

# 基于2-氰基吡啶电子受体的 热激活延迟荧光材料

汪青松<sup>1#</sup>, 张富俊<sup>2#</sup>, 徐慧慧<sup>1#</sup>, 陈思滢<sup>1</sup>, 张千峰<sup>1</sup>, 童碧海<sup>1,3</sup>, 陈平<sup>2</sup>, 孔辉<sup>1</sup>

(1. 安徽工业大学冶金工程学院, 分子工程与应用化学研究所, 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种以2-氰基吡啶为电子受体的发光材料, 考察了不同电子给体对材料发光性能的影响. 研究表明, 化合物5-(10H-吩噻嗪-10-基)吡啶腈(PTPN)的单晶结构中, 吡啶环之间的分子间氢键及吩噻嗪基团之间的C—H $\cdots\pi$ 分子间相互作用使吡啶环与噻吩基团之间形成共平面的构型, 导致其发光由薄膜中的520 nm蓝移至400 nm. 4种化合物在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜中的发光波长在434~520 nm之间. 化合物5-(10H-吩噻嗪-10-基)吡啶腈(PXPN), PTPN和5-[9,9-二甲基吡啶-10(9H)-基]吡啶腈(DAPN)的光致发光量子效率(PLQY)在0.17~0.57之间, 具有热激活延迟荧光(TADF)发光性质, 延迟荧光寿命在4.1~5.3  $\mu$ s之间, 单重态/三重态能隙( $\Delta E_{ST}$ )在0.045~0.069 eV之间. 化合物5-(3,6-二叔丁基-9H-咪唑-9-基)吡啶腈(BCPN)的PLQY为0.91, 发光寿命为12.4 ns, 为荧光发射. 电致发光器件性能测试表明, 4种材料均发射绿光, 其中DAPN的综合器件性能最佳, 掺杂器件的最大亮度可达2855 cd/m<sup>2</sup>, 峰值电流效率(CE)、功率效率(PE)和外量子效率(EQE)分别为37.6 cd/A, 12.6 lm/W和10.4%. 基于化合物BCPN的器件形成了高效的电致激基复合物, 器件的最大亮度可达2367 cd/m<sup>2</sup>, 峰值CE, PE和EQE分别为29.3 cd/A, 11.5 lm/W和9.4%. 该研究表明, 氰基吡啶受体能形成稳定的分子间氢键, 可用于TADF材料的开发.

**关键词** 热激活延迟荧光; 有机电致发光; 氰基吡啶; 电子受体

中图分类号 O621.22

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230470

## Thermal Activation Delayed Fluorescence Materials Based on 2-Cyanopyridine Electron Receptors

WANG Qingsong<sup>1#</sup>, ZHANG Fujun<sup>2#</sup>, XU Huihui<sup>1#</sup>, CHEN Sihan<sup>1</sup>, ZHANG Qianfeng<sup>1</sup>,

TONG Bihai<sup>1,3\*</sup>, CHEN Ping<sup>2\*</sup>, KONG Hui<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, 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)

收稿日期: 2023-11-10. 网络首发日期: 2024-01-23.

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 of China.

# 共同第一作者.

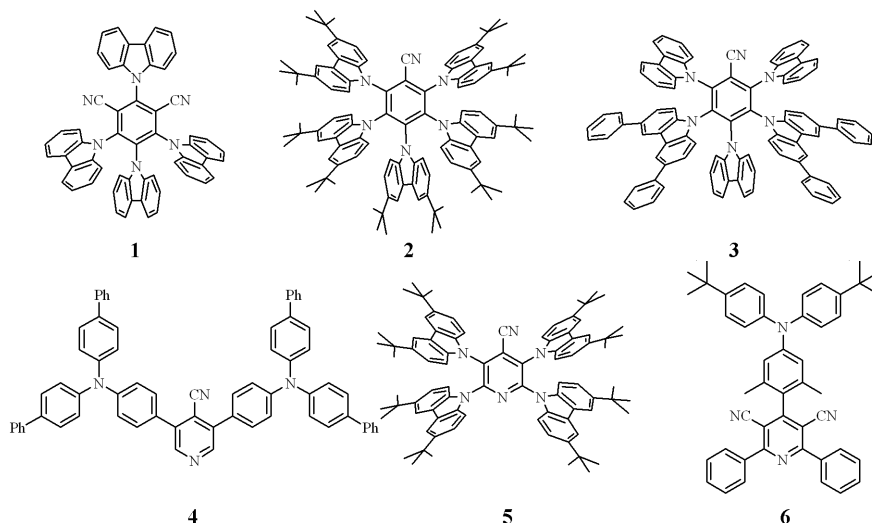
**Abstract** Four luminescent materials with 2-cyanopyridine as electron acceptor were synthesized, and the effects of different electron donors on the luminescent properties of these materials were investigated. In the single crystal structure of compound 5-(10*H*-phenothiazin-10-yl)picolinonitrile (PTPN), the intermolecular hydrogen bond between the pyridine ring and the C—H··· $\pi$  intermolecular interaction between the phenothiazine group form a coplanar molecular configuration between the pyridine ring and the thiophene group, causing its luminescence to blue-shift from 520 nm in the thin film to 400 nm. The luminescence wavelengths of four compounds in polymethyl methacrylate (PMMA) thin films range from 434 to 520 nm. The photoluminescence quantum yields (PLQYs) of 5-(10*H*-phenoxazin-10-yl)picolinonitrile (PXPN), PTPN and 5-[9,9-dimethylacridin-10(9*H*)-yl]picolinonitrile (DAPN), which are thermally activated delayed fluorescence (TADF) emission, ranges from 0.17 to 0.57. Their delayed fluorescence lifetimes range from 4.1 to 5.3  $\mu$ s. The values of  $\Delta E_{ST}$  are between 0.045 and 0.069 eV. The PLQY of 5-(3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol-9-yl)picolinonitrile (BCPN) is 0.91, and its luminescence lifetime is 12.4 ns, indicating fluorescence emission. Electroluminescent device tests have shown that these materials emit green light. The device based on DAPN had the best overall device performance. The maximum brightness of the doped device can reach 2855  $\text{cd}/\text{m}^2$ , and the peak current efficiency (CE), power efficiency (PE) and external quantum efficiency (EQE) are 37.6  $\text{cd}/\text{A}$ , 12.6  $\text{lm}/\text{W}$  and 10.4%, respectively. The device based on BCPN has formed an efficient electroplex with a maximum brightness of 2367  $\text{cd}/\text{m}^2$ , and peak CE, PE and EQE are 29.3  $\text{cd}/\text{A}$ , 11.5  $\text{lm}/\text{W}$  and 9.4%, respectively. This study indicates that cyanopyridine receptors can form stable intermolecular hydrogen bonds and can be used for the development of TADF materials.

**Keywords** Thermally activated delayed fluorescence; Organic light emitting diode; Cyanopyridine; Electron acceptor

热激活延迟荧光(TADF)材料被称为第三代有机电致发光材料,因其低成本和高效率而备受关注<sup>[1]</sup>. 经过十多年的发展, TADF材料的性能已经媲美甚至超过了金属配合物磷光材料<sup>[2,3]</sup>. TADF材料的设计策略是降低材料的单重态/三重态能隙 $[\Delta E_{ST}]$ , 最低能量三重态( $T_1$ )与最低能量单重态( $S_1$ )之间的能级差, 当 $\Delta E_{ST}$ 足够小(通常小于0.1 eV)时, 电子可以通过反向系间窜越(RISC)实现从三重态到单重态的热上转换<sup>[4,5]</sup>. 为实现TADF发光, 通常要筛选合适的电子给体和电子受体, 并通过键角的调节实现分子前线轨道的较小重叠. 因此, 电子给/受体的设计和选择是TADF分子设计中的一个重要课题<sup>[5]</sup>.

