

DOI: 10.20176/j.cnki.nxdz.20251205

通过扭曲给体-受体分子设计实现高性能 近红外热活化延迟荧光

江如明¹, 刘晓薇¹, 刘章山², 赵祖金^{2*}

(1. 佛山大学 材料与能源学院, 广东 佛山 528000;

2. 华南理工大学 发光材料与器件全国重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:通过扭曲给体-受体分子结构设计策略,开发高性能近红外热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料,并基于该材料构建高效有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)器件。以苯氨基修饰的6,7-二氨基-2,3-(9,10-菲并)喹啉为强受体单元,以叔丁基三苯胺为扭曲给体单元,通过Suzuki偶联反应合成新型发光材料CPDBP-BuTPA,并综合运用密度泛函理论计算、热重分析、循环伏安、紫外-可见吸收光谱、荧光光谱及瞬态荧光衰变光谱等方法,对发光材料进行表征。结果表明,发光材料分子具有高度扭曲的几何构型,通过这样的构型可实现前沿分子轨道的有效分离,从而获得极小的单重态-三重态能级差($\Delta E_{ST} = 0.08$ eV),且展现出优异的热稳定性、较高的发光效率和典型的TADF行为。基于该材料掺杂制备的器件,表现出显著的浓度依赖电致发光特性。在该材料掺杂质量分数(w)为1%下,器件的电致发光发射峰位于647 nm处,最大外量子效率($\eta_{e,m}$)达28.1%;当 w 提升至10%时,电致发光发射峰红移至739 nm近红外波段, $\eta_{e,m}$ 仍保持9.5%。通过分子构型扭曲化设计策略,有效平衡了材料的能级差、发光效率与发射波长,为高性能近红外TADF材料的研究提供了可行的设计策略。

关键词:近红外发光;有机发光二极管;热活化延迟荧光;6,7-二氨基-2,3-(9,10-菲并)喹啉

分类号:(中图)TU 43;O344

文献标志码:A

有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)技术,因在高质量显示与固态照明领域展现出广泛应用前景,备受关注^[1-2]。经过数十年的发展,基于传统荧光和磷光材料构建的OLED器件的综合性能,已达到相当高的水平^[3-4]。然而,前者受限于自旋统计定律,仅能利用25%的单重态激子,内量子效率(internal quantum efficiency, IQE)上限较低;后者虽能通过重金属原子的强自旋-轨道耦合作用,捕获100%的三重态激子,实现100%的IQE,但其所依赖的贵金属(如Ir、Pt)成本较高,且蓝光磷光材料的稳定性与效率滚降问题,均是当前OLED发展的瓶颈^[5-6]。而热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料,为突破上

述困境提供了全新的解决方案^[7]。该类材料经巧妙的分子设计,使给体与受体单元在空间上充分分离,进而实现最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占分子轨道(LUMO)的有效分离,从而获得较小的单重态-三重态能级差(ΔE_{ST})^[8]。这使三重态激子能够通过热活化的反向系间窜越(reverse intersystem crossing, RISC)过程上转换至单重态。最终,三重态激子经RISC过程转化为单重态激子,再经辐射衰变产生延迟荧光。这样不仅理论上实现了100%激子利用率,还无需贵金属参与^[9-10]。目前,基于TADF材料的绿光、黄光及蓝光的OLED研究,均已取得显著进展,其外量子效率(η_e)屡创新高^[11-13]。

相较于短波长区域,长波长深红-近红外

收稿日期:2025-10-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22375066, U23A20594);广东省自然科学基金资助项目(2023B1515040003, 2024A1515110150);广东省教育厅自然科学基金资助项目(2024KQNCX149)

作者简介:江如明(1995—),男,讲师,硕士研究生导师,主要从事有机光电分子的设计合成与应用研究,(电子邮箱)ruming1214@163.com。

*通信联系人:赵祖金(1979—)男,教授,博士研究生导师,主要从事有机光电功能材料与聚集诱导发光分子的开发及其在OLED器件、单分子器件和生物成像与诊疗等方面的应用研究,(电子邮箱)mshzjzhao@scut.edu.cn。

引用格式:江如明,刘晓薇,刘章山,等.通过扭曲给体-受体分子设计实现高性能近红外热活化延迟荧光[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2025,46(4):377-384.

OLED,在生物成像、夜视通讯、光疗及信息加密等领域展现出独特的应用潜力,但其发展相对滞后^[14-15]。根据能隙定律,随着材料带隙的减小,材料的非辐射跃迁速率呈指数级增长,导致其发光效率急剧下降^[16]。同时,尽管 TADF 机制为有效利用三重态激子、提升器件发光效率提供了可能,但设计并合成兼具窄带隙、高效率与良好稳定性的近红外 TADF 材料,仍然是该领域面临的一项艰巨任务^[17-18]。其难点在于:一方面,引入强给体-受体单元,在缩小带隙的同时,可导致 ΔE_{ST} 增大,不利于 RISC 过程;另一方面,高度共轭的平面结构,不仅缩小了带隙,还增大了分子间的相互作用,进而产生浓度猝灭(ACQ)或激发态猝灭现象^[19-20]。因此,如何在分子结构中有效平衡带隙、 ΔE_{ST} 与堆积行为,是制备高性能近红外 TADF 材料的关键。

