

基于咕吨酮电子受体的高效圆偏振热活化延迟荧光材料

方素琴^{†,a} 童恺宁^{†,b} 陈思洽^{†,a} 张千峰^a 童碧海^{*,a,c} 冯敏强^{*,b} 孔辉^{*,a}

(^a 安徽工业大学冶金工程学院 分子工程与应用化学研究所 马鞍山 243002)

(^b 苏州大学功能纳米与软材料研究院 江苏省碳基功能材料与器件重点实验室 苏州 215123)

(^c 南京大学 配位化学国家重点实验室 南京 210023)

摘要 为了开发低成本、高效率的圆偏振热活化延迟荧光(CP-TADF)材料,将八氢联萘酚(H₈-BINOL)骨架与咕吨酮电子受体基团充分融合,合成了两对手性对映异构体(*R/S*)-AOBD 和(*R/S*)-POBD. 利用 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶或吩噻嗪电子供体基团来调节材料的发射波长和性质,本工作研究了这些材料的光物理性质和手性光学性质,采用气相沉积法制备了这些材料的电致发光器件,并对其性能进行了研究. 两种化合物均表现出良好的热稳定性. 减重 5%的分解温度(*T_d*) AOBD 为 433 °C, POBD 为 452 °C. AOBD 和 POBD 的玻璃化转变温度(*T_g*)分别为 152 和 258 °C. 它们的高 *T_d* 和 *T_g* 可以满足在有机发光二极管(OLED)应用和真空蒸发过程中对材料热稳定性的要求. 其光致发光量子效率在 0.34~0.43 之间,具有较小的 ΔE_{ST} (0.051~0.056 eV)和显著的聚集诱导延迟荧光活性. 两种化合物的最低未占据分子轨道(LUMO)主要分布在咕吨酮基团上,其中在 H₈-BINOL 亚结构上的分布比例高达 28%,它们的光致发光光谱也具有明显的圆极化,不对称因子(*g_{PL}*)值在 5.4×10^{-4} 和 9.0×10^{-4} 之间. 用这些化合物制备的圆偏振有机发光二极管(CP-OLEDs)具有良好的性能,其掺杂器件的外量子效率最高可达 16.6%,不对称因子(*g_{EL}*)在 2.2×10^{-3} ~ 5.4×10^{-3} 之间,器件亮度在 9118~32010 cd·m⁻²之间,亮度在 1000 cd·m⁻²时的效率滚降仅为 18%. 这些材料的高效率和高不对称因子归因于 H₈-BINOL 单元与受体基团的完全融合以及它们的空间位阻效应,为开发兼具高效率和高不对称因子的稳定电致发光材料提供了一个很好的思路.

关键词 有机发光二极管; 圆偏振发光; 热激活延迟荧光; 八氢联萘酚; 咕吨酮

Xanthone Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Enantiomers for Efficient Circularly Polarized Electroluminescence

Fang, Suqin^{†,a} Tong, Kaining^{†,b} Chen, Sihan^{†,a} Zhang, Qianfeng^a
Tong, Bihai^{*,a,c} Fung, Mankeung^{*,b} Kong, Hui^{*,a}

(^a Institute of Molecular Engineering And Applied Chemistry, School of Metallurgy Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

(^b Jiangsu Key Laboratory for Carbon-Based Functional Materials & Devices, Institute of Functional Nano & Soft Materials, Soochow University, Suzhou 215123, China)

(^c State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract In order to develop cheap and high-efficient circularly polarized thermally activated delayed fluorescence (CP-TADF) materials, herein, we have designed and synthesized two pairs of chiral enantiomers (*R/S*)-AOBD and (*R/S*)-POBD by fusing the H₈-BINOL skeleton into xanthone electron acceptor group. The electron donor groups of 9,10-dihydro-9,9-dimethylacridine or phenoxazine were used to regulate the emission wavelength and properties of materials. The photophysical and chiral optical properties of these materials have been studied. Electroluminescent devices using these materials were prepared by vapor deposition process and their performances were evaluated. Compounds exhibit good thermal stabilities. The decomposition temperatures (*T_d*) of 5% weight loss are 433 °C for AOBD and 452 °C for POBD. The glass transition temperatures (*T_g*) of AOBD and POBD are 152 °C and 258 °C. Their high *T_d* and *T_g* can meet the requirements for material thermal stability in the organic light-emitting diodes (OLED) application and vacuum evaporation processes. These materials have moderate photoluminescence quantum efficiencies (0.34~0.43). They have small ΔE_{ST} (0.051~0.056 eV) and showed obvious aggregation-induced delayed fluorescence activity. The lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) of these compounds are mostly located on the xanthone groups and the distribution proportion attributed to chiral H₈-BINOL substructures is as high as 28%. Therefore, their photoluminescence (PL) spectra also have obvious circular

* E-mail: tongbihai@163.com; mkfung@suda.edu.cn; konghui@ahut.edu.cn

† 共同第一作者(These authors contributed equally to this work)

Received January 7, 2025; published March 10, 2025.

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 (No. 21572001), Anhui Special Support Plan (No. T000609) and Distinguished Professor of the Wanjiang Scholars Project.

项目受国家自然科学基金(No. 21572001)、安徽省特支计划(No. T000609)和皖江学者特聘教授计划资助。

polarization with dissymmetry factors ($|g_{\text{PL}}|$) values between 5.4×10^{-4} and 9.0×10^{-4} . The circularly polarized organic light-emitting diodes (CP-OLEDs) using these compounds show good performances with the maximum external quantum efficiency (EQE_{max}) of 10.6%~16.6% and intense circularly polarized electroluminescence signal with dissymmetry factor ($|g_{\text{EL}}|$) of 2.2×10^{-3} ~ 5.4×10^{-3} . These devices also exhibited high brightness ($9118 \sim 32010 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$) and small efficiency roll-off (18%, at $1000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$). The high performance in device efficiencies and dissymmetry factor of these materials is attributed to the full fusion of the H_8 -BINOL units with receptor groups, as well as their steric hindrance effect. It provides a good strategy for the development of stable electroluminescent materials with high efficiency and dissymmetry factor.