氰基为稳定性较高的强拉电子基团, 当其与芳环连接时能使芳环强烈缺电子, 因此可用于电子受体的结构中以制备高效的TADF材料<sup>[6-11]</sup>. 2012年, Adachi等<sup>[1]</sup>首次报道的TADF高效电致发光材料就是二氰基苯类化合物, 其中基于化合物4CzIPN(**1**, 结构见Scheme 1)的绿光器件的最大外量子效率(EQE<sub>max</sub>)达到19.3%. 为了实现蓝光发射, 研究人员通过减少氰基数量来减小受体强度. 2016年, Duan等<sup>[12]</sup>报道了以叔丁基咔唑为电子给体, 氰基苯为电子受体的蓝光化合物**2**. 由于叔丁基的给电子能力和位阻保护, 化合物**2**的 $\Delta E_{ST}$ 为0.170 eV, 电致发光器件的EQE<sub>max</sub>高达21.2%. 随后, 通过空间电荷转移的方式实现了氰基苯类TADF材料的超高反向系间窜越速率( $2.36 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )<sup>[13]</sup>. 2018年, Adachi等<sup>[14]</sup>通过在咔唑上引入苯环得到化合物**3**, 其反向系间窜越速率得到较大提高, 激子利用率接近100%. 2020年, Baraket等<sup>[15]</sup>报道了4-(10*H*-吩噻嗪-10-基)苯腈的TADF性质, 其 $\Delta E_{ST}$ 较小(0.105 eV), 但其光致发光量子效率仅为0.07, 因而未报道其电致发光性能. 吡啶是一个弱的电子受体, 具有 $n-\pi^*$ 电子跃迁特征, 便于系间窜越的发生并调节分子内电荷转移; 此外, 氮原子还能诱导分子间氢键, 从而提高材料的成膜性和稳定性. 因此, 可以用氰基吡啶代替氰基苯来调节TADF材料的发光性能. 2016年, Wu等<sup>[16]</sup>比较了以氰基联苯和氰基吡啶苯为电子受体, 二甲基吡啶为电子给体的TADF材料的性能, 发现以氰基联苯为电子受体的化合物4'-[9,9-二甲基吡啶-10(9*H*)-基]-(1,1'-联苯)-4-甲腈的 $\Delta E_{ST}$ 为0.439 eV, 器件的EQE<sub>max</sub>仅为5.7%, 而以氰基吡啶苯为电子受体的化合物5-[9,9-二甲基吡啶-10(9*H*)-基]苯吡啶腈的 $\Delta E_{ST}$ 仅为0.190 eV, 器件的EQE<sub>max</sub>高达23.9%. 2019年, Islam等<sup>[17]</sup>报道了以4-氰基吡啶为电子受体的绿光材料**4**, 其电致发光器件的EQE<sub>max</sub>高达26.1%. 2021年, Tao等<sup>[18]</sup>报道了以多味唑为电子给体的4-氰基吡啶黄光材料**5**, 其电致发光器件的EQE<sub>max</sub>能达到22.2%. 同年,

Chen 等<sup>[19]</sup>报道了以对称二氰基吡啶为电子受体, 二苯胺为电子给体的 TADF 化合物 **6**. 该化合物不但有高效的发光效率, 而且具有取向发光性质, 因而其电致发光器件效率开创了新的纪录, EQE<sub>max</sub> 达到了 39.8%. 以上研究结果表明, 氰基吡啶在实现高器件效率方面比氰基苯具有更好的潜力.



Scheme 1 Molecular structures of cyanobenzene/cyanopyridine-based TADF materials reported in the literatures

为了开发廉价且高效的 TADF 材料, 本文通过常规亲核取代反应将不同电子给体引入到 2-氰基吡啶中, 合成了 4 种纯有机小分子发光材料, 研究了不同电子给体对材料发光性能的影响, 并评估了其应用于 OLED 的潜力.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三氟乙酸酐(纯度 99%)、三乙胺(纯度 99%)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, 平均分子量为  $1 \times 10^5$ ), 上海安耐吉化学公司; 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶、3,6-二叔丁基咪唑、吩噻嗪、吩噁嗪、2-氰基-5-氟吡啶和叔丁醇钾, 纯度 98%, 上海乐研试剂公司; 二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和石油醚, 分析纯, 上海国药集团化学试剂公司.

Avance 400 型核磁共振波谱仪( $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  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 PerkinElmer 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 酰胺中间体的合成 将 4.6 g(41.0 mmol)叔丁醇钾、2.5 g(20.5 mmol)2-氰基-5-氟吡啶、24.6 mmol 相应的胺和 40 mL DMF 加入反应瓶中, 在  $\text{N}_2$  气保护下回流反应 12 h. 待反应结束后, 静置冷却至室温, 倒入 100 mL 冰水中淬灭反应, 将沉淀过滤后烘干, 粗产物用二氯甲烷重结晶, 得到酰胺中间体.

5-(10*H*-吩噁嗪-10-基)吡啶甲酰胺(PXPA), 黄色固体, 产率 82%.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.59(d,  $J=1.7$  Hz, 1H), 8.44(d,  $J=8.3$  Hz, 1H), 7.92(d,  $J=8.2$  Hz, 1H), 7.83(s, 1H), 6.77~6.70(m, 4H), 6.66~6.62(m, 2H), 5.92(d,  $J=8.0$  Hz, 2H), 5.80(s, 1H); HRMS( $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2$  理论值),  $m/z$ : 304.1090(304.1086)[ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ .

5-(10*H*-吩噻嗪-10-基)吡啶甲酰胺(PTPA), 淡黄色固体, 产率 73%.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),

$\delta$ : 8.37(d,  $J=2.7$  Hz, 1H), 8.12(d,  $J=8.6$  Hz, 1H), 7.67(s, 1H), 7.55(dd,  $J=8.6, 2.7$  Hz, 1H), 7.37(dd,  $J=7.7, 1.5$  Hz, 2H), 7.24(t,  $J=7.7$  Hz, 2H), 7.15(t,  $J=7.5$  Hz, 2H), 7.07(dd,  $J=7.9, 1.4$  Hz, 2H), 5.63(s, 1H); HRMS ( $C_{18}H_{14}N_3OS$ 理论值),  $m/z$ : 320.0862(320.0858)[M+H]<sup>+</sup>.

5-[9,9-二甲基吡啶-10(9H)-基]吡啶甲酰胺(DAPA), 灰白色固体, 产率74%. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.57(d,  $J=2.4$  Hz, 1H), 8.47(d,  $J=8.2$  Hz, 1H), 7.91(dd,  $J=8.2, 2.4$  Hz, 1H), 7.87(s, 1H), 7.51~7.48(m, 2H), 7.04~6.97(m, 4H), 6.25~6.21(m, 2H), 5.77(s, 1H), 1.70(s, 6H); HRMS( $C_{21}H_{20}N_3O$ 理论值),  $m/z$ : 330.1600(330.1606)[M+H]<sup>+</sup>.

