

参赛队员姓名:	张海平 王心怡
中学:	南京外国语学校
省份:	江苏
国家/地区:	中国
指导教师姓名:	许亮亮 全一武
论文题目:聚集诱	导发光的手性联萘酚衍生物合成、

表征及圆偏振发光器件性能研究



论文题目:

聚集诱导发光的手性联萘酚衍生物合成、表征及圆偏振发光器件性能研究

摘要

有机发光二极管(OLEDs)具有高亮度、高发光效率、广视角和柔性显示等特点,在新一代平板显示技术及照明领域受到各界的广泛关注。有机圆偏振发光(CPL)则是一种源于手性发光分子对左手性和右手性圆偏振光选择性发射的光学现象。如在 OLEDs 发光层中引入手性发光分子,制成圆偏振发光器件(CP-OLED),可实现高对比度和高清晰成像显示效果;进一步在手性发光分子中引入聚集诱导发光(AIE)的活性基团,则可提升 CP-OLED 器件的发光性能。

由此,本文设计了一种 AIE 基团调控的新型有机手性发光分子,利用 AIE 活性基团来调控手性材料的发光强度,同时手性特征在共轭分子骨架中获得放大效应,产生增强圆偏振发光信号。实验以 4-溴二苯甲酮和 4,4′-四甲基二氨基二苯甲酮为起始物,经 McMurry、Suzuki 等反应,合成了四苯乙烯基团修饰的手性联萘酚衍生物 R-6(右旋)和 S-6(左旋)荧光分子。化合物(R-6/S-6)具有显著 AIE 活性特征,如化合物 S-6 在四氢呋喃/水混合溶剂体系中(含水体积分数99%),与纯四氢呋喃溶液相比,混合体系的荧光强度增强 785 倍。同时,化合物表现出较高热稳定性能(5%分解温度大于 400 °C)和匹配的轨道能级(E_{LUMO} = -2.55 eV / E_{HOMO} = -5.26 eV)。分别以化合物 S-6 化合物 R-6 为发光层,溶液旋涂法制成的 CP-OLED 器件表现出良好的发光性能:最大发射波长为 530nm,发光光谱的不对称因子 g_{em} = +3.2×10⁻³ /-3.0×10⁻³,对应于亮度 1 cd/m² 的启亮电压仅为 3.18 / 3.24V,最大电流效率和最大亮度分别达到 1.32 / 1.26 cd/A 和 8061 / 7946 cd/m²。本实验结果证实了聚集诱导发光基团调控的手性分子有望作为一类性能良好的发光材料应用于圆偏振发光器件,是有机手性材料及 OLEDs 器件研究的一个崭新研究领域和方向。

关键词: 手性; 圆偏振发光; 有机发光二极管; 聚集诱导发光



Title:

Synthesis and characterization of AIE-active chiral binaphthol derivatives for OLEDs with circularly polarized luminescence

Abstract

Organic light emitting diodes (OLEDs) are characterized by high brightness, high efficiency, wide viewing angles, flexibility displays, et al, which have attracted much attention for their potential applications in full-color displays and solid-state lighting. Organic circular polarized luminescence (CPL) refers to a chiral luminescent molecule, which can emit left or right circular polarized light itself. By introducing CPL materials into the emitting layer of OLED, a circular polarized luminescence OLED device (CP-OLED) can be achieved with high contrast and high resolution imaging results. Further introduction of aggregation-induced luminescence (AIE) active groups can significantly improve the luminescent properties of CP-OLEDs.

This thesis focuses on the design of AIE-active chiral materials for CP-OLEDs. The fluorescence intensity of the chiral compound can be increased significantly by AIE effect. On the other hand, the interaction between conjugated chiral unit and AIE-active chromophore can produce the synergic chirality enhancement effect, which leads to the increase of circularly polarized luminescence. We synthesized AIE-active (tetraphenylethylene) chiral binaphthol derivatives (**R-6/S-6**) from benzophenone compounds by McMurry and Suzuki reaction in sequence. The AIE property is demonstrated by varying the H₂O fraction of compound S-6 solution in THF/H₂O mixture. The generated aggregates of compound S-6 from 99% H₂O volume fraction solution show 785 times higher emission intensity than that in THF solution. Furthermore, the compound exhibits thermal stability with 5% weight loss temperature over 400 °C, and suitable highest occupied molecular orbital and lowest unoccupied molecular orbital energy levels ($E_{HOMO} = -5.26 \text{ eV} / E_{LUMO} = -2.55 \text{ eV}$). As a result, using the enantiomers as the emitting layer respectively, solution-processed CP-OLEDs exhibit electroluminescence dissymmetry factor (g_{em}) of $+3.2\times10^{-3}/-3.0\times10^{-3}$. In addition, the turn-on voltage, maximum current efficiency and maximum-brightness of CP-OLEDs derived from compound S-6 / R-6 are 3.18/ 3.24V, 1.32 /1.26 cd/A, and 8061 / 7946 cd/m², respectively. In any case, our research suggests that such AIE-active chiral materials have a tremendous amount of potential for CP-OLEDs, which can be regarded as a new research field and direction in the research of organic chiral materials and OLED devices.