为实现近红外 TADF 材料的高效发光,选择合适的电子受体单元至关重要。理想的受体应具备强吸电子能力,以缩小材料的带隙。同时,受体易被化学修饰,进而实现对分子构象的精准调控,且在保持较小 ΔE_{ST} 的前提下,抑制聚集态猝灭现象。基于这一设计思路,课题组前期开发了一种新型强电子受体 2,7-二(4-氰基苯基)-11,12-二腈基二苯并[*a,c*]吩嗪(CPDBP)^[21]。该受体核心结构包含多个吸电子基团(氰基、吩嗪单元),具有较强的吸电子能力,能够有效降低分子的 LUMO 能级,进而实现在红光至近红外波段的高效发光。前期研究结果显示,相较于传统受体开发的 TADF 分子^[22-23],基于 CPDBP 构建的 TADF 分子,展现出优异的发光性能,包括发射波长向红光区域偏移、更小的 ΔE_{ST} 和更短的延迟荧光寿命等^[24]。

文中以 CPDBP 为核心受体,以叔丁基取代的三苯胺(BuTPA)为扭曲给体,设计并合成新型给体-受体型分子 CPDBP-BuTPA。通过引入大体积和立体位阻基团(叔丁基和三苯胺),构建高度扭曲的分子构象,以实现近红外发光、保持较小的 ΔE_{ST} 并抑制高浓度下发光猝灭现象。同时,苯氰基位于 BuTPA 给体的邻位,有利于增大给体-受体间的扭转角,可进一步降低 ΔE_{ST} 。表征分析结果显示,该分子不仅具有优异的热稳定性,还在光物理性能上展现出典型的 TADF 特性,且其 ΔE_{ST} 低至 0.08 eV。最终,基于该分子设计制备的 OLED 器件,实现了峰值位于 647 nm 的深红光区域发光发射,最大外量子效率($\eta_{e,m}$)高达 28.1%;当该分子的掺杂质量分数较高时,器件发射波长进一步红移至 739 nm 的近红外区域,并保持超过 9.5%的 $\eta_{e,m}$ 。

1 实验部分

1.1 材料、设备、计算方法及器件性能测试

参考课题组前期合成方法^[21],制备 3,6-二溴-2,7-二(4-氰基苯基)-11,12-二腈基二苯并[*a,c*]吩嗪(CPDBP-Br)。实验中,药品和试剂均为市售商品,实验中未经进一步纯化。

所使用的实验设备:Bruker AM-500 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker),内标为四甲基硅烷;Lambda 750 型紫外分光光度计(美国 PerkinElmer);GCT Premier 型气相色谱高分辨飞行时间质谱联用仪(美国 Waters);Fluoromax-4 型荧光光谱仪(日本 Horiba);C11347 型绝对荧光量子产率光谱仪(日本 Hamamatsu);FLS980 型瞬态荧光衰变光谱仪(英国 Edinburgh);TA-TGA Q5000 型热重分析仪(美国 TA),升温速率为 20 °C/min。

基态构型,采用密度泛函理论(DFT)计算,并在 B3LYP/6-31G**水平下优化。在优化的基态构型基础上,使用含时 DFT(TD-DFT)模式进行垂直激发计算,得到单线态、三线态能级水平以及相应的 ΔE_{ST} 。使用 Gaussian16 软件进行理论计算^[24]。

OLED 器件使用真空沉积系统(真空镀膜仪,方昇 FS-450)制备;OLED 器件的光谱由 USB2000+ 光纤光谱仪(美国 Ocean Optics)测定;电流密度-电压-亮度特性曲线、外量子效率,通过 PIN-25D 硅光二极管和双通道 Keithley2614B 测试源表联用方法测定,其中,外量子效率测试在室温和大气环境下进行,测试中未对样品进行封装等特殊处理。

1.2 CPDBP-BuTPA 的合成与表征

将化合物 CPDBP-Br (380 mg, 0.55 mmol)、4',4'-二叔丁基-4-硼酸频哪醇酯三苯胺(640 mg, 1.33 mmol)、四(三苯基磷)钼(23 mg, 0.02 mmol)、碳酸钾(552 mg, 4 mmol)、甲苯(50 mL)和水(2 mL)的混合物,在 N₂ 保护下加热至 120 °C,并反应 24 h。反应完成后,冷却至室温。将混合物倒入冷水,分别使用二氯甲烷和水萃取 3 次。使用无水硫酸镁对萃取液进行干燥处理,静置过夜,浓缩,处理成粉末。使用柱层析法纯化,以 V(石油醚):V(二氯甲烷)=1:1 为洗脱液。经分离、提纯,最终得到深红色固体 CPDBP-BuTPA(465 mg, 产率为 68%)。以氘代二氯甲烷(CD₂Cl₂)为溶剂,测定所得固体的核磁共振波谱。¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂-TMS, δ): 8.68 (s, 2H), 8.19 (s, 2H), 8.00 (s, 2H), 7.03 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 6.88

