

基于八氢联萘酚的大位阻手性发光材料构建及光电性质研究

梁志鹏 唐瑞 邱雨晨 王阳* 陆洪彬* 吴正光*

(南通大学化学化工学院 南通 226019)

摘要 以手性发光材料为发光中心制备能够直接发射出圆偏振电致发光(circularly polarized electroluminescence, CPEL)的器件,即 CP-organic light-emitting diode (CP-OLED),在 3D 显示领域有极大的应用前景. 本工作设计了基于八氢联萘酚的手性热激活延迟荧光材料(*S/R*)-**OBN-*t*BuCz**,八氢联萘酚作为有效的手性源,而叔丁基咔唑取代的氰基苯作为高效发光部分. 八氢联萘酚外围较多的氢原子以及较大的叔丁基可以有效增加手性发光分子的空间位阻,降低堆积效应,抑制浓度淬灭,有效提升器件的发光效率. 所合成的手性发光材料展现出明亮的绿光发射(523 nm)、高的荧光量子产率(85.2%)、较小的单线态-三线态能级差 ΔE_{ST} (0.05 eV)和优秀的热稳定性. 圆二色(CD)与圆偏振发光(CPL)光谱显示出明显的对称圆偏振发光信号,且溶液中的 g_{PL} 为 $+8.6 \times 10^{-4}$ 和 -6.5×10^{-4} . 基于(*S/R*)-**OBN-*t*BuCz**的电致发光器件表现出优异性能:起亮电压为 3.9 V,最大亮度为 27709 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$,最大电流效率为 43.8 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$,最大功率效率为 33.5 $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$,最大外量子效率为 12.4%,效率滚降很低,并显示出明显的圆偏振电致发光信号, g_{EL} 分别为 $+1.57 \times 10^{-3}$ 和 -0.90×10^{-3} . 大位阻手性发光材料的设计有助于实现高效的 CP-OLED,该研究能促进手性发光材料及圆偏振电致发光器件等相关研究领域的发展.

关键词 手性发光材料;圆偏振发光;八氢联萘酚;大位阻;圆偏振有机发光二极管

Construction and Properties of Octahydrobinaphthol-based Chiral Luminescent Materials with Large Steric Hindrance

Zhi-Peng Liang Rui Tang Yu-Chen Qiu Yang Wang* Hongbin Lu* Zheng-Guang Wu*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract Using chiral luminescent material as the emitting core in organic light-emitting diodes (OLEDs) would make these devices possess circularly polarized electroluminescence (CPEL) performance, namely CP-OLEDs, which are of great value for facilitating the development of the next generation of display technologies, especially for implementing real 3D display. In this study, a pair of octahydrobinaphthol (OBN)-based thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials, (*S/R*)-**OBN-*t*BuCz**, are developed by ingeniously merging a chiral source (OBN) and a luminophore skeleton (*tert*-butylcarbazole cyanobenzene). The peripheral sixteen hydrogen atoms in cyclohexane part of OBN unit and the larger tertiary butyl group could effectively increase the steric hindrance of chiral luminescence molecules, reduce the intermolecular stacking effect and inhibit concentration quenching, for effectively improving the luminescence efficiency of the devices. The synthesized chiral luminescent materials exhibit bright green light emission (523 nm), high photoluminescence quantum yield (85.2%), a small ΔE_{ST} of 0.05 eV with TADF property as well as excellent thermal stability. The chiroptical properties of (*S/R*)-**OBN-*t*BuCz** enantiomers in the ground and excited states are investigated by circular dichroism (CD) and circularly polarized luminescence (CPL) spectra, and the strong symmetrically circularly polarized luminescent signals with g_{PL} of $+8.6 \times 10^{-4}$ and -6.5×10^{-4} in toluene solution are observed for (*S*)-**OBN-*t*BuCz** and (*R*)-**OBN-*t*BuCz**, respectively, indicating that the chirality is successfully induced into the TADF skeleton through chirality transmitting of OBN unit. Considering the efficient TADF and CPL properties, the enantiomers are employed as chiral emitters for fabricating CP-OLEDs. The electroluminescent devices based on (*S/R*)-**OBN-*t*BuCz** exhibit decent performances with the turn-on voltage of 3.9 V, the maximum brightness of 27709 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$, the maximum current efficiency of 43.8 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$, the maximum power efficiency of 33.5 $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$, the maximum external quantum efficiency of 12.4% and low efficiency roll-off as well as obvious circularly polarized electroluminescence signals with g_{EL} of $+1.57 \times 10^{-3}$ and -0.90×10^{-3} , respectively. The design strategy of rationally merging chiral source and TADF skeleton can promote the development of chiral luminescent materials and circularly polarized electroluminescent devices.

Keywords chiral luminescent material; circularly polarized luminescence; octahydrobinaphthol; large steric hindrance; circularly polarized organic light-emitting diodes

* E-mail: wangyang1617@ntu.edu.cn; luhb@ntu.edu.cn; wuzhengguang_zy@163.com

Received July 31, 2021; published September 13, 2021.

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

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22005158, 22072068).

项目受国家自然科学基金(Nos. 22005158, 22072068)资助.

1 引言

有机电致发光器件(organic light-emitting diode, OLED)具有自发光、亮度高、视角宽、能耗低、轻质、高柔性等特点,在新一代平板显示技术、固态照明和柔性显示等方面具有广阔的应用前景,因此备受国内外科研和产业界关注^[1]. 研究人员也在不断研发下一代新型发光材料和特殊用途的 OLED 器件. 其中,手性发光材料由于具有特殊的左、右手性结构,除了能够发射出普通的光致发光外,还能够发射出圆偏振光(circularly polarized luminescence, CPL). 由于圆偏振光在化学生物传感、光电器件、信息存储等方面潜在的重要应用价值,使得圆偏振发光材料成为目前研究的热点^[2]. 一般来说,圆偏振光的获得是将普通非极化的光通过线偏振片、1/4 波片等一系列过滤片得到,这需要复杂的器件结构,并且造成大量的能量损失. 因此,以手性发光材料为发光中心制备能够直接发射出圆偏振电致发光(circularly polarized electroluminescence, CPEL)的器件,即 CP-OLED,在 3D 显示和光电信息存储等领域将有极大的应用前景,这也为下一代 OLED 材料和器件的发展提供了新的研究方向. 一般来说,评价 CP-OLED 的性能主要有两个方面,即器件性能和 CPEL 强度. 对 CP-OLED 器件性能的评价与传统 OLED 相似,主要包括高亮度、高效率、低效率滚降和长寿命;而 CPEL 强度主要由电致发光的非对称 g 因子($g = 2 \times (I_L - I_R) / (I_L + I_R)$, I_L 和 I_R 为左右偏振发光强度, g_{PL} : 圆偏振光致发光; g_{EL} : 圆偏振电致发光)来衡量. 尽管 1997 年就报道了第一例基于手性聚合物的 CP-OLED,但通过文献调研,CP-OLED 的发展依然缓慢,迄今,基于 CP-OLED 的报道约四十篇文献^[3],而且普遍存在着器件性能较差或者发光不对称 g 因子较低的问题,还远达不到可以应用的程度,因此探索提高手性材料发光效率和非对称 g 因子的策略,从而获得兼具优良器件性能和高 g_{EL} 的 CP-OLED 是一个重要挑战,也是目前亟待解决的问题.