Key words: Chirality, circular polarized luminescence, organic light emitting diode, aggregation-induced emission



目 录

1	前言	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	5
		手性特征与圆偏振发光现象	
		聚集诱导发光的有机光电功能材料及 OLEDs 器件性能研究	
		圆偏振发光的 OLEDs 器件性能研究	
	1.4	本文设计思路	9
2		过程	
		 试剂与测试仪器	
		发光器件制备与性能表征	
		化合物合成	
		2.3.1 化合物 3 的合成	
		2.3.2 化合物 4 的合成	
		2.3.3 化合物 R/S-5 的合成	
		2.3.4 手性联萘酚衍生物的合成(化合物 R-6/S-6)	
3	结果	与讨论	
		手性联萘酚衍生物的光物理和化学性质	
		手性联萘酚衍生物(R-6/S-6) 的圆二色光谱(CD)分析	
		手性联萘酚衍生物(R-6/S-6)电致发光器件性能	
4	结论		••
		献	



聚集诱导发光的手性联萘酚衍生物合成、表征 及圆偏振发光器件性能研究

1 前言

1.1 手性特征与圆偏振发光现象

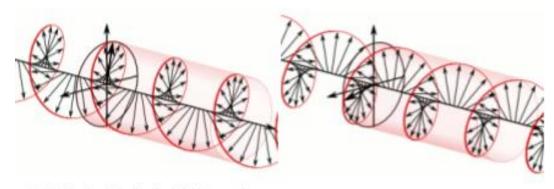
手性(chirality)特征普遍存在于生命、自然界中,如植物、动物、宇宙、DNA等(**图1**)。具有手性的物体通常会表现出特殊的性质,如有机圆偏振发光(circularly polarized luminescence,CPL)就是一种源于手性发光物质对左手性和右手性圆偏振光选择性发射的光学现象(**图 2**)。圆偏振光的偏振程度由不对称因子(emission dissymmetry factor, g_{em})来衡量, $g_{em} = 2(I_L - I_R) / (I_L + I_R)$, I_L 和 I_R 分别指左旋和右旋偏振光的强度, g_{em} 值在[-2,2]区间内。

1997 年,Meijer 等人首次在手性共轭聚合物发光中观测到了圆偏振发光现象^[1]。随后,一系列具有圆偏振发光性质的化合物被设计出来,在信息存储与处理、立体三维显示、荧光探针等领域具有广阔的应用前景^[2]。



图 1 自然界中的手性现象





Left Circular Polarization Light (glum>0)

Right Circular Polarization Light (gtum <0)

图 2 左-右旋的圆偏振光

1.2 聚集诱导发光的有机光电功能材料及OLEDs器件性能研究

基于电致发光原理设计的有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs),具有高亮度、低驱动电压、广视角及高发光效率等诸多优点,在新一代平板显示技术^[3]、柔性显示^[4]及固态照明^[5]方面具有巨大应用前景,受到科技界和产业界的高度重视。在OLEDs器件中,有机发光材料以薄膜(聚集态)展现其功能,对器件性能起着决定性作用^[6]。通常情况下,发光材料在稀溶液中会具有较高的荧光强度,但在浓溶液或聚集态下,分子间发生π-π相互作用,发光减弱甚至消失,产生了聚集导致荧光猝灭(aggregation-caused quenching, ACQ)现象^[7],这会严重影响OLEDs器件的发光效率和亮度。唐本忠课题组(香港科技大学)在2001年^[8]合成的苯基噻咯衍生物在良溶剂中发光微弱,而在聚集状态下荧光大幅度增强,这现象与ACQ 截然相反,从而首次提出了聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)的概念(图3),随后提出"分子内运动(包括旋转和振动)受限"的机理,得到了广泛采用和认可^[9]。受此启发,众多科研工作者选择不同类别有机分子进行合理结构修饰,开发出了具有AIE活性的各种分子单元用于有机发光材料研究,典型的有四苯乙烯基团、噻咯衍生物、多芳基乙烯类化合物、四苯基吡嗪等分子^[10](图3)。



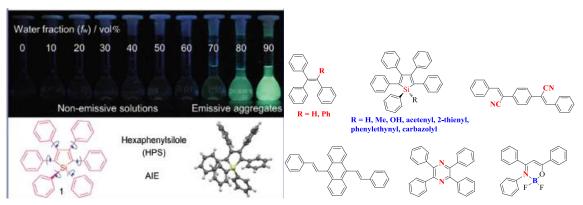
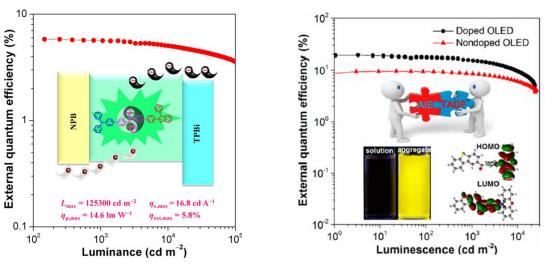