5-(3,6-二叔丁基-9H-吡啶-9-基)吡啶甲酰胺(BCPA), 黄色固体, 产率73%. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.87(d,  $J=2.4$  Hz, 1H), 8.45(d,  $J=8.3$  Hz, 1H), 8.15(d,  $J=1.9$  Hz, 2H), 8.10(dd,  $J=8.3, 2.3$  Hz, 1H), 7.91(s, 1H), 7.50(dd,  $J=8.7, 1.9$  Hz, 2H), 7.39(d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 5.76(s, 1H), 1.47(s, 18H); HRMS ( $C_{26}H_{30}N_3O$ 理论值),  $m/z$ : 400.2393(400.2389)[M+H]<sup>+</sup>.

1.2.2 氰基吡啶类产物的合成 将6 mmol 酰胺中间体放入圆底烧瓶中, 置于冰盐浴中并在N<sub>2</sub>气保护下依次加入40 mL二氯甲烷、3 g(14.4 mmol)三氟乙酸酐和3 g(30 mmol)三乙胺; 加毕撤掉冰盐浴, 并在室温下继续搅拌12 h; 反应结束后, 旋转蒸干溶剂, 剩余物以石油醚/二氯甲烷作为洗脱剂( $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{二氯甲烷}}=1:2$ ), 经硅胶柱层析得到氰基吡啶类产物.

5-(10H-吩噻嗪-10-基)吡啶腈(PXPN), 黄色固体, 产率85%. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.75(s, 1H), 7.91(s, 2H), 6.82~6.77(m, 4H), 6.73~6.68(m, 2H), 6.03(d,  $J=7.3$  Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR(101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 152.96, 144.73, 139.82, 138.68, 132.58, 132.12, 130.21, 123.59, 123.34, 116.77, 116.48, 114.18. HRMS( $C_{18}H_{12}N_3O$ 理论值),  $m/z$ : 286.0985(286.0980)[M+H]<sup>+</sup>.

5-(10H-吩噻嗪-10-基)吡啶腈(PTPN), 白色固体, 产率90%. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.40(d,  $J=2.9$  Hz, 1H), 7.52(d,  $J=7.8$  Hz, 2H), 7.47(d,  $J=7.9$  Hz, 2H), 7.44(d,  $J=8.7$  Hz, 1H), 7.40(t,  $J=7.6$  Hz, 2H), 7.29(t,  $J=8.3$  Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR(101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 144.42, 139.46, 137.80, 134.73, 129.28, 128.80, 127.70, 127.17, 126.98, 124.01, 119.93, 118.01. HRMS( $C_{18}H_{12}N_3S$ 理论值),  $m/z$ : 302.0756(302.0752)[M+H]<sup>+</sup>.

5-[9,9-二甲基吡啶-10(9H)-基]吡啶腈(DAPN), 白色固体, 产率85%. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.75(s, 1H), 7.86(s, 2H), 7.52~7.50(m, 2H), 7.13~7.06(m, 4H), 6.52(d,  $J=9.4$  Hz, 2H), 1.64(s, 6H); <sup>13</sup>C NMR(101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 150.08, 142.03, 139.95, 134.87, 134.46, 130.43, 129.96, 126.74, 125.64, 123.27, 117.28, 116.90, 36.76, 30.09. HRMS( $C_{21}H_{18}N_3$ 理论值),  $m/z$ : 312.1504(312.1501)[M+H]<sup>+</sup>.

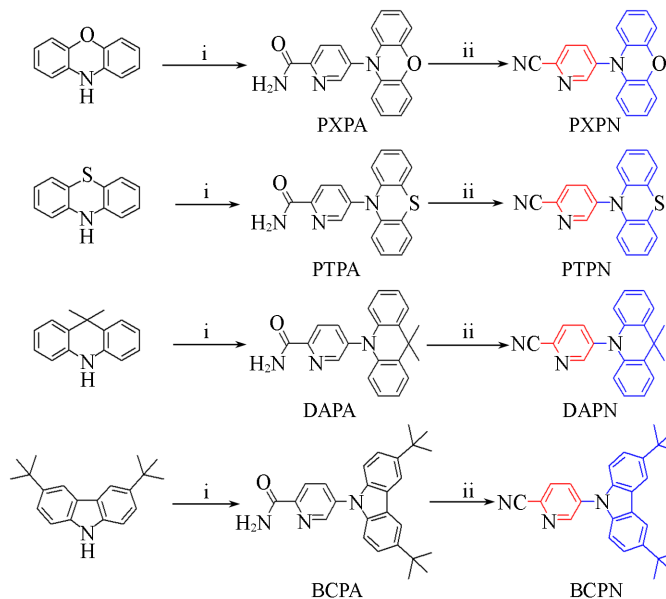
5-(3,6-二叔丁基-9H-吡啶-9-基)吡啶腈(BCPN), 白色固体, 产率95%. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 9.05(d,  $J=2.5$  Hz, 1H), 8.14(d,  $J=1.9$  Hz, 2H), 8.08(dd,  $J=8.4, 2.5$  Hz, 1H), 7.93(d,  $J=8.3$  Hz, 1H), 7.51(dd,  $J=8.7, 1.9$  Hz, 2H), 7.41(d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 1.47(s, 18H); <sup>13</sup>C NMR(101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 148.42, 144.90, 138.27, 137.84, 133.12, 130.29, 129.42, 124.51, 124.39, 117.14, 116.83, 108.77, 34.88, 31.95. HRMS( $C_{26}H_{28}N_3$ 理论值),  $m/z$ : 382.2279(382.2283)[M+H]<sup>+</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 化合物的合成、表征及热力学性质

卤代芳烃与芳胺的C—N偶联反应通常较难发生, 需要用到昂贵的钯催化剂. 但氟代芳烃能在强碱性条件下与某些芳胺直接发生亲核取代反应<sup>[20]</sup>, 反应难易程度与氟代芳烃中芳环的缺电子性质有关, 芳环越缺电子, 反应越容易发生. 前期研究<sup>[21]</sup>表明, 由于吡啶为缺电子芳环, 而氟代吡啶衍生物中氟的活性很高, 在温和条件下即可被亲核取代. 在此基础上, 尝试用2-氟基-5-氟吡啶为原料合成含不同电子给体的氰基吡啶类发光材料(合成路线如Scheme 2所示). 为了有效活化芳胺原料中的氮原子, 采用了强碱叔丁醇钾, 研究发现, 在加热条件下, 各种芳胺均能以较高产率(73%~82%)与2-氟基-5-氟

