萘酰亚胺类电荷转移化合物能隙的理论研究

巫友雄^a 任泓扬^a 吴义芳^b 王炳喜^{*,a}^(a) 福州大学材料科学与工程学院 福州 350116)^(b) 菏泽学院化学化工系 菏泽 274015)

摘要 采用 TD-DFT 的最优 Hartree-Fock(HF)交换方法, 计算以 1,8-萘酰亚胺为受体(A), 9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶、吩噻嗪等为给体(D)构建的 12 种分子内电荷转移化合物的最低激发单重态和最低激发三重态的能级差(ΔE_{ST}), 并探寻降低 ΔE_{ST} 的方法. 结果表明: D-A 型分子比相应的 D-苯桥-A 型分子具有更低的 ΔE_{ST} . 增加 D 与 A 间的扭曲二面角(空间位阻)和提高 D 的给电子能力能够有效地降低 D-A 型分子的 ΔE_{ST} . 计算发现 4-(9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶)-N-苯基-1,8-萘酰亚胺(**4b**)和 4-(吩噻嗪)-N-苯基-1,8-萘酰亚胺(**5b**)的 ΔE_{ST} 分别为 0.01 和 0.02 eV, 它们的起始荧光波长分别为 575 nm 和 621 nm, 垂直激发的振子强度分别是 0.0002 和 0.0025. 这两种化合物有望成为发橙红光和红光的热激活延迟荧光材料.

关键词 萘酰亚胺; 热激活延迟荧光; 能级差; 量化计算

Theoretical Study of Energy Gaps for Naphthalimide-based Charge Transfer Compounds

Wu, Youxiong^a Ren, Hongyang^a Wu, Yifang^b Wang, Bingxi^{*,a}^(a) College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116)^(b) Department of Chemistry and Chemical Engineering, Heze University, Heze 274015)

Abstract Thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials are promising for the next generation of organic light-emitting diodes. To realize reverse intersystem crossing (RISC) effectively for TADF molecules requires basically small energy gap (ΔE_{ST}) between the lowest singlet (S_1) and triplet (T_1) excited states. In this work, 1,8-naphthalimide was selected as a fixed acceptor (A) because of its large rigid conjugate structure with a high radiative decay rate. Twelve naphthalimide-based intramolecular charge transfer (ICT) compounds were constructed by the conjunction of naphthalimide moiety with each of donors (D) including 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine, phenoxazine, etc. Their energy gaps were calculated with the Gaussian 09 package at TD-DFT level using the optimal Hartree-Fock exchange method reported by Huang Shuping recently. The results show that D-A structure of naphthalimide-based ICT compounds has smaller ΔE_{ST} and longer starting fluorescence emission wavelengths (λ) than those for corresponding D-phenyl-A type. However, strong electron donor like 9-(9H-carbazol-3-yl)-9H-carbazole (DCZ) seems to have no significant effect on ΔE_{ST} and λ at high CT amount. To achieve small ΔE_{ST} of these naphthalimide-based ICT compounds, increasing the twisting angle between D and A, together with enhancing electron donating ability of D is found to be a practical strategy to stabilize the energy of the lowest locally-excited triplet state (3LE) and substantially lower the energy of its lowest CT triplet excited state (3CT). As a result, 4-(9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine)-N-phenyl-1,8-naphthalimide (**4b**) and 4-(phenoxazine)-N-phenyl-1,8-naphthalimide (**5b**) show small ΔE_{ST} of 0.01 eV and 0.02 eV, respectively. Their λ and oscillator strengths of vertical absorption from ground state (S_0) to S_1 are 575 nm and 0.0002 for **4b**, while 621 nm and 0.0025 for **5b**, respectively. In addition, the λ of compound **5b** obtained from its photoluminescence curve is 600 nm, which consists with the computed one with an error of 0.07 eV. Therefore, compounds **4b** and **5b** can be expected to be potential reddish-orange and red TADF emitters.

Keywords naphthalimide; thermally activated delayed fluorescence; energy gaps; quantum chemical calculation

1 引言

有机发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLED) 在固态照明及平板显示等领域具有广阔的应用前景, 因而受到了广泛的关注^[1,2]. OLED 发光材料通常

分为荧光材料和磷光材料. 根据自旋统计规律, OLED 在电致激发条件下所产生最低激发单重态(S_1)和最低激发三重态(T_1)激子的比例通常为 1 : 3, 所以基于传统荧光材料的 OLED 器件, 尽管具有较高的可靠性和稳定性, 但是其理论上最大内部量子效率(IQE)不超过 25%.

* E-mail: wangbx08@163.com

Received November 19, 2014; published December 30, 2014.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by Science and Technology Development Foundation of Fuzhou University (No. 2010XQ02).