图 3 溶剂效应导致的聚集诱导发光现象(AIE)和典型 AIE 活性分子

为提升AIE发光分子在OLEDs器件中的应用效果,研究者在AIE活性单元中设计引入空穴/电子传输基团,如在四苯乙烯(TPE)AIE活性单元中分别引入二米基硼、苯并咪唑、噁二唑、三苯胺、苯并噻二唑等基团[11],可在保证发光材料高固态薄膜发光效率的基础上,提高其载流子传输性能、调控发射波长、匹配分子轨道能级等作用,有助于降低启亮电压、提升OLEDs的发光效率等器件性能。如华南理工大学赵祖金/秦安军课题组[11a]在TPE骨架中同时引入苯并咪唑(导电子基团)和三苯胺(导空穴基团)制备的双极性化合物(图4-a),其固态薄膜具有近100%的荧光量子产率,制成OLEDs器件的最大亮度(L_{max})、电流效率(CE_{max})、外量子效率(EQE_{max})和功率效率(PE_{max})分别达到125300 cd/m²、16.8 cd/A、5.8%和14.6 lm/W。



(a) ACS Appl. Mater. Interfaces **2016**, 8, 16799 (b) Chem. Mater. **2017**, 29, 3623 **图4** 含AIE活性基团的OLEDs器件

另外,为提高AIE发光材料的激子利用率,许多课题组将磷光、热活性延



迟荧光(TADF)、热激子机理和三线态-三线态湮灭机制等新的光物理机制引入到AIE发光材料设计中,进一步促进了新一代高效率OLEDs器件的发展 $^{[12]}$ 。如唐本忠课题组 $^{[12a]}$ 合成的D-A-D'结构的新型分子(**图4-b**),羰基和吩噁嗪/吩噻嗪通过苯基连接,使其具有较低的 ΔE_{ST} ,使其同时表现出AIE和TADF性质,作为发光客体以6%浓度掺杂在CBP中制备的OLED器件,发光效率高达19.2%,60.6 cd/A和59.2 lm/W。

总之,利用聚集诱导发光,借以合理分子结构修饰,基于AIE活性基团的有机发光材料兼具优异的固态薄膜发光效率和良好的载流子平衡传输能力,在OLEDs器件中显示巨大的应用潜能,受到了世界范围内科研人员的广泛关注和积极跟进(*Chem. Rev.* **2015**, 115, 11718)。

1.3 圆偏振发光的 OLEDs 器件性能研究

当将 OLED 器件应用于平板显示领域时,为达到高对比度和高清晰度显示的目的,需要外加一个偏光器和一个四分之一波长的偏光片以消除周围环境光的干扰,但偏光器和偏光片的使用不仅会增加显示器制备工艺的复杂程度,使显示器的生产成本增加,而且,由于偏光器的存在会吸收一部分发光层发出的光,从而造成显示器能量损失[13]。

如在 OLED 材料的设计中引入手性发光材料,制成圆偏振发光器件(CP-OLED),将其应用于平板显示器可以避免使用偏光器而造成的吸收能量损失,有望实现高对比度的 3D 成像显示^[14]。鉴于 OLEDs 在平板显示、立体三维显示等方面的广阔应用前景,开发基于有机手性分子的圆偏振发光器件(CP-OLEDs)具有重要意义。目前为止,制备 CP-OLED 主要有两种不同的策略,一是将手性化合物与非手性发光材料掺杂在一起作为发光器件的发光活性层,从而制成 CP-OLED 器件。例如,Fuchter 等人将手性螺烯与非手性的共轭聚芴高分子衍生物发光材料掺杂在一起,以此作为 OLED 器件的发光活性层,其器件的发光不对称因子 gem 值可以达到 0.2^[15]。二是将手性分子骨架单元与荧光发光团结合,可以得到自身发光的手性发光材料。例如,Song 等人将手性联萘酚骨架结构与具有热延迟发光活性的荧光基团结合,制成了一系列具有热延迟荧光特性的手性圆偏振发光材料,将这些发光材料作为发光器件的发光活性层,可以制成 CP-OLED 器件,并表现出很好的器件性能^[16]。



1.4 本文设计思路

综合目前文献来看,已报道的大多数 CP-OLEDs 器件,采用的有机 CPL 材料以手性有机小分子或在聚合物侧链上的非共轭手性分子为主。如何利用最新的 AIE 发光理念,制备出同时具有较高 gem 值(偏振程度)和高效器件发光性能的 CP-OLEDs 器件研究报道不多[17]。因此,本文拟设计合成一类新型的聚集诱导发光增强的有机手性分子用作 OLED 的发光层,利用 AIE 活性基团来调控手性材料的发光强度,同时手性特征在共轭分子骨架中获得放大效应,产生增强圆偏振发光信号,期望制备出同时具有较高 gem 值和高效器件发光性能的 CP-OLEDs。

实验选择联萘酚(1,1'-bi-2-naphthol, BINOL)为手性分子单元, 其分子结构中含有两个独立的萘酚单元, 由于空间位阻的影响使得两个萘酚单元绕 1, 1'- 位单键的旋转受到阻碍, 因而具有稳定的手性构象。联萘酚价廉易得, 具有多个可供修饰的作用位点, 如其 2, 2'- 、3, 3'- 或 6, 6'- 进行修饰可以得到结构多样的手性材料^[18]。本实验设计将手性联萘酚的 3, 3'- 与四苯乙烯基团(AIE 单元)相结合,得到 AIE 特性显著的手性联萘酚衍生物作为发光层,溶液法制成CP-OLED。测试结果表明: 发光器件性能良好,电致发光不对称因子 g_{em} = $+3.2 \times 10^{-3}$ / -3.0×10^{-3} ,启亮电压、最大电流效率和最大亮度分别为 $3.2 \text{V} \times 1.3 \text{ cd/A} \times 8000 \text{ cd/m}^2$ 。

