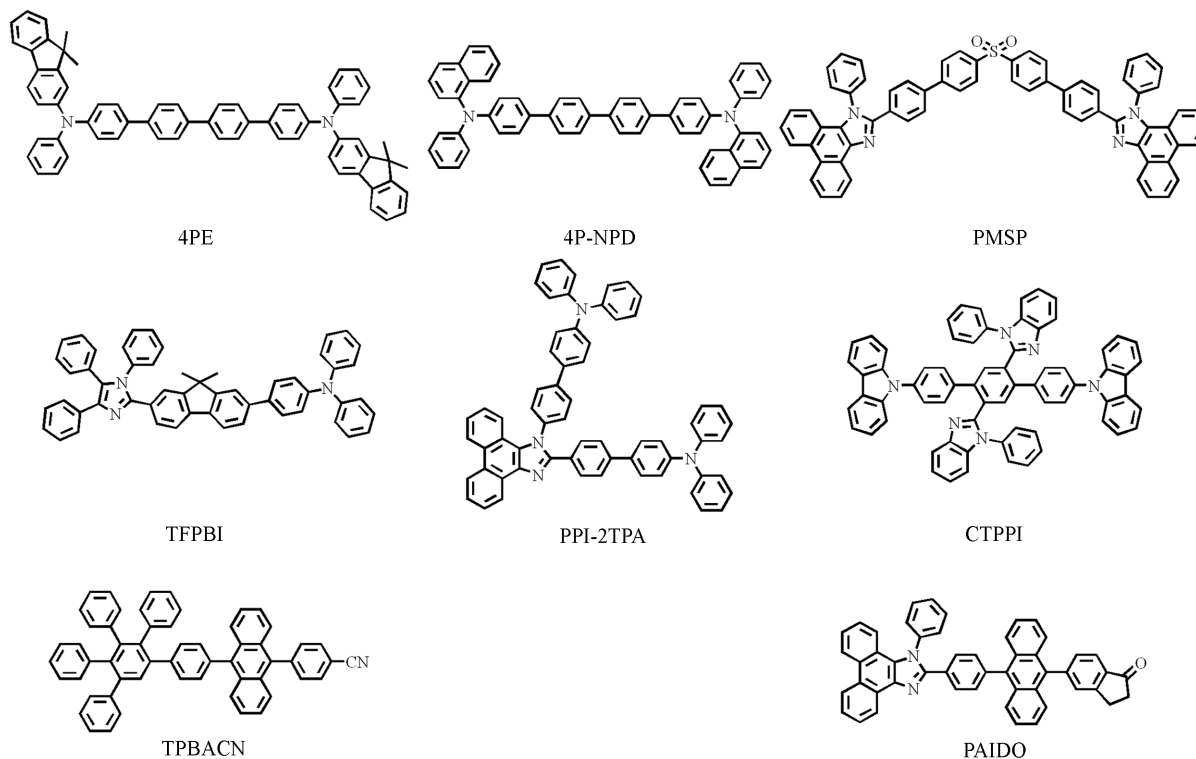


Fig. 1 Molecular structures of representative fluorescence emitters

$CIE_{x,y}$ 为(0.15, 0.06). 2022年, Xie等又制备了一种新型的高空间位阻风车型分子CTPPI^[14], 其掺杂器件的 EQE_{max} , CE_{max} 和 PE_{max} 分别为8.1%, 1.4 cd/A和1.3 lm/W, 器件 $CIE_{x,y}$ 为(0.16, 0.04). 2021年, Nalaoh等^[15]报道了具有三线态三线态湮灭(TTA)性质的荧光材料TPBACN, 其非掺杂器件的 EQE_{max} , CE_{max} 和 PE_{max} 分别为3.0%, 2.4 cd/A和2.4 lm/W, 器件 $CIE_{x,y}$ 为(0.15, 0.08). 2019年, Hu等^[16]合成了热激子材料PAIDO, 其荧光寿命仅为65.1 ns, 反系间窜越速率高达 $1.6 \times 10^7 s^{-1}$, 其掺杂器件的 EQE_{max} , CE_{max} 和 PE_{max} 分别高达8.8%, 7.6 cd/A和7.3 lm/W, 器件 $CIE_{x,y}$ 为(0.15, 0.09), 器件的效率滚降较低. 由上述总结可知, 纯有机深蓝光材料的研究虽然取得了很大进步, 但效果还不够理想, 说明相关研究充满了挑战性.

高度实现有机分子的深蓝光发射, 分子的共轭程度必须尽量降低, 行之有效的方法是在一个分子骨架上同时连接电子给体和电子受体, 由于受到空间位阻的影响, 电子给体和电子受体与连接骨架都不共轭, 风车型分子CTPPI即采用了该分子设计策略^[14]. 二氢苊是一种常见的刚性、稳定化合物, 其5号和6号位是活性位点^[17, 18], 并且非常靠近, 存在较大位阻. 为了开发新型深蓝光材料, 本文通过在二氢苊的5号位和6号位分别引入咪唑或者三苯胺电子给体及氰基苯电子受体, 研究了不同电子给体基团及连接方式对材料光物理性能的影响, 并制作了相应有机电致发光器件, 评估了其应用于OLED的前景.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

5,6-二溴二氢苊(纯度95%)、4-氰基苯硼酸(纯度98%)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, $M_w \approx 10000$), 上海安耐吉化学公司; 4-(二苯基胺基)苯硼酸、4-(9H-咪唑-9-基)苯硼酸、N-苯基-3-咪唑硼酸、9-苯基咪唑-2-硼酸和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯[PdCl₂(dppf)], 纯度98%, 上海乐研试剂公司; 四氢咪唑、乙酸乙酯、石油醚(60~90 °C)、二氯甲烷(CH₂Cl₂)和碳酸钾, 分析纯, 国药集团化学试剂公司.

AVANCE 400型核磁共振波谱仪(¹H NMR), 瑞士Bruker公司; TU-1901型紫外-可见光谱仪(UV-Vis), 北京普析通用有限公司; SMARTAPEX II型X射线单晶衍射仪(XRD), 德国Bruker公司; Q-TOF6500型高分辨质谱仪(HRMS), 美国Agilent公司; DTG-60H型热重-差热分析仪(TGA), 日本岛津公司; DSC600型差示扫描量热仪(DSC), 日本日立公司; LS-55型荧光光谱仪(PL), 美国Perkin Elmer公司; FLS980型荧光光谱仪, 英国Edinburgh公司; CHI1140B型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; PR655型光谱亮度计, 美国Photo Research公司; Keithley2400型数字原表, 美国Keithley公司.