项目受福州大学科技发展基金(No. 2010XQ02)资助.

磷光材料由于能有效地利用 S_1 态和 T_1 态激子发光, 其理论上最大 IQE 可达 100%, 目前已报道的磷光器件的外部量子效率(EQE)已超过 30%^[3]. 然而, Ir(III)、Pt(II)、Os(II)等配合物的磷光材料需要使用贵金属, 这些贵金属在地壳中含量稀少、价格昂贵且其化合物的毒性较大, 严重阻碍了它们在 OLED 中的大规模应用. 而廉价的铜(I)配合物磷光材料的化学和热稳定性较差, 其材料的研究仍稳步推进中^[4]. 近 3 年来, 高量子效率的热激活延迟荧光(TADF)材料及其器件的研究已成为 OLED 领域研究的一个热点. TADF 材料要求 S_1 态与 T_1 态的能级差(ΔE_{ST})足够小, 在室温热激发条件下 T_1 态的激子能够逆向系间窜越(RISC)回到 S_1 态, 然后辐射跃迁发出延迟荧光, 从而能充分利用 T_1 态的激子, 因此, 与磷光材料类似, 理论上最大 IQE 可接近 100%^[5]. 通常, 有明显延迟荧光的材料要求其 ΔE_{ST} 小于 0.3 eV^[4], 而延迟荧光比例占主导地位的材料则要求其 ΔE_{ST} 小于 0.1 eV^[5].

TADF 材料可以采用纯有机分子, 无需磷光配合物必要的金属离子, 具有分子设计灵活、器件成本低等诸多优点, 因此它被誉为是继传统荧光材料和磷光材料之后的第三代 OLED 发光材料^[6]. 已报道的 TADF 材料体系按受体分类包括砜类^[4,6]、三嗪类^[7]、螺环吡啶类^[8]、螺二茆类^[9]、二苯甲酮类^[10]化合物等. 迄今, TADF 材料的绿光和蓝光的 OLED 器件均取得了较大的进展. 以 1,2,3,5-四(9-咔唑基)-4,6-间苯二腈(4CzIPN)为发光层制成绿光 OLED 器件的 IQE 接近 100%, EQE 高达 29.6%^[11], 接近磷光 OLED 器件 EQE 的最高值. 以双[4-(9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶)苯基]硫砜(DMAC-DPS)为发光层所制备蓝光 OLED 器件的 EQE 已达到 19.5%^[12]. 然而, 红光 TADF 材料还比较缺乏.

TADF 材料的分子设计刚起步不久. 原理上, TADF 分子多数由电子给体单元(D)和受体单元(A)构建成扭曲的分子内电荷转移(ICT)化合物, 使最高已占有轨道(HOMO)和最低未占有轨道(LUMO)分别离域在 D 和 A 上, 以减小它们的空间交叠程度, 从而有利于获得较小的 ΔE_{ST} ^[13]. 然而, 仅依此原则设计分子, 多数构建的化合物的 ΔE_{ST} 大于 0.3 eV. 因此, 降低 ΔE_{ST} 是设计高效 TADF 材料必须解决的首要问题.

鉴于目前 TADF 材料分子设计的原则非常缺乏, 即使采用先建立分子, 然后使用量子化学软件计算 ΔE_{ST} 进行筛选的策略, 也遇到 ICT 化合物因电荷转移导致 ΔE_{ST} 的计算值与实验值出现很大偏离的困难. 为此, 2013 年, 黄淑萍等^[14]对 17 种 ICT 化合物分别使用 7 种含不同 Hartree-Fock 交换能比例(HF%)的交换相关泛函来计算其最低激发单重态的垂直激发能($E_{VA}(S_1)$), 做 $E_{VA}(S_1)$ -HF%拟合曲线. 另一方面, 根据化合物实测光谱得到的 $E_{VA}(S_1)$ 数据, 在 $E_{VA}(S_1)$ -HF%拟合曲线上找到最优的 HF%(OHF). 把 OHF 与化合物使用 Multiwfn^[15]软件计算的电荷转移量(q)进行关联, 发现 $OHF=42q$ 的

经验公式. 反过来, 对于 ICT 化合物的 Gaussian 计算, 采用上述经验公式, 然后结合一系列的近似处理, 得到 ICT 分子的能级和 ΔE_{ST} , 他们将该方法称之为最优 Hartree-Fock(HF)交换的计算方法^[12]. 对于多数体系, 该方法计算得到的 ΔE_{ST} 数据与实验值的偏差小于 0.1 eV, 少数体系达到 0.2 eV 左右. 因此, 最优 Hartree-Fock(HF)交换的计算方法对 TADF 分子的设计具有较强的指导作用, 能够筛选体系, 大幅度提高实验合成的有效性. 此后, 采用其他量化计算方法预测分析所设计 ICT 分子的 HOMO、LUMO、 ΔE_{ST} 等参数的报道也开始出现^[16].