Keywords organic light-emitting diodes; circularly polarized luminescence; thermally activated delayed fluorescence; octahydronaphthol; xanthone

1 引言

随着有机发光二极管(OLEDs)的逐渐商业化,圆偏振发光二极管(CP-OLEDs)因其在三维显示和加密信息存储方面的应用前景而受到越来越多的关注^[1]. 热活化延迟荧光(TADF)材料作为最新一代的电致发光材料,具有低成本和高效率的优点,因此,对于圆偏振 TADF (CP-TADF)材料的研究变得非常重要^[2]. 自 2016 年首次报道 CP-TADF 材料以来^[3], 众多新型 CP-TADF 材料不断涌现. 手性 1,1-双萘酚(BINOL)价格低廉、手性诱导能力强,常被用于 CP-TADF 材料的分子设计^[3-7]. 2019 年,Cheng 等^[7]制备了一对 TADF 对映体,其具有 BINOL 的扩展共轭骨架,光致发光量子产率为 18.5%,其 CP-OLED 材料表现出橙红色发光,最大外量子效率(EQE_{max})为 4.1%,电致发光的不对称因子($|g_{\text{EL}}|$)约为 1×10^{-3} . 然而,由于 BINOL 的扭转角较小(56.2°),在衍生化过程中容易发生外消旋,且其大的共轭分子骨架容易引起浓度猝灭^[8-9]. BINOL 的加氢产物八氢联萘酚(H_8 -BINOL)具有较大的扭转角(70°),有利于提高手性构型的稳定性,提高手性诱导能力. 此外,增加的烷基空间位阻基团可以减少分子的堆积,抑制分子浓度的猝灭,使其更适合作为 CP-TADF 材料的合成块^[10-18]. 一般来说,增加 TADF 分子前沿轨道中手性基团的比例可以增强手性诱导的效果^[19-20]. 在 2022 年,Zheng 等^[19]通过空间位阻辅助的双核策略制备了多重共振 CP-TADF 材料,这些新材料实现了超纯的蓝色发射和圆偏振发光(CPL)特性. 用这些材料制备的 CP-OLEDs 的 EQE_{max} 为 25.6%, $|g_{\text{EL}}|$ 约为 1×10^{-3} . 虽然 CP-TADF 材料的研究已经取得了一些进展,但要进入实际应用,在材料成本、器件效率和不对称因子等方面仍存在许多挑战.

咕吨酮基团由于有较强的吸电子能力,刚性平面的分子结构,常作为电子受体单元用于 TADF 材料中^[21],但鲜有报道用于构建 CP-TADF 材料^[22]. 为了开发低成本、高效率的 CP-TADF 材料,我们将 H_8 -BINOL 骨架与咕吨酮电子受体基团充分融合,合成了两对手性对映异构体. 利用 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶或吩噻嗪电子供体基团来调节材料的发射波长和性质,研究了这些材料的光物理性质和手性光学性质,采用蒸镀工艺制备了电致发光器件,并对其性能进行了研究.

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

新化合物的合成路线如图 1 所示. 通过 H_8 -BINOL 与 4-溴-2-氟苯甲酸甲酯之间的 C—O 偶联反应,成功合成了中间体 Z1, Z1 的酯基水解后,分子内环化得到了中间体 Z2,然后通过钯催化将 Z2 与 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶和吩噻嗪进行 C—N 偶联反应,分别得到目标产物 AOBD 和 POBD,产率为 53%~61%. 目标产物通过核磁共振(NMR)和高分辨质谱(HRMS)进行表征,高效液相色谱(HPLC)测试结果表明,它们的手性纯度大于 98%,说明这些反应后 H_8 -BINOL 骨架构型没有变化.

2.2 热物理性质和光物理性质

采用热重分析法(TGA)和差示扫描量热法(DSC)研究了这些新材料的热稳定性. 手性异构体除了具有手性性质外,其他性质都非常相似,因此只选择了 *R* 构型产物进行研究. 如图 2 所示,两种化合物均表现出良好的热稳定性. 失重 5%的分解温度(T_d) AOBD 为 433°C , POBD 为 452°C . 如支持信息图 S1 所示, AOBD 和 POBD 的玻璃化转变温度(T_g)分别为 152°C 和 258°C . 它们的高 T_d 和 T_g 可以满足在 OLED 应用时真空蒸发过程中对材料热稳定性的要求.

测试了 AOBD 和 POBD 的紫外-可见吸收及光致发光(PL)光谱(图 3). 如图 3a 所示, 380 nm 以下的强吸收带是由共轭基团局部的 π - π^* 跃迁引起,而超过 380 nm 的弱吸收带,则归因于电子供体和受体之间的分子内电荷转移. 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶基的供电子能力弱于吩噻嗪基,因此化合物 AOBD 的紫外-吸收边缘较 POBD 发生蓝移. 两种化合物在二氯甲烷溶液中表现出非常弱的发光(PL 量子产率小于 2%). 然而,它们表现出显著的聚集诱导发光特性(见支持信息图 S2),当 AOBD 和 POBD 在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜中掺杂到浓度为 1% (*w*)时,这些化合物都表现出很强的发光能力(图 3b). AOBD 和 POBD 的 PL 峰分别为 498 nm 和 524 nm . 在固体粉末中, AOBD 和 POBD 的发射波长分别红移到 498 nm 和 543 nm . 在 PMMA 薄膜中, AOBD 和 POBD 具有中等的 PL 量子产率,分别为 0.34 和 0.43(表 1),而它们在微秒尺度上的长寿命($0.38 \sim 1.14 \mu\text{s}$)说明了这些材料的 TADF 特性. 它们具有较小的 ΔE_{ST} 值($0.051 \sim 0.056$