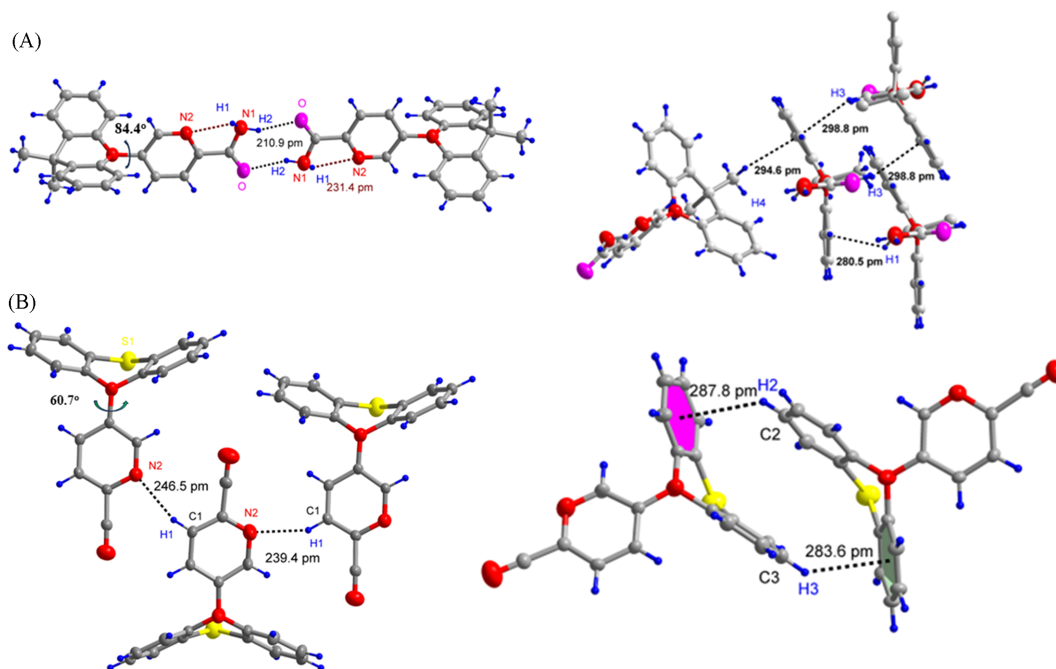
吡啶发生亲核取代反应,但是由于受到吡啶的影响导致氰基的稳定性降低,水解成酰胺.生成的酰胺中间体非常难溶,可以通过沉淀直接纯化.中间体的核磁共振氢谱显示,酰胺基团上2个氢原子的核磁位移发生明显的分化,分别出现在 $\delta$  7.67~7.90和5.63~5.80处,这可能是因为1个氢原子参与了分子间氢键的形成,这也与中间体难溶的性质吻合.随后,酰胺基团在三氟乙酸酐和三乙胺作用下高产率(85%~95%)脱水生成氰基,得到目标产物.产物结构通过核磁共振氢谱、碳谱及高分辨质谱进行了确认.反应的原料易得,操作便利,处理方便且不需要贵金属催化,制备成本较低.



**Scheme 2** Synthetic routes of new compounds

Reaction conditions: (i) 2-cyano-5-fluoropyridine, potassium *tert*-butoxide, DMF,  $N_2$ , 160  $^{\circ}C$ , 12 h; (ii) trifluoroacetic anhydride, triethylamine,  $CH_2Cl_2$ ,  $N_2$ , room temperature, 12 h.

为了研究新化合物的空间构型及分子间相互作用,测试了部分产物的单晶结构.通过将正己烷缓慢扩散到化合物的二氯甲烷溶液中获得DAPA和PTPN的单晶,其分子结构如Scheme 3所示.在DAPA的单晶结构中,分子的构型高度扭曲,吡啶基团中2个苯环间的夹角为 $29.3^{\circ}$ ,由2个苯环与中间



**Scheme 3** Crystal structures and intermolecular interactions of DAPA (CCDC No.2211938, A) and PTPN (CCDC No.2211941, B)

环共用的4个碳原子构成的平面与吡啶环之间的夹角为 $84.4^\circ$ ，这有利于减少给体与受体之间的前线轨道重叠。甲基的位阻作用及分子的高度扭曲构型避免了分子间 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用的产生，利于降低分子发光的浓度猝灭。化合物通过酰胺基团的分子间氢键( $H\cdots O$ 距离为 $0.21\text{ nm}$ )形成了稳定的二聚体，同时酰胺基团上的另一个氢原子与吡啶环形成了分子内氢键( $H\cdots N$ 距离为 $0.23\text{ nm}$ )，从而使酰胺基团与吡啶环共平面。此外，甲基、吡啶和酰胺上的氢原子与吡啶基团的2个苯环之间还存在 $C-H\cdots\pi$ 相互作用，进一步稳定了分子单晶。在PTPN的单晶结构中分子构型同样高度扭曲，但也存在少许差异。由于 $C-S$ 键的键长比 $C-C$ 键的长，吩噻嗪基团中2个苯环的运动空间更大，两个苯环之间的夹角减小为 $22.4^\circ$ ，由吩噻嗪的中间六元环的4个碳原子构成的平面与吡啶环之间的夹角减小到 $60.7^\circ$ ，吩噻嗪基团偏离苯胺中氮原子的键合平面，呈“倒伏”状。化合物分子通过吡啶基团间的分子间氢键( $H\cdots N$ 距离为 $0.24\sim 0.25\text{ nm}$ )形成稳定的一维网络。吩噻嗪基团之间还存在 $C-H\cdots\pi$ 相互作用，苯环之间最近的质心距离为 $0.3996\text{ nm}$ ，处于形成 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用的临界状态(通常小于 $0.4\text{ nm}$ 就认为具有 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用)，因而可以认为形成了二聚体，进一步稳定了分子单晶。

利用差示扫描量热法(DSC)和热重-差热分析(TGA)研究了化合物的热力学性质，结果示于图3及表1。DSC测试结果表明，4个化合物均没有玻璃化转变温度( $T_g$ )，只显示了熔化温度。由于分子量较小，化合物的熔点较低，化合物PXPN, PTPN, DAPN和BCPN的熔点分别为 $182, 145, 108$ 和 $224\text{ }^\circ\text{C}$ 。TGA测试结果表明，4个化合物的5%失重温度( $T_d$ )均超过了 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 。化合物PTPN和BCPN的 $T_d$ 较高，分别为 $282$ 和 $278\text{ }^\circ\text{C}$ ；化合物PXPN和DAPN的 $T_d$ 较低，分别为 $246$ 和 $236\text{ }^\circ\text{C}$ 。由于4个化合物的熔点低，热稳定性不高，但是均能耐受常规蒸镀器件制备的条件。

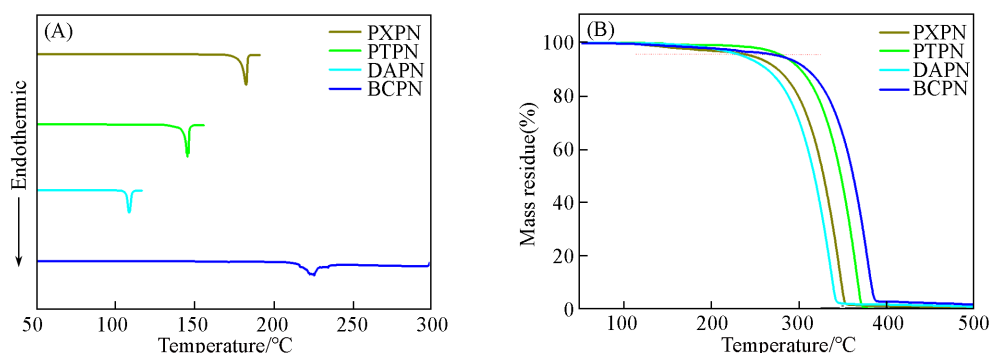


Fig. 1 DSC(A) and TGA(B) curves of as-prepared compounds

Table 1 Physical properties of as-prepared compounds

Sample	$\lambda_{\max}^a/\text{nm}$	$\Phi_{\text{PL}}^b(\%)$	$\Phi_{\text{PF}}/\Phi_{\text{DF}}^b(\%)$	$\tau_{\text{PF}}/\tau_{\text{DF}}^b/(\text{ns}\cdot\mu\text{s}^{-1})$	$10^{-5}k_{\text{ISC}}/k_{\text{RISC}}/s^{-1}$	$\Delta E_{\text{SI}}^d/\text{eV}$	$E_{1/2}^{\text{ox}}/\text{V}$	HOMO <sup>e</sup> /eV	LUMO <sup>f</sup> /eV	$E_g^{\text{opt}}/\text{eV}$	m.p. <sup>g</sup> / $^\circ\text{C}$	$T_d^h/^\circ\text{C}$
PXPN	518(520)	54	29/25	24.0/4.1	296/0.30	0.052	1.09	-5.89	-3.38	2.51	182	246
PTPN	520(400, 510 sh)	17	3/14	19.9/4.2	517/0.05	0.069	1.13	-5.93	-3.43	2.50	145	282
DAPN	487(474)	57	47/10	22.6/5.3	235/0.07	0.045	1.31	-6.11	-3.37	2.74	108	236
BCPN	434(437)	91	91/—	12.4/—	73/—	0.337	1.54	-6.34	-3.48	2.86	224	274