2 实验过程

2.1 试剂与测试仪器

主要试剂包括: *R/S*-联萘酚、正丁基锂、碘、盐酸、4-溴二苯甲酮、四氯化钛、 联硼酸频那醇酯、4,4′-四甲基二氨基二苯甲酮、氯甲基甲醚、四氢呋喃(THF) 和乙醚等分析纯试剂,购买于安耐吉公司。

测试仪器(型号)主要有: 荧光光谱仪(RF-5301PC 岛津)、NMR av-400Hz (Bruker Daitonics)、热重分析仪(Pyris 1 TGA Perkin Elmer)、紫外分光光度计(UV-3600 岛津)、圆二色谱光谱仪(JASCO J-810)、圆偏振发光光谱仪(JASCO CPL-300)。



2.2 发光器件制备与性能表征

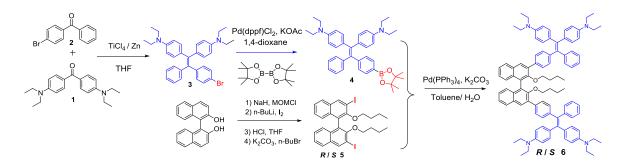
器件清洗: 首先,将 ITO 玻璃片在 CH_2Cl_2 中超声清洗 20 分钟,然后使用洗洁精手动搓洗干净。然后依次用超纯水、丙酮、乙醇对 ITO 玻璃片超声 15 分钟,最后将玻璃片置于烘箱,80 °C 干燥 30 分钟。

器件制备: 干净 ITO 玻璃片在紫外一臭氧仪器下照射处理 30 分钟; 在玻璃片上旋涂 PEDOT: PSS 层 (3000 r/ min, 标定膜厚为 25nm); 将涂有 PEDOT: PSS 层的 ITO 玻璃片在 120 ℃ 下退火 30 分钟, 然后将 ITO 玻璃片转移到氮气氛保护的手套箱中。旋涂发光层(实验条件: 配成浓度为 10 mg/mL 氯苯溶液,3000 r/ min, 标定膜厚为 35nm),旋涂完毕,将 ITO 玻璃片于加热台上 120℃ 退火 30 分钟后,转移至有机蒸镀室蒸镀电子传输层(TPBI 厚 35nm)。蒸镀完后,将仪器冷却至室温后,将 ITO 玻片上的 TPBI 刮去一角,使 ITO 裸露出来作为器件阳极连接点,依次蒸镀钙层(10nm)和银层(100nm)为阴极(石英晶体膜厚检监测仪监测厚度)。

器件性能表征:在氮气保护氛围下,CP-OLED 器件的电流密度-电压-亮度 (*J-V-L*)特性分别用 PR-655 光谱亮度计和经过 PR-655 校准的硅二极管 - Keithley 2636A Sourcemeter 源表测试系统进行测试。

2.3 化合物合成

目标化合物(手性联萘酚衍生物)的合成路线见 Scheme 1。从二苯甲酮衍生物(1和2)出发,通过 McMurry、硼酸酯化反应和 Suzuki 反应合成得到了两个AIE 活性特征显著的 *R-6/S-6* 荧光分子。



Scheme 1 手性联萘酚衍生物(R/S-6)荧光分子的合成

2.3.1 化合物 3 的合成

在 250mL 三颈瓶中加入锌粉(2.54g, 40 mmol), 4- 溴二苯甲酮 (2.59g,



10mmol),米氏酮 (3.24g, 10mmol),无水 THF (160 mL),脱气充氮气保护;体系在冰盐浴中搅拌反应 15min,接着滴加 TiCl₄ 溶液,继续保温反应 30min;而后将反应体系加热,保温回流 12h(80°C 左右);加 10% K_2CO_3 溶液淬灭反应,用 CH_2Cl_2 萃取反应液(3×50mL);合并有机相,用水洗涤,无水 NaSO₄.干燥;除溶剂,粗品经柱层析分离纯化(石油醚/二氯甲烷 10/1 v/v,),得到淡黄色固体(化合物 3),2.32g,收率:42%。 1 H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):7.20 (m, 2H),7.10-7.04 (m, 5H),6.92-6.84 (m, 6H),3.3(m, 8H),1.15-1.10 (m, 12H)。

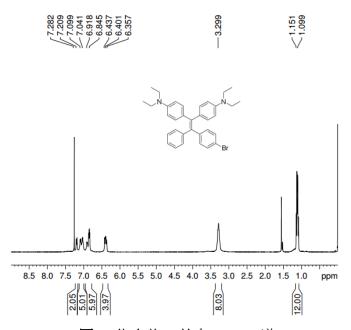


图 5 化合物 3 的 ¹H NMR 谱

2.3.2 化合物 4 的合成

氮气保护下,在 100mL 三颈瓶中加入**化合物 3** (1.35g, 2.44 mmol),醋酸钾 (0.84g, 8.54 mmol),联硼酸频哪醇酯 (0.93g, 3.66 mmol),Pd(dppf)Cl₂ (88mg, 0.12 mmol) 和无水 1,4-二氧六环 (30mL);在 85°C 下反应 24 h,冷却至室温,加入 CH_2Cl_2 (50mL),接着加水(3×50mL)洗涤,有机相用无水 NaSO₄.干燥,除溶剂,粗品经柱层析分离纯化(石油醚/二氯甲烷 7/3 v/v),得到黄色固体(化合物 4),1.35 g,收率:92%。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):7.54 (m, 2H),7.06 (m, 7H),6.87 (m, 4H),6.39 (m, 4H),3.29 (m, 8H),1.32 (s, 12H). 1.12-1.09 (m, 12H)。