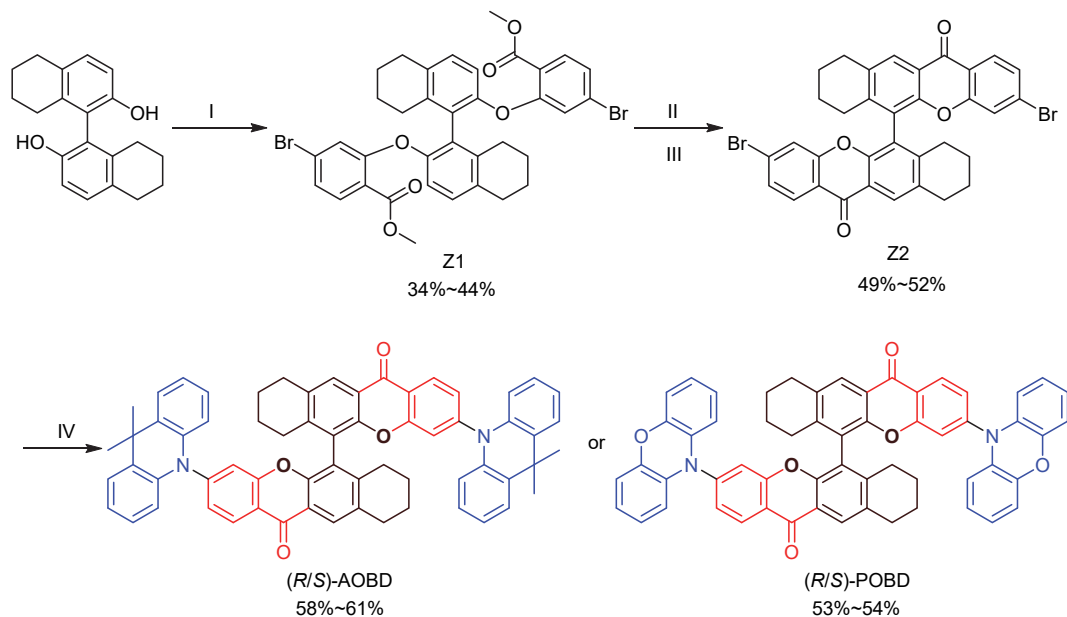


图1 AOBD 和 POBD 的合成路线

Figure 1 Synthetic routes of AOBD and POBD

(I) Methyl 4-bromo-2-fluorobenzoate, dimethylformamide, K_2CO_3 , 110 °C, N_2 , 12 h; (II) KOH, 4-dioxane, r.t., 12 h; (III) Trifluoroacetic acid, Trifluoroacetic anhydride, r.t., 12 h; (IV) Phenoxazine or 9,10-dihydro-9,9-dimethylacridine, $t\text{-BuOK}$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $t\text{-Bu}_3\text{PHBF}_4$, toluene, 110 °C, N_2 , 12 h.

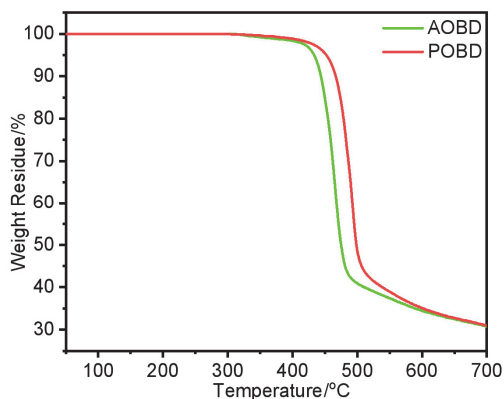


图2 AOBD 和 POBD 的热重分析图

Figure 2 Thermogravimetric analysis plots of AOBD and POBD

eV)(见支持信息图 S4)和快速的反向系间窜越(RISC)(在 77 K 时的 RISC 速率常数^[23]为 $1.3 \times 10^6 \sim 3.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$).

2.3 电化学性质和理论计算

采用循环伏安法研究了 AOBD 和 POBD 的电化学性质(图 4). 化合物 AOBD 表现出不可逆氧化, 电位为 0.559 V(相对于 Fc^+/Fc). 而化合物 POBD 具有可逆氧化作用, 电位为 0.386 V(相对于 Fc^+/Fc). 由此可推算出化合物 AOBD 和 POBD 的最高占据分子轨道(HOMO)能级分别为 -5.359 和 -5.186 eV. 这与 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶基团的供电子能力弱于吩噻嗪基团的性质相一致. 然后结合由紫外-可见吸收边估算的能隙(E_g^{opt}), 推导出化合物 AOBD 和 POBD 的最低未占据分子轨道(LUMO)能级分别为 -2.743 和 -2.755 eV. 它们 LUMO 能级相

似的结果也与它们相同的电子受体结构相一致.

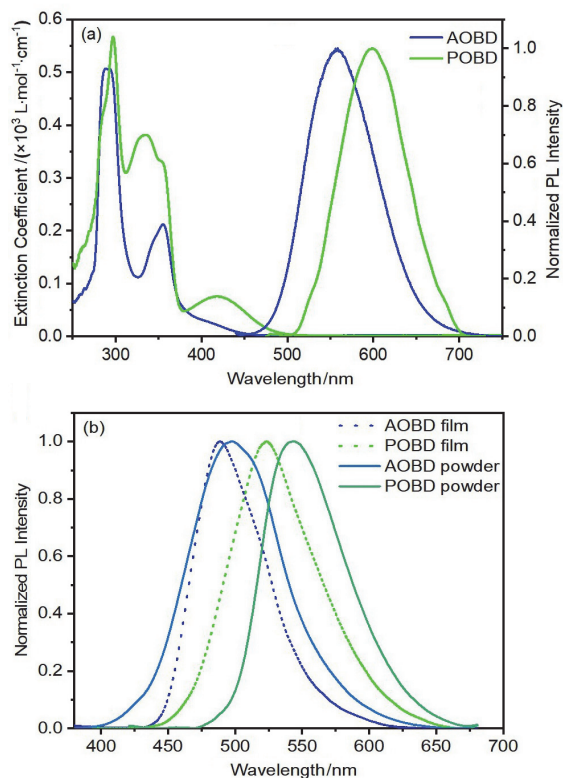


图3 AOBD 和 POBD 的紫外-可见吸收和光致发光光谱: (a) CH_2Cl_2 中 AOBD 和 POBD 紫外-可见吸收光谱图; (b)固体和 1% (w) PMMA 膜的光致发光光谱