a. PL spectra were recorded in PMMA at mass fraction of 1% and as neat powder (in brackets) at r. t.; b. lifetime ( $\tau$ ) and quantum yields ( $\Phi$ ) were recorded in PMMA at mass fraction of 1%, PF and DF represent prompt and delayed fluorescence, respectively; c. intersystem crossing ( $k_{\text{ISC}}$ ), and reverse intersystem crossing ( $k_{\text{RISC}}$ ). d. energy levels of  $S_1$  and  $T_1$  states estimated from the intersection points between the baseline and the tangent of the emission peak on the short wavelength side in time resolved PL spectra at 77 K; e. HOMO =  $-4.8 - E_{1/2}^{\text{ox}}$ ; f. LUMO levels were calculated from HOMO and  $E_g^{\text{opt}}$ .  $E_g^{\text{opt}}$  was estimated from the absorption edge; g. m.p.: melting point; h.  $T_d$ : temperature corresponding to 5% weight loss to the initial weight in TGA analyses.

## 2.2 紫外-可见吸收及光致发光(PL)性质

4个化合物的紫外-可见吸收光谱如图2所示。由于结构类似，其吸收光谱的差别也较小。350 nm以下的强吸收带归属于局域的芳环 $\pi$ - $\pi^*$ 电荷跃迁。而350~480 nm之间的微弱吸收可以归属于电子给体到电子受体之间的分子内电荷转移(ICT)跃迁，其中化合物PXPN在可见光区的吸收最强，因而固体

呈现淡黄色, 其它化合物的较弱, 固体呈现出白色. 紫外吸收边波长按 PTPN>PXPXN>DAPN>BCPN 的顺序依次递减, 对应于 4 个化合物光学能隙增大的顺序.

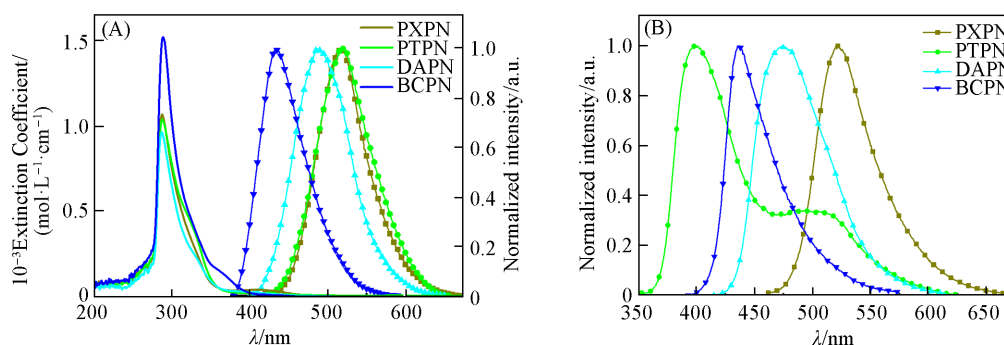


Fig. 2 UV-Vis absorption(in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) and PL(in PMMA films) spectra of as-prepared compounds(A) and PL spectra of as-prepared compounds as neat powder at room temperature(B)

由于化合物在溶液中的发光较弱, 因而将其以质量分数 1% 掺杂于 PMMA 中制成薄膜以研究其发光性质. 由图 2 可见, 室温下 4 个化合物在 PMMA 膜中表现出宽而无精细结构的发射曲线, 发射峰在 437~520 nm 之间. 其中 PTPN 的发光波长为 520 nm, PXPXN 的发光波长与之接近, 为 518 nm, DAPN 的发光波长蓝移到 487 nm, BCPN 的发光波长最短, 为 434 nm. 化合物的发光波长顺序与紫外吸收边的顺序一致, 同样受其光学能隙控制. 除 PTPN 外, 新化合物固体粉末的发光与其在 PMMA 薄膜中的发光类似, 波长变化在 2~13 nm 之间, 说明其分子间不存在  $\pi$ - $\pi$  堆积作用. 化合物 PTPN 的固体发光发生了很大变化, 在 400 nm 出现新的发射峰, 强度最大, 长波处的发光以较弱的肩峰出现. 根据文献 [22, 23] 报道的含吩噻嗪电子给体材料的发光特性推测, 400 nm 处的发光应归属于分子激发态以准轴向构型存在时的荧光发射, 520 nm 处的发光则归属于分子激发态以准赤道构型存在的延迟荧光发射. 与文献报道不同之处在于一般类似化合物的激发态中准轴向构型均为次要构型, 其发光较弱, 但是在 PTPN 粉末及单晶中为最主要的发光(见本文支持信息图 S1). 这主要是因为单晶构型与准轴向激发态构型接近, 此构型由于大量分子间相互作用而稳定, 分子在激发后, 构型得以保持, 这也是该发光只在纯固态出现的原因, 可以用该发光来检测 PTPN 分子间相互作用的存在. 在 PMMA 膜中, 化合物 PXPXN 和 DAPN 的光致发光量子效率(PLQY)相当, 分别为 0.54 和 0.57, BCPN 的效率最高为 0.91, 而 PTPN 的效率最低, 只有 0.17, 这主要是因为分子激发后构型变化较大所致<sup>[24]</sup>. 化合物 PXPXN, PTPN 和 DAPN 在 PMMA 膜中的发光为双指数衰减(见本文支持信息图 S2), 短寿命在 19.9~24.0 ns 之间, 长寿命在 4.1~5.3  $\mu\text{s}$  之间, 说明其发光为典型的热活化延迟荧光. 由 2 种寿命的比例可以推算出 3 种化合物延迟荧光的量子效率在 0.10~0.25 之间. 化合物 BCPN 的发光为单指数衰减, 寿命为 12.4 ns, 为典型的荧光发光. 由 77 K 下测得的荧光光谱和磷光光谱(图 3)可以计算出化合物 PXPXN, PTPN 和 DAPN 的  $\Delta E_{\text{ST}}$  分别为 0.052, 0.069 和 0.045 eV, 均小于 0.1 eV, 满足产生 TADF 的条件, 而化合物 BCPN 的  $\Delta E_{\text{ST}}$  为 0.337 eV, 大于 0.1 eV, 不能产生 TADF 现象. 根据 4 个化合物的荧光和延迟荧光量子产率及寿命计算出化合物的系间窜越速率( $k_{\text{ISC}}$ )和反向系间窜越速率( $k_{\text{RISC}}$ )<sup>[19]</sup>, 得到 PXPXN, PTPN 和 DAPN 的  $k_{\text{ISC}}$  差异不大, 均在  $10^7 \text{ s}^{-1}$  数量级, 而  $k_{\text{RISC}}$  差异较大, PXPXN 的最大为  $3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , PTPN 和 DAPN 的则较低, 分别为  $5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  和  $7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ . BCPN 的  $k_{\text{ISC}}$  较小为  $0.73 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\text{RISC}}$  为 0.