1.2 实验过程

1.2.1 4-(6-溴-1,2-二氢苊-5-基)苯腈的合成 将2.4 g(7.7 mmol)5,6-二溴二氢苊、1.13 g(7.7 mmol)4-氰基苯硼酸、1.06 g(7.7 mmol)碳酸钾、0.18 g(质量分数5%)PdCl₂(dppf)、30 mL四氢咪唑和20 mL水混合, 在N₂气氛下回流12 h. 待反应完成后冷却至室温, 蒸馏除去溶剂, 用石油醚/乙酸乙酯(体积比5:1)作为展开剂, 经硅胶柱层析得到4-(6-溴-1,2-二氢苊-5-基)苯腈白色固体1.5 g(产率58%). ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 7.68(dd, $J=7.8, 7.3$ Hz, 3H), 7.47(d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.32(q, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.17(d, $J=7.4$ Hz, 1H), 3.43(d, $J=11.7$ Hz, 4H); HRMS[(+)-ESI](C₁₉H₁₂BrN理论值), m/z : 356.0057(356.0051)[M+Na]⁺.

1.2.2 4-{6-[4-(9H-咪唑-9-基)苯基]-1,2-二氢苊-5-基}苯腈(9CzAB)的合成 以7.7 mmol 4-(9H-咪唑-9-基)苯硼酸和7.7 mmol 4-(6-溴-1,2-二氢苊-5-基)苯腈代替4-氰基苯硼酸和5,6-二溴二氢苊, 采用1.2.1节方法合成9CzAB, 白色固体, 产率86%, m. p. 262~263 °C. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 8.13(d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.58~7.37(m, 8H), 7.30(t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.25~7.16(m, 8H), 3.55(s, 4H); ¹³C NMR(101 MHz, CDCl₃), δ : 147.74, 147.69, 146.87, 141.56, 141.00, 140.85, 135.78, 134.63, 133.93, 133.00, 132.96, 131.01, 130.98, 130.43, 126.95, 126.42, 126.33, 123.38, 120.40,

120.08, 120.00, 119.64, 118.97, 109.74, 109.65, 30.42, 30.37; HRMS [(+)-ESI] ($C_{37}H_{24}N_2$ 理论值), m/z : 497.2021(497.2018) [M+H]⁺.

1.2.3 4-[6-[9-苯基-9H-吡啶-3-基]-1,2-二氢苊-5-基]苯腈(3CzAB)的合成 以7.7 mmol *N*-苯基-3-吡啶硼酸和7.7 mmol 4-(6-溴-1,2-二氢苊-5-基)苯腈代替4-氰基苯硼酸和5,6-二溴二氢苊,采用1.2.1节方法合成3CzAB,白色固体,产率86%, m. p. 189~190 °C. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 7.89(d, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.67~7.59(m, 5H), 7.57(s, 1H), 7.51~7.45(m, 2H), 7.45~7.38(m, 3H), 7.35(d, *J*=7.1 Hz, 1H), 7.30~7.24(m, 1H), 7.08(d, *J*=8.3 Hz, 1H), 7.03~6.96(m, 2H), 6.91(d, *J*=10.9 Hz, 2H), 6.79(d, *J*=7.5 Hz, 1H), 3.54(s, 4H); ¹³C NMR(101 MHz, CDCl₃), δ: 147.72, 147.57, 145.95, 141.43, 140.65, 139.57, 137.75, 136.38, 134.53, 133.54, 132.26, 131.92, 130.36, 130.19, 130.06, 129.84, 129.42, 128.00, 127.80, 127.75, 127.35, 126.25, 123.02, 122.60, 122.21, 120.24, 120.04, 119.89, 119.24, 118.91, 110.23, 108.62, 108.12, 30.48, 30.37; HRMS [(+)-ESI] ($C_{37}H_{24}N_2$ 理论值), m/z : 497.2014(497.2018) [M+H]⁺.

1.2.4 4-[6-[9-苯基-9H-吡啶-2-基]-1,2-二氢苊-5-基]苯腈(2CzAB)的合成 以7.7 mmol 9-苯基吡啶-2-硼酸和7.7 mmol 4-(6-溴-1,2-二氢苊-5-基)苯腈代替4-氰基苯硼酸和5,6-二溴二氢苊,采用1.2.1节方法合成2CzAB,白色固体,产率87%, m. p. 229~230 °C. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 8.09(d, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.82(d, *J*=7.9 Hz, 1H), 7.57~7.51(m, 3H), 7.47(d, *J*=7.2 Hz, 2H), 7.45~7.38(m, 4H), 7.36(d, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.32~7.27(m, 1H), 7.25(d, *J*=7.1 Hz, 1H), 7.04(dd, *J*=7.9, 1.4 Hz, 1H), 6.88(br, 4H), 6.81(d, *J*=0.8 Hz, 1H), 3.50(s, 4H); ¹³C NMR(101 MHz, CDCl₃), δ: 147.49, 147.44, 146.23, 140.96, 140.46, 139.85, 139.63, 137.63, 136.35, 134.33, 132.52, 132.08, 129.76, 127.51, 127.15, 126.83, 126.13, 123.06, 122.15, 121.83, 120.33, 119.71, 119.49, 119.21, 118.63, 111.49, 109.86, 108.19, 30.34, 30.27; HRMS [(+)-ES] ($C_{37}H_{24}N_2$ 理论值), m/z : 497.2021(497.2018) [M+H]⁺.