(d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 6.63~6.40 (m, 24H), 0.95 (s, 36H). ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 -TMS, δ): 142.6, 137.6, 132.4, 131.2, 119.2, 115.8, 113.9, 111.5. $\text{C}_{88}\text{H}_{74}\text{N}_8$ 的高分辨质谱: m/z 的理论值为1242.6036,实验值为1242.3412。

1.3 器件的制备

将预涂90 nm厚氧化锡铟(ITO)层(薄膜电阻为15~20 Ω/m^2)的玻璃基板,依次置于丙酮、异丙醇和去离子水的超声波浴中清洗10 min。清洗后,将基板置于70 $^\circ\text{C}$ 干燥箱中烘干。为提高空穴注入效率,采用紫外臭氧(UVO)处理基板表面10 min,然后,转移至蒸镀设备内。器件各功能层均采用真

空($p < 0.5$ mPa)蒸镀方法制备,蒸镀过程中,发光材料及传输层材料的沉积速率控制在1~2 $\text{\AA}/\text{s}$,LiF和Al的沉积速率分别为0.1,5 $\text{\AA}/\text{s}$ 。最终,根据金属阳极和阴极十字交叉重叠的面积,计算得到发光器件的有效发射面积为9 mm^2 。

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成及理论计算

前期开发的中间体CPDBP-Br与商品化的BuTPA-Bpin,通过Pd催化的Suzuki偶联反应合成目标分子CPDBP-BuTPA(图1)。核磁共振波谱仪、高分辨率质谱仪的表征结果,与目标分子结构吻合。

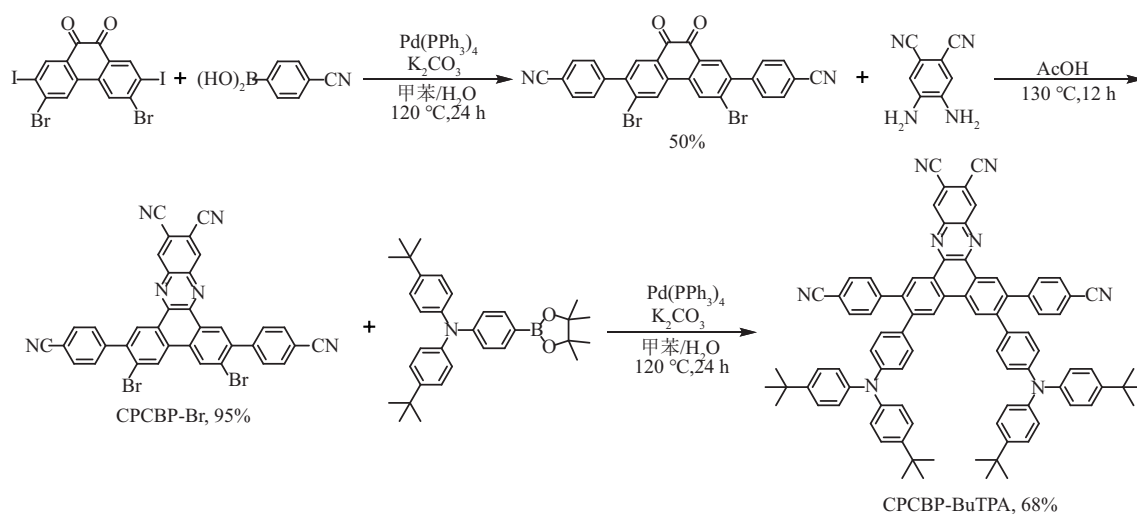


图1 CPDBP-BuTPA的合成

为探究该分子的电子结构特性,采用B3LYP杂化泛函和6-31G**基组进行DFT计算(图2)。由图2可知,CPDBP-BuTPA分子呈现出高度扭曲的几何

构型,BuTPA电子给体和CPDBP电子受体之间的扭转角分别为47.57 $^\circ$,48.55 $^\circ$ 。这种高度扭曲的构型,有效促进了HOMO与LUMO在空间上分离,进而减小了 ΔE_{ST} 。DFT计算结果显示,CPDBP-BuTPA分子的HOMO主要分布在BuTPA给体部分,而LUMO则集中在CPDBP受体核上,呈现出典型的电荷转移型分布特征。通过TD-DFT计算,进一步得到CPDBP-BuTPA分子的最低单重态、三重态能级分别为1.67,1.59 eV,进而确定 $\Delta E_{\text{ST}}=0.08$ eV。如此小的 ΔE_{ST} 预示着,高效RISC过程的发生为实现高性能TADF提供了理论基础。因此,给体-受体单元间的大扭转角,是实现小 ΔE_{ST} 的关键结构特征。

