

基于超分子主客体共晶的热活化延迟荧光材料

石 强^{a,b} 王乐勇^{*,b}^(a) 齐鲁工业大学(山东省科学院)新材料研究所 济南 250014)^(b) 南京大学化学化工学院 介观化学教育部重点实验室 南京 210023)

Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Based on Cocrystals of Supramolecular Host and Guest

Shi, Qiang^{a,b} Wang, Leyong^{*,b}^(a) Advanced Materials Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan, Shandong 250014)^(b) Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023)

热活化延迟荧光(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)^[1]是一种在三线态与单线态能量相近的情况下,三线态上的电子在热活化作用下反向系间窜越到单线态并返回基态时发射的荧光.由于这种现象在光电子^[2]、光催化^[3]、激光^[4]以及生物成像^[5]等诸多领域具有广泛的应用潜力,因此,在近几年,具有 TADF 性质的材料逐渐引起了人们的关注和重视.设计 TADF 材料的关键是保证分子的单线态和三线态之间较小的能隙(ΔE_{ST}),这在分子设计上就要求分子的最低已占轨道(LUMO)以及最高未占轨道(HOMO)之间在空间上的分离.为了做到这一点,人们设计了各种各样的电子给体-受体(D-A)型分子,包括具有扭转 π 轨道的刚性分子等^[6].这些具有 TADF 性质的分子往往具有刚性骨架以及复杂而庞大的共轭体系,因此在合成上十分具有挑战

性.除了分子内 D-A 型热激活延迟荧光,研究表明,仅通过物理混合两种特定的电子给体和受体分子也可以实现较小的 ΔE_{ST} ,从而达到基于分子间电荷转移相互作用的热活化延迟荧光^[7].虽然这种方式在一定程度上可以避免合成过于复杂的分子,但是其所产生的热活化延迟荧光由于分子间的不规则排列等原因往往具有较低的光量子产率,这极大地限制了这种方式的应用.显然,基于分子间 D-A 型的热激活延迟荧光材料的构筑方式仍然具有较大的改进空间.

超分子大环主体可以利用其预组织的空腔识别特定客体,主客体之间的相互作用往往可以改变客体分子的荧光特性^[8].同时,主体与其所识别的客体之间的特定排列方式也可以规避以上所提到的简单物理混合物中分子不规则排列导致的低光量子产率.故理论上可

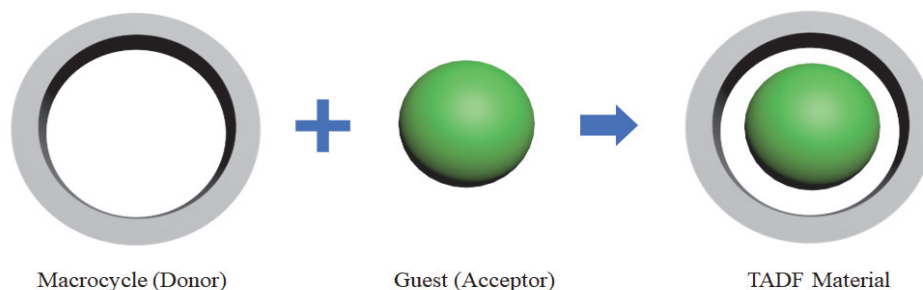


图 1 超分子主客体型 TADF 材料
Figure 1 TADF materials based on supramolecular host and guest

* Corresponding author. E-mail: lywang@nju.edu.cn. Published online March 16, 2022.

以利用超分子大环主体与相应的客体构筑具有优异热活化延迟荧光特性的材料. 最近, 中国科学院化学研究所分子识别与功能院重点实验室陈传峰课题组利用一种新型大环杯[3]二氢吡啶(**C[3]A**)与 1,2-二氰基苯(**DCB**)形成的超分子主客体共晶, 实现了基于弱相互作用的分子间 D-A 型 TADF 材料的制备, 为新型 TADF 材料的开发和发展提供了一种全新的模式^[9].

该团队利用二氢吡啶的三甲基衍生物作为大环主体的构筑基元, 在二氯甲烷溶液中, 在多聚甲醛存在条件下, 使用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化的傅克烷基化反应, 以 90% 的收率得到了三个通过亚甲基连接的杯[3]二氢吡啶. 核磁共振研究表明, 大环中的二氢吡啶片段可以上下自由翻转. 晶体学研究表明, **C[3]A** 在固体下展现出两种构象: 锥式和部分锥式. 其中部分锥式构象不利于其识别性质的发挥, 而在锥式构象中, 溶剂环己烷分子位于空腔内, 大环展现出口对口的堆积模式.