最早的 CP-OLED 研究主要集中于手性聚合物,包括具有手性支链的发光聚合物和手性掺杂剂诱导的非手性聚合物^[4],其通常具有较大的不对称 g 因子,但是它们的手性信号受温度、浓度等外界环境因素影响较大;且在器件中只能利用单线态激子,电致发光的效率很低,限制了聚合物 CPL 材料及其器件的发展. 随后,手性稀土(铈)和过渡金属配合物(铱、铂)的 CP-OLED 也得到了逐步研究^[5]. 手性铈配合物表现出强烈的 CPL 信号,但是其激发态寿命太长,量子效率低,导致器件难以应用;基于手性铱配合物的 CP-OLED 具有优秀的器件性能,但是受限于 CPEL 信号太弱(g : $10^{-3} \sim 10^{-4}$);螺烯铂配合物的 CP-OLED 虽然显示出较大的 g 因子,但较低的器件性能难以满足应用,还有待进一步开发. 最近 3~4 年基于手性有机小分子发光材料的 CP-OLED 引起了广泛关注^[6]. 手性有机小分子,特别是热激活延迟

荧光(TADF)型手性发光材料,具有优秀的光物理性能(高的量子产率、短的激发态寿命、分子结构易调节、不含贵金属等)^[7],能够制备出低成本、高性能的 CP-OLED,但是 CPEL 信号普遍较弱, g 因子较低($10^{-2} \sim 10^{-4}$),限制了其实际应用,需进一步深入研究. 在此过程中,我国的研究人员也进行了许多有益的探索,如中国科学院化学研究所陈传峰教授、香港科技大学唐本忠院士、南京工业大学黄维院士、苏州大学蒋佐权教授、南京大学郑佑轩教授和成义祥教授、深圳大学杨楚罗教授等课题组,发展了一系列手性发光材料及 CP-OLEDs.

基于对国内外关于手性发光材料及其 CP-OLEDs 研究现状和存在问题的分析,发展同时具有高的器件效率、高亮度、低的效率滚降和较高 g 因子的 CP-OLEDs 是一个极具挑战性的研究方向. 本论文将设计合成基于八氢联萘酚的手性 TADF 材料并制备 CP-OLEDs: (1) 常见有机小分子手性结构有螺烯、轴手性联萘衍生物和手性碳,而基于螺烯和手性碳的手性发光材料大多是通过手性拆分或手性色谱分离的方法得到,成本高、周期长、产率低,限制了此类化合物的研究及应用,而含手性联萘结构的发光材料,可直接通过光学纯的手性联萘酚或联萘胺原料直接合成得到,不需要手性拆分,高效快捷. (2) 八氢联萘酚(72°)较联萘酚(56.2°)具有更大的扭转角,将其作为手性源可能会进一步提高材料的 g 因子;同时较大的扭转角更有利于抑制材料的消旋,更好地保持材料稳定的构型及光学活性. (3) 八氢联萘酚外围具有 16 个氢原子,能显著抑制分子的堆积,减少激子的湮灭,提高发光效率. 在此基础上,设计了基于八氢联萘酚的大位阻手性发光材料(*R/S*)-OBN-*t*BuCz (图 1). 八氢联萘酚为手性源,叔丁基咔唑取代的氰基苯为传统的 TADF 发光基团,较大的叔丁基也可以有效增加手性发光分子的空间位阻,降低堆积效应,抑制浓度淬灭,有效提升器件效率. 所合成的手性发光材料展现出明亮的绿光发射(523 nm)、高的荧光量子产率(85.2%)和较强的对称圆偏振发光信号,甲苯溶液中的 g_{PL} 为 $+8.6 \times 10^{-4}$ 和 -6.5×10^{-4} . 基于(*S/R*)-OBN-*t*BuCz 的电致发光器件表现出优异性能:起亮电压为 3.9 V,最大亮度为 27709 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$,最大电流效率为 43.8 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$,最大功率效率为 33.5 $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$,最大外量子效率为 12.4%,效率滚降很低,并显示出明显的圆偏振电致发光信号, g_{EL} 分别为 $+1.57 \times 10^{-3}$ 和 -0.90×10^{-3} .

2 结果与讨论

2.1 合成与结构

材料(*S/R*)-OBN-*t*BuCz 的合成路线如图 2 所示. 四氟对苯二腈和(*S/R*)-八氢联萘酚在碱性条件下经过取代反应得到中间体(*S/R*)-OBN-F,其与叔丁基咔唑继续反应得到目标产物. 化合物结构通过核磁(^1H NMR、

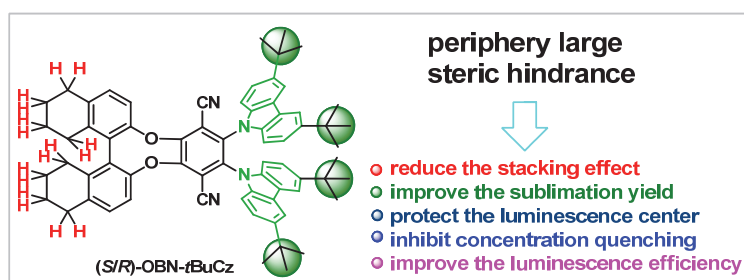


图1 大位阻手性发光材料分子结构设计

Figure 1 Molecular structure design for chiral luminescent material with large steric hindrance