萘酰亚胺类化合物因其具有大 π 共轭体系以及刚性的平面结构, 因此以它作为发光内核, 可获得较高的辐射速率常数. 此外, 这类化合物还具有良好的光 and 化学稳定性、热稳定性, 以及分子结构的多样化等特点, 在分子开关^[17]、荧光探针^[18]、荧光增白剂^[19]、非线性光学材料^[20]、有机电致发光材料^[21]等领域具有潜在的应用前景. 在 1,8-萘酰亚胺(NI) 4 号位引入给电子基团, 可以提高其荧光量子效率, 并使发光波长发生红移^[22]. 本工作以 NI 为受体, 二苯胺(DPA)、咔唑(CZ)、9-(9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑(DCZ)、9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶(DMAC)、吩噻嗪(PXZ)等结构单元为给体, 构建了 D-苯桥-A(D- π -A)和 D-A 型 12 种 ICT 化合物. 利用 Gaussian 09^[23] 软件计算它们的 ΔE_{ST} 和起始荧光波长(λ)等参数, 分析探寻降低分子 ΔE_{ST} 的方法, 获得了三种 ΔE_{ST} 小于 0.1 eV 的萘酰亚胺类 ICT 化合物, 其中 4-(吩噻嗪)-N-苯基-1,8-萘酰亚胺(5b)有望成为红色的 TADF 材料.

2 分子构建与计算方法

2.1 分子构建

以 NI 作为固定的 A 单元, 以 DPA、CZ、DCZ、DMAC、PXZ 为 D 单元, D 分别与 NI 的 N 原子上桥接的苯环(Ph)对位或萘环的 4 号位连接, 形成了 D- π -A(1a~5a)和 D-A(1b~5b)两类 ICT 化合物. 此外, PXZ 分别与萘酰亚胺 N 原子及萘环 4 号位上 Ph 的对位连接, 分别形成分子 5A 和 5B (图 1).

2.2 计算方法

量化计算均采用 Gaussian 09 程序完成. 直接采用黄淑萍等报道的最优 Hartree-Fock(HF)交换方法^[14]计算构建的 12 个 ICT 分子. 其具体计算过程是: 首先, 利用 DFT/B3LYP/6-31G*方法, 以甲苯为溶剂(为了材料与膜器件的光物理参数相一致), 优化分子基态的几何结构. 由基态优化的分子结构, 使用 Multiwfn^[15]软件计算分析分子的 q 值, 根据 $OHF=42q$ 得到 OHF. 然后, 分别以 BLYP(0%HF)、B3LYP(20%HF)、PBE0(25%HF)、MPW1B95(31%HF)、BMK(42%HF)、M06-2X(56%HF)、M06-HF(100%HF)为算法, 以 6-31G*为基组对已优化的

图1 基于1,8-萘酰亚胺构建的ICT化合物的分子结构

Figure 1 Molecular structures of constructed 1,8-naphthalimide-based ICT compounds

分子结构进行TD垂直激发, 获得 $E_{\text{VA}}(\text{S}_1)$ 和最低激发三重态的垂直激发能 ($E_{\text{VA}}(\text{T}_1)$), 并以 log-log 双对数坐标绘制 $E_{\text{VA}}(\text{S}_1)$ -HF% 和 $E_{\text{VA}}(\text{T}_1)$ -HF% 曲线 (支持信息 SII 和 SIII). 通过 OHF 在 $E_{\text{VA}}(\text{S}_1)$ -HF% 曲线上读取相应最优的 $E_{\text{VA}}(\text{S}_1)$ [$E_{\text{VA}}(\text{S}_1, \text{OHF})$].

S_1 的最低振动能级与基态 (S_0) 最低振动能级之间的能级差 ($E_{0-0}(\text{S}_1)$) 由下面的公式(1)得到:

$$E_{0-0}(\text{S}_1) = E_{\text{VA}}(\text{S}_1, \text{OHF}) - 0.24 \quad (1)$$

其中公式(1)中的 0.24 eV 来源分两部分. 一部分是由于斯托克斯位移而引起的能量损失 (0.09 eV), 另一部分是 S_0 垂直跃迁至 S_1 的某一振动能级与 S_1 最低振动能级之间的能级差 (0.15 eV).