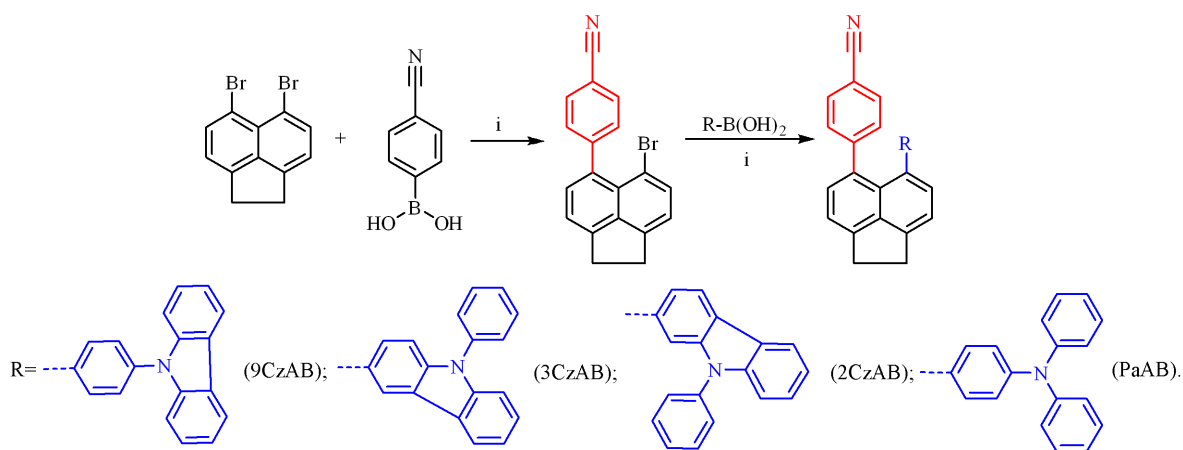
1.2.5 4-[6-[4-(二苯胺基)苯基]-1,2-二氢苊-5-基]苯腈(PaAB)的合成 以7.7 mmol 4-(二苯胺基)苯硼酸和7.7 mmol 4-(6-溴-1,2-二氢苊-5-基)苯腈代替4-氰基苯硼酸和5,6-二溴二氢苊,采用1.2.1节方法合成PaAB,白色固体,产率75%, m. p. 199~200 °C. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 7.43(t, *J*=4.3 Hz, 2H), 7.41~7.37(m, 3H), 7.32(ddd, *J*=9.3, 5.4, 1.7 Hz, 5H), 7.18~7.15(m, 2H), 7.05~7.00(m, 6H), 6.85~6.81(m, 2H), 6.70~6.66(m, 2H), 3.50(s, 4H); ¹³C NMR(101 MHz, CDCl₃), δ: 147.90, 147.74, 147.57, 146.10, 146.01, 140.85, 136.18, 135.37, 134.17, 132.57, 130.86, 130.41, 130.31, 129.44, 127.10, 124.61, 123.08, 122.52, 119.96, 119.48, 119.36, 109.12, 30.41, 30.29; HRMS [(+)-ESI] ($C_{37}H_{26}N_2$ 理论值), m/z : 499.2175(499.2174) [M+H]⁺.

2 结果与讨论

2.1 目标化合物的合成、表征及热稳定性

Scheme 1 示出目标化合物的分子结构和合成路线. 目标化合物主要通过两步催化偶联反应合成. 首先,在控制物质的量比的条件下4-氰基苯硼酸与5,6-二溴二氢苊发生催化单偶联反应,产率为58%;然后,所得中间产物再分别与吡啶或三苯胺的硼酸在类似条件下偶联得到目标化合物9CzAB, 3CzAB, 2CzAB和PaAB,产率在75%~87%之间. 所有产物的结构均通过¹H/¹³C NMR和HRMS进行确认.

为了研究分子的构型及分子间相互作用,将正己烷缓慢扩散到产物的二氯甲烷溶液中获得9CzAB, 3CzAB和2CzAB的单晶,并利用单晶衍射仪测试了其分子结构. 由图2可以看出,给体和受体分别连接在二氢苊的5号位和6号位,彼此靠近,因而存在较大排斥,使其与二氢苊不共面,苊与连接苯环之间的二面角在53°~67°之间,从而有效降低了分子内的共轭程度. 连接苯环之间以面对面排列,两个苯环的心心距离在0.34~0.38 nm之间,二面角在26°~34°之间,且都按9CzAB, 2CzAB和3CzAB的



Scheme 1 Synthetic routes of the target compounds

Reaction conditions: (i) PdCl₂(dppf), K₂CO₃, THF/H₂O, 110 °C, 12 h.