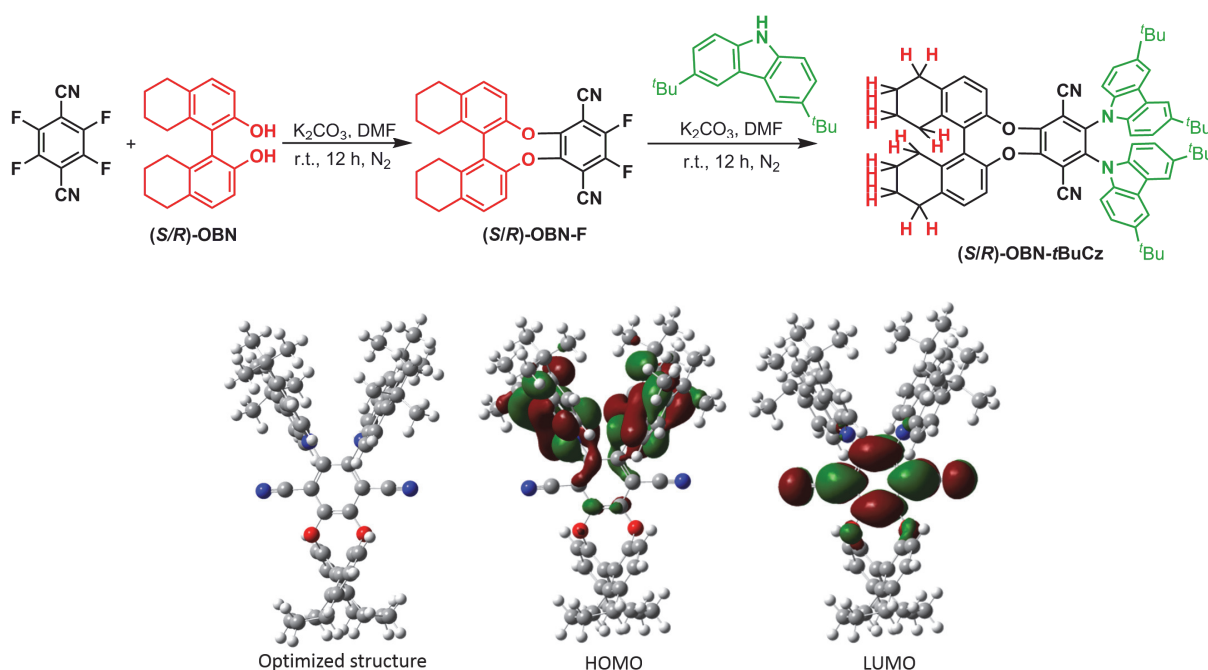


图2 合成路线和分子轨道

Figure 2 Synthesis route and molecular orbitals

^{13}C NMR、 ^{19}F NMR)和质谱分析进行了表征(Supporting information).

通过密度泛函理论(DFT)计算研究了(S/R)-OBN-tBuCz的立体结构、分子轨道和电子云分布. 计算结果显示, 材料的HOMO主要分布在咪唑结构单元上, 而LUMO分布在对苯二腈结构单元上, 两种分子轨道形成了较好的分离, 具有TADF材料分子轨道的典型特征(图2), 而桥连苯环上的少量电子云交叠有利于得到高的发光效率. 通过TD-DFT计算得到(S/R)-OBN-tBuCz的 S_1 和 T_1 能级分别为2.50和2.42 eV, ΔE_{ST} 为0.08 eV, 较小的 ΔE_{ST} 有利于提高三重态激子的上转换效率. 根据循环伏安法(CV)测得的氧化电位(图S1), 计算得到(S/R)-OBN-tBuCz的HOMO能级为-5.60 eV. 根据材料吸收光谱边沿波长, 计算出HOMO与LUMO间能级差为2.46 eV; 结合HOMO能级值, 得到(S/R)-OBN-tBuCz的LUMO能级为-3.14 eV.

2.2 光物理性能与热稳定性

图3为(S/R)-OBN-tBuCz在甲苯溶液($5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中的紫外-可见吸收和发射光谱. 图中, 435 nm处的吸收峰来源于D-A结构中分子内电荷转移吸收; 而296 nm的吸收峰来源于八氢联萘和咪唑基团 $\pi-\pi^*$ 跃迁等. 由发射光谱可知, (S/R)-OBN-tBuCz的最大发射峰为523 nm, 属于绿光发射. 根据77 K温度下荧光和磷光光谱的起峰(图S2), 计算得到(S/R)-OBN-tBuCz的 S_1 和 T_1 能级分别为2.64 eV和2.59 eV, ΔE_{ST} 仅为0.05 eV, 较小的能级差有利于实现高效的反系间穿越, 提高发光效率. 瞬态荧光衰减测试结果显示(图S3), (S/R)-OBN-tBuCz的甲苯溶液包含有纳秒级(6.5 ns)和微秒级(13 μs)寿命的两种组分, 可分别归属为瞬时荧光(PF)和来源于激发三重态的延迟荧光(DF). 甲苯溶液中的光致发光量子产率(PLQY)较高, 为78.7%; 而掺杂薄

膜中显示更高的 PLQY, 达到 85.2%(图 S4). 热重分析(TGA)表明, (*R*)-OBN-*t*BuCz 具有高的热稳定性, 在氮气环境下的热分解温度(T_d , 失重 5%)达到了 451 °C (图 S5). 差示扫描量热(DSC)测试没有观察到 (*R*)-OBN-*t*BuCz 玻璃化转变现象, 说明该化合物具有良好的形貌稳定性和热稳定性, 有助于提高电致发光器件的操作稳定性和寿命.

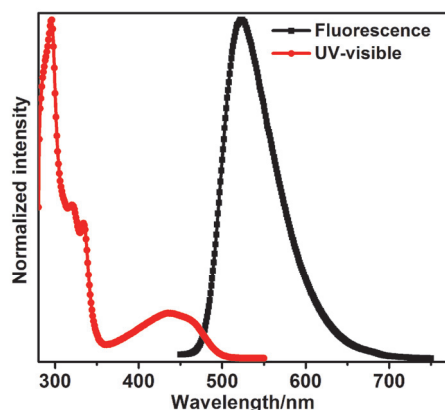


图 3 (*R*)-OBN-*t*BuCz 在甲苯溶液中的吸收光谱和光致发光光谱
Figure 3 The absorption and photoluminescence (PL) spectra of (*R*)-OBN-*t*BuCz in toluene solution

2.3 手性光学性能

如图 4 所示, (*S*)-OBN-*t*BuCz 和(*R*)-OBN-*t*BuCz 的圆二色(CD)光谱具有明显的镜像对称关系. 在 300~350 nm 范围内的科顿效应可以归因于手性 OBN 单元的特征吸收; 而 400 nm 左右的科顿效应被认为是 TADF 模块中 D-A 电子结构的吸收, 表明在基态 OBN 单元成功地将手性诱导到 TADF 骨架中, 实现了手性的有效传递. 随后, 对圆偏振发光(CPL)光谱进行测试, 镜像对称的圆偏振发射信号在甲苯溶液中观察到, (*S*)-OBN-*t*BuCz 的 g_{PL} 为 $+8.6 \times 10^{-4}$, 而(*R*)-OBN-*t*BuCz 的 g_{PL} 为 -6.5×10^{-4} , 证实了对映体在激发态下的圆偏振发光性质.