最低电荷转移三重态 (^3CT) 的最低振动能级与 S_0 最低振动能级之间的能级差 ($E_{0-0}(^3\text{CT})$) 按公式(2)计算:

$$E_{0-0}(^3\text{CT}) = E_{0-0}(\text{S}_1) - E_{\text{VA}}(\text{S}_1, \text{OHF}) + C \times E_{\text{VA}}(\text{T}_1, \text{BLYP}) \quad (2)$$

其中公式(2)中的 $C = E_{\text{VA}}(\text{S}_1, \text{OHF}) / E_{\text{VA}}(\text{S}_1, \text{BLYP})$.

最低局域三重态 (^3LE) 的最低振动能级与 S_0 最低振动能级之间的能级差 ($E_{0-0}(^3\text{LE})$) 由公式(3)计算:

$$E_{0-0}(^3\text{LE}) = E_{\text{VA}}(\text{T}_1) / C - 0.09 \quad (3)$$

其中公式(3)中的 0.09 eV 是由于斯托克斯位移而引起的能量损失. 对于 BMK、M06-2X 和 M06-HF 计算 $E_{0-0}(^3\text{LE})$ 时, 相应的 C 值分别是 1.10、1.18 和 1.30. 最终取三组数据的平均值作为 $E_{0-0}(^3\text{LE})$ 值.

最后, 比较 $E_{0-0}(^3\text{CT})$ 和 $E_{0-0}(^3\text{LE})$ 的大小, 取两者中数值小的作为 CT 化合物的 T_1 最低振动能级与 S_0 最低振动能级之间的差值 ($E_{0-0}(\text{T}_1)$). 最终化合物的 ΔE_{ST} 由公式(4)得到:

$$\Delta E_{\text{ST}} = E_{0-0}(\text{S}_1) - E_{0-0}(\text{T}_1) \quad (4)$$

起始荧光波长 λ 按公式(5)计算^[12]:

$$\lambda = hc / E_{0-0}(\text{S}_1) \quad (5)$$

其中 h 为普朗克常量, c 为光速.

3 结果与讨论

3.1 分子的扭曲结构

12 种化合物经 B3LYP/6-31G* 基态分子结构优化后的几何结构图见支持信息 SI. 一方面, 由于 NI 的 N 原子上的桥基苯环受羰基两侧存在羰基位阻的影响, 而萘环 4 号位上的 D 受到临近苯环 CH 位阻影响, 使 NI 与连接的桥基苯环或 D 不能处在同一平面上产生共轭, 造成它们之间出现较大的扭曲. 另一方面, D 也存在空间

位阻, 导致 D 与连接的单元之间出现扭曲, 破坏了它们之间的共面和共轭. 因此, D- π -A 体系的 D、Ph 和 A 均不在同一平面上, 出现两次结构单元之间的扭曲. D-A 体系, D 与 A 之间则只出现一次结构扭曲. 为了能评估 D 的空间位阻效应, 我们取 D、Ph 和 A 相互间的最小扭曲二面角作为衡量位阻的参数. 分子结构优化后得到的扭曲二面角结果见表 1. 从表中分析知道, 无论是 D- π -A 体系还是 D-A 体系, D 与其直接连接单元之间的最小扭曲二面角都按照 PXZ>DMAC>DCZ $\approx$ CZ>DPA 的顺序减小, 其中 DCZ 和 CZ 的数据比较接近. 此外, 对于 D- π -A 体系, Ph-A 之间的扭曲二面角出现一定程度的变化可能与电荷转移及前线轨道电子云的再分布有关.

表 1 12 种化合物的 D、Ph 和 A 之间的二面角

Table 1 Twisting angles of twelve compounds among D, Ph and A

Compound	1a	2a	3a	4a	5a	5B
Twisting angle (D-Ph)/(°)	40.4	56.4	57.2	80.9	90.0	86.5
Twisting angle (Ph-A)/(°)	82.3	76.8	77.6	90.0	90.0	53.1
Twisting angle (A-D)/(°)	41.9	20.4	20.4	9.1	0.0	33.4
Compound	1b	2b	3b	4b	5b	5A
Twisting angle (D-A)/(°)	41.7	62.5	64.3	78.6	81.8	90.0

3.2 前线分子轨道分析

图 2 是 12 种化合物以甲苯为溶剂计算的 HOMO 和 LUMO 的电子云分布图. 计算结果显示, 所有化合物的 S₁ 态都属于电荷转移单重态 ¹CT, 主要由 HOMO 到