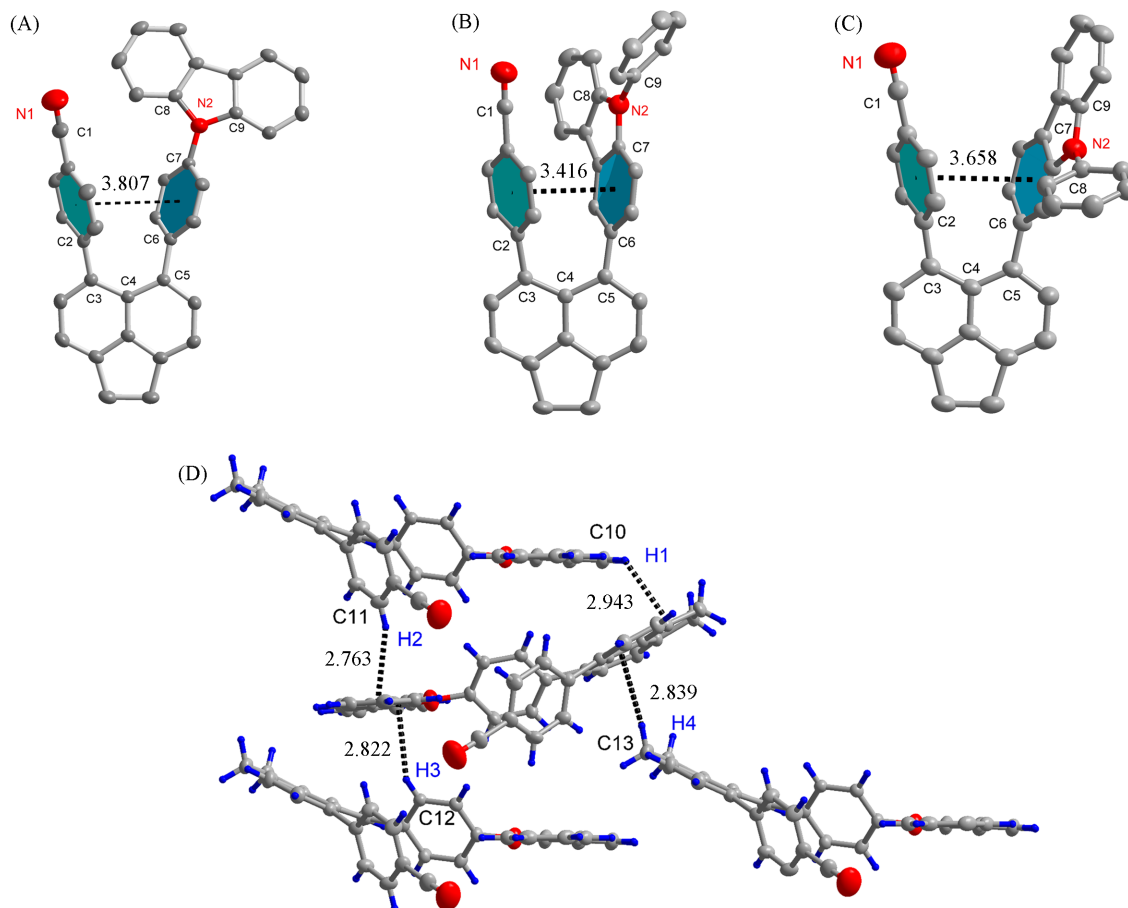


Fig. 2 Crystal structures of new compounds

(A) 9CzAB, CCDC#2210201; (B) 3CzAB, CCDC#2210200; (C) 2CzAB, CCDC#2210198; (D) intermolecular interactions of 9CzAB.

顺序依次减小, 虽然心心距离都小于 0.4 nm, 但只有 3CzAB 的二面角小于 20°, 因此可以认为只有 3CzAB 存在分子内 π - π 堆积作用, 说明给体的连接位置不同会对分子内排斥产生不同影响, 这是因为 3 种化合物中与咪唑基团的氮连接的苯环与咪唑基团之间都存在一定夹角(变化不大, 二面角在 56°~59° 之间). 通过分析化合物的单晶数据发现, 其分子间不存在 π - π 堆积作用, 能有效避免发光的浓度猝灭. 分子间依靠大量的 C—H \cdots π 分子间相互作用稳定, 以化合物 9CzAB 为例, 由图 1(D) 可见, 二氢萘的亚甲基、咪唑、桥苯基和氨基苯上的氢都可以与萘和咪唑基团形成丰富的 C—H \cdots π 键. 这些

分子间相互作用可以增强分子结构刚性, 限制分子振动, 从而提高材料的稳定性和发光效率.

目标化合物都表现出较好的热稳定性(图3). 由图3(A)可见, 化合物9CzAB的5%热失重温度($T_{d,5\%}$)最高为400 °C, 化合物PaAB和2CzAB次之, 分别为364和355 °C, 化合物3CzAB最低, 仅有344 °C, 这与其最低的熔点(190 °C)有关. 由图3(B)可见, 只有高熔点的化合物9CzAB能测出玻璃化转变温度(253 °C), 其它化合物均只能看到明显的熔化峰.

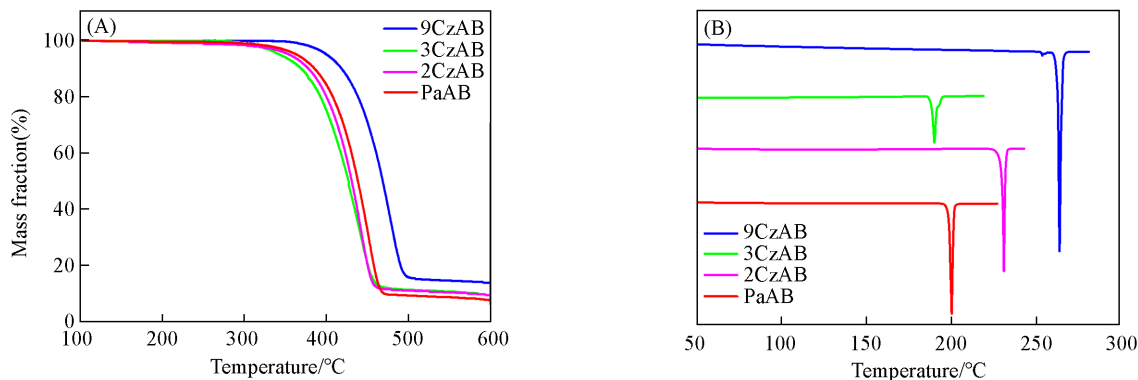


Fig. 3 TGA(A) and DSC(B) curves of as-prepared compounds

2.2 紫外-可见吸收及光致发光(PL)性质

目标化合物的紫外-可见吸收光谱如图4所示. 4个化合物在240 nm的短波附近均有一个强吸收带, 参照文献[18]报道的类似化合物数据, 该峰可归属于羰基苯的吸收; 而大于270 nm的峰差异较大, 可归属于不同电子给体及萘的吸收. 其中化合物9CzAB明显分裂成2个峰, 这是因为咪唑通过苯桥与萘环连接, 共轭程度最低, 因而表现出2个独立的峰. 以咪唑为给体的3个化合物中化合物3CzAB的吸收边红移最大, 说明给受体间电荷转移最为明显, 这与单晶衍射分析结果一致. 而化合物PaAB的吸收边比另外3个化合物红移了30 nm以上, 说明三苯胺与羰基苯之间的电荷转移最强.