2.4 电致发光性能

为了进一步研究所合成材料的电致发光性能, 我们将(*S/R*)-OBN-*t*BuCz 作为发光中心制备圆偏振电致发光器件. 器件结构为 ITO/HATCN (hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile)(10 nm)/TAPC (di-[4-(*N,N*-ditolyl-amino)-phenyl]cyclohexane)(60 nm)/TcTa(4,4'',4''-tris(carbazol-9-yl)triphenylamine):(*S/R*)-OBN-*t*BuCz ($w=10\%$) (5 nm)/26DCzPPy: (*S/R*)-OBN-*t*BuCz ($w=10\%$) (15 nm)/TmPyPB(1,3,5-tri(*m*-pyrid-3-yl-phenyl) benzene) (60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm), 分别命名 D-S 和 D-R(图 5). HATCN 和 LiF 分别用作空穴注入和电子注入材料; TAPC 具有高的空穴迁移率($1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)和高

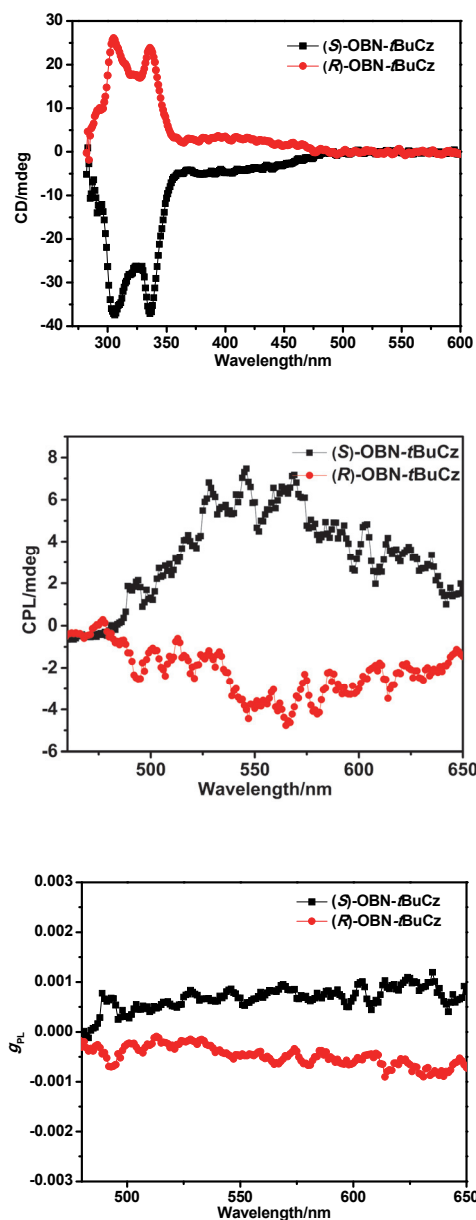


图 4 CD、CPL 光谱及 g_{PL} -波长曲线

Figure 4 The curves of CD, CPL spectra and g_{PL} versus wavelength

的 LUMO 能级(-1.8 eV)作为空穴传输材料和电子阻挡层; TmPyPB 具有低的 HOMO 能级(-6.7 eV)和较高的电子迁移率($1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 被用作电子传输材料, 同时还可以阻挡空穴; TcTa 和 26DCzPPy 作为双发光层主体材料, 利于拓展激子复合区域, 降低效率滚降. 其中合适的 TcTa (-5.80 eV) HOMO 能级在 TAPC (-5.5 eV)和 26DCzPPy (-6.1 eV)之间, 既可作为空穴传输的“梯”, 又可作为主体材料, 可有效降低驱动电压; 26DCzPPy 的空穴和电子传输能力相当, 能够很好地平衡载流子的传输与复合. 优化掺杂浓度及各层厚度后, 器件在掺杂浓度 $w=10\%$ 时得到最佳性能.

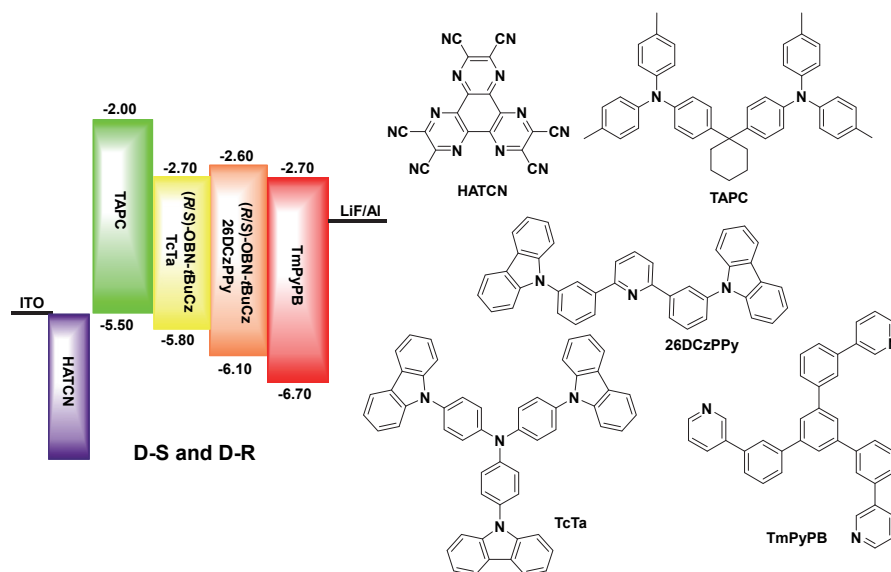


图5 所用材料的分子结构和圆偏振器件能级图

Figure 5 Molecular structures of used materials and energy level diagrams of CP-OLEDs