图 2 B3LYP/6-31G*计算的 12 种化合物的 HOMO 和 LUMO 电子云分布图

Figure 2 HOMO and LUMO of twelve compounds calculated at the B3LYP/6-31G* level

LUMO 的跃迁形成(支持信息 SVI). 表 2 列出它们的 HOMO、LUMO、HOMO 与 LUMO 能级之间的差值(E_g)、以及 D 到 A 的电荷转移量(q). 对于 D- π -A 体系(**1a**~**5a** 和 **5B**), HOMO 的电子云主要离域在 D 和 Ph 上, LUMO 则完全离域在 A 平面上. 除了 **1a** 和 **5B** 的电子云在 HOMO 和 LUMO 之间有少量交叠外, **2a**~**5a** 的 HOMO 与 LUMO 电子云完全分离, 它们的 q 值很大, 介于 0.94~1.00 之间, 但差异较小. 对于 D-A 体系(**1b**~**5b** 和 **5A**), 其 HOMO 主要离域在 D 上, LUMO 则主要离域在 A 平面上. 但是, HOMO 和 LUMO 之间电子云的分离程度没有相应的 D- π -A 体系大, 它们之间均有部分交叠, 尤其是 **1b** 和 **2b** 分子. D-A 体系的 q 值介于 0.63 到 0.95 之间, 变化较大.

表 2 B3LYP/6-31G*计算的 12 种化合物 HOMO、LUMO、 E_g 和 q 值
Table 2 HOMO and LUMO energy levels, E_g and q of twelve compounds calculated at the B3LYP/6-31G* level

Compound	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)	CT amount (q)
1a	-5.03	-2.40	2.63	0.977
2a	-5.39	-2.49	2.90	0.990
3a	-5.22	-2.53	2.69	0.998
4a	-5.04	-2.48	2.56	1.000
5a	-4.68	-2.51	2.17	1.000
5B	-4.81	-2.52	2.29	0.941
1b	-5.42	-2.37	3.05	0.634
2b	-5.68	-2.60	3.08	0.843
3b	-5.35	-2.66	2.69	0.943
4b	-5.28	-2.57	2.71	0.879
5b	-4.95	-2.63	2.32	0.897
5A	-4.86	-2.62	2.24	0.946

HOMO 与 LUMO 之间电子云交叠程度主要取决于 D、Ph 和 A 单元之间连接的原子所受到的空间位阻. 即位阻越大, 单元间的扭曲程度就越大, π 键共轭程度越小, 导致前线轨道电子云的分离程度越大. 由图 2 可知, 基于萘酰亚胺受体构建的 ICT 分子, 无论是 D- π -A 体系, 还是 D-A 体系, 引入具有一定空间位阻的 D, 两类化合物 HOMO 和 LUMO 的电子云均能有效分离, 这种结构特征有利于实现小的 ΔE_{ST} ^[13].

在这 12 种 ICT 体系中, A 单元都是萘酰亚胺. D 单元中, 给电子能力顺序: PXZ>DPA>CZ^[24]. 由于咪唑基连接在咪唑 N 连接苯环的对位, 提高了 DCZ 的给电子能力; DMAC 中 N 的对位采用给电子能力弱的碳原子替代 PXZ 中的氧原子, 因此, 它们相应的给电子能力顺序: DCZ>CZ 和 PXZ>DMAC. D 的给电子能力直接影响了化合物的 HOMO、LUMO、 E_g 和 q 值. 按照 PXZ>DPA>CZ(**5a**、**1a**、**2a** 和 **5b**、**1b**、**2b**)顺序供电子能力减弱, 使分子 HOMO 能级依次下降, 从而使 E_g 变大^[24], 但 D 的给电子能力对 q 的影响似乎比较复杂. DCZ 和 CZ、PXZ 和 DMAC 的给电子能力对 HOMO、LUMO 和 E_g 的影响趋势与上述相似. 此外, 尽管 A 不变, 但是它的 LUMO 能级还是受到转移电荷的影响. 比

较 **1a**、**2a**、**5a** 与 **1b**、**2b**、**5b** 系列, D 的连接位置从桥接苯环的对位变成萘环的 4 号位, 相应化合物的 HOMO、LUMO 和 E_g 差别很大, 但在各自系列中, 随着 D 给电子能力的不同, 化合物的 HOMO、LUMO 和 E_g 值呈现相似的变化趋势. 因此, 改变 D 的连接位置 and 选择不同给电子能力的 D, 都能够使化合物的 E_g 发生改变, 从而初步推测它们可用于调节化合物的发光波长^[25].