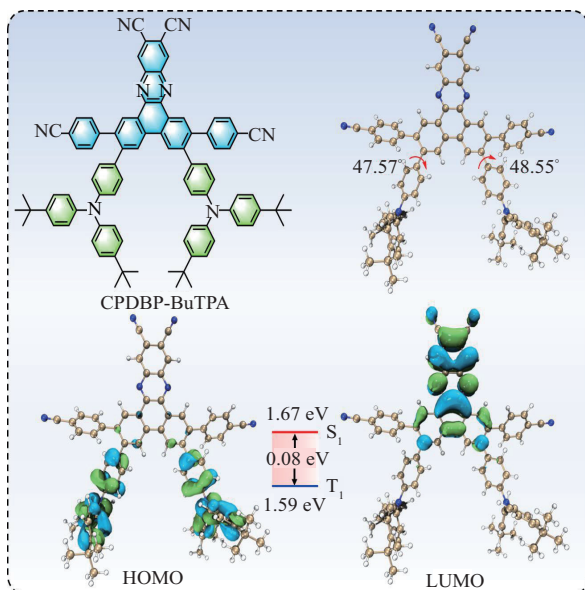


图2 CPDBP-BuTPA的分子结构、基态构型、前沿分子轨道分布和 ΔE_{ST}

2.2 化合物的热学与电化学性质

优异的热稳定性是材料适用于采用真空蒸镀工艺制备OLED器件的先决条件。文中通过热重分析仪评估分子的热性能(图3(a))。结果显示,CPDBP-BuTPA分子具有优异的热稳定性,热分解温度(质量损失率(Δw)为5%时对应的温度),高达535 $^\circ\text{C}$,说明其适用于采用真空蒸镀工艺制备

OLED 器件。电化学性能方面,循环伏安测试结果显示,CPDBP-BuTPA 分子表现出可逆的氧化还原行为,具有良好的电化学稳定性(图 3(b))。以二茂铁为基准,根据起始氧化电位、还原电位计算得出,CPDBP-BuTPA 分子的 HOMO 和 LUMO 能级分

别约为 -5.15 , -3.59 eV。该能级与常用有机功能层材料的能级匹配度较好,有利于空穴和电子的注入与传输。根据能级,计算得到电化学带隙为 1.56 eV,如此小的电化学带隙,预示着该材料具备近红外发光潜力。

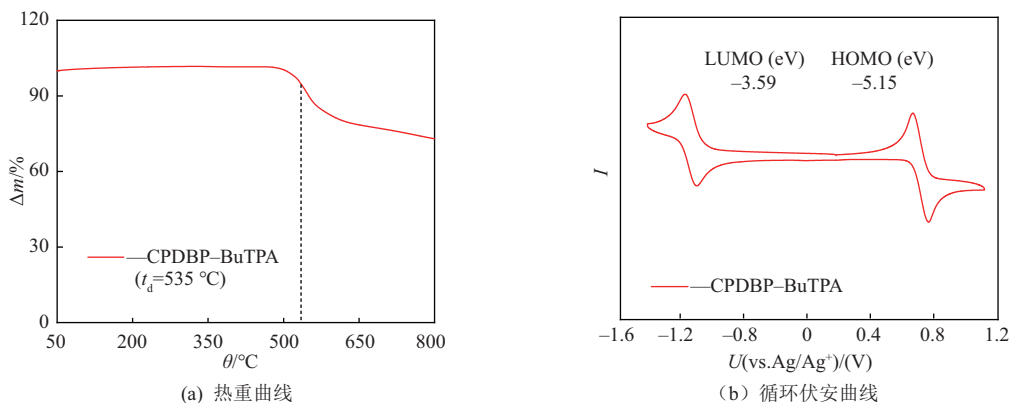


图 3 CPDBP-BuTPA 的热重分析和循环伏安曲线

2.3 化合物的光物理性质

CPDBP-BuTPA 分子在稀甲苯溶液中的紫外-可见吸收光谱和光致发光(PL)光谱见图 4。由图 4(a)可知,CPDBP-BuTPA 分子在约 520 nm 处出现的明显宽吸收带,归属于分子内电荷转移跃

迁;在 658 nm 处出现一个宽的近红外 PL 发射峰,同时 Stokes 位移高达 138 nm。另外,在 N_2 气氛下测得该分子的发光效率为 53%。根据 77 K 下的荧光与磷光光谱的起始波长,使用切线法,计算得到最低单重态、三重态能级分别为 2.25, 2.17 eV (图