从表1和图6可以看出, 基于这一对手性发光材料器件的电致发光(EL)性能基本相同. D-S和D-R均发出明亮绿光, 最大发射波长为530 nm, 对应的CIE (1931)坐标为(0.33, 0.59), 与溶液发光类似. 器件D-S的启亮电压为3.9 V, 最大亮度为27709 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 最大电流效率为43.8 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 最大功率效率为33.5 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$, 最大外量子效率为12.4%. 基于对映异构体的器件D-R也表现出了类似的优异性能: 启亮电压为3.9 V, 最大亮度为24223 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 最大电流效率为42.0 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 最大功率效率为32.2 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$, 最大外量子效率为11.9%. 值得注意的是, 这两个器件都显示出了非常低的效率滚降. 例如, 器件D-S的亮度在100和1000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, 电流效率仍能分别保持在39.3和38.5 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$; 即使亮度达到5000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 电流效率依然保持在36.4 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$. 高的效率以及低的效率滚降可能归因于以下三个因素: (1)八氢联萘以及叔丁基咔唑外围较多的氢原子产生较大的位阻效应, 减少了分子间的堆积, 有利于抑制三重态激子的湮灭; (2)材料本身较高的光致发光量子产率(甲苯溶液为78.7%、掺杂薄膜26DCzPPy:(R)-OBN-tBuCz ($w=10\%$)为85.2%)有利于产生较高的电致发光效率; (3)双发光层的器件结构可以有效地拓宽发光层中的载流子复合区域, 减少载流子聚集, 抑制激子猝灭, 从而提高效率, 降低效率滚降. 接着, 我们研究了D-S和D-R的

圆偏振电致发光性质. 如图6e, 6f, 两个器件展现出对称的圆偏振电致发光信号, g_{EL} 分别为 $+1.57\times 10^{-3}$ 和 -0.90×10^{-3} , 证明了八氢联萘酚手性源能够很好地诱导出圆偏振电致发光.

3 结论

将大位阻八氢联萘酚作为有效的手性源引入到TADF发光分子骨架中, 直接获得高效手性发光材料(S/R)-OBN-tBuCz, 其展现出明亮的绿光发射, 最大发射峰为523 nm, 荧光量子产率达到85.2%. 另外CD与CPL光谱表明八氢联萘酚有效地传递了自身的手性性质. (S)-OBN-tBuCz和(R)-OBN-tBuCz展现出对称的圆偏振发射信号, g_{PL} 分别为 $+8.6\times 10^{-4}$ 和 -6.5×10^{-4} . 将手性发光材料作为客体掺杂材料制备了圆偏振电致发光器件. 两个器件都展现出优异性能, 其中D-S的启亮电压为3.9 V, 最大亮度为27709 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 最大电流效率为43.8 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 最大功率效率为33.5 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$, 最大外量子效率为12.4%, 效率滚降很低. 优良的器件性能来源于材料分子和器件结构的巧妙设计: 较大的位阻效应和双光层器件结构等. 另外, 器件表现出明显的圆偏振电致发光信号, g_{EL} 分别为 $+1.57\times 10^{-3}$ 和 -0.90×10^{-3} . 该分子结构的设计和高的性能有利于促进手性发光材料及圆偏振电致发光器件等相关研究领域的发展.

表1 器件D-S和D-R的电致发光性能数据

Table 1 The data of electroluminescence performances of D-S and D-R devices

Device	$V_{\text{turn-on}}^a/\text{V}$	$L_{\text{max}}^b/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	$\eta_{\text{c,max}}^c/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	$\eta_{\text{c,100/1000/5000}}^d/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	$\eta_{\text{p,max}}^e/(\text{lm}\cdot\text{W}^{-1})$	$\text{EQE}_{\text{max}}^f/\%$	g_{EL}^g
D-S	3.9	27709	43.8	39.3/38.5/36.4	33.5	12.4	$+1.57\times 10^{-3}$
D-R	3.9	24223	42.0	39.0/38.1/34.9	32.2	11.9	-0.90×10^{-3}

^a $V_{\text{turn-on}}$: 启亮电压, 亮度为1 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时的工作电压; ^b L_{max} : 最大亮度; ^c $\eta_{\text{c,max}}$: 最大电流效率; ^d $\eta_{\text{c,100/1000/5000}}$: 亮度为100、1000和5000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时的电流效率;

^e $\eta_{\text{p,max}}$: 最大功率效率; ^f EQE_{max} : 最大外量子效率; ^g g_{EL} : 最大发射波长(530 nm)处的g因子.