Figure 3 UV-Vis absorption and photoluminescence spectra of AOBD and POBD: (a) UV-Vis absorption spectra of AOBD and POBD in CH_2Cl_2 ; (b) Photoluminescence spectra of solid and 1% (w) PMMA films

表1 AOBD 和 POBD 的物理特性

Table 1 Physical characteristics of AOBD and POBD

Sample	λ_{em}^a/nm	$\Phi^b/\%$	$\tau_{prompt}^b/\mu s$	$\tau_{delayed}^b/ns$	$R_{delayed}^b/\%$	$\Delta E_{ST}^c/eV$	$E_{1/2}^{ox d}/V$	HOMO ^e /eV	LUMO ^e /eV	(T_d/T_g)/°C
R-AOBD	559 (489)	34	0.38	24.0	15	0.051	0.559	-5.359	-2.743	433/152
R-POBD	599 (524)	43	1.14	29.8	30	0.056	0.386	-5.186	-2.755	452/258

^a PL spectra were recorded in CH₂Cl₂ (PMMA films at a conc. of 1% (w)) at r.t. ^b Quantum yields and lifetime were recorded in PMMA films at a conc. of 1% (w) at r.t. ^c Measured at 77 K. ^d $E_{1/2}^{ox}$ refers to $[(E_{pa} + E_{pc})/2]$, where E_{pc} and E_{pa} are the cathodic and anodic peak potentials referenced to the Fc⁺/Fc couple in CH₂Cl₂. ^e HOMO = $-4.8 - E_{1/2}^{ox}$. ^f LUMO = HOMO + E_g^{opt} . E_g^{opt} was estimated from the absorption edge.

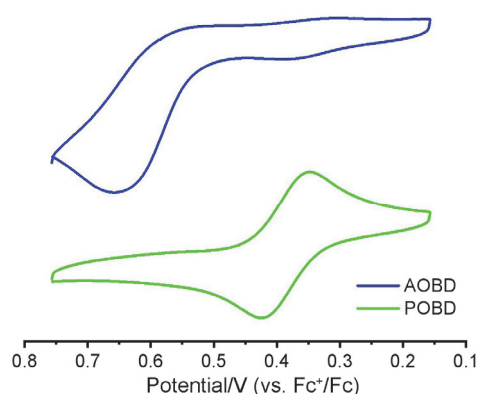


图4 AOBD 和 POBD 的循环伏安曲线图

Figure 4 Cyclic voltammetry plots of AOBD and POBD

为了更加深入了解这些新化合物的电子结构, 进行了密度泛函理论(DFT)计算. 计算结果(图 5)表明, 这些化合物的 HOMO 轨道主要位于电子供体基团(>96%)上, 即 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶或吩噻嗪基团上. 而 LUMOs 主要位于咕吨酮基团上(>97%), 其中 H₈-BINOL 的比例接近 28%, 可以提高其手性诱导能力, 前线轨道的分离分布有利于实现 TADF, 因为这减少了

T₁ 和 S₁ 之间的能量分裂(ΔE_{ST}), 并加速了 RISC^[24]. 计算出的 AOBD 和 POBD 的 HOMO/LUMO 能级分别为 -5.44/-1.96 和 -5.23/-1.92 eV. 计算得到的垂直 ΔE_{ST} 值(AOBD 为 0.0152 eV, POBD 为 0.0182 eV)非常小, 有利于实现 TADF. 这些理论计算结果与上述实验数据吻合良好.

2.4 手性发光性质

为研究其手性发光性质, 测试了它们在室温下的圆二色性(CD)和圆偏振发光(CPL)光谱. 如图 6(a, b)所示, 两对对映体在二氯甲烷溶液(1×10^{-5} mol·L⁻¹)中表现出良好的镜像 CD 信号. 380 nm 以下的吸收带可归因于咕吨酮基团的吸收, 而超过 380 nm 的吸收带可归因于分子内电荷转移的吸收. 它们强的 CD 信号表明, H₈-BINOL 的手性构型在一系列反应后得到了很好的维持. PMMA 薄膜中两对对映体的 CPL 光谱(1% (w))也显示出近镜像对称的 CPL 信号(图 6(c, d)). R/S-AOBD 的光致发光不对称因子(g_{PL})值分别为 $7.5 \times 10^{-4}/-7.9 \times 10^{-4}$ (489 nm). R/S-POBD 的值分别为 $5.4 \times 10^{-4}/-9.0 \times 10^{-4}$ (524 nm).