### 2.3 电化学性质及理论计算

为了评估发光材料最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)的能级, 测试了其循环伏安曲线. 由图 4 可以看出, 4 个化合物均表现出准可逆的氧化, 化合物 PXPXN, PTPN, DAPN 和 BCPN 的氧化电位从 1.09 V 依次升高到 1.54 V(vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). 说明电子给体的给电子能力依次减弱. 根据氧化电位及其由紫外吸收边推导出的光学能隙( $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ ), 推导出其 HOMO 和 LUMO 能级. 化合物 PXPXN, PTPN, DAPN 和 BCPN 的 HOMO/LUMO 能级分别为 -5.89/-3.38, -5.93/-3.43, -6.11/-3.37 和 -6.34/-3.48 eV.

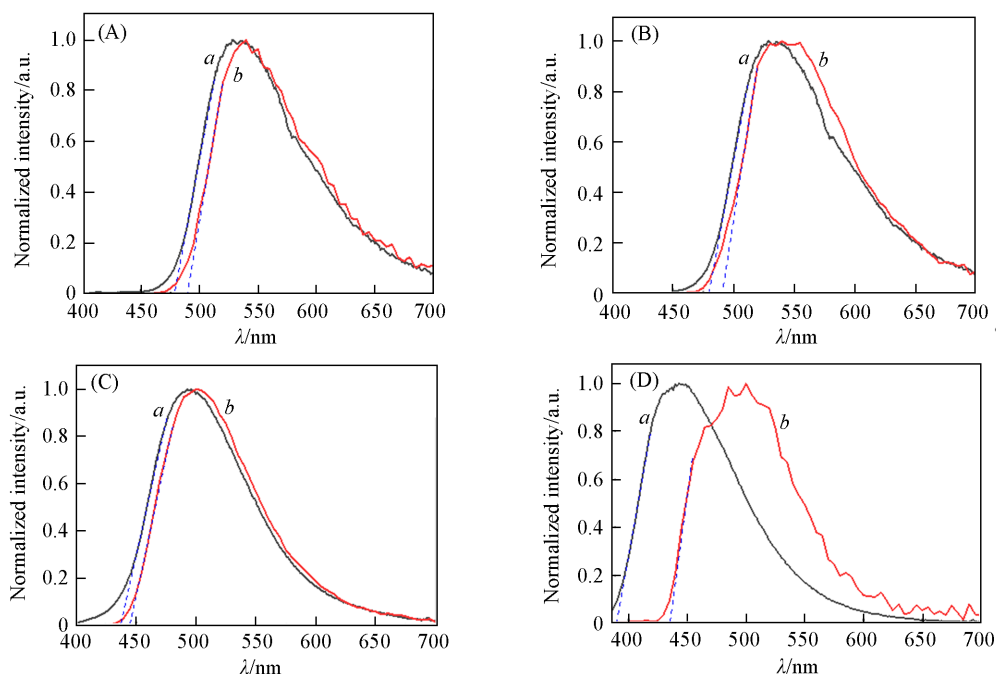


Fig. 3 Fluorescence(*a*) and phosphorescence(*b*, 5 ms) spectra of PXP(A), PTPN(B), DAPN(C) and BCPN(D) at 77 K in PMMA films(1%)

为了更深入了解新化合物的电子云分布,进行了密度泛函理论(DFT)计算.将优化的基态几何结构用于计算HOMO和LUMO的能级和分布(图5).从优化的分子结构来看,PXPN,PTPN和DAPN的吡啶环与电子给体部分不共平面,有利于前线轨道的分离,而BCPN的结构中咪唑与吡啶环之间的夹角较小,因而前线轨道有较大重叠.另外,用PTPN的单晶结构(平面结构)进行了计算,结果表明其前线轨道的重叠也较大.从化合物PXPN到BCPN,由优化结构计算的HOMO/LUMO能级依次为 $-5.32/-1.95$ , $-5.66/-1.95$ , $-5.55/-1.90$ 和 $-5.86/-1.82$  eV,表明HOMO能级的变化比LUMO能级大,理论值大小及光学能隙变化趋势都与实验结果吻合良好.用PTPN单晶结构计算的光学能隙大于BCPN,这也与

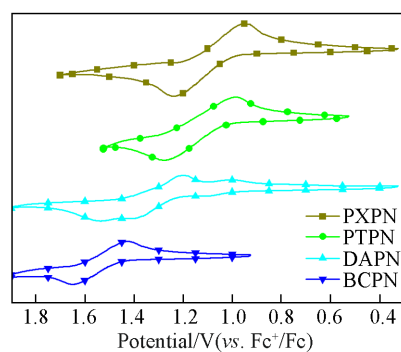


Fig. 4 Cyclic voltammery curves of as-prepared compounds in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

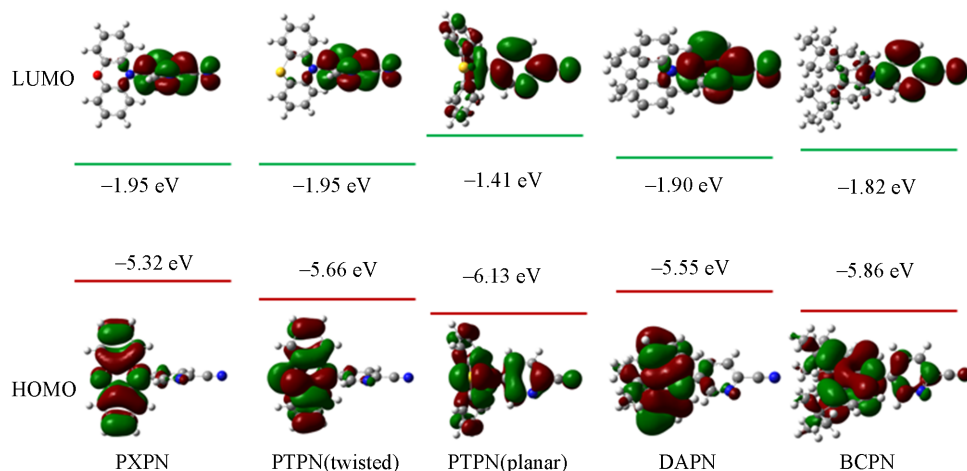


Fig. 5 Calculated frontier orbital distribution and energy levels of as-prepared compounds

PTPN纯固体的最大发光波长小于BCPN的现象一致. 通过激发态的计算, 评估了新化合物的单重态/三重态能量差. 通过优化结构得到的PXP, PTPN, DAPN和BCPN的 $\Delta E_{ST}$ 分别为0.038, 0.067, 0.031和0.498 eV. 前3种化合物的理论 $\Delta E_{ST}$ 均小于0.1 eV, 满足形成TADF的条件, 而BCPN的 $\Delta E_{ST}$ 远大于0.1 eV, 不满足形成TADF的条件. 此外, 以PTPN单晶结构计算的 $\Delta E_{ST}$ 为1.044 eV, 也不能形成TADF. 以上计算结果与实验结果非常吻合, 说明了计算的可靠性.