目标化合物在二氯甲烷溶液和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, 掺杂质量分数1%)薄膜中的发光光谱如

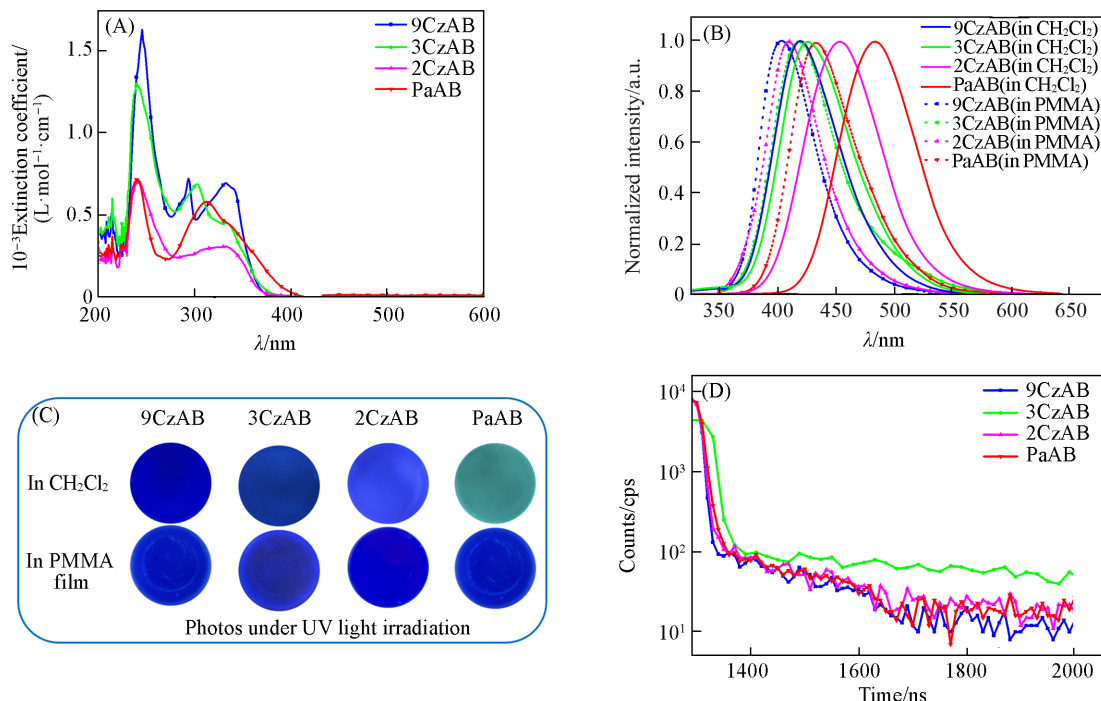


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra(A) and photoluminescence spectra(B) in CH_2Cl_2 solution or in PMMA films, photos under UV light irradiation(C) and emission decay curves(D) of as compounds 9CzAB, 3CzAB, 2CzAB and PaAB at room temperature

图4(B)所示. 在二氯甲烷中, 4个化合物的发光光谱为宽而无精细结构的蓝光到蓝绿光发射, 发射峰在420~484 nm之间, 波长按照9CzAB, 3CzAB, 2CzAB和PaAB的顺序依次增大. 在PMMA薄膜中, 目标化合物的发光波长蓝移至403~432 nm之间的深蓝光区域, 主要是因为PMMA作为刚性介质极大地限制了分子中基团的旋转振动. 在4个化合物中, 化合物3CzAB的发光波长蓝移最小, 只有7 nm, 其它化合物的红移都超过16 nm, 化合物PaAB的蓝移最大, 达到52 nm, 这可能是因为化合物3CzAB的分子内 π - π 堆积作用稳定了分子构型, 导致外界环境对其发光影响较小, 而化合物PaAB的三苯胺结构中的2个苯环可以自由旋转, 因而变化最大. 鉴于OLED器件中发光材料的环境与在PMMA薄膜中更为接近, 因此进一步研究了其PMMA薄膜的发光量子效率和寿命. 由表1可见, 目标化合物表现出较高的发光效率, 均在60%以上, 化合物9CzAB, 3CzAB和PaAB的发光效率分别为77%, 61%和70%, 化合物2CzAB的则高达94%. 4个化合物的荧光寿命在5.4~8.6 ns之间, 处于典型的荧光寿命范围内, 同时各化合物的发光均为单指数发光, 未发现微秒级的长寿命发光, 因此都没有热活化延迟荧光. 另外, 通过测试薄膜在77 K的荧光和磷光光谱(见本文支持信息图S1)得到了化合物最低三线态及单线态的能级, 其单重态-三重态能隙(ΔE_{ST})也都大于0.1 eV, 也证明了这些化合物不可能具有热活化延迟荧光.

Table 1 Physical properties of as-prepared compounds

Sample	$\lambda_{\max}^a/\text{nm}$	$\eta^b(\%)$	τ^b/ns	$E_{S1}/E_{T1}^c/\text{eV}$	$E_{1/2}^{\text{ox}}/\text{V}$	HOMO ^d /eV	LUMO ^e /eV	$E_g^{\text{opt}}/\text{eV}$	$T_{d,5\%}/T_g^f/^\circ\text{C}$
9CzAB	420(403)	77	5.4	3.36/2.48	0.86	-5.66	-2.32	3.34	400/253
3CzAB	426(419)	61	8.6	3.39/2.52	0.68	-5.48	-2.22	3.26	344/-
2CzAB	454(409)	94	6.3	3.47/2.38	0.83	-5.63	-2.33	3.30	355/-
PaAB	484(432)	70	8.0	3.09/2.42	0.44	-5.24	-2.21	3.03	364/-

a. PL spectra were recorded in CH_2Cl_2 and in PMMA films at a mass fraction of 1% (in parentheses); b. lifetime and quantum yields were recorded in PMMA at mass fraction of 1%; c. in PMMA films at mass fraction of 1% at 77 K; d. HOMO = $-4.8 - E_{1/2}^{\text{ox}}$; e. LUMO levels were calculated from HOMO and E_g^{opt} . E_g^{opt} was estimated from the absorption edge; f. $T_{d,5\%}$: 5% weight loss decomposition temperature, T_g : glass transition temperature.

2.3 电化学性质及理论计算

研究分子的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)能级有助于深入理解分子的光物理性质. 首先以玻碳电极为工作电极, 铂片电极为辅助电极, 含有饱和KCl的Ag/AgCl作为参比电极, 测试了目标化合物在二氯甲烷中的氧化电位. 由图5可见, 化合物9CzAB, 3CzAB和2CzAB的氧化过程都不可逆, 半波电位($E_{1/2}^{\text{ox}}$)分别为0.86, 0.68和0.83 V, 可归属于咪唑基团的氧化. 化合物PaAB的氧化过程为准可逆氧化, 半波电位为0.44 V, 可归属于三苯胺基团的氧化. 结合紫外吸收边波长计算得到的能隙, 可以推算出化合物9CzAB, 3CzAB, 2CzAB和PaAB的HOMO/LUMO能级分别为-5.66/-2.32, -5.48/-2.22, -5.63/-2.33和-5.24/-2.21 eV. 可见, 目标化合物的LUMO能级变化较小, 这是因为其受体基团相同. 以三苯胺作为给体时的HOMO能级最高, 以咪唑为给体时连接位置对能级有较大影响, 按9CzAB, 2CzAB和3CzAB的顺序依次降低.