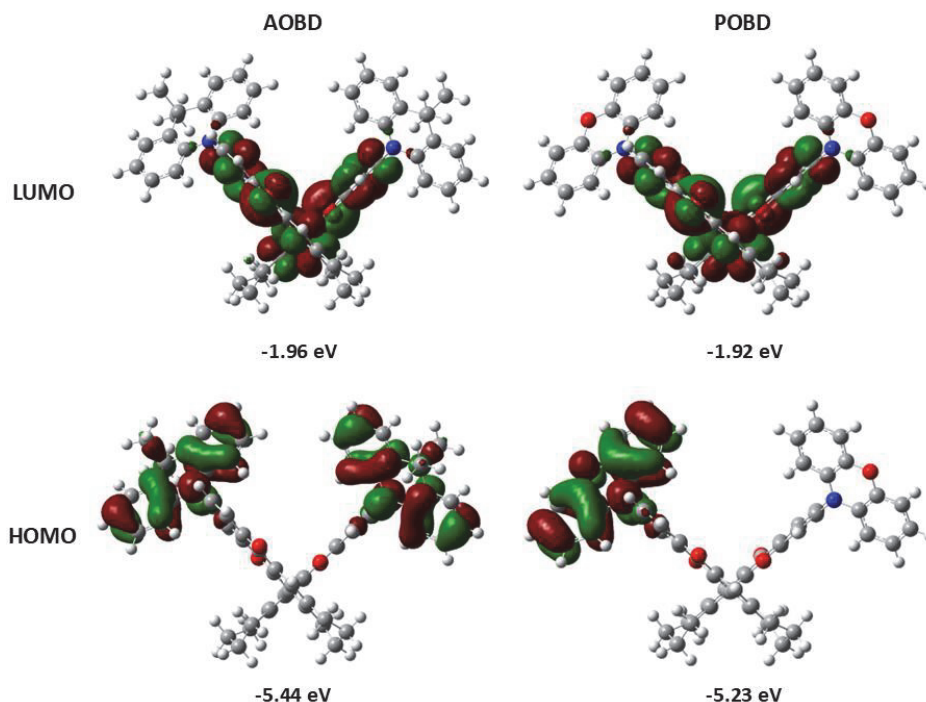


图5 AOBD 和 POBD 的 HOMO 和 LUMO 的能级图

Figure 5 Contour plots of the HOMOs and the LUMOs for AOBD and POBD

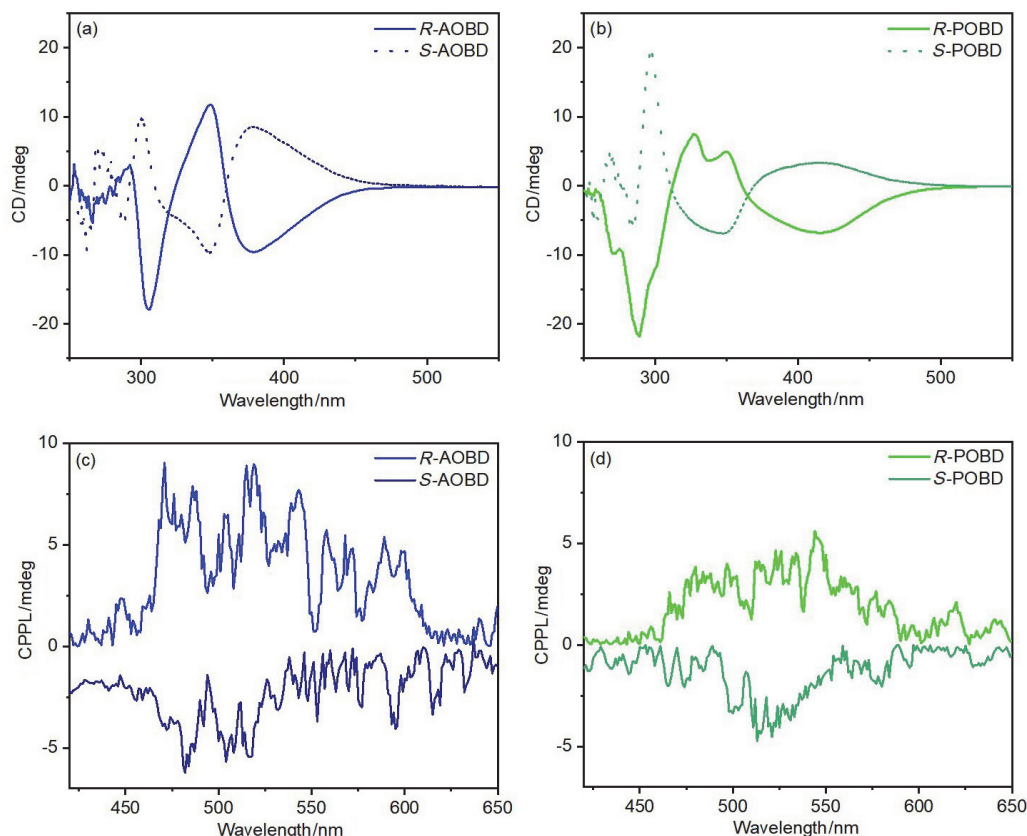


图6 CD和CPPL光谱
Figure 6 CD and CPPL spectra

2.5 电致发光特性

采用器件结构为氧化铟锡(ITO)/HAT-CN(10 nm)/TAPC(35 nm)/TCTA(10 nm)/mCP:新化合物(质量分数 8%)(20 nm)/TmPyPB(50 nm)/LiQ(2 nm)/Al(120 nm) (图7)评价新发光材料的电致发光(EL)性能. 将1,3,5-三

(3-吡啶基-3-苯基)苯(TmPyPB)和1,1'-双(2-4-甲苯氨基苯基)环己烷(TAPC)分别作为电子传递层和空穴传输层. 采用1,3-双(*N*-咔唑基)苯(mCP)作为主体材料, 发光材料的掺杂浓度为8% (*w*).