3.3 化合物的 ΔE_{ST} 和 λ

表 3 是 12 种化合物的 ΔE_{ST} 和 λ 的计算值. 对于 D- π -A 体系, $E_{0-0}(^3CT)$ 与 $E_{0-0}(S_1)$ 相等, $E_{0-0}(^3LE)$ 都比 $E_{0-0}(^3CT)$ 小, 所以选取 $E_{0-0}(^3LE)$ 作为 T_1 态. 除了 **5B** 的 $E_{0-0}(^3LE)$ 等于 2.15 eV 外, **1a**~**5a** 的 $E_{0-0}(^3LE)$ 在 2.21±0.01 eV 内变动. 对于 D-A 体系, **1b**~**3b** 对应的 $E_{0-0}(^3CT)$ 都比 $E_{0-0}(S_1)$ 小, 且 $E_{0-0}(^3LE)$ 都比 $E_{0-0}(^3CT)$ 小, 所以选取 $E_{0-0}(^3LE)$ 作为 T_1 态. 由于 **4b**、**5b** 和 **5A** 的 $E_{0-0}(^3LE)$ 均比 $E_{0-0}(^3CT)$ 大, 因此选取它们的 $E_{0-0}(^3CT)$ 作为 T_1 态. 所以, 萘酰亚胺 ICT 化合物 **1a**~**5a**、**1b**~**3b** 和 **5B** 的 T_1 态主要局域在受体 NI 上, 属于 3LE , 而 **4b**、**5b** 和 **5A** 的 T_1 态归属于 D 到 A 的电荷转移三重态 3CT .

从表 3 得知, 固定 D 的连接方式, 化合物的 $E_{0-0}(^3LE)$ 变化范围较小, 与文献报道的萘酰亚胺 T_1 态的实验值比较接近^[26,27]. 因此, 要获得 ΔE_{ST} 较小的化合物, 需要同时降低 $E_{0-0}(S_1)$ 和 $E_{0-0}(^3CT)$, 并达到 $E_{0-0}(^3CT)$ 稍大于或者小于 $E_{0-0}(^3LE)$.

表 3 12 种化合物的 ΔE_{ST} 和 λ 计算值
Table 3 Calculated ΔE_{ST} and λ of twelve compounds

	Optimal HF% (OHF)	$E_{VA}(S_1, OHF)$ (eV)	$E_{0-0}(S_1)$ (eV)	$E_{0-0}(^3CT)$ (eV)	$E_{0-0}(^3LE)$ (eV)	ΔE_{ST} (eV)	λ (nm)
1a	41.0	3.10	2.86	2.86	2.22	0.64	433
2a	41.6	3.52	3.28	3.28	2.21	1.07	378
3a	41.9	3.49	3.25	3.25	2.21	1.04	382
4a	42.0	3.24	3.00	3.00	2.22	0.78	413
5a	42.0	2.87	2.63	2.63	2.22	0.41	471
5B	39.5	2.76	2.52	2.52	2.15	0.37	492
1b	26.6	2.68	2.44	2.09	1.92	0.52	509
2b	35.4	2.94	2.70	2.58	2.14	0.56	460
3b	39.6	2.96	2.72	2.70	2.14	0.58	457
4b	36.9	2.40	2.16	2.15	2.17	0.01	575
5b	37.7	2.24	2.00	1.98	2.22	0.02	621
5A	39.7	2.39	2.15	2.14	2.22	0.01	576

首先, 考虑 D- π -A 结构能否满足较小的 ΔE_{ST} . 表 3 中 **1a**~**5a** 分子的 ΔE_{ST} 都大于 0.4 eV, 以及 **5B** 的 ΔE_{ST} 大于 0.3 eV, 说明对于萘酰亚胺体系 D- π -A 型结构很难获得较小的 ΔE_{ST} . 可能原因是 HOMO 和 LUMO 之间电子云的空间分离过大, 使它们之间几乎没有电子交互作用, 以及电荷转移量过大, 反而不利于减小 ΔE_{ST} ^[28]. 当去掉桥接苯环后(**5A**, *N*-(吩噻嗪)-1,8-萘酰亚胺), 增加了 HOMO 和 LUMO 之间电子云的交叠, 使彼此之间有少部分电子云交流, 同时 HOMO 和 LUMO 仍分别主要离

域在 D 和 A 上, 减小了 $E_{0-0}(S_1)$, 从而使 **5A** 获得了很小的 ΔE_{ST} (0.01 eV), 且 λ 发生红移.

其次, 研究萘环 4 号位连接 D 构成 D-A 型结构的 ICT 分子. 首先比较 **2b** 与 **3b** 分子, 其扭曲二面角基本相同(62.5°和 64.3°). 随着给体 DCZ 给电子能力的增大, q 值从 0.843 增大到 0.943, 它们的 HOMO 与 LUMO 分离程度也增大. 但是 **3b** 的 ΔE_{ST} 不但没有减小, 反而略增加了 0.02 eV, 同时 λ 轻微蓝移. 可见, 较高 q 条件下, 增大 D 的给电子能力并不能使 NI-DCZ 分子的 ΔE_{ST} 有明显的变化. 对比文献中三嗪类结构为受体的 Wurster-型^[29] (>N-芳基-N<)分子, 采用 DCZ 替代 CZ 对 ΔE_{ST} 的降低起到关键作用^[30], 对于萘酰亚胺体系, 却没有明显的效果.