## 2.4 电致发光性质

为了研究材料的电致发光性质, 通过真空蒸镀的方法制备了4种材料的电致发光二极管器件. 器件结构为氧化铟锡(ITO)/HAT-CN(10 nm)/TAPC(35 nm)/TCTA(10nm)/mCP: 新化合物(质量分数10%)(20 nm)/TmPyPB(45 nm)/Liq(2 nm)/Al(120 nm). HAT-CN和Liq分别作为空穴和电子注入材料, TAPC作为空穴传输材料, TCTA作为电子阻挡材料, TmPyPB作为电子传输和空穴阻挡材料, mCP作为主体材料. 材料的能级及分子结构如图6所示. 以DAPN为基准测试了质量分数分别为3%, 8%, 10%, 15%和20%的5种掺杂浓度的器件效率, 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(见本文支持信息图S3).

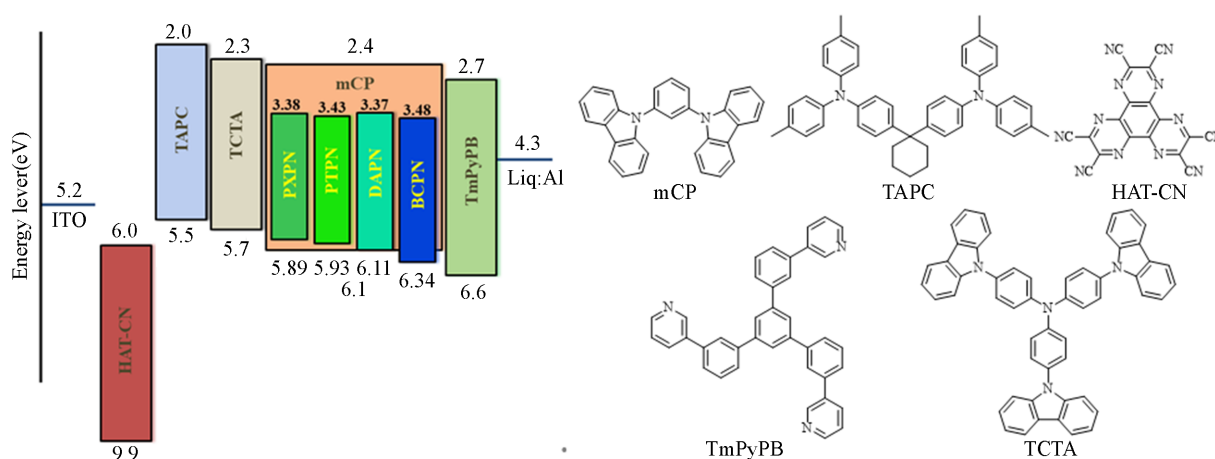


Fig. 6 Structure and energy level diagrams of the fabricated devices

器件的电致发光(EL)特性曲线如图7所示, 相关数据列于表2. 如图7(A)所示, 器件均为绿光发射, 发光峰在514~522 nm之间, 变化较小, 与化合物在PMMA薄膜中的PL光谱相比, PXP(D1)和PTPN(D2)的几乎没有变化, DAPN(D3)的光谱发生了27 nm的小幅度红移, 可能是由于介质极性和激发条件不同所致. BCPN(D4)的光谱则发生了80 nm的显著红移, 而该掺杂浓度下主客体材料混合物的光致发光光谱却只是二者光致发光光谱的叠加, 没有出现新发射峰(见本文支持信息图S4), 说明形成了电致激基复合物<sup>[25]</sup>. 由图5中主体材料与BCPN的前线轨道能级可见, BCPN的HOMO能级低于mCP的HOMO, 具备在电场协助下, 电子从BCPN的LUMO能级隧穿到mCP的HOMO能级的条件, 并且此隧穿的能隙差也与其它3种化合物光学能隙接近, 因而发光波长类似.

器件的电流密度-电压-亮度特性如图7(B)所示. 器件的开启电压在5.6~6.5 V之间. 器件D3和D4的最大亮度分别为2855和2367 cd/m<sup>2</sup>, 高于器件D1(1459 cd/m<sup>2</sup>)和D2(933 cd/m<sup>2</sup>). 器件D2的效率最低, 最大外量子效率(EQE)仅为6.3%, 与PTPN最低的PLQY相吻合. 器件D1表现出最好的EL性能, 峰值电流效率(CE)、功率效率(PE)和EQE分别为37.4 cd/A, 33.0 lm/W和11.2%. 但该器件的效率滚降较为严重, 可能与吩噻嗪为平面基团, 容易引起分子的浓度猝灭有关. 器件D3的性能也较好, 峰值CE, PE和EQE分别为37.6 cd/A, 12.6 lm/W和10.4%; 并且由于二甲基吡啶基团特殊的刚性位阻结构以及可能更低的主/客体能量上转换速率, 导致该器件的效率滚降最小, 在实用亮度100 cd/m<sup>2</sup>下的效率仍能保持在27.2 cd/A, 6.5 lm/W和6.8%. 器件D4具有中等EL性能, 峰值CE, PE和EQE分别为29.3 cd/A, 11.5 lm/W和9.4%, EQE超过了5%, 进一步说明生成了电致激基复合物. 以上结果表明, 氰基吡啶类材料有较好的电致发光性能.

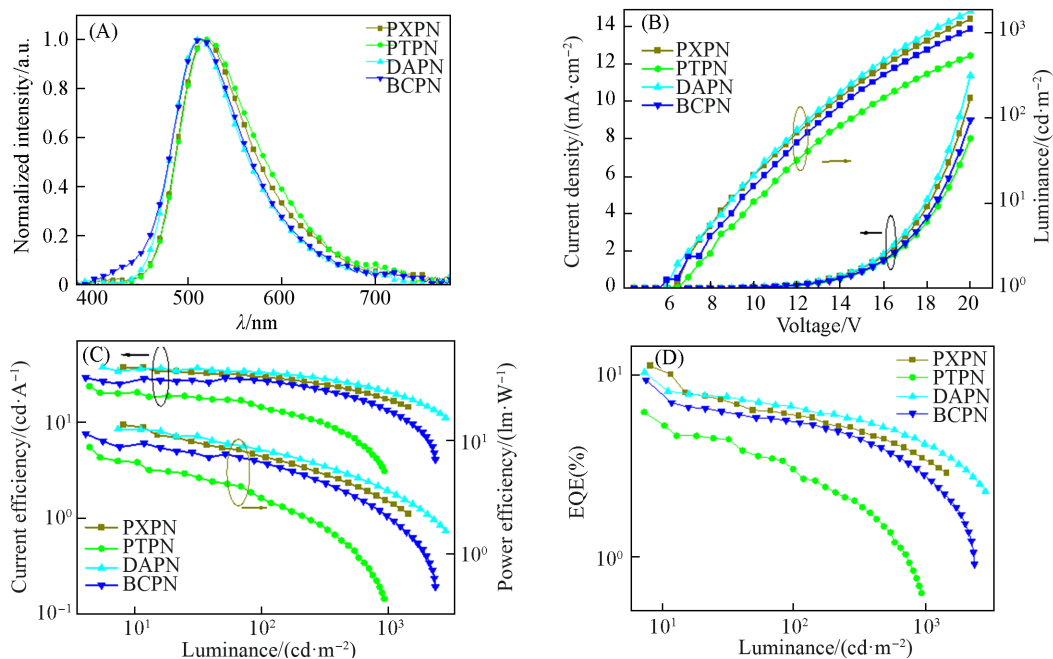


Fig. 7 Electroluminescence spectra(A), the luminance-voltage characteristics(B), the current efficiency-luminance-power efficiency characteristics(C) and the EQE characteristics(D) of devices