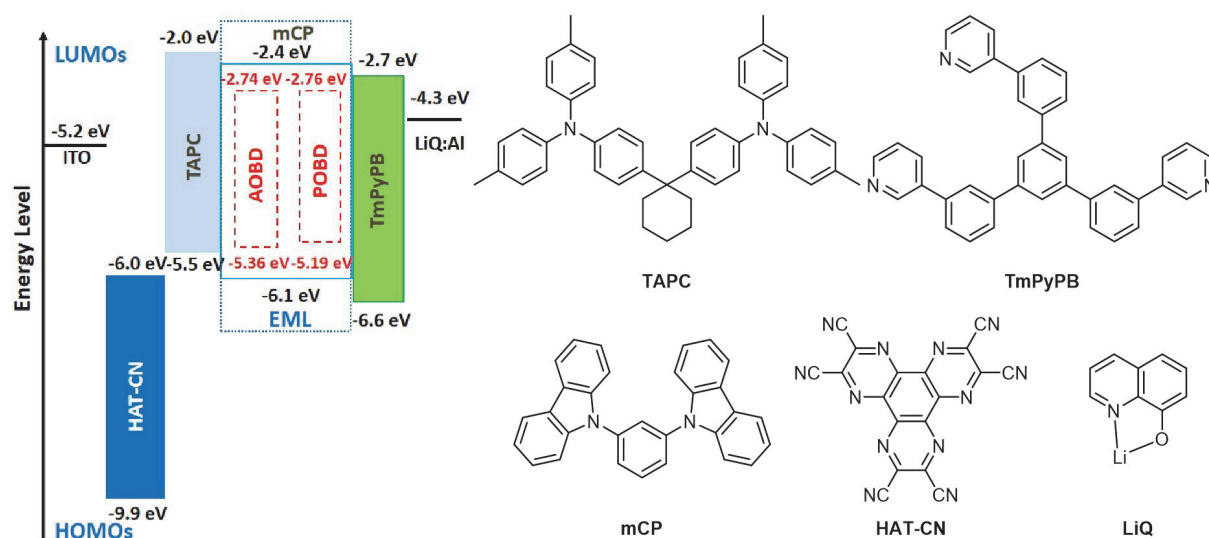


图7 器件构型和所用材料的化学结构
Figure 7 The device configurations and chemical structures of the materials used

这些器件的 EL 特征曲线和关键数据见图 8 和表 2. 如图 8a 所示, 基于 AOBD 的器件 DA 显示蓝绿色电致发光, 最大峰值在 488 nm, 国际照明委员会(CIE)坐标为(0.22, 0.42). 基于 POBD 的 DP 具有黄绿色电致发光, 最大峰值在 548 nm 处, CIE 坐标为(0.41, 0.55). AOBD 的 EL 谱与 PMMA 膜中的 PL 谱基本相同, 而 POBD 的 EL 谱相对于 PMMA 膜中的 PL 谱发生了 24 nm 的红移, 说明 POBD 更容易聚集, 没有检测到主体材料的发光, 这表明能量高效地从主体材料转移到发光材料中. 两个器件的开启电压在 3.8~4.0 V 之间, 其中 DA 和 DP 器件

的最大亮度分别为 9118 和 32010 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$.

两种器件均表现出良好的电致发光效率. 如图 8(c) 和 8(d)所示, 器件 DA 的最大电流效率(CE)和功率效率(PE)分别为 $24.5 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 $18.7 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$, 最大外部量子效率(EQE_{max})为 10.6%. 器件 DP 的效率更高, 最高效率分别为 $53.3 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $41.7 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 16.6%. 此外, 两个器件表现出较小的效率下降, 即使在 $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的高亮度下, EQEs 仅下降到其最大水平的 82%. 这表明, 烷基空间位阻基团显著提高了器件的稳定性.

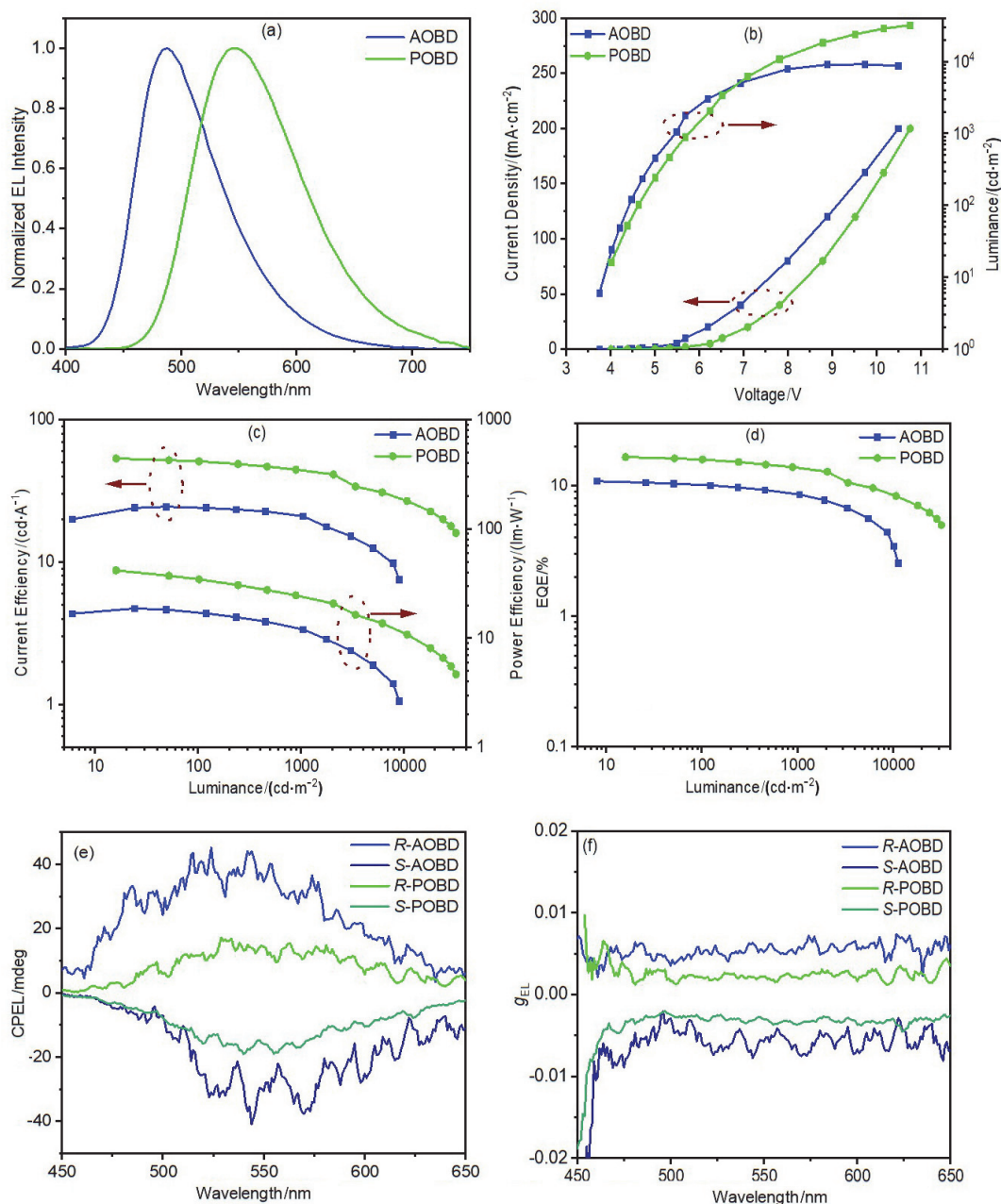


图 8 AOBD 和 POBD 器件 DA (AOBD) 和 DP (POBD) 的特性曲线: (a) 电致发光光谱; (b) 电流密度-电压-亮度曲线; (c) 电流效率-亮度-功率效率曲线; (d) EQE-亮度曲线; (e) CPEL 光谱; (f) g_{EL} 值-波长曲线