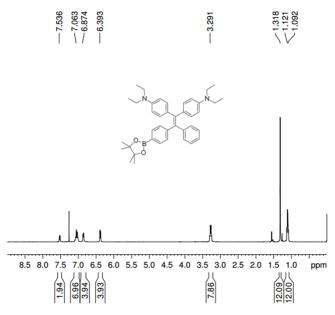


图 6 化合物 4 的 ¹H NMR 谱

2.3.3 化合物 R/S-5 的合成

化合物 R/S-5 的合成参照参考文献^[19]步骤,产品为淡黄色固体(3.35g,收率: 52%)。 ¹ H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.51 (m, 2H), 7.80-7.76 (m, 2H), 7.41-7.38 (m, 2H), 7.24 (m, 2H), 7.13 (m, 2H), 3.84-3.79 (m, 2H), 3.32-3.28 (m, 2H), 1.32-1.16(m, 4H), 0.95-0.90 (m, 2H), 0.77-0.73 (m, 2H), 0.60 (m, 6H)。

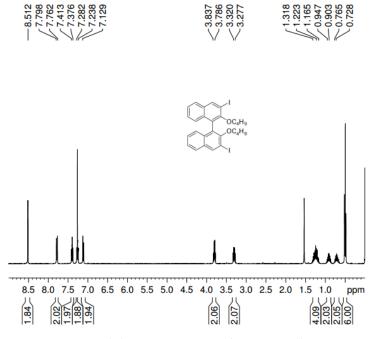


图 7 化合物 5 的 ¹H NMR 谱



2.3.4 手性联萘酚衍生物的合成(化合物 R-6/S-6)

在 50mL 反应管中加入化合物 R/ S-5 (0.32g, 0.49mmol),化合物 4 (0.65g, 1.07mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.023g,0.02mmol),无水 K_2CO_3 (0.68g, 5mmol),四丁基溴化铵 (0.064g, 0.2mmol),甲苯 (20mL),蒸馏水(6ml)。然后将反应体系加热至95°C 保温反应 24h。而后将反应体系冷却至室温,然后加入 CH_2Cl_2 (50 mL)稀释,有机相用水(30 mL) 洗涤,无水 $NaSO_4$ 干燥,粗产品经柱层析分离纯化(石油醚/乙酸乙酯 = 50/1, v/v),得到黄色固体(0.35g, yield: 53%)。 1 H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.87-7.84 (m, 4H), 7.50-7.47 (m, 2H), 7.35 (m, 2H),7.19-7.06 (m, 20H), 6.95-6.90 (m, 8H), 6.42-6.37 (m, 8H), 3.40 (m, 2H), 3.28-3.23 (m, 16H),3.12(m, 2H), 1.12-1.07(m, 24H), 0.98-0.90(m, 4H), 0.76 (m, 2H), 0.60(m, 2H), 0.36 (m, 6H)。 13 C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 152.80, 145.38, 132.59, 132.04, 130.53, 129.84, 128.88, 127.78, 126.95, 125.44, 124.89, 123.65, 109.62, 70.97, 43.33, 30.67, 17.47, 12.52, 11.42. LC-MS: ES+ m/z calcd for $C_{96}H_{102}N_4O_2$ 1343.5 [M], found 1344.45 [(M+H)]+。

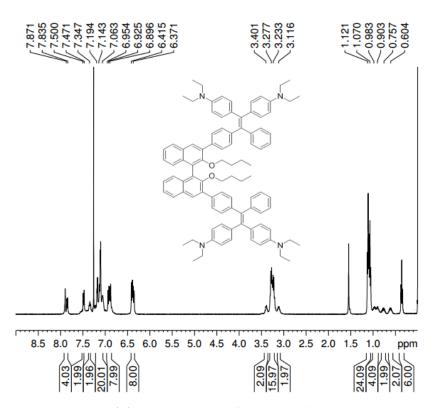


图 8 化合物 6 的 ¹H NMR 谱图



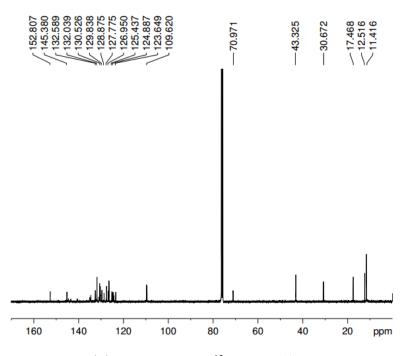


图 9 化合物 6 的 ¹³C NMR 谱图

<Spectrum>

Positive+Line#:1 R.Time:---(Scan#:---)
MassPeaks:199
RawMode:Averaged 0.133-0.200(9-13) BasePeak:1344.45(11362)
BG Mode:None Segment 1 - Event 1

