

新型 D-桥-A 结构热激活延迟荧光分子的制备及性能研究

杜艳青 李 川 叶 俊* 张 弛

(江南大学化学与材料工程学院,无锡 214122)

摘 要 具有热激活延迟荧光(TADF)特性的发光材料在有机发光二极管应用领域需求量巨大。采用经典的 Suzuki 偶连反应合成了一种单重态-三重态能级差极小(0.03eV)的新型桥连结构分子。通过荧光寿命随着温度的升高出现寿命延长的现象,证明了新型桥连结构分子具有明显的 TADF 性能;通过理论计算解释了桥连结构分子具有 TADF 特性的原因,并提出了电子跃迁的内在相关机理。热重分析表明合成的新型桥连结构分子热稳定性良好。

关键词 热激活延迟荧光,有机发光二极管,荧光寿命,桥连,电子跃迁

New donor-bridge-acceptor structure molecule with obviously TADF property

Du Yanqing Li Chuan Ye Jun Zhang Chi

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Luminescent materials exhibiting thermally activated delayed fluorescence properties are eagerly required for organic light-emitting diodes. A novel bridged structure molecule with extremely small ΔE_{ST} (0.03eV) was synthesized. Furthermore, its fluorescence lifetime was prolonged with the increase of temperature, which proved its obviously TADF phenomenon. And the reason was explained by theoretical calculation and the intrinsic mechanism of electron transition was also proposed. Thermogravimetric analysis showed its good thermal stability in high temperature, too.

Key words thermally activated delayed fluorescence, organic light-emitting diode, fluorescence lifetime, bridge connection, electron transition

近年来有机发光二极管(OLED)在高对比度、质轻的柔性显示、照明等方面的应用越来越广泛,能够同时收获单重态和三重态激子的有机发光材料引起了研究者浓厚的兴趣。继贵金属复合磷光材料之后,热激活延迟荧光(TADF)材料被认为是当代研究领域的重大突破^[1-3]。因为 TADF 材料是纯有机发光体,不包含贵金属原子,制备成本低;同时,其激发态中位于最低三重态(T_1)的激子又能通过反向系间窜越(RISC)过程向最低单重态(S_1)跃迁,从而在理论上实现 100% 的电致发光内量子效率^[4-5]。在此发展形势下,研究人员开发出许多 TADF 材料。设计 TADF 材料的关键就是将不同的电子供体(D)和电子受体(A)通过一定的方式连接起来,形

成具有小能级差(ΔE_{ST})的电荷转移系统^[6-10]。尽管 TADF 发光材料发展速度很快,但仍然满足不了 OLED 发光器件的需求,所以开发新型 TADF 发光材料迫在眉睫。开发 TADF 材料的关键是使单重态和三重态之间的 ΔE_{ST} 尽可能的小,这可以通过分离分子的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)来实现。

苯砜基单元作为一个共轭程度小的强吸电子基团,在构建 TADF 材料上具有很大的优势^[3]。9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶作为刚性的杂环化合物,其独特的电子特性也在发光分子设计中备受青睐。本研究将苯砜基和 9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶以桥连的方式连接起来,采用经典的 Suzuki 偶连反应合成

基金项目:国家自然科学基金(51603088);江苏省自然科学基金(BK20150154)

作者简介:杜艳青(1991-),女,硕士研究生,主要从事有机光电发光材料研究工作。

联系人:叶俊(1985-),男,博士,副教授,研究方向为有机发光材料。

了具有 D-桥-A 结构的新型分子——10,10'-[5-(4-甲苄磺酰基)-1,3-苯基]-二(9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶)(TP-DDMAC)。TP-DDMAC 具有极其小的 ΔE_{ST} (0.03eV), 表现出明显的 TADF 特性, 在 OLED 领域具有巨大的应用潜力。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

对甲苯硫酚、氢化钠、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、1,3,5-三溴苯、冰醋酸、双氧水(质量分数 30%)、9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶、叔丁醇钾、醋酸钡、甲苯、三叔丁基磷、无水硫酸钠、二氯甲烷、乙酸乙酯、石油醚(沸程 60~90℃)。

电子分析天平(AL104 型),梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;磁力加速搅拌器(B11-3 型),上海司乐科技有限公司;真空干燥箱(DZF-6030 型),上海精宏实验设备有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(9070A 型),上海精宏实验设备有限公司;循环水式真空泵(SHB-III 型),郑州长城科工贸有限公司;核磁共振氢谱仪($^1\text{H-NMR}$, Avance III HD 400MHz, 氘代氯仿为溶剂),德国 Bruker 公司;双光束紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-1901 型),北京普析通用仪器有限责任公司;瞬态稳态荧光光谱仪(QM/TM 型),日本 HORIBA 堀场有限公司;热重分析仪(TG, TGA/DSC1/1100SF 型),梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司。