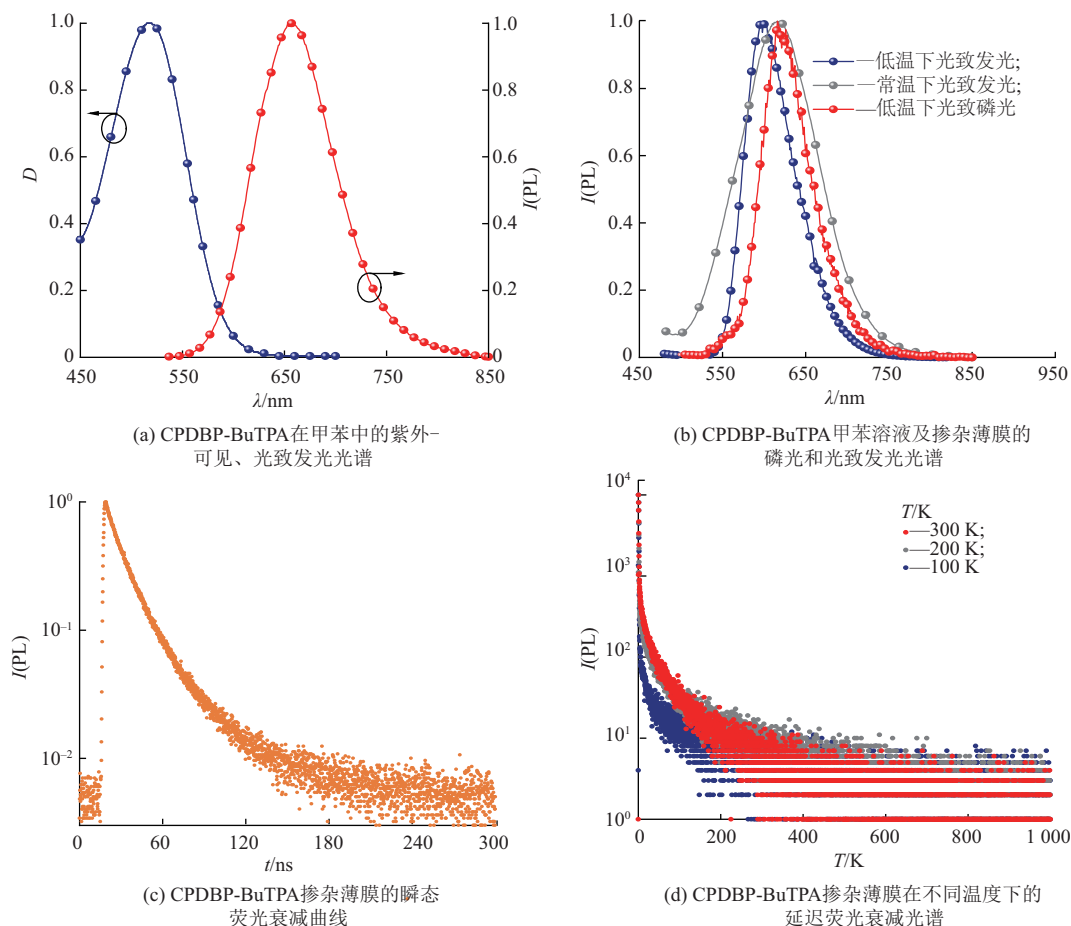


图 4 CPDBP-BuTPA 分子的光物理性质

4(b))。因此,CPDBP-BuTPA 分子具有较小的 ΔE_{ST} (0.08 eV),这为其实现高效的 RISC 和延迟

荧光提供了有利条件。CPDBP-BuTPA 的物理性质见表 1。

表 1 CPDBP-BuTPA 的物理性质

化合物 ^a	λ_a /nm	λ_{PL} /nm	Φ_{PL} /%	τ_p /ns ^b	τ_d /μs ^b	ΔE_{ST} /eV	E_{HOMO}/E_{LUMO} ^c	T_d /°C ^d
CPDBP-BuTPA	529	658	53	17.7	45.7	0.08	-5.15/-3.59	535

注:^a指甲苯溶液($c=5\sim 10$ mol/L)体系,其中, λ_a , λ_{PL} , Φ_{PL} 分别为吸收波长、光致发光峰波长、荧光量子产率;^b指CPDBP-BuTPA的掺杂质量分数(w)为1%的掺杂薄膜,其中, τ_p , τ_d 分别为瞬态荧光寿命、延迟荧光寿命;^c指HOMO、LUMO的能级之比 E_{HOMO}/E_{LUMO} ,根据循环伏安法测得的氧化、还原电势计算得到;^d为热分解温度。

CPDBP-BuTPA 分子作为客体,以非常低的质量分数($w=1\%$)掺杂于主体 4,4'-双(N-咔唑)-1,1'-联苯(4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl, CBP)中,由此制得其掺杂薄膜,该薄膜的发射波长为 616 nm(图 4(b))。为进一步确定该分子的发光机制,测定掺杂薄膜在真空下的瞬态 PL 衰减光谱(图 4(c)~4(d))。在 300 K 下,掺杂薄膜的瞬态 PL 衰减曲线,呈现出典型的双指数衰减特征,包含纳秒级瞬时荧光、微秒级延迟荧光这两个组分,其寿命分别为 17.7 ns, 45.7 μs。瞬时荧光来源于单重态激子的直接辐射跃迁;而延迟荧光则来自三重态激子经 RISC 过程产生的发光现象。变温荧光衰减测试结果显示,随着温度(T)从 100 K 升至 300 K,延迟荧光显著增强,这源于温度对 RISC 过程的活化作用,证实了材料具有典型的

TADF 特性^[2,18]。

2.4 化合物的电致发光

为探究 CPDBP-BuTPA 材料在 OLED 器件中的电致发光(EL)性能,制备结构为 ITO/MoO₃ (5 nm)/TAPC (60 nm)/TCTA (5 nm)/ $x\%$ CPDBP-BuTPA ($x=1, 5, 10$): CBP (20 nm)/TmPyPB (60 nm)/LiF (1 nm)/Al 的掺杂型 OLED 器件,其中,MoO₃为空穴注入材料;4-[1-[4-[二(4-甲基苯基)氨基]苯基]环己基]-N-(3-甲基苯基)-N-(4-甲基苯基)苯胺(TAPC)为空穴传输材料;4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)为电子阻挡材料;3,3'-[5'-[3-(3-吡啶基)苯基][1,1':3',1''-三联苯]-3,3''-二基]二吡啶(TmPyPB)为电子传输材料;氟化锂(LiF)为电子注入材料。所得器件的性能表征结果见表 2。