Table 2 Summary of device performances of as-prepared compounds

Device(Sample)	$\lambda_{\text{EL,max}}^a/\text{nm}$	$V_{\text{on}}^b/\text{V}$	$L^c/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	$\text{CE}_{\text{max}}^d/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	$\text{PE}_{\text{max}}^d/(\text{lm}\cdot\text{W}^{-1})$	$\text{EQE}_{\text{max}}^d(\%)$	$\text{CIE}_{x,y}^a$ coordinates
D1(PXPN)	518	6.3	1459	37.4(33.1)	13.7(8.3)	11.2(6.1)	0.32, 0.55
D2(PTPN)	522	6.5	933	20.5(29.7)	8.8(7.3)	6.3(3.0)	0.33, 0.55
D3(DAPN)	514	6.0	2855	37.6(27.2)	12.6(6.5)	10.4(6.8)	0.28, 0.53
D4(BCPN)	514	5.6	2367	29.3(14.4)	11.5(3.1)	9.4(5.6)	0.28, 0.50

a. Values at 7 V; b. turn on voltages at 1  $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ; c. maximum luminance; d. maximum (100  $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

### 3 结 论

以2-氰基-5-氟吡啶为电子受体, 在无贵金属催化条件下合成了4种含不同电子给体的氰基吡啶类发光材料, 研究了电子给体变化对材料光物理性能的影响. 单晶结构测试结果表明, 氰基吡啶基团能诱导分子间氢键. 4种化合物的 $T_g$ 温度在230 °C以上, 能耐受蒸镀器件的制作条件. 化合物的发光波长在434~520 nm之间, 在蓝光到绿光范围. 化合物PXPN, PTPN和DAPN的PLQY在0.17~0.57之间, 具有TADF发光性质, 延迟荧光寿命在4.1~5.3  $\mu\text{s}$ 之间,  $\Delta E_{\text{ST}}$ 在0.045~0.069 eV之间. BCPN的PLQY为0.91, 为荧光发射. 由于分子间作用的影响, 在固态粉末中PTPN表现出独特的TADF和荧光双发射特性, 并且以荧光为主. 电致发光性能测试表明, 4种材料均发射绿光, 其中DAPN的综合器件性能最佳, 掺杂器件的最大亮度可达2855  $\text{cd}/\text{m}^2$ , 峰值CE, PE和EQE分别为37.6  $\text{cd}/\text{A}$ , 12.6  $\text{lm}/\text{W}$ 和10.4%, 且器件效率滚降最小, 100  $\text{cd}/\text{m}^2$ 下的效率仍保持在6.8%. 基于BCPN的器件形成了高效电致激基复合物, 器件的最大亮度可达2367  $\text{cd}/\text{m}^2$ , 峰值CE, PE和EQE分别为29.3  $\text{cd}/\text{A}$ , 11.5  $\text{lm}/\text{W}$ 和9.4%, 超过了普通荧光材料5%的外量子效率限制. 该研究表明氰基吡啶受体能形成稳定的分子间氢键, 在TADF材料的设计和合成中具有较大的开发潜力.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20230470>.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C., *Nature*, 2012, 492(7428), 234—238  
 [ 2 ] Liu Y. C., Li C. S., Ren Z. J., Yan S. K., Bryce M. R., *Nat. Rev. Mater.*, 2018, 3(4), 18020

- [ 3 ] Huang T. Y., Jiang W., Duan L., *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(21), 5577—5596
- [ 4 ] Liu H. J., Liu H., Fan J. Z., Guo J. J., Zeng J. J., Qiu F. L., Zhao Z. J., Tang B. Z., *Adv. Opt. Mater.*, **2020**, 8(21), 2001027
- [ 5 ] Ma F. L., Zhao X. X., Ji H. F., Zhang D. D., Hasrat K., Qi Z. J., *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8(35), 12272—12283
- [ 6 ] Cao X. D., Zhang D., Zhang S. M., Tao Y. T., Huang W., *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5(31), 7699—7714
- [ 7 ] Méhes G., Nomura H., Zhang Q. S., Nakagawa T., Adachi C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(45), 11311—11315
- [ 8 ] Oda S., Sugitani T., Tanaka H., Tabata K., Kawasumi R., Hatakeyama T., *Adv. Mater.*, **2022**, 34(32), 2201778
- [ 9 ] Liu Y., Xiao X., Ran Y., Bin Z. Y., You J. S., *Chem. Sci.*, **2021**, 12(27), 9408—9412
- [ 10 ] Liu H., Li J. F., Chen W. C., Chen Z. X., Liu Z. W., Zhan Q., Cao X. S., Lee C. S., Yang C. L., *Chem. Eng. J.*, **2020**, 401, 126107
- [ 11 ] Kothavale S., Lim J., Lee J. Y., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 431, 134216
- [ 12 ] Zhang D. D., Cai M. H., Zhang Y. G., Zhang D. Q., Duan L., *Mater. Horiz.*, **2016**, 3(2), 145—151
- [ 13 ] Zhang D. D., Song X. Z., Gillett A. J., Drummond B. H., Jones S. T. E., Li G. M., He H. Q., Cai M. H., Credgington D., Duan L., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(19), 1908355
- [ 14 ] Noda H., Nakanotani H., Adachi C., *Sci. Adv.*, **2018**, 4(6), eaao6910
- [ 15 ] Baraket F., Pedras B., Torres É., Brites M. J., Dammak M., Berberan-Santos M. N., *Dyes Pigm.*, **2020**, 175, 108114
- [ 16 ] Pan K. C., Li S. W., Ho Y. Y., Shiu Y. J., Tsai W. L., Jiao M., Lee W. K., Wu C. C., Chung C. L., Chatterjee T., Li Y. S., Wong K. T., Hu H. C., Chen C. C., Lee M. T., *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26(42), 7560—7571
- [ 17 ] Islam A., Wang Z. H., Ji S. M., Usman K., Abbas S. C., Li J. G., Chen L. H., Iqbal M., Su S. J., Ouyang X. H., *Dyes Pigm.*, **2019**, 170, 107633
- [ 18 ] Yuan W. B., Hu D., Zhu M. Y., Shi W., Shi C. S., Sun N., Tao Y. T., *Dyes Pigm.*, **2021**, 191, 109395
- [ 19 ] Chen Y. K., Jayakumar J., Hsieh C. M., Wu T. L., Liao C. C., Pandidurai J., Ko C. L., Hung W. Y., Cheng C. H., *Adv. Mater.*, **2021**, 33(35), 2008032
- [ 20 ] Yuan W. B., Yang H. N., Duan C. B., Cao X. D., Zhang J., Xu H., Sun N., Tao Y. T., Huang W., *Chem*, **2020**, 6(8), 1998—2008
- [ 21 ] Zhang M., Hu Y. Y., Pan M., Tong B. H., Wang S., Zhou H. D., Shi P., Zhang Q. F., *Dyes Pigm.*, **2019**, 165, 11—17
- [ 22 ] Li X. P., Shen S., Zhang C. C., Liu M. Q., Lu J. J., Zhu L. L., *Sci. China Chem.*, **2021**, 64(4), 534—546
- [ 23 ] Tanaka H., Shizu K., Nakanotani H., Adachi C., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118(29), 15985—15994
- [ 24 ] Qiu W. D., Cai X. Y., Li M. K., Wang L. Y., He Y. M., Xie W. T., Chen Z. J., Liu M., Su S. J., *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9(4), 1378—1386
- [ 25 ] Xia R. R., Zhang Z., Wang H. D., Wang K., Li X. F., Wang Z. X., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 432, 134314

(Ed.: L, W, K)