为了了解化合物的电子云分布, 进行了密度泛函理论(DFT)计算. 采用优化的基态几何结构计算了分子的HOMO和LUMO能级及分布情况. 图6结果表明, 分子的前沿轨道呈现明显的分离分布, HOMO主要分布在咪唑或三苯胺上, LUMO主要分布在氰基苯上, HOMO/LUMO在萘环上有较少分布, 说明分子的

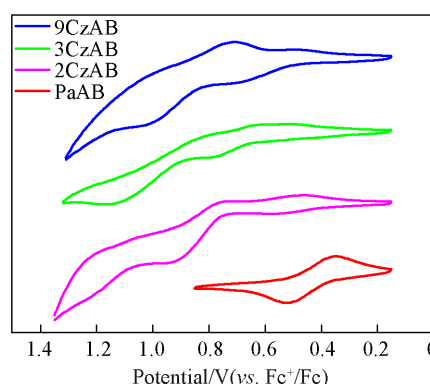


Fig. 5 Cyclic voltammograms of 9CzAB(a), 3CzAB(b), 2CzAB(c) and PaAB(d) in CH_2Cl_2

共轭较小. 通过理论计算获得的化合物9CzAB, 3CzAB, 2CzAB和PaAB的HOMO/LUMO能级分别为-5.59/-1.75, -5.46/-1.69, -5.53/-1.70和-5.09/-1.73 eV, LUMO能级的变化较小, 而HOMO能级的变化较大, 化合物9CzAB的能隙最大, 化合物2CzAB和3CzAB次之, 化合物PaAB的能隙最小, 结果与实验结果吻合良好.

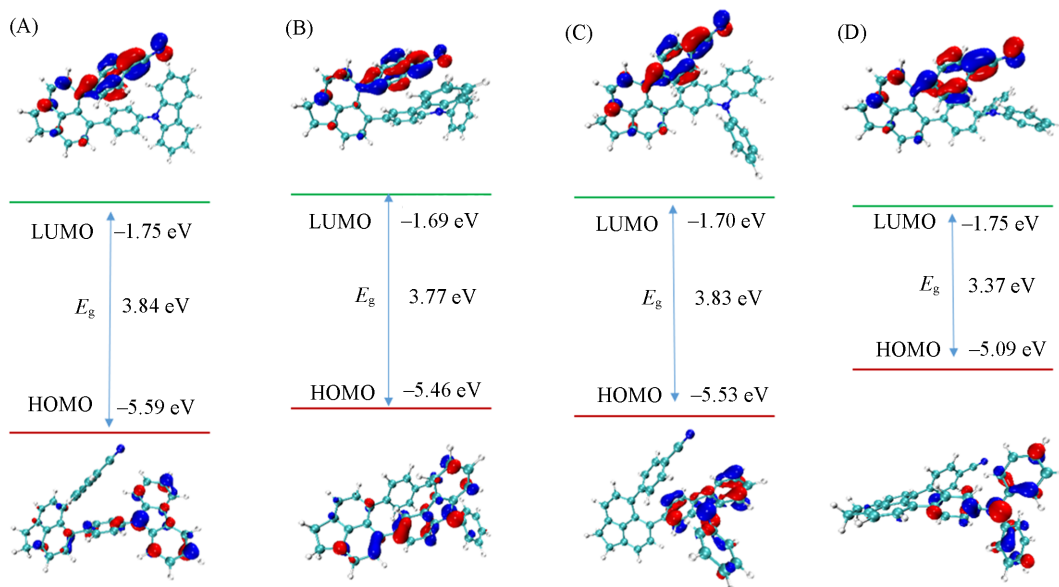


Fig. 6 Calculated frontier orbital distribution and energy levels of 9CzAB(A), 3CzAB(B), 2CzAB(C) and PaAB(D)

2.4 电致发光性质

为评估材料的实际应用潜力, 制备了蒸镀 OLED 器件. 器件结构为 ITO(110 nm)/HAT-CN(10 nm)/TAPC(40 nm)/mCP: 新化合物(质量分数 10%, 25 nm)/TmPyPB(35 nm)/Liq(1 nm)/Al(100 nm), 其中 HAT-CN 为空穴注入层, TAPC 为空穴传输层, TmPyPB 为电子传输层, Liq 为电子注入层, Al 为阴极, mCP 作为发光层的主体材料. 相关材料的能级及分子结构如图 7 所示. 器件的掺杂浓度(质量分数)经过优化后确定为 10%, 说明这些分子的浓度猝灭较低. 以化合物 PaAB 为代表分别测试了 3%, 8%, 10% 和 15% 掺杂浓度下的器件效率(见本文支持信息图 S2), 发现 10% 掺杂浓度的效率最高, 因此其它样品也采用该掺杂浓度.