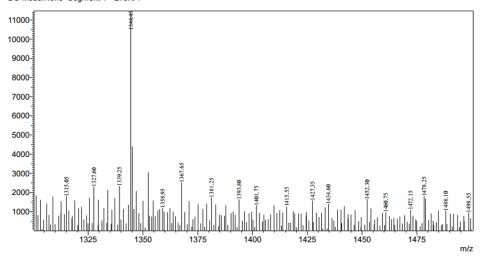


图 10 化合物 6 的质谱

3 结果与讨论

3.1 手性联萘酚衍生物的光物理和化学性质

由于手性联萘酚衍生物 R-6 和 S-6 的光物理、化学性质相近(除偏振光方向外),我们选择化合物 S-6 展开测试与讨论。将化合物 S-6 溶解在不同极性溶



剂中,测试得到紫外吸收光谱如**图 11-a** 所示。以化合物 *S-6* 的正己烷溶液的吸收光谱为例说明,在紫外吸收谱中有 4 个主要吸收峰,分别位于 252nm,280nm,320nm 和 380nm,前三者归属于联萘酚单元的吸收,后者归属于与四苯乙烯单元的吸收。从正己烷(Hexane)到 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),随着溶剂极性增大,化合物光谱的吸收峰强度都稍有下降,且发生部分红移,这说明随着溶剂极性的增大,使得化合物的 $\pi \to \pi^*$ 跃迁增强,并且发生红移。**图 11-b** 显示化合物的薄膜紫外吸收光谱,其中吸收峰分别为 262nm,290nm,330nm 和 395nm,薄膜吸收光谱相对于溶液吸收光谱而言有部分红移,这可以用溶剂对 $n \to \pi^*$ 跃迁有稳定化作用,在薄膜态化合物的 $\pi \to \pi^*$ 跃迁增强来解释。

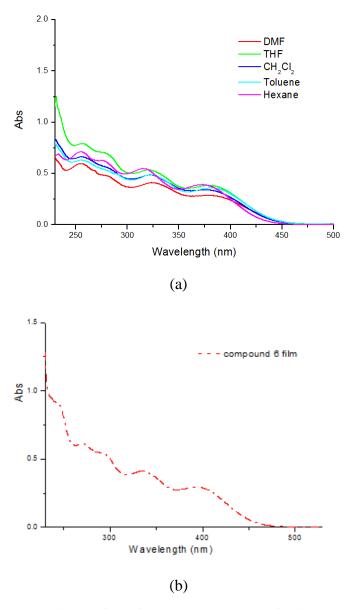


图 11 化合物 S-6 的紫外吸收光谱: (a)在不同极性溶剂中; (b)固体薄膜



接着我们研究化合物 S-6 的 AIE 性质(浓度 1×10⁻⁵ M/L; 条件: λ_{ex} 365 nm, ex /em slits 5/5 nm)。,在 THF/H₂O 混合溶剂体系中(THF 为良溶剂、H₂O 为不良溶剂),随着水的体积分数的不断增加,由于化合物 S-6 自身结构的疏水性,化合物 S-6 在混合溶剂中逐渐发生聚集,体系荧光强度呈现明显的梯度增强(如图 12 所示)。混合溶液体系在水的体积分数少于 80% 时,几乎无荧光发射;在水的体积分数超过 80%时,荧光强度急剧增强;在水的体积分数达到 99%时,与化合物纯的 THF 溶液相比,荧光强度增强了 785 倍。此时,混合体系在紫外灯的照射下可以观察到很强的黄色荧光,这种现象可以证明该化合物具有 AIE 效应。同时,对比测试了化合物 S-6 的薄膜荧光发射谱(见图 13),其最大发射峰位于 532nm 处,与混合溶剂体系的荧光发射峰一致。

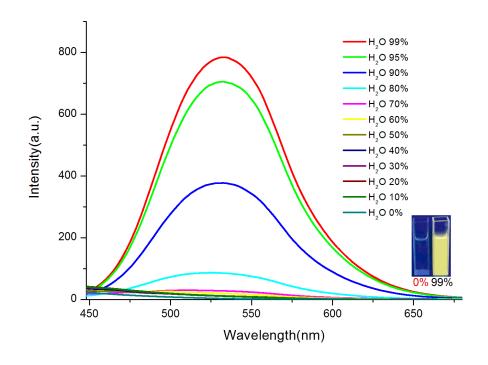


图 12 化合物 S-6 的 AIE 性质测试



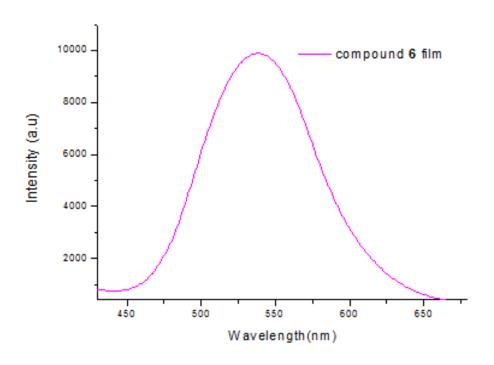


图 13 化合物 S-6 薄膜荧光图谱

在 0.1 M 的四丁基六氟磷酸铵的二氯甲烷溶液中,对化合物 S-6 进行电化学性能测试(实验条件:铂丝和玻碳分别作为对电极和工作电极,以 Ag/Ag^+ 为参比,以二茂铁为内标,扫速为 100mV/s)。从**图 14** 氧化循环伏安(CV)曲线中,可看出,化合物 S-6 表现出可逆的氧化行为。根据电化学数据及公式 $E_{HOMO}=-(5.1+E_{onset,ox})^{[20]}$,计算得化合物 S-6 的 HOMO 能级为-5.26 eV(最高占有轨道能级),而化合物 6 的 LUMO 能级(最低未占有轨道能级)则从紫外吸收光谱、公式 $E_g=1240/\lambda$ 和 $E_g=LUMO-HOMO$ 计算得到, $E_g=2.71$ eV, $E_{LUMO}=-2.55$ eV。