表 2 CPDBP-BuTPA 分子掺杂的 OLED 器件的性能

发光体	w /%	U_{on} /V	L_m /(cd·m ⁻²)	$\eta_{c,m}$ /(cd·A ⁻¹)	$\eta_{p,m}$ /(lm·W ⁻¹)	$\eta_{e,m}(100)$ /%	λ_{EL} /nm	CIE(x, y)
CPDBP-BuTPA	1	3.3	14 750	27.3	26.8	28.1/19.0	647	(0.63, 0.37)
	5	3.3	1 640	2.6	2.5	11.4/5.1	726	(0.65, 0.35)
	10	3.3	1 060	1.4	1.4	9.5/3.5	739	(0.67, 0.33)

注: $\eta_{e,m}(100)$ 、 U_{on} 、 L_m 、 $\eta_{c,m}$ 、 $\eta_{p,m}$ 、CIE,分别为最大和亮度在 100 cd/m²下的外量子效率、启亮电压、最大亮度、最大电流效率、最大功率效率及色坐标。

CPDBP-BuTPA 分子掺杂制备的器件的 EL 性能,表现出显著的掺杂浓度依赖性(图 5)。在

CPDBP-BuTPA 分子的低掺杂浓度($w=1\%$)下,器件辐射出深红色光,电致发光峰位于 647 nm; L_m 、

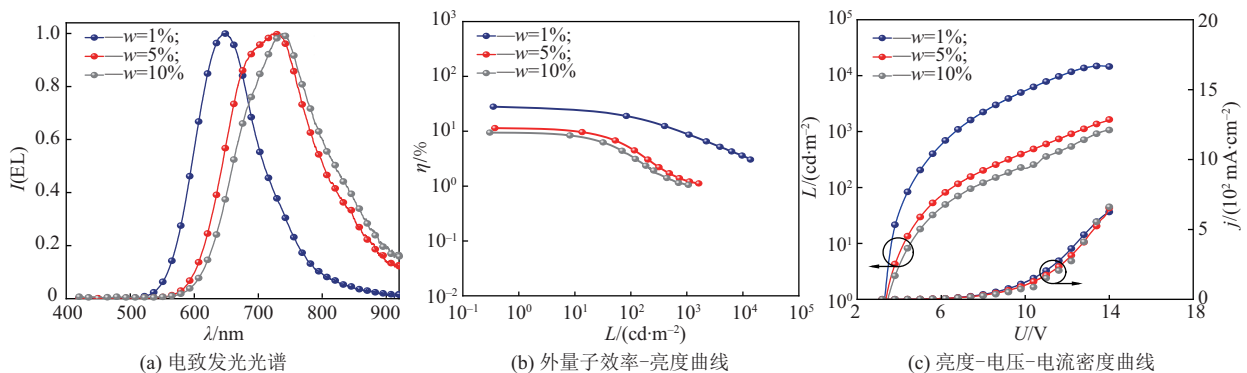


图 5 CPDBP-BuTPA 分子的器件性能

$\eta_{e,m}$ 、 $\eta_{p,m}$ 、 $\eta_{e,m}$ 分别为 14 750 cd/m²、27.3 cd/A、26.8 lm/W、28.1%。值得注意的是,该器件表现出较低的效率滚降,在 $L=100$ cd/m² 下, $\eta_{e,m}$ 仍保持在 19.0%,这主要得益于 CPDBP-BuTPA 分子具有极小的 ΔE_{ST} ,该特性有利于激子的有效利用并抑制三线态-三线态湮灭。当 $w=5\% \sim 10\%$ 时,CPDBP-BuTPA 分子之间的相互作用增强,器件的 λ_{el} 明显红移至 726~739 nm,器件表现出非常出色的电致发光性能($\eta_{e,m}=9.5\% \sim 11.4\%$)。

3 结语

文中成功设计并合成基于 CPDBP 强受体和 BuTPA 扭曲给体的给体-受体型分子 CPDBP-BuTPA。理论计算与实验表征结果显示,CPDBP-BuTPA 分子具有高度扭曲构象、分离的前沿轨道分布和极小的 ΔE_{ST} (0.08 eV),表现出典型的 TADF 性能。以该分子作为发光客体的 OLED 器件,实现了深红光至近红外区域(647~739 nm)的宽范围可调发射。其中,CPDBP-BuTPA 的低浓度掺杂器件的 $\eta_{e,m}$ 高达 28.1%;且 CPDBP-BuTPA 的高浓度掺杂器件的近红外发光效率保持在较高水平,展现出优异的综合性能。该研究结果不仅证实,扭曲给体-受体分子设计策略,在构建高效近红外 TADF 材料方面的有效性,也为后续开发具有更红发射特性和更高效率的发光材料提供了有益借鉴。展望未来,尽管文中引入的苯氰基对于实现器件的高性能至关重要,但研究者也认识到开发环境友好型、低毒性发光材料的重要性。后续研究要从推动材料走向实际应用角度出发,探索兼具高性能与良好安全性的分子结构,这也是该领域未来的重要研究方向。