我们采用了具有比 **2b** 与 **3b** 更大空间位阻和更强给电子能力的给体单元 PXZ 和 DMAC, 以降低化合物的 $E_{0-0}(S_1)$ 和 $E_{0-0}(^3CT)$ ^[16], 获得了 ΔE_{ST} 接近于 0 的萘酰亚胺 ICT 化合物 **4b** 及 **5b**. 把 **4b** 及 **5b** 与 **2b** 的数据对比, 发现 D-A 间扭曲二面角分别增大了 16.1°和 19.3°, 它们的 HOMO 与 LUMO 电子云的分离程度增大, 但是彼此之间仍存在部分交叠. 它们的 $E_{0-0}(^3CT)$ 皆小于 $E_{0-0}(^3LE)$, 使分子的 T_1 态由 3LE 变成 3CT , 并且使 ΔE_{ST} 接近于 0, 分别是 0.01 eV 和 0.02 eV, 比报道的黄光和红光 TADF 材料 PXZ-TRZ ($\Delta E_{ST}=0.07$ eV) 和 tri-PXZ-TRZ ($\Delta E_{ST}=0.11$ eV) 小^[31], 有利于它们有效进行 RISC. 此外, 它们的 λ 分别红移了 115 nm 和 161 nm. 因此, 我们可合理地推测, 采用合适结构的 D, 适度增加 D 和 A 之间的空间位阻以增大 D-A 体系的扭曲二面角, 同时增大 D 的给电子能力, 可起到稳定 $E_{0-0}(^3LE)$ 并大幅度降低 $E_{0-0}(^3CT)$ 的作用, 从而显著地降低 ΔE_{ST} .

3.4 化合物的垂直激发振子强度

尽管化合物 **4b**、**5b** 和 **5A** 的 ΔE_{ST} 很小, 有利于提高它们的 RISC 速率常数, 但优秀的 TADF 材料还需要具有较大的荧光辐射速率常数和较小的无辐射速率常数. 鉴于材料强的荧光发射依赖于强吸收, 垂直激发振子强度(f_{VA})过小的分子不适合作为延迟荧光材料. 对于 **4b**、**5b** 和 **5A** 分子, 采用 B3LYP 做 TD 垂直激发得到的振子强度分别为 0.0002、0.0019 和 0 (支持信息 SV). 最优 HF% 对应的 $f_{VA}(OHF)$ 按下面公式(6)计算^[32]:

$$f_{VA}(OHF) = f_{VA}(B3LYP) \times E_{VA}(S_1, OHF) / E_{VA}(S_1, B3LYP) \quad (6)$$

由此得到 **4b**、**5b** 及 **5A** 的 $f_{VA}(OHF)$ 分别是 0.0002、0.0025 和 0. 其中 **4b** 和 **5b** 的 $f_{VA}(OHF)$ 与文献报道^[33] 的高效 TADF 材料 7,10-二(9,9-二甲基吡啶)-1,4-二氮杂菲 (m-ATP-ACR) 的 f 值(0.0002)相当.

化合物 **4b** 和 **5b** 计算预测的 λ 分别是 575 nm 和 621 nm, 分别属于橙红光和红光范围. 此外, 计算预测化合物 **1b** 在甲苯溶剂中的 λ 为 509 nm, 与文献报道的实验

值 500 nm^[22] 相一致. 类似地, **5b** 的 λ 计算值 621 nm 与我们合成材料的实验值 600 nm (支持信息 SVIII) 基本一致, 说明了计算结果有一定的可信度.

4 结论

采用非桥接的 D-A 构型、空间位阻大和给电子能力强的 PXZ 和 DMAC 构建的萘酰亚胺类 ICT 化合物, 计算结果显示它们的 ΔE_{ST} 能够趋近于 0 eV. 化合物 4-(9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶)-N-苯基-1,8-萘酰亚胺(**4b**, $T_1=2.15$ eV, $S_1=2.16$ eV, $f_{VA}=0.0002$) 和 4-(吩噻嗪)-N-苯基-1,8-萘酰亚胺(**5b**, $T_1=1.98$ eV, $S_1=2.00$ eV, $f_{VA}=0.0025$) 的 ΔE_{ST} 分别为 0.01 eV 和 0.02 eV, λ 分别是 575 nm 和 621 nm, 它们可能是发橙红光和红光的 TADF 材料. 萘酰亚胺类 ICT 分子的能级差计算分析和降低 ΔE_{ST} 的方法, 对其他类型 TADF 材料的分子设计具有一定的借鉴作用.