化合物 S-6 的热失重曲线如图 15 所示,其热失重 5%的分解温度为 405 °C,这么高的分解温度证实了材料具有很高的热稳定性,这归结于化合物 S-6 分子结构中联萘单元和四苯乙烯单元的刚性骨架结构,完全满足发光器件对材料热稳定性的应用要求。



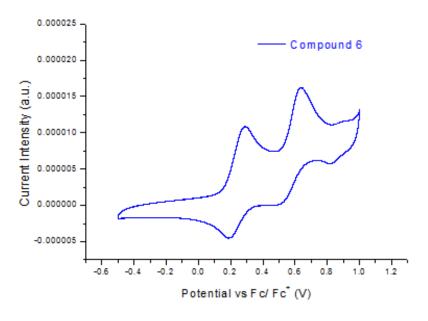


图 14 化合物 S-6 的 CV 曲线

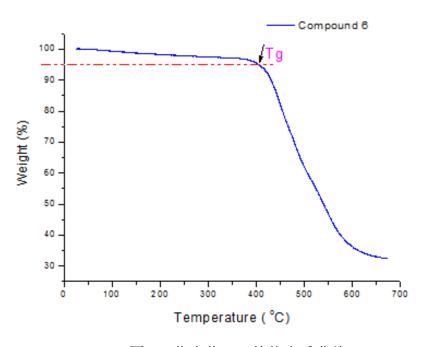


图 15 化合物 S-6 的热失重曲线

3.2 手性联萘酚衍生物(R-6/S-6) 的圆二色光谱(CD)分析

图 16 是化合物 *R-6/S-6* 在 THF 溶液中的圆二色光谱(circular dichroism, CD), 从图中我们可以看出,在短波方向(320nm 以下)能检测到化合物中联萘酚单元的特征 CD 信号,在 350nm 以上也能检测到 CD 信号,这说明化合物分子在溶液状态下可呈螺旋状排列,联萘酚单元能诱导整个衍生物分子产生手性。与纯 THF溶液相比(S-0 和 R-0),含水 99%的 THF/H₂O 混合溶剂体系(S-99 和 R-99)的



CD 光谱,在短波方向的 CD 信号强度有显著下降并红移,而 350nm 以上区域的特征信号也发生明显红移而信号下降变化不显著。化合物 *R-6/S-6* 的固体薄膜 CD 光谱测试结果见图 17,检测到类似的偏振吸收峰,暗示了四苯乙烯修饰的联萘酚手性分子的固态薄膜具有圆偏振发光性能,是以下圆偏振电致发光器件 (CP-OLEDs)成功制备的前提。