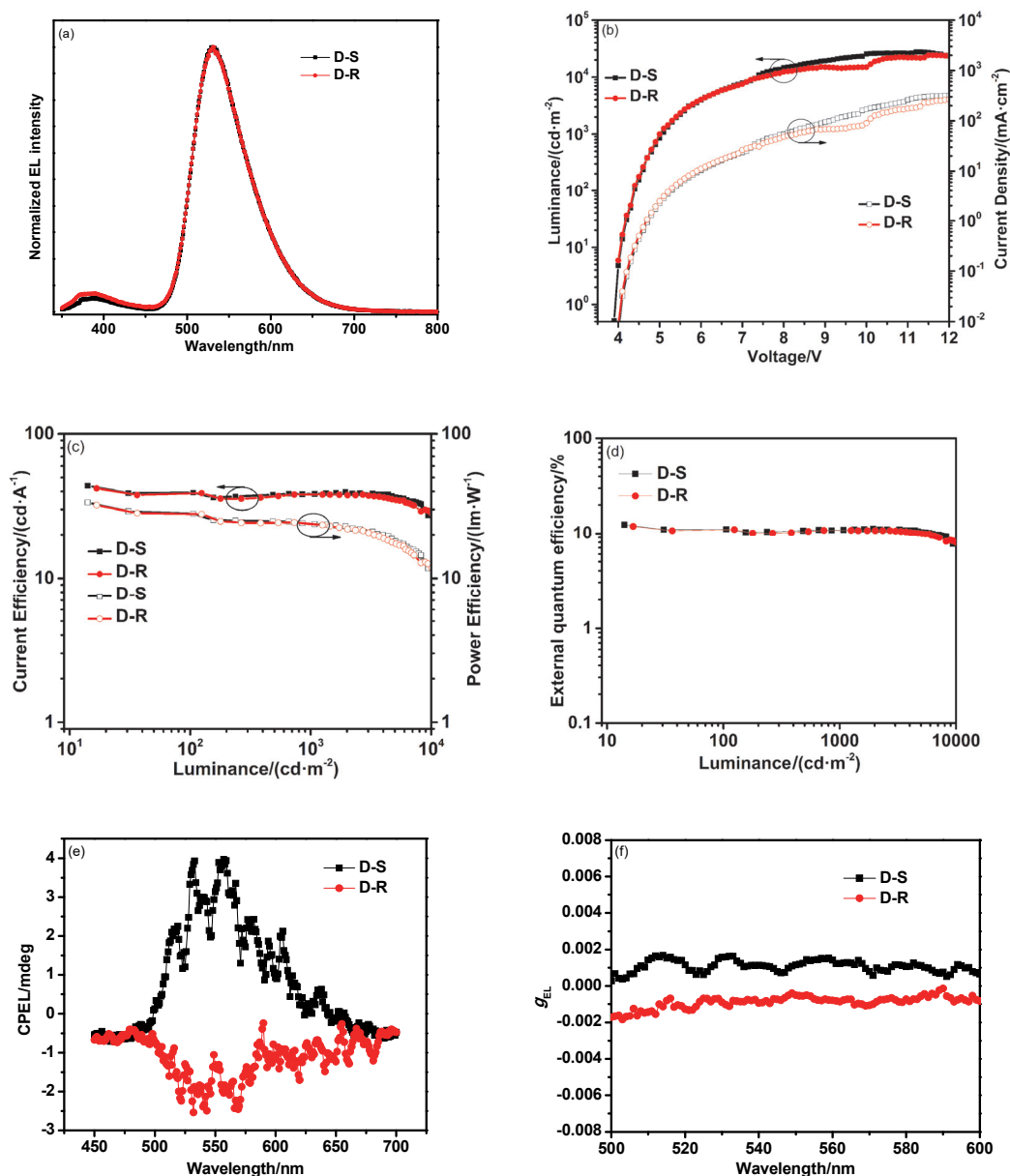


图6 圆偏振 OLEDs 性能: (a) 电致发光光谱, (b) 亮度和电流密度-电压曲线, (c) 电流效率和功率效率-亮度曲线, (d) 外量子效率-亮度曲线, (e) 圆偏振电致发光光谱-波长曲线, (f) g_{EL} 值-波长曲线

Figure 6 CP-OLEDs performances: (a) EL spectrum, (b) luminance/current density-voltage curves, (c) current efficiency/power efficiency-luminance curves, (d) EQE-luminance curves, (e) CPEL spectra-wavelength curves, (f) g_{EL} values-wavelength curves

4 实验部分

4.1 材料的合成

4.1.1 中间体(R)-OBN-F 的合成

2.0 mmol 四氟对苯二腈、5.0 mmol 碳酸钾和八氢联萘酚((R)-OBN)(2.0 mmol)溶于干燥的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF) (20 mL)中, 放在一个带有磁性搅拌棒的充满氮气的烧瓶中搅拌. 反应混合物在室温下搅拌 12 h, 然后将反应体系倒入水中(50 mL), 用乙酸乙酯(20 mL $\times$ 3)萃取. 合并的有机层用水(50 mL)洗涤, 加入硫酸镁

干燥、过滤, 并在真空下浓缩. 粗产物用层析柱(V (乙酸乙酯): V (石油醚)=1:12)快速提纯, 得(R)-OBN-F 为白色固体, 产率为 84%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.04 (d, $J=12.0$ Hz, 1H), 6.94 (d, $J=12.0$ Hz, 1H), 2.82~2.64 (m, 2H), 2.55 (m, 1H), 2.32~2.25 (m, 1H), 1.76~1.66 (m, 3H), 1.60~1.51 (m, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 148.13 (s), 147.07 (t, $J=2.6$ Hz), 146.71 (d, $J=15.2$ Hz), 144.10 (d, $J=16.2$ Hz), 136.47 (s), 135.91 (s), 129.64 (s), 127.88 (s), 117.07 (s), 108.02 (s), 101.78 (dd, $J=10.2, 6.8$ Hz), 28.29 (s), 26.53 (s), 21.46 (d, $J=12.1$

H₂). ¹⁹F NMR (377 MHz, CDCl₃) δ: -132.30 (s).

4.1.2 目标化合物(R)-OBN-*t*BuCz的合成

(R)-OBN-F (1.0 mmol), 碳酸钾(4.0 mmol)和 3,6-叔丁基咔唑(2.5 mmol)溶于干燥的 DMF (15 mL)中, 在带有磁性搅拌棒的干燥的冲满氮气的烧瓶进行搅拌. 反应混合物在室温下搅拌 12 h, 然后将反应结束后的混合悬浮液倒入水中(30 mL), 用乙酸乙酯(10 mL×3)萃取水层. 混合的有机层用水洗涤(30 mL), 在硫酸镁上干燥、过滤, 并在真空下浓缩. 粗产物用层析柱(V(乙酸乙酯): V(石油醚)=1:10)快速提纯, 得(R)-OBN-*t*BuCz 为黄色固体, 产率为 80%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.55 (s, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.29 (dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, 2H), 7.09 (dd, *J*=8.0, 4.0 Hz, 1H), 6.86 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.57 (dd, *J*=8.0, 4.0 Hz, 1H), 6.28 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 3.05~2.82 (m, 2H), 2.7~2.69 (m, 1H), 2.49 (dt, *J*=16.0, 8.0 Hz, 1H), 1.91~1.83 (m, 3H), 1.82~1.64 (m, 1H), 1.37 (s, 9H), 1.27 (s, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 151.18 (s), 149.48 (s), 143.97 (s), 143.65 (s), 137.57 (s), 137.13 (s), 136.89 (s), 136.60 (s), 134.43 (s), 130.73 (s), 129.20 (s), 124.53 (s), 124.09 (s), 123.14 (s), 122.38 (s), 118.75 (s), 115.83 (s), 115.26 (s), 114.04 (s), 112.48 (s), 109.25 (d, *J*=4.0 Hz), 35.57 (s), 34.37 (s), 31.83 (d, *J*=14.1 Hz), 29.44 (s), 27.67 (s), 22.61 (d, *J*=11.1 Hz).