1.2 TP-DDMAC 的合成及表征

1.2.1 化合物 M_1 的合成

第一步,在氮气氛围下,将 395mg 对甲苯硫酚(3.18mmol)和 1.2 倍当量的氢化钠(3.82mmol)加入到 50mL 双口反应瓶中,加 20mL 无水 DMF 使其溶解,室温下搅拌 30min。然后加入 1g 1,3,5-三溴苯(3.18mmol),将温度升到 80℃,稳定回流 12h。反应结束后,冷却至室温,加入 10mL 水,用乙酸乙酯萃取分离,收集的有机相用无水硫酸钠干燥后,旋转蒸发去除溶剂,得到中间产物的粗产品。

第二步,将中间产物溶解在 10mL 冰醋酸中,加入 10mL 双氧水,于 80℃ 水浴条件下搅拌回流 6h。反应结束后,冷却至室温,过滤得到化合物 M_1 的粗产品。用石油醚和二氯甲烷的混合液(两者体积比为 6:1)作洗脱液,对粗产品进行硅胶柱层析分离,得到 502mg 白色产物,产率为 73%。

1.2.2 TP-DDMAC 的合成

在氮气氛围下,向 100mL 干燥的双口反应瓶中加入 390mg 化合物 M_1 (1mmol)、460mg 的 9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶(2.2mmol)和 672mg 叔丁醇钾(6mmol),然后加入 40mL 干燥的甲苯使其溶解,室温下搅拌 30min 后,加入 23mg 醋酸钡(0.1mmol)和 0.48mL 三叔丁基磷(0.4mmol,滴加)。将温度升到 100℃,稳定搅拌回流 12h。反应结束后,冷却至室温,加 10mL 水。用二氯甲烷萃取得到有机相,用无水硫酸钠干燥后,进行硅胶柱层析分离,用石油醚和乙酸乙酯的混合溶液(两者体积比为 20:1)作洗脱剂进行分离提纯,纯化后得到 324mg 纯净的目标化合物 TP-DDMAC,产率为 53%。

对合成的目标化合物 TP-DDMAC 进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征,结果如下:8.08~8.07(d, 2H),7.88~7.86(d, 2H),7.56~7.55(t, 1H),7.47~7.45(q, 4H),7.37~7.35(d, 2H),7.03~6.95(m, 8H),6.27~6.24(q, 4H),2.46(s, 3H),1.65(s, 12H)。

高分辨质谱(电子轰击离子源)表征结果如下:TP-DDMAC 的计算值为 647.84,测定值为 647.2。

对目标化合物 TP-DDMAC 进行元素分析,元素计算值如下:C 79.84%(wt, 质量分数,下同),H 5.92%,N 4.33%,O 4.95%,S 4.96%。元素测定值如下:C 79.77%,H 5.89%,N 4.31%,O 4.95%,S 4.94%。

2 结果与讨论

2.1 TP-DDMAC 的光物理特性

TP-DDMAC 在常用的有机溶剂中具有良好的溶解度,为了研究其光物理性能,测试了其在甲苯溶剂中的 UV-Vis 光谱及在固态薄膜下的荧光、磷光发射光谱,结果见图 1。由图可知,在稀甲苯溶剂中,TP-DDMAC 在波长 330~390nm 范围内有宽大的吸收峰,这可以归结为从吡啶部分到苯磺部分的

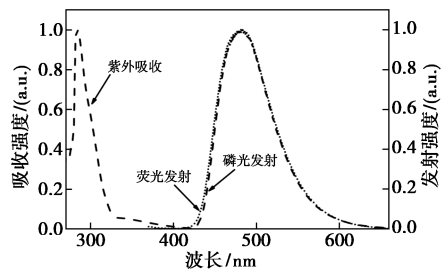


图 1 TP-DDMAC 的 UV-Vis 谱图及荧光、磷光发射谱图

分子内电荷转移吸收^[11]。根据 TP-DDMAC 荧光、磷光光谱的起始发光位置(分别为 415.84nm 和 421.67nm),计算出其单重态和三重态的 0-0 跃迁能级分别为 2.98eV(S_1)和 2.94eV(T_1),如此接近的能级表明其 ΔE_{ST} 很小(0.04eV)。因此从 T_1 到 S_1 的 RISC 过程在热活化的条件下很容易发生,从而表现出明显的 TADF 特性。