参考文献:

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. Applied Physics Letters, 1987, 51 (12): 913-915.
- [2] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence[J]. Nature, 2012, 492(7428): 234-238.
- [3] 高亚宁,江金辉,杜建忠. 发光纳米碗的可控制备及发光性能调控[J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 2025, 46 (3): 213-222.
- [4] PARK G, LEE S J, KANG M, et al. Peripheral cycloalkyl functionalized tetradentate platinum (II) phosphorescent complex: Synthesis, optical tuning, and OLED applications [J]. Materials, 2025, 18 (13): 2942. DOI:10.3390/ma18132942.
- [5] JIANG Ruming, LIU Zhangshan, HAN Yuanyuan, et al. Introducing electron-rich thiophene bridges in hot exciton emitter for efficient non-doped near-infrared OLEDs with low turn-on voltages[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500: 157575. DOI:10.1016/j.cej.2024.157575.
- [6] TONG Kaming, TOIGO J, WOLF M O. Deep-blue phosphorescence from platinum (II) bis (acetylide) complexes with sulfur-bridged dipyrindyl ligands [J]. Chemical Science, 2025, 16(14): 5948-5956.
- [7] WANG Shipan, YAN Xianju, CHENG Zong, et al. Highly efficient near-infrared delayed fluorescence organic light emitting diodes using a phenanthrene-based charge-transfer compound[J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2015, 54 (44): 13068-13072.
- [8] CAI Zheyi, WU Xing, LIU Hao, et al. Realizing record-high electroluminescence efficiency of 31.5% for red thermally activated delayed fluorescence molecules [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2021, 60(44): 23635-23640.
- [9] HUA Tao, LI Nengquan, HUANG Zhongyan, et al. Narrowband near-infrared multiple-resonance thermally activated delayed fluorescence emitters towards high-performance and stable organic light-emitting diodes [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2024, 63(7): e202318433. DOI:10.1002/anie.202318433.
- [10] LIU Huijun, ZENG Jiajie, GUO Jingjing, et al. High-performance non-doped OLEDs with nearly 100% exciton use and negligible efficiency roll-off[J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2018, 57 (30): 9290-9294.
- [11] JIANG Ruming, WU Xing, LIU Hao, et al. High-performance orange-red organic light-emitting diodes with external quantum efficiencies reaching 33.5% based on carbonyl-containing delayed fluorescence molecules[J]. Advanced Science, 2022, 9(3): e2104435. DOI:10.1002/adv.202104435.
- [12] IM Y, KIM M, CHO Y J, et al. Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29 (5): 1946-1963.
- [13] LI Wei, LI Mengke, LI Wengqi, et al. Spiral donor design strategy for blue thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(4): 5302-5311.
- [14] CHEN Yikuan, JAYAKUMAR J, HSIEH C M, et al. Triarylamine-pyridine-carbonitriles for organic light-emitting devices with EQE nearly 40% [J]. Advanced Materials, 2021, 33(35): e2008032. DOI:

- 10.1002/adma.202008032.
- [15] FU Yan, HIU Hao, YANG Dezhi, et al. Boosting external quantum efficiency to 38.6% of sky-blue delayed fluorescence molecules by optimizing horizontal dipole orientation[J]. *Science Advances*, 2021, 7 (43): eabj2504. DOI: 10.1126/sciadv. abj2504.
- [16] ZHANG Qisheng, KUWABARA H, POTSCAVAGE W J, et al. Anthraquinone-based intramolecular charge-transfer compounds: Computational molecular design, thermally activated delayed fluorescence, and highly efficient red electroluminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136 (52) : 18070-18081.
- [17] HE Xin, GAO Lei, LIU Hui, et al. Highly efficient red fluorescent OLEDs based on diphenylacridine-naphthothiadiazole derivatives with upper level intersystem crossing [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 127055. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127055.
- [18] LEITL M J, KRYLOVA V A, DJUROVICH P I, et al. Phosphorescence versus thermally activated delayed fluorescence. Controlling singlet-triplet splitting in brightly emitting and sublimable Cu(I) compounds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(45): 16032-16038.
- [19] MADUSHANI B, MASASHI M, GOUSHI K, et al. Multiple donor-acceptor design for highly luminescent and stable thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. *Scientific Reports*, 2023, 13: 7644. DOI: 10.1038/s41598-023-34623-9.
- [20] LIANG Jingxing, TANG Yukun, WANG Xiaofei, et al. Highly efficient near-infrared thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes with emission beyond 800 nm [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11:6981-6988.
- [21] JIANG Ruming, LIU Zhangshan, YANG Tao, et al. Tailored near-infrared luminescent materials with fast reverse intersystem crossing for efficient deep-red/near-infrared organic light-emitting diodes with high efficiencies and small roll-offs [J]. *Advanced Optical Materials*, 2024, 12 (9) : 2302034. DOI: 10.1002/adom.202302034.
- [22] WANG Shipan, MIAO Yang, YAN Xianju, et al. A dibenzo [*a, c*] phenazine-11, 12-dicarbonitrile (DBPz DCN) acceptor based thermally activated delayed fluorescent compound for efficient near-infrared electroluminescent devices [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6: 6698-6704.
- [23] XUE Jie, LIANG Qingxin, WANG Rui, et al. Highly efficient thermally activated delayed fluorescence via J-aggregates with strong intermolecular charge transfer [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (28): 1808242. DOI: 10.1002/adma.201808242.
- [24] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09 Revision E.01[M]. Gaussian Inc. : Wallingford CT, USA, 2016.