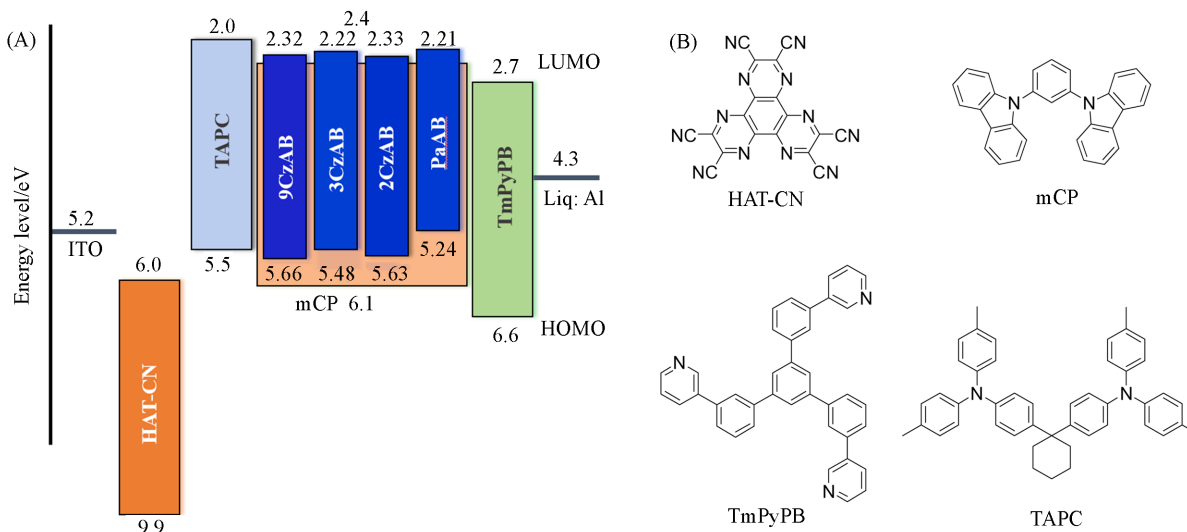


Fig. 7 Energy level diagrams of the fabricated devices(A) and the molecular structures of the used materials(B)

器件的电致发光(EL)特性如图8所示,关键数据列于表2. 由图8(A)可见,以咔唑为给体的3个材料的器件发光波长为蓝紫光发射,发光峰在424~436 nm范围内,部分发射光谱甚至超出了仪器的检测范围,因而材料的测试效率略低于实际效率. 以三苯胺为给体的材料的器件发光波长为纯蓝光发射,发光峰位于456 nm. 与其在PMMA薄膜中的PL光谱相比,EL光谱显示了15~24 nm的红移,这可能是由于浓度增加、介质极性和激发条件不同所致. 由化合物9CzAB到PaAB所制备的器件,其CIE_{x,y}从(0.16, 0.05)的蓝紫光区域红移到(0.15, 0.09)纯蓝光区域.

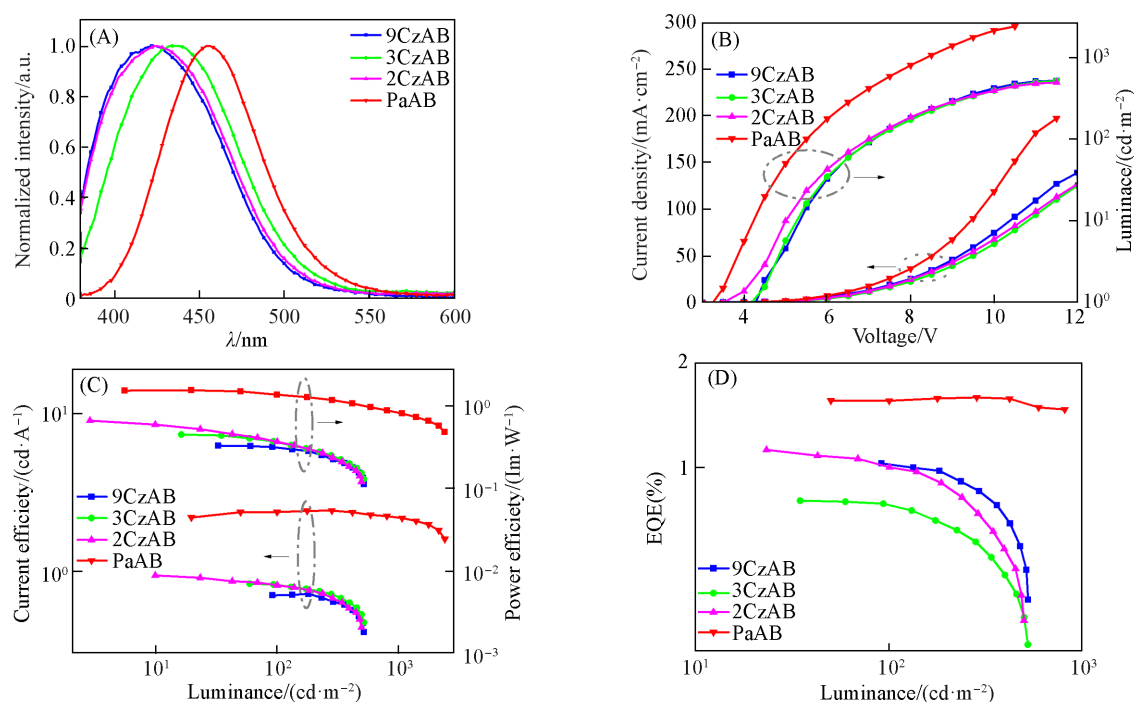


Fig. 8 EL spectra(A), current density-voltage-luminance(J - V - L) characteristics(B), current efficiency-luminance-power efficiency plots(C) and EQE-luminance(D) of doped OLEDs

Table 2 Summary of device performances of as-prepared compounds

Device	$\lambda_{\text{EL,max}}^a/\text{nm}$	FWHM/nm	V_{on}^b/V	$\text{CE}_{\text{max}}^c/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	$\text{PE}_{\text{max}}^c/(\text{lm}\cdot\text{W}^{-1})$	$\text{EQE}_{\text{max}}^c(\%)$	$\eta_s^d(\%)$	$\text{CIE}_{x,y}^a$
D-9CzAB	424	86	4.3	0.72	0.33	1.03	4.46—6.69	0.16, 0.05
D-3CzAB	436	82	4.1	0.84	0.45	0.81	4.43—6.64	0.16, 0.07
D-2CzAB	424	86	3.4	0.94	0.66	1.12	3.97—5.96	0.16, 0.06
D-PaAB	456	66	3.2	2.43	1.53	1.58	7.52—11.29	0.15, 0.09

a. Values at 7 V; b. turn on voltages at 1 cd/m^2 ; c. maximum luminance; d. exciton utilization efficiency.