2.2 TP-DDMAC 的 TADF 特性

为证明 TP-DDMAC 具有 TADF 特性,测试了其在不同温度下的瞬态衰变光致发光光谱,结果如图 2 所示。从图可以看出,TP-DDMAC 的荧光信号除了有纳秒级别的瞬态衰变外,还出现了明显的微秒级别延迟弛豫信号。TP-DDMAC 的荧光衰变也表现出明显的温度敏感特性,即温度从 100K 提高到 300K 时,其荧光衰变强度逐渐增大,表明 TP-DDMAC 具有热激活机制;TP-DDMAC 的延迟寿命分别为 2.0 μ s、3.8 μ s、10.2 μ s、11.8 μ s、12.0 μ s,寿命逐渐延长,表明其具有延迟特性。同时也证明了在 100~300K 温度范围内,随着温度的升高,TP-DDMAC 的 RISC 过程逐渐增强,更多的三重态激子转变成单重态激子。

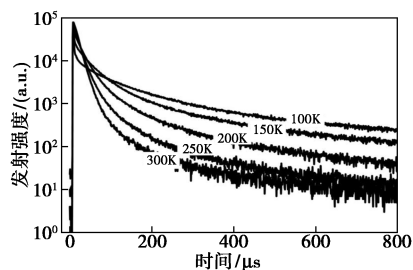


图 2 TP-DDMAC 在不同温度条件下的瞬态衰变光致发光光谱

2.3 TP-DDMAC 的密度泛函理论计算

为更加深入地理解 TP-DDMAC 的结构和光物理性能,对其进行了量子化学的密度泛函理论计算,TP-DDMAC 分子轨道的分布与激子跃迁机理示意图见图 3。由图可以看出,TP-DDMAC 的 HOMO 完全由富电子基团吡啶部分提供,而 LUMO 则分布在砷基及其邻近的苯环上,表明 HOMO 与 LUMO 有效分离,使得其 ΔE_{ST} 极小,仅为 0.03eV,这与光物理数据得出的结论一致。完全分离的 HOMO/LUMO 是 TP-DDMAC 具有极小 ΔE_{ST} 的根本原因,如此使得由 T_1 到 S_1 的反向跃迁变得十分容易,从而使 TP-DDMAC 表现出明显的 TADF 效应。在结合实验数据和理论计算的基础上,提出

了 TP-DDMAC 电子跃迁的内在机理:(1)分子在基态(S_0)时吸收量化的光子能量,电子由基态跃迁到高的单重激发态 S_n ($n \geq 1$),再依次经由内置转换(IC)和系间窜越(ISC)变成 S_1 和 T_1 。(2) S_1 经过辐射衰变直接发出瞬态荧光,而 T_1 由于自旋禁阻的特性不能发生辐射衰变。(3)自旋禁阻的 T_1 经过 RISC 过程转变成 S_1 ,然后再经过 S_1 的辐射衰变发出延迟荧光。

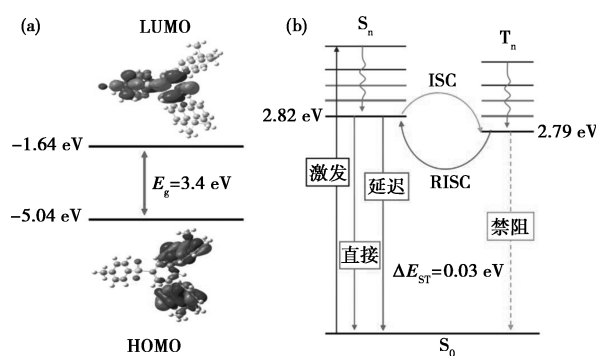


图 3 TP-DDMAC 分子轨道的分布(a)与激子跃迁机理(b)示意图

注: E_g 为 HOMO 与 LUMO 之间的能级分裂能。

2.4 TP-DDMAC 的热稳定性

TP-DDMAC 的 TG 曲线图见图 4。从图可以看出,TP-DDMAC 质量损失 5% 时对应的温度为 394℃,如此高的热降解温度表明 TP-DDMAC 具有良好的热稳定性^[12],完全满足 OLED 器件制备过程中真空蒸镀的工艺要求^[13]。

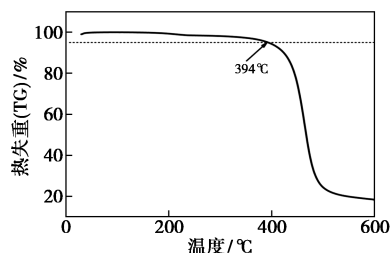


图 4 TP-DDMAC 的 TG 曲线图

3 结论

采用 Suzuki 偶连反应合成了一种 D-桥-A 结构的分子——TP-DDMAC,这种独特的桥连结构将分子内 HOMO 与 LUMO 有效分离,使得 TP-DDMAC 具有极其小的 ΔE_{ST} (0.03eV),表现出明显的 TADF 特性。通过光物理和量子化学等表征手段,证明和解释了 TP-DDMAC 具有 TADF 特性的原因并提出了电子跃迁的内在机理。热重分析表明