C[3]A 的构筑基元是常用于构筑 D-A 型 TADF 材料的电子供体, 使得大环可以与缺电子客体 1,2-二氰基苯

在固体形式下形成绿色晶体, 且在紫外光照下展现出不同于 **C[3]A** 的蓝绿色荧光. 单晶 X 射线衍射分析证实了客体 **DCB** 位于大环空腔内. 瞬态光致发光衰减曲线展现出了完美的瞬时和延迟部分, 证实了该超分子主客体共晶的 TADF 性质. 此外, 由于 TADF 行为易受到氧气影响, 相对于空气存在条件, 真空环境下共晶的发光增强现象进一步证实了它的 TADF 性质. 在 N_2 氛围下, 测得的共晶的光量子产率为 70%, 其中包含 60% 的延迟部分, 该数值创下了分子间 D-A 型 TADF 材料量子产率目前的最高纪录. 通过 77 K 温度下的荧光光谱和磷光光谱可以计算得到能级差 ΔE_{ST} 0.014 eV, 这有利于电子的高效反系间窜越, 以产生 TADF.

陈传峰课题组研究表明, 超分子大环主体与其所识别的客体之间的有序排列方式, 可以显著提高光量子产率, 进而可控构筑具有优异热活化延迟荧光特性的超分子材料, 为新型超分子 TADF 材料的探索提供了一种全新的思路.

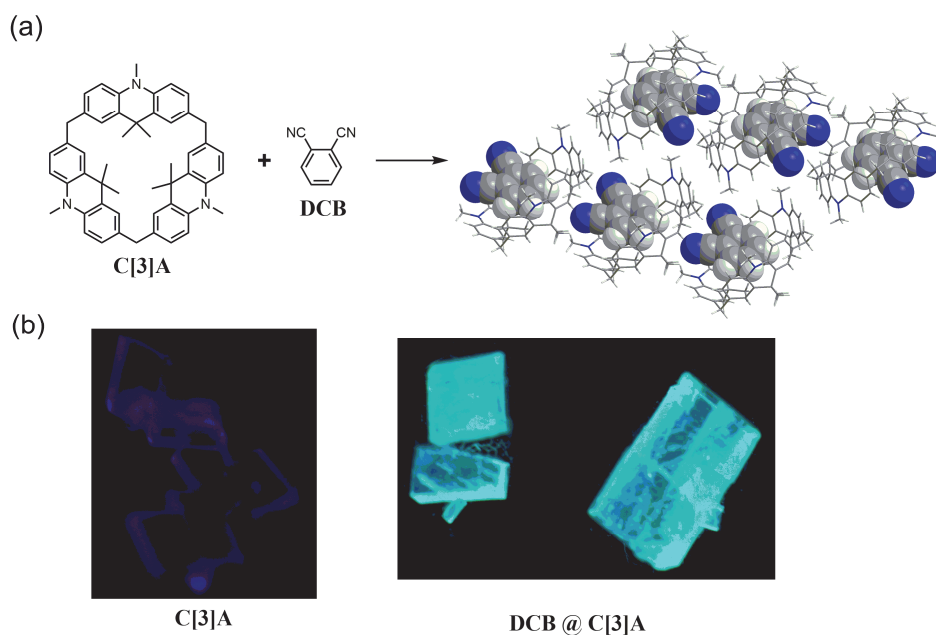


图 2 (a)主客体共晶; (b) **C[3]A** 与主客体络合物 **DCB@C[3]A** 荧光

Figure 2 (a) The cocrystals of **C[3]A** and **DCB**, (b) the irradiation of UV light on the crystal of macrocycle and host-guest complex

References

- [1] Etherington, M. K. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 716.
- [2] Wong, M. Y.; Zysman-Colman, E. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605444.
- [3] Bryden, M. A.; Zysman-Colman, E. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 7587.
- [4] Zhang, T.; Zhou, Z.; Liu, X.; Wang, K.; Fan, Y.; Zhang, C.; Yao, J.; Yan, Y.; Zhao, Y. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 20249.
- [5] Steingeger, A.; Klimant, I.; Borisov, S. M. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700372.
- [6] Lin, T. A.; Chatterjee, T.; Tsai, W. L.; Lee, W. K.; Wu, M. J.; Jiao M.; Pan, K. C.; Yi, C. L.; Chung, C. L.; Wong, K. T.; Wu, C. C. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6976.
- [7] Goushi, K.; Yoshida, K.; Sato, K.; Adachi, C. *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 253.
- [8] Li, D.; Lu, F.; Wang, J.; Hu, W.; Cao, X. M.; Ma, X.; Tian, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1916.
- [9] Zhou, H. Y.; Zhang, D. W.; Li, M.; Chen, C. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, e202117872.

(Lu, Y.)