4.2 电致发光器件的制备与性能测试

制备 OLED 的所有有机材料在使用前均通过真空升华提纯. 在 10⁻⁴ Pa 的真空条件下, 各层材料沉积在薄层电阻为 15 Ω·square⁻¹ 的 ITO 玻璃上. 有机材料的蒸镀速度为 0.1~0.2 nm·s⁻¹, LiF 和 Al 的沉积速度分别为 0.01 nm·s⁻¹ 和 0.3 nm·s⁻¹. 客体材料和主体材料从两个分开的蒸镀源共蒸镀形成掺杂的发光层. 器件的有效发光面积为 0.1 cm². 器件性能的测试采用计算机控制的 KEITHLEY 2400 Source Meter、Spectra Scan PR650 电流-电压-亮度计, 电致发光光谱在 Hitachi F-4600 荧光光谱仪上测得, 圆偏振电致发光光谱由 Jasco CPL-300 测得. 器件未经过封装处理, 所有测试均在空气气氛和室温下完成.

试剂、仪器、计算机软件以及化合物核磁谱图见支持信息(Supporting information).

References

- [1] (a) Trung, T. Q.; Lee, N. E. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603167. (b) Chen, S.; Dai, J.; Zhou, K.; Luo, Y.; Su, S.; Pu, X.; Huang, Y.; Lu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 367 (in Chinese). (陈仕琦, 代军, 周凯峰, 罗艳菊, 苏仕健, 蒲雪梅, 黄艳, 卢志云, 化学学报, **2017**, *75*, 367.) (c) Kim, J. H.; Yun, J. H.; Lee, J. Y. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800255. (d) Lin, D.; Song, S.; Chen, Z.; Guo, P.; Chen, J.; Shi, H.; Mai, Y.; Song, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 103 (in Chinese). (林丹燕, 宋森川, 陈智勇, 郭鹏然, 陈江韩, 史华红, 麦裕良, 宋化灿, 有机化学, **2018**, *38*, 103.) (e) Zhou, W.; Liu, Z.; Wang, Z.; Hu, S.; Liang, A. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1214 (in Chinese). (周文静, 刘志谦, 王志平, 胡斯帆, 梁爱辉, 有机化学, **2019**, *39*, 1214.) (f) He, X.; Xiao, Y.; Yuan, X.; Ye, S.; Jiang, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 761 (in Chinese). (何煦, 肖炳萍, 袁鑫磊, 叶尚辉, 姜鸿基, 有机化学, **2019**, *39*, 761.) (g) Godumala, M.; Choi, S.; Cho, M. J.; Choi, D. H. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 2172. (h) Wu, Z.-G.; Yang, B.; Qiu, Y.-C.; Wang, Y.; Dai, H.; Zheng, Y.-X.; Wang, Y.; Hu, L.; Pan, Y. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 3887. (i) Tang, M.-C.; Chan, M.-Y.; Yam, V. W.-W. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 7249. (j) Cao, L.; Zhu, Z.-Q.; Klimes, K.; Li, J. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2101423. (k) 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**, 2008032.
- [2] (a) Schadt, M. *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 57. (b) Zhang, Y.; Schuster, G. B. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7192. (c) Jager, W. F.; Lange, B. D.; Feringa, B. L. *Science* **1996**, *273*, 1686. (d) Wang, C.; Fei, H.; Qiu, Y.; Yang, Y.; Wei, Z.; Tian, Y.; Chen, Y.; Zhao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 19. (e) Sherson, J.; Krauter, H.; Olsson, R.; Julasgaard, B.; Hammerer, K.; Cirac, I.; Polzik, E. *Nature* **2006**, *443*, 557. (f) Relaix, S.; Bourgerette, C.; Mitov, M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 251907. (g) Farshchi, R.; Ramsteiner, M.; Herfort, J.; Tahraoui, A.; Grah, H. T. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 162508. (h) Heffern, M. C.; Matosziuk, L. M.; Meade, T. J. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4496. (i) Sánchez-Carnerero, E.; Agarrabeitia, A.; Moreno, F.; Maroto, B.; Muller, G.; Ortiz, M.; de la Moya, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13488. (j) Kumar, J.; Nakashima, T.; Kawai, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3445. (k) Yan, J.; Ota, F.; San Jose, B. A.; Akagi, K. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1604529. (l) Frédrick, N.; Yan, B. *Molecules* **2018**, *23*, 3376. (m) Ma, J.-L.; Peng, Q.; Zhao, C.-H. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15441. (n) Sang, Y.; Han, J.; Zhao, T.; Duan, P.; Liu, M. *Adv. Mater.* **2019**, 1900110. (o) Zhao, W.-L.; Li, M.; Lu, H.-Y.; Chen, C.-F. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13793. (p) Song, F.; Zhao, Z.; Liu, Z.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 3284.
- [3] (a) Han, J.; Guo, S.; Lu, H.; Liu, S.; Zhao, Q.; Huang, W. *Adv. Optical Mater.* **2018**, *6*, 1800538. (b) Zhang, D.-W.; Li, M.; Chen, C.-F. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1331. (c) Frédrick, L.; Desmarchelier, A.; Favereau, L.; Pieters, G. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2010281. (d) Li, X.; Xie, Y.; Li, Z. *Adv. Photonics Res.* **2021**, *2*, 2000136.
- [4] (a) Peeters, E.; Christiaens, M.; Janssen, R.; Schoo, H.; Dekkers, H.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9909. (b) Oda, M.; Nothofer, H.-G.; Lieser, G.; Scherf, U.; Meskers, S. C. J.; Neher, D. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 362. (c) Oda, M.; Nothofer, H.-G.; Scherf, U.; Sunjic, V.; Richter, D.; Regenstein, W.; Neher, D. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6792. (d) Geng, Y.; Trajkovska, A.; Culligan, S. W.; Ou, J. J.; Philip Chen, H. M.; Katsis, D.; Chen, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14032. (e) Yang, Y.; Costa, R. C. D.; Smilgies, D. M.; Campbell, A. J.; Fuchter, M. J. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2624. (f) Lee, D. M.; Song, J. W.; Lee, Y.; Yu, C. J.; Kim, J. H. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700907. (g) Nuzzo, D. D.; Kulkarni, C.; Zhao, B.; Smolinsky, E.; Tassinari, F.; Meskers, S. C. J.; Naaman, R.; Meijer, E. W.; Friend, R. H. *ACS Nano* **2017**, *11*, 12713. (h) Yang, L.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Li, N.; Quan, Y.; Cheng, Y. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9663. (i) Kulkarni, C.; van Son, M. H. C.; Nuzzo, D. D.; Meskers, S. C. J.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 6633.
- [5] (a) Lunkley, J. L.; Shirotani, D.; Yamanar, K.; Kaizaki, S.; Muller, G. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12724. (b) Zinna, F.; Bari, L. D. *Chirality* **2015**, *27*, 1. (c) Zinna, F.; Giovanella, U.; Bari, L. D. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1791. (d) Zinna, F.; Pasini, M.; Galeotti, F.; Botta, C.; Bari, L. D.; Giovanella, U. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1603719. (e) Li, T. Y.; Jing, Y. M.; Liu, X.; Zhao, Y.; Shi, L.; Tang, Z.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14912. (f) Brandt, J.; Wang, X.; Yang, Y.; Campbell, A.; Fuchter, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9743. (g) Han, J.; Guo, S.; Wang, J.; Wei, L.; Zhuang, Y.; Liu, S.; Zhao, Q.; Zhang, X.; Huang, W. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700359. (h) Yan, Z.-P.; Luo, X.-F.; Liao, K.; Lin, Z.-X.; Wu, Z.-G.; Zhou, Y.-H.; Zheng, Y.-X. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4045. (i) Chen, Y.; Li, X.; Li, N.; Quan, Y.; Cheng, Y.; Tang, Y. *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 867. (j) Fu, G.; He, Y.; Li, W.; Wang, B.; Lü, X.; He, H.; Wong, W.-Y. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 13743. (k) Lu, J.-J.; Tu, Z.-L.; Luo, X.-F.; Zhang, Y.-P.; Qu, Z.-Z.; Liang, X.; Wu, Z.-G.; Zheng, Y.-X. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 5244. (l) Lu, G.; Wu, Z.-G.; Wu, R.; Cao, X.; Zhou, L.; Zheng, Y.-X.; Yang, C.-L. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 2102898.
- [6] (a) Imagawa, T.; Hirata, S.; Totani, K.; Watanabe, T.; Vacha, M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13268. (b) Feuillastre, S.; Pauton, M.; Gao, L.; Desmarchelier, A.; Riives, A. J.; Prim, D.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Muller, G.; Clavier, G.; Pieters, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3990. (c) Li, M.; Li, S.-H.; Zhang, D.; Cai, M.; Duan, L.