TP-DDMAC 具有良好的热稳定性,满足 OLED 器件的蒸镀要求。

参考文献

- [1] Endo B K, Ogasawara M, Takahashi A, et al. Thermally activated delayed fluorescence from Sn^{4+} -porphyrin complexes and their application to organic light-emitting diodes—a novel mechanism for electroluminescence[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(47): 4802–4806.
- [2] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence[J]. *Nature Letter*, 2012, 492(7428): 234–238.
- [3] Zhang Q S, Li J, Shizu K, et al. Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(36): 14706–14709.
- [4] Tao Y, Yuan K, Chen T, et al. Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(47): 7931–7958.
- [5] Yang Z Y, Mao Z, Xie Z L, et al. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(3): 915–1016.
- [6] Park I S, Lee S Y, Adachi C, et al. Full-color delayed fluorescence materials based on wedge-shaped phthalonitriles and dicyanopyrazines: systematic design, tunable photophysical properties, and OLED performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(11): 1813–1821.
- [7] Shiu Y J, Chen Y T, Lee W K, et al. Efficient thermally activated delayed fluorescence of functional phenylpyridinato boron complexes and high performance organic light-emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(6): 1452–1462.
- [8] Li Y F, Xie G H, Gong S L, et al. Dendronized delayed fluorescence emitters for non-doped, solution-processed organic light-emitting diodes with high efficiency and low efficiency roll-off simultaneously: two parallel emissive channels[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(8): 5441–5447.
- [9] Tanaka H, Shizu K, Nakanotani H, et al. Twisted intramolecular charge transfer state for long-wavelength thermally activated delayed fluorescence[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(18): 3766–3771.
- [10] Zhang Q S, Li B, Huang S P, et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(4): 326–332.
- [11] Zhang Q S, Tsang D, Kuwabara H, et al. Nearly 100% internal quantum efficiency in undoped electroluminescent devices employing pure organic emitters[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(12): 2096–2100.
- [12] Li J, Zhang R, Wang Z Q, et al. Zig-zag acridine/sulfone derivative with aggregation induced emission and enhanced thermally activated delayed fluorescence in amorphous phase for highly efficient nondoped blue organic light-emitting diodes[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(6): 1701256–1701262.
- [13] Li C, Du X Y, Zhou Y, et al. A simple and broadly applicable synthesis of fluorene-coupled D- δ -A type molecules: towards high-triplet-energy bipolar hosts for efficient blue thermally-activated delayed fluorescence[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(26): 6949–6957.

收稿日期: 2018-09-21

修稿日期: 2019-10-13

(上接第 116 页)

- [8] Xiao X C, Wang G F, Zhang M M, et al. Electrochemical performance of mesoporous ZnCo_2O_4 nanosheets as an electrode material for supercapacitor[J]. *IONICS*, 2018, 24(8): 2435–2443.
- [9] Yu D Y, Zhang Z Q, Meng Y N, et al. The synthesis of hierarchical ZnCo_2O_4 @ MnO_2 core-shell nanosheet arrays on Ni foam for high-performance all-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. *Inorg Chem Front*, 2018, 5: 597–604.
- [10] 李莹莹, 张琦, 张宜恒, 等. NF/rGO/ Co_3O_4 /NiO 电极的制备及在超级电容器中的应用[J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(11): 2031–2037.
- [11] Wang J, Zhang X, Wei Q L, et al. 3D self-supported nanopine forest-like Co_3O_4 @ CoMoO_4 core-shell architectures for high-energy solid state supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2016, 19: 222–233.
- [12] Gai Y S, Shang Y Y, Gong L Y, et al. A self-template synthesis of porous ZnCo_2O_4 microspheres for high-performance quasi-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(2): 1038–1044.
- [13] Guo D, Zhang H M, Yu X Z, et al. Facile synthesis and excellent electrochemical properties of CoMoO_4 nanoplate arrays as supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 7247–7254.
- [14] Liu J P, Jiang J, Cheng C W, et al. Co_3O_4 nanowire@ MnO_2 ultrathin nanosheet core/shell arrays: a new class of high-performance pseudocapacitive materials[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(18): 2076–2081.

收稿日期: 2019-05-28