Figure 8 Character curves of AOBD and POBD devices DA (AOBD) and DP (POBD): (a) Electroluminescent spectra; (b) Current density-voltage-luminance curves; (c) Current efficiency-luminance-power efficiency curves; (d) EQE-luminance curves; (e) CPEL spectra; (f) g_{EL} values-wavelength curves

表2 AOBD 和 POBD 器件发光和效率数据

Table 2 AOBD and POBD device luminescence and efficiency data

Device (dopant)	$\lambda_{\text{EL}}/\text{nm}$	V_{on}^a/V	$L^b/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	$\text{CE}^c/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	$\text{PE}^c/(\text{lm}\cdot\text{W}^{-1})$	$\text{EQE}^c/\%$	$\text{CIE}^d(x, y)$
DA (AOBD)	488	3.8	9118	24.5 (21.4)	18.7 (12.3)	10.6 (8.6)	(0.22, 0.42)
DP (POBD)	548	4.0	32010	53.3 (44.1)	41.7 (24.3)	16.6 (13.7)	(0.41, 0.55)

^a Turn on voltages at $1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$; ^b Maximum luminance. ^c Maximum efficiency (efficiency at $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$); ^d CIE coordinates at 7 V.

在上述相同的器件条件下, 研究了两对对映体的电致圆偏振发光(CPEL)特性. 如图 8(e)和 8(f)所示, 器件显示出明显的 CPEL 活性, 表明这些手性化合物能够承受蒸镀条件. *R/S*-AOBD 的不对称因子(g_{EL})值分别为 4.6×10^{-3} — 5.4×10^{-3} (488 nm), *R/S*-POBD 的分别为 2.2×10^{-3} — 3.1×10^{-3} (548 nm). 可以看出, 这些 g_{PL} 值比 PMMA 薄膜中的 g_{EL} 值显著增加. 这可能是由于 EL 器件中较高的掺杂浓度和薄膜的制备方法不同所致.

3 结论

综上所述, 我们设计并合成了两对 CP-TADF 对映体(*R/S*)-AOBD 和(*R/S*)-POBD. 稳定的手性片段与 TADF 骨架完全融合, 具有良好的 TADF 和 CPL 性能. 这些材料具有较小的 ΔE_{ST} (0.051~0.056 eV)、中等的 PL 量子效率(0.34~0.43)和明显的聚集诱导发光(AIE)活性. 所有化合物均表现出良好的热稳定性($T_d > 430^\circ\text{C}$)和手性构型稳定性. 产物保持了手性原料的构型, 这些产物的手性构型能够承受蒸镀条件. 理论计算结果显示, 手性 H_8 -BINOL 单元在 LUMO 轨道中的分布比例高达 28%. 对映体的 CD 和 CPL 光谱显示出镜像对称性. 基于(*R*)-AOBD 和(*S*)-POBD 的 CP-OLEDs 呈蓝绿和黄绿色发光, EQE_{max} 分别为 10.6%和 16.6%. CPEL 性能良好, $|g_{\text{EL}}|$ 值在 2.2×10^{-3} 和 5.4×10^{-3} 之间. 这些器件显示出 $9118 \sim 32010 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的高亮度和小的效率滚降(在 $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时仅降低 18%). 这些材料的高效率和 CPL 性能归因于 H_8 -BINOL 单元与受体基团的完全融合以及其空间位阻效应. 该研究提供了一种方便的策略来平衡 CP-TADF 材料的器件效率和不对称因子.

4 实验部分

4.1 手性发光材料的合成

一般步骤: *R/S*-Z2 (0.6 g, 2.4 mmol)、9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶或吩噻嗪(7.1 mmol)、*t*-BuOK (1.4 g, 12.5 mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (4 mg, 0.02 mmol)和 *t*-Bu₃PHBF₄ (16 mg, 0.06 mmol)以甲苯(40 mL)为溶剂在氮气气氛下回流 12 h, 然后用减压法去除溶剂. 以石油醚/乙酸乙酯(*V/V*, 6 : 1)为洗脱液, 用硅胶柱层析纯化, 得到相应的手性发光材料.

R/S-3,3'-bis(9,9-dimethylacridin-10(9*H*)-yl)-7,7',8,8',9,9',10,10'-octahydro-12*H*,12'*H*-[6,6'-bibenzo[*b*]xanthene]-12,12'-dione (*R/S*-AOBD): 黄色固体, 产率分别为 61%和 58%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.55 (d, $J=8.4$

Hz, 2H), 8.19 (s, 2H), 7.45~7.42 (m, 4H), 7.31 (dd, $J=8.4, 1.9$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=1.9$ Hz, 2H), 6.95~6.90 (m, 8H), 6.28~6.25 (m, 4H), 3.04~2.99 (m, 4H), 2.48~2.40 (m, 2H), 2.38~2.29 (m, 2H), 1.85~1.71 (m, 8H), 1.64 (s, 12H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 176.73, 158.06, 151.60, 147.24, 144.90, 140.14, 134.51, 130.89, 129.27, 126.40, 126.31, 125.53, 123.59, 121.37, 121.28, 120.06, 119.73, 114.55, 36.11, 31.25, 29.50, 28.17, 22.59, 22.56; HRMS ((+)-ESI): $m/z=913.3993$ (calcd. 913.4005 for $\text{C}_{64}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_4$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺).