- Fung, M.-K.; Chen, C.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1. (d) Song, F.; Xu, Z.; Zhang, Q.; Zhao, Z.; Zhang, H.; Zhao, W.; Qiu, Z.; Qi, C.; Zhang, H.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lam, J. W. Y.; Zhao, Z.; Qin, A.; Ma, D.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 1800051. (e) Zhang, X.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Quan, Y.; Li, Y.; Cheng, Y.; Ye, S. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 439. (f) Zhang, Y.; Zhang, X.; Zhang, H.; Xiao, Y.; Quan, Y.; Ye, S.; Cheng, Y. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 24746. (g) Sun, S.; Wang, J.; Chen, L.; Chen, R.; Jin, J.; Chen, C.; Chen, S.; Xie, G.; Zheng, C.; Huang, W. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 14511. (h) Wang, Y.; Zhang, Y.; Hu, W.; Quan, Y.; Li, Y.; Cheng, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 26165. (i) Wu, Z.-G.; Han, H.-B.; Yan, Z.-P.; Luo, X.-F.; Wang, Y.; Zheng, Y.-X.; Zuo, J.-L.; Pan, Y. *Adv. Mater.* **2019**, 1900524. (j) Li, M.; Wang, Y.-F.; Zhang, D.; Duan, L.; Chen, C.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3500. (k) Yang, S.-Y.; Wang, Y.-K.; Peng, C.-C.; Wu, Z.-G.; Yuan, S.; Yu, Y.-J.; Li, H.; Wang, T.-T.; Li, H.-C.; Zheng, Y.-X.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17756. (l) Xu, Y.; Wang, Q.; Cai, X.; Li, C.; Wang, Y. *Adv. Mater.* **2021**, 2100652. (m) Ni, F.; Huang, C.-W.; Tang, Y.; Chen, Z.; Wu, Y.; Xia, S.; Cao, X.; Hsu, J.-H.; Lee, W.-K.; Zheng, K.; Huang, Z.; Wu, C.-C.; Yang, C. *Mater. Horiz.* **2021**, *8*, 547. (n) Yan, Z.-P.; Liu, T.-T.; Wu, R.; Liang, X.; Li, Z.-Q.; Zhou, L.; Zheng, Y.-X.; Zuo, J.-L. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 2103875.
- [7] (a) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234. (b) Tao, Y.; Yuan, K.; Chen, T.; Xu, P.; Li, H.; Chen, R.; Zheng, C.; Zhang, L.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931. (c) Wong, M. Y.; Zysman-Colman, E. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605444. (d) Im, Y.; Kim, M.; Cho, Y. J.; Seo, J.-A.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1946. (e) Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915. (f) Cai, X.; Su, S.-J. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 1802558. (g) Zou, Y.; Gong, S.; Xie, G.; Yang, C. *Optical Mater.* **2018**, 1800568. (h) Liang, X.; Tu, Z.-L.; Zheng, Y.-X. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5623. (i) Qiu, Z.; Tan, J.; Cai, N.; Wang, K.; Ji, S.; Huo, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 679 (in Chinese). (邱志鹏, 谭继华, 蔡宁, 王凯, 籍少敏, 霍延平, 有机化学, **2019**, *39*, 679). (j) Wang, T.; Hua, X.; Yu, Y.; Yuan, Y.; Feng, M.; Jiang, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1436 (in Chinese). (王彤彤, 华晓晨, 郁友军, 袁熠, 冯敏强, 蒋佐权, 有机化学, **2019**, *39*, 1436). (k) Yu, J.; Xiao, Y.; Chen, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3460 (in Chinese). (俞佳, 肖雅方, 陈嘉雄, 有机化学, **2019**, *39*, 3460). (l) Cao, H.; Li, B.; Wan, J.; Yu, T.; Xie, L.; Sun, C.; Liu, Y.; Wang, J.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 680 (in Chinese). (曹洪涛, 李波, 万俊, 余涛, 解令海, 孙辰, 刘玉玉, 王锦, 黄维, 化学学报, **2020**, *78*, 680). (m) Zhou, T.; Qian, Y.; Wang, H.; Feng, Q.; Xie, L.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 557 (in Chinese). (周涛, 钱越, 王宏健, 冯全友, 解令海, 黄维, 化学学报, **2021**, *79*, 557).

(Cheng, B.)