High-performance Near-Infrared Thermally Activated Delayed Fluorescence Realized Through Distorted Donor-Acceptor Molecular Design

JIANG Ruming¹, LIU Xiaowei¹, LIU Zhangshan², ZHAO Zujin^{2*}

(1. School of Materials and Energy, Foshan University, Foshan 528000, China;

2. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: High-performance near-infrared thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials were developed using a design strategy based on distorted donor-acceptor molecular structures, and these materials were employed to construct highly efficient organic light-emitting diode (OLED) devices. In this study, a strong acceptor unit of phenylcyano-modified 6,7-dicyano-2,3-(9,10-phenanthrene) quinoxaline was combined with a distorted donor unit of tert-butyl triphenylamine. The novel luminescent material CPDBP-BuTPA was successfully synthesized via Suzuki coupling reaction, and various methods including density functional theory calculations, thermogravimetric analysis, cyclic voltammetry, UV-visible absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy, and time-resolved fluorescence decay spectroscopy were employed for systematic characterization of the luminescent material. The results indicate that the luminescent material molecules possess a highly twisted geometric configuration, which effectively facilitates the separation of frontier molecular orbitals, leading to an exceptionally small singlet-triplet energy gap ($\Delta E_{ST} = 0.08$ eV), while also exhibiting excellent thermal stability, high luminous efficiency, and typical TADF behavior. Devices doped with this material dem-

onstrate significant concentration-dependent electroluminescent characteristics: at a doping mass fraction (ω) of 1%, the device's electroluminescence emission peak was located at 647 nm, with a maximum external quantum efficiency ($\eta_{e,m}$) reaching 28.1%; when ω increased to 10%, the electroluminescence emission peak red shifted to 739 nm in the near-infrared region, with $\eta_{e,m}$ still maintaining at 9.5%. The molecular configuration distortion design strategy effectively balances the energy level differences, luminous efficiency, and emission wavelength of the materials, providing a feasible design approach for the study of high-performance near-infrared TADF materials.

Key words: near-infrared luminescence; organic light-emitting diodes; thermally activated delayed fluorescence; 6,7-dicyano-2,3-(9,10-phenanthrene) quinoxaline

(责任编辑 高继红)

(上接第 356 页)

- [43] VALDÉS-TRESANCOM S, VALDÉS-TRESANCO M E, VALIENTE P A, et al. gmx_MMPBSA: A new tool to perform end-state free energy calculations with GROMACS [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2021, 17(10): 6281-6291.
- [44] WANG Ercheng, SUN Huiyong, WANG Junmei, et al. End-point binding free energy calculation with MM/PBSA and MM/GBSA: Strategies and applications in drug design [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(16): 9478-9508.
- [45] TIAN Chuan, KASAVAJHALA K, BELFON K A, et al. ff19SB: Amino-Acid-Specific protein backbone parameters trained against quantum mechanics energy surfaces in solution [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2020, 16(1): 528-552.
- [46] WANG Junmei, WOLF R M, CALDWELL J W, et al. Development and testing of a general amber force field [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2004, 25(9): 1157-1174.
- [47] PATEL S, SRIVASTAVA A K, GUPTA S K, et al. Carbon nanotubes for rapid capturing of SARS-COV-2 virus: Revealing a mechanistic aspect of binding based on computational studies [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(10): 5785-5800.
- [48] LIAN Lian, LI Xiangli, XU Mengdan, et al. VEGFR2 promotes tumorigenesis and metastasis in a pro-angiogenic-independent way in gastric cancer [J]. *BMC Cancer*, 2019, 19(1): 1471-2407.

Virtual Screening and Bioactivity of VEGFR2 Target Inhibitors

BAI He, MA Shuai, WANG Peng, LI Longfei*, SONG Xueqing
(College of Pharmaceutical Science, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: This study utilized molecular docking, molecular dynamics simulations, and molecular mechanics-Poisson-Boltzmann surface area (MM-PBSA) binding free energy calculations to screen for potential VEGFR2 inhibitors and to assess their effects on enzyme and cellular activity. Eight compounds confirmed by molecular dynamics simulations and MM-PBSA analysis exhibited stable and high-affinity interactions with VEGFR2 during simulations. These eight compounds bind to VEGFR2 with high specificity, validating their ability to inhibit VEGFR2 activity. They provide a novel molecular scaffold for the development of VEGFR2 inhibitors and suggest new directions for anticancer drug design.

Key words: computer-aided drug design; VEGFR2; molecular docking; molecular dynamics simulation; anti-cancer drugs

(责任编辑 高继红)