References

- [1] Goushi, K.; Yoshida, K.; Sato, K.; Adachi, C. *Nat. Photonics* **2012**, 6, 253.
- [2] Zhou, L.; Deng, R.-P.; Hao, Z.-M.; Song, M.-X.; Zhang, H.-J. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1904. (周亮, 邓瑞平, 郝召民, 宋明星, 张洪杰, 化学学报, **2012**, 70, 1904.)
- [3] Kim, K.-H.; Moon, C.-K.; Lee, J.-H.; Kim, S.-Y.; Kim, J.-J. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3844.
- [4] Zhang, Q.-S.; Li, J.; Shizu, K.; Huang, S.-P.; Hirata, S.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14706.
- [5] Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, 492, 234.
- [6] Wang, H.; Xie, L.-S.; Peng, Q.; Meng, L.-Q.; Wang, Y.; Yi, Y.-P.; Wang, P.-F. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5198.
- [7] Tanaka, H.; Shizu, K.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11392.
- [8] Méhes, G.; Nomura, H.; Zhang, Q.-S.; Nakagawa, T.; Adachi, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11311.
- [9] Nakagawa, T.; Ku, S.-Y.; Wong, K.-T. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9580.
- [10] Lee, S.-Y.; Yasuda, T.; Yang, Y.-S.; Zhang, Q.-S.; Adachi, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6402.
- [11] Sun, J. W.; Lee, J.-H.; Moon, C.-K.; Kim, K.-H.; Shin, H.; Kim, J.-J. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5684.
- [12] Zhang, Q.-S.; Li, B.; Huang, S.-P.; Nomura, H.; Tanaka, H.; Adachi, C. *Nat. Photonics* **2014**, 8, 326.
- [13] Endo, A.; Sato, K.; Yoshimura, K.; Kai, A.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 083302.
- [14] Huang, S.-P.; Zhang, Q.-S.; Shiota, Y.; Nakagawa, T.; Kuwabara, K.; Yoshizawa, K.; Adachi, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 3872.
- [15] Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, 33, 580.
- [16] Valchanov, G.; Ivanova, A.; Tadjer, A.; Chercka, D.; Baumgarten, M. *Org. Electron.* **2013**, 14, 2727.
- [17] Zhu, W.-H.; Bi, X.-F.; Liu, B. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 1207. (朱为宏, 毕小芳, 刘博, 化学学报, **2007**, 65, 1207.)
- [18] Huang, C.-B.; Li, H.-R.; Luo, Y. Y.; Xu, L. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 8102.
- [19] Grabchev, I.; Betscheva, R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, 142, 73.
- [20] Gu, P.-Y.; Xu, X.-F.; Zhou, F.; Zhao, T.-T.; Ye, G.-J.; Liu, G.-Y.; Xu, Q.-H.; Ge, J.-F.; Xu, Q.-F.; Lu, J.-M. *Chin. J. Chem.* **2014**, 32, 205.
- [21] Ulla, H.; Garudachari, B.; Satyanarayan, M. N.; Umesh, G.; Isloor, A. M. *Opt. Mater.* **2014**, 36, 704.
- [22] Jiang, W.; Sun, Y.-M.; Wang, X.-L.; Wang, Q.; Xu, W.-L. *Dyes Pigment.* **2008**, 77, 125.

- [23] Frish, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Startmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision B.1, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [24] Hong, Y.-P. *Ph.D. Dissertation*, South China University of Technology, Guangzhou, **2011**. (洪艳平, 博士论文, 华南理工大学, 广州, **2011**.)
- [25] Sun, F.; Jin, R. *J. Lumin.* **2014**, *149*, 125.
- [26] Malval, J.-P.; Suzuki, S.; Morlet-Savary, F.; Allonas, X.; Fouassier, J.-P.; Takahara, S.; Yamaoka, T. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3879.
- [27] Kolosov, D.; Adamovich, V.; Djurovich, P.; Thompson, M. E.; Adachi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9945.
- [28] Milian-Medina, B.; Gierschner, J. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 985.
- [29] Deuchert, K.; Hunig, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 875.
- [30] Lee, S. Y.; Yasuda, T.; Nomura, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 093306.
- [31] Nakanotani, H.; Higuchi, T.; Furukawa, T.; Masui, K.; Morimoto, K.; Numata, M.; Tanaka, H.; Sagara, Y.; Yasuda, T.; Adachi, C. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4016.
- [32] Zhang, Q.-S.; Kuwabara, H.; Potscavage, W. J.; Huang, S.-P.; Hatae, Y.; Shibata, T.; Adachi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10.1021/ja510144h.
- [33] Takahashi, T.; Shizu, K.; Yasuda, T.; Togashi, K.; Adachi, C. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15*, 034202.

(Cheng, B.)