R/S-3,3'-di(10*H*-phenoxazin-10-yl)-7,7',8,8',9,9',10,10'-octahydro-12*H*,12'*H*-[6,6'-bibenzo[*b*]xanthene]-12,12'-dione (*R/S*-POBD): 黄色固体, 产率分别为 54%和 53%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.54 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 8.20 (s, 2H), 7.30 (dd, $J=8.4, 1.9$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=1.9$ Hz, 2H), 6.70~6.63 (m, 8H), 6.56~6.52 (m, 4H), 5.94 (dd, $J=8.0, 1.4$ Hz, 4H), 3.10~2.96 (m, 4H), 2.49~2.40 (m, 2H), 2.37~2.29 (m, 2H), 1.87~1.81 (m, 4H), 1.78~1.68 (m, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 176.52, 157.88, 151.53, 145.07, 144.85, 143.98, 134.62, 133.37, 129.69, 126.54, 126.14, 123.50, 123.20, 122.06, 121.64, 120.15, 120.00, 115.83, 113.41, 29.51, 28.19, 22.58, 22.56; HRMS ((+)-ESI): $m/z=861.2990$ (calcd. 861.2965 for $\text{C}_{58}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_6$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺).

References

- Yang, X. F.; Gao, X. Q.; Zheng, Y. X.; Kuang, H.; Chen, C. F.; Liu, M. H.; Duan, P. F.; Tang, Z. Y. *CCS Chem.* **2023**, 5, 2760.
- Diksha, T.; Sivakumar, V. *J. Mater. Chem. C* **2024**, 12, 13168.
- Sophie, F.; Mathilde, P.; Longhui, G.; Alaric, D.; Adrian, J. R.; Damien, P.; Denis, T.; Bernard, G.; Gilles, M.; Gilles, C.; Grégory, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3990.
- Song, F. Y.; Xu, Z.; Zhang, Q. S.; Zhao, Z.; Zhang, H. K.; Zhao, W. J.; Qiu, Z. J.; Qi, C. X.; Zhang, H.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lam, J. W. Y.; Zhao, Z. J.; Qin, A. J.; Dongge, M.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1800051.
- Sun, S. b.; Wang, J.; Chen, L. F.; Chen, R. F.; Jin, J. B.; Chen, C. L.; Chen, S. F.; Xie, G. H.; Zheng, C.; Huang, W. J. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 14511.
- Lucas, F.; Alaric, D.; Romain, P.; Leonid, L.; Gilles, M.; Cassie, V.; Gilles, C.; Etienne, Q.; Benoit, R.; Sylvia, M. D. G.; Jean-Pierre, D.; Pierre, T.; Jeanne, C.; Ludovic, F.; Grégory, P. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 2004838.
- Wang, Y. X.; Zhang, Y.; Hu, W. R.; Quan, Y. W.; Li, Y. Z.; Cheng, Y. X. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11, 26165.
- Wu, P. F.; Adriana, P.; Mariagrazia, F.; Masayoshi, B.; Katsuhiko, M.; Tatsuya, N.; Shuhei, S.; Hiroyasu, S.; Naofumi, N.; Tamaki, N. *Chirality* **2022**, 34, 317.
- Frescilia, O. S.; Maïke, T.; Rohan, Y.; André, P.; Guido, H. C.; Jochen, N. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 14568.
- 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**, 31, 1900524.
- Wu, Z. G.; Yan, Z. P.; Luo, X. F.; Yuan, L.; Liang, W. Q.; Wang, Y.;

- Zheng, Y. X.; Zuo, J. L.; Pan, Y. J. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 7045.
- [12] Liang, Z. P.; Tang, R.; Qiu, Y. C.; Wang, Y.; Lu, H. B.; Wu, Z. G. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1401 (in Chinese). (梁志鹏, 唐瑞, 邱雨晨, 王阳, 陆洪彬, 吴正光, 化学学报, **2021**, *79*, 1401.)
- [13] Liu, T. T.; Yan, Z. P.; Hu, J. J.; Yuan, L.; Luo, X. F.; Tu, Z. L.; Zheng, Y. X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 56413.
- [14] Xu, Y. C.; Wang, Q. Y.; Cai, X. L.; Li, C. L.; Wang, Y. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2100652.
- [15] Xie, F. M.; Zhou, J. X.; Zeng, X. Y.; An, Z. D.; Li, Y. Q.; Han, D. X.; Duan, P. F.; Wu, Z. G.; Zheng, Y. X.; Tang, J. X. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2100017.
- [16] Wang, Y. F.; Liu, X.; Zhu, Y.; Li, M.; Chen, C. F. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4805.
- [17] Teng, J. M.; Zhang, D. W.; Wang, Y. F.; Chen, C. F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 1578.
- [18] Zhao, W. L.; Wang, Y. F.; Wan, S. P.; Lu, H. Y.; Li, M.; Chen, C. F. *CCS Chem.* **2022**, *4*, 3540.
- [19] Yan, Z. P.; Yuan, L.; Zhang, Y.; Mao, M. X.; Liao, X. J.; Ni, H. X.; Wang, Z. H.; An, Z.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2204253.
- [20] Qu, L.; Xiao, H.; Zhang, B.; Yang, Q.; Song, J.; Zhou, X.; Xu, Z. X.; Xiang, H. *Chem. Eng. J.* **2023**, *471*, 144709.
- [21] Lan, X.; Zeng, J. J.; Chen, J. K.; Yang, T.; Dong, X. B.; Tang, B. Z.; Zhao, Z. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *137*, e202414488.
- [22] Zhao, P.; Guo, W. C.; Li, M.; Lu, H. Y.; Chen, C. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *136*, e202409020.
- [23] Liu, H. J.; Zeng, J. J.; Guo, J. J.; Nie, H.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 9290.
- [24] Hiroki, U.; Kenichi, G.; Katsuyuki, S.; Hiroko, N.; Chihaya, A. *Nature* **2012**, *492*, 234.

(Cheng, B.)