器件的电流密度-电压-亮度特性如图8(B)所示. 可见,器件的开启电压在3.2~4.3 V之间. 化合物9CzAB, 3CzAB和2CzAB制备的3个蓝紫光器件的最大亮度较低,在499~524 cd/m^2 之间,光谱的半波宽度(FWHM)在82~86 nm之间,而基于化合物PaAB的纯蓝光器件的最大亮度为2427 cd/m^2 ,相对其它器件较高,光谱的半波宽度降低到66 nm. 同时,在相同电压下,PaAB器件的电流密度明显高于其它3个器件,可能是因为化合物PaAB的能隙最小,利于载流子的传输与复合. 3个蓝紫光器件的效率相差不大,峰值电流效率(CE_{max})在0.72~0.94 cd/A 之间、峰值功率效率(PE_{max})在0.33~0.66 lm/W 之间,最大外部量子效率(EQE_{max})在0.81%~1.12%之间. PaAB器件的效率稍高, CE_{max} , PE_{max} 和 EQE_{max} 分别为2.43 cd/A , 1.53 lm/W 和1.58%.

总体而言,器件效率明显低于由PL效率推算的理论效率,应该与新材料具有较高的HOMO能级和大的能隙有关,限制了主体材料向这些分子的能量转移效率. 如果能采用高三线态主体材料,器件性能有望大幅度提高.

3 结 论

合成了4种二氢萘骨架连接咪唑或三苯胺电子给体以及氰基苯电子受体的发光材料,并研究了电子给体变化对材料光物理性能的影响.材料分子由于受到位阻的影响,电子给/受体都发生了严重的扭曲,减少了分子的共轭程度,且避免了分子间 π - π 堆积作用.在其单晶结构中分子间依靠大量的C—H \cdots π 分子间相互作用稳定,只有化合物3CzAB存在分子内 π - π 堆积作用.4种化合物都有非常高的热稳定性, $T_{d,5\%}>343$ °C.目标化合物的发光量子效率较高,都在60%以上,化合物2CzAB高达94%.目标化合物的荧光寿命在5.4~8.6 ns之间,处于典型的荧光寿命范围内.理论计算结果表明,这些分子的前沿轨道呈现明显的分离分布,HOMO主要分布在咪唑或三苯胺上,LUMO主要分布在氰基苯上,HOMO/LUMO在萘环上有较少分布,说明新分子的共轭较小.电致发光性能测试表明,以咪唑为给体的3个化合物的器件发光波长在蓝紫光区域,而以三苯胺为给体的材料PaAB的器件为纯蓝光发射,其器件的最大亮度为2427 cd/m²,CE_{max},PE_{max}和EQE_{max}分别为2.43 cd/A,1.53 lm/W和1.58%,CIE_{x,y}为(0.15,0.09),满足纯蓝光发射的要求.本文研究结果表明,二氢萘骨架是一个优良的纯蓝光材料构建骨架,可以用来有效调控分子内及分子间相互作用,这为有机电致发光材料的设计和制备提供了一种有益的参考.后续研究若增加电子给/受体的强度将有望实现热活化延迟荧光.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20230368>.

参 考 文 献

- [1] Hong G., Gan X. M., Leonhardt C., Zhang Z., Seibert J., Busch J. M., Bräse S., *Adv. Mater.*, **2021**, 33(9), 2005630
- [2] Li Y. C., Liu J. Y., Zhao Y. D., Cao Y. C., *Mater. Today*, **2017**, 20(5), 258—266
- [3] Xia G. Q., Qu C., Zhu Y. L., Ye J. J., Ye K. Q., Zhang Z. L., Wang Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(17), 9598—9603
- [4] Wei J. B., Zhang C., Zhang D. D., Zhang Y. W., Liu Z. Y., Li Z. Q., Yu G., Duan L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(22), 12269—12273
- [5] Scholz S., Kondakov D., Lussem B., Leo K., *Chem. Rev.*, **2015**, 115(16), 8449—8503
- [6] Li T. Y., Wu J., Wu Z. G., Zheng Y. X., Zuo J. L., Pan Y., *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 374, 55—92
- [7] Xu Z., Tang B. Z., Wang Y., Ma D. G., *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8(8), 2614—2642
- [8] Tan W. L., Yu Y., Hu D. H., Ma Y. G., *Lumin. J.*, **2023**, 44(1), 1—11(谭文乐, 俞越, 胡德华, 马於光. *发光学报*, **2023**, 44(1), 1—11)
- [9] Zeng W. X., Zhao Y. B., Ning W. M., Gong S. L., Zhu Z. C., Zou Y., Lu Z. H., Yang C. L., *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(16), 4479—4484
- [10] Chen Y. W., Sun Q., Dai Y. F., Yang D. Z., Qiao X. F., Ma D. G., *Adv. Opt. Mater.*, **2019**, 7(20), 1900703
- [11] Tang X. Y., Bai Q., Peng Q. M., Gao Y., Li J. Y., Liu Y. L., Yao L., Lu P., Yang B., Ma Y. G., *Chem. Mater.*, **2015**, 27(20), 7050—7057
- [12] Qiu X., Ying S., Wang C., Hanif M., Xu Y. W., Li Y., Zhao R. Y., Hu D. H., Ma D. G., Ma Y. G., *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7(3), 592—600
- [13] Liu B., Yu Z. W., He D., Zhu Z. L., Zheng J., Yu Y. D., Xie W. F., Tong Q. X., Lee C. S., *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5(22), 5402—5410
- [14] Zhong Z. T., Zhu X. Y., Wang X. H., Zheng Y., Geng S. N., Zhou Z. K., Feng X. J., Zhao Z. J., Lu H., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(26), 2112969
- [15] Nalaoh P., Sungworawongpana N., Chasing P., Waengdongbung W., Funchien P., Kaiyasuan C., Sudyoadsuk T., Promarak V., *Adv. Opt. Mater.*, **2021**, 9(17), 2100500
- [16] Xu Y. W., Wang C., Zhou X. H., Zhou J. D., Guo X. M., Liang X. M., Hu D. H., Li F., Ma D. G., Ma Y. G., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2019**, 10(21), 6878—6884
- [17] Tsujimoto H., Ha D. G., Markopoulos G., Chae H. S., Baldo M. A., Swager T. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(13), 4894—4900
- [18] Kumar S., Franca L. G., Stavrou K., Crovini E., Cordes D. B., Slawin A. M., Monkman A. P., Zysman-Colman E., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 12(11), 2820—2830

(Ed.: L, W, K)