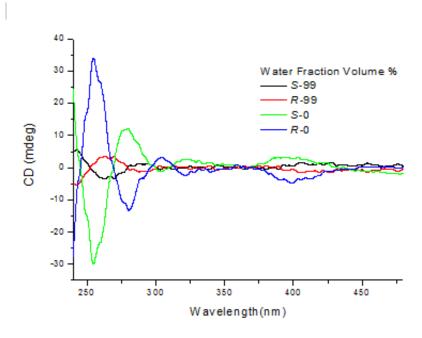


图 16 化合物 R-6/S-6 在 THF/ H₂O 混合溶剂体系中的 CD 光谱

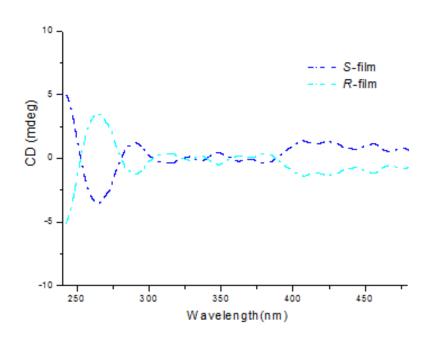


图 17 化合物 R-6/S-6 薄膜的 CD 光谱



3.3 手性联萘酚衍生物(R-6/S-6)电致发光器件性能

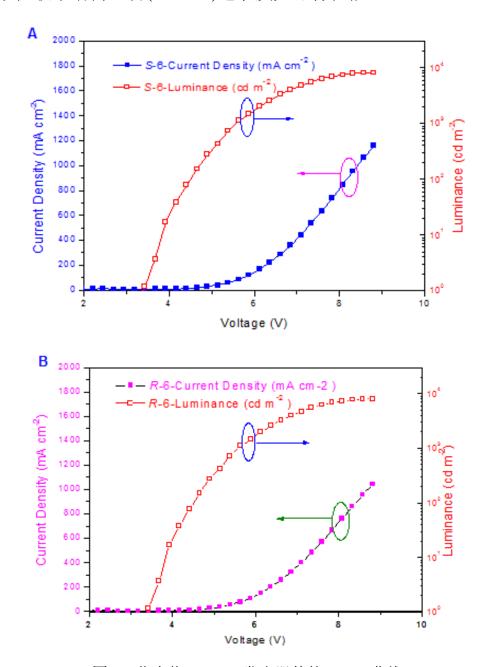
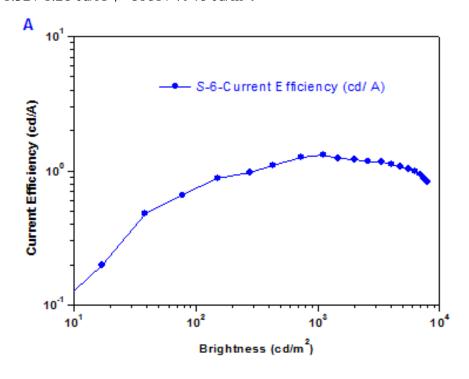


图 18 化合物 R-6/S-6 发光器件的 J-V-L 曲线

分别将化合物 *R-6/S-6* 作为器件发光层材料,溶液旋涂法制成了电致发光器件,器件基本结构为: ITO / PEDOT: PSS(25nm) / *R*-6 or *S*-6 (35 nm) / TPBI (35nm) / Ca (10nm) / Ag (100nm)。在器件结构中,ITO、Ag 分别为阳极和阴极,PEDOT: PSS 为空穴注入层、Ca 为电子注入层,TPBI 为电子传输层,*S*-6 或 *R*-6 作为发光层材料(注: 符号"/"代表功能层界面)。器件的电流密度-驱动电压-发光亮度图(*J-V-L*)和电流效率-发光亮度图(*CE-L*)如图 18 和 19 所示。结果显示,基于化合物 *S-6*



/ **R-6** 器件性能相当,启亮电压仅为 3.18 / 3.24V,最大电流效率和最大亮度分别 达到 1.32 / 1.26 cd/A 和 8061 / 7946 cd/m²。



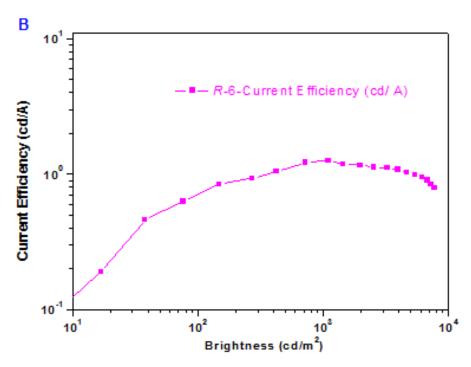
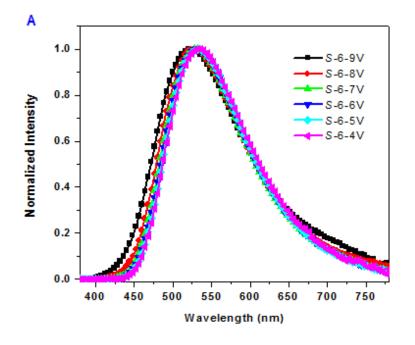


图 19 化合物 R-6/S-6 发光器件的 CE-L 曲线





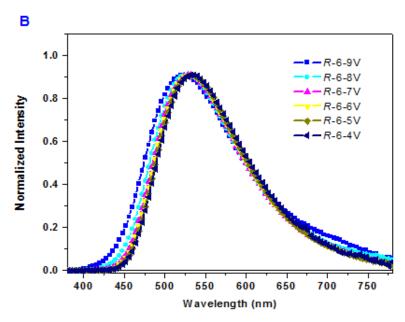


图 20 不同驱动电压下化合物 R-6/S-6 发光器件的光谱

在不同驱动电压作用下,器件的发射光谱都非常稳定,发射峰位置在 530nm 左右,与光致发光光谱具有一致性(见**图 20**)。器件电致发光可以检测到较好的 CPL 信号,其偏振性质如**图 21** 所示。由**图 21** 可知,其 CPL 信号峰和器件发射光谱的发射峰、gem 信号峰位置存在很好的对应关系,器件的电致发光不对称 因子分别为 gem = $+3.2 \times 10^{-3}/-3.0 \times 10^{-3}$ 。这些结果表明化合物 *R-6/S-6* 有望作为性能良好的发光材料应用于 CP-OLEDs 制备。



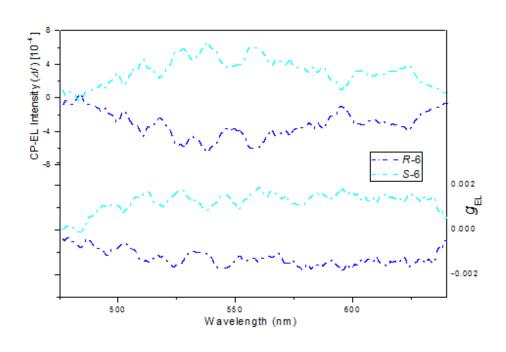


图 21 化合物 R-6/S-6 发光器件的 CP-EL-gem 曲线

4 结论

本文利用具有聚集诱导作用的手性联萘酚衍生物作为发光活性层材料制备了 CP-OLED,探索了器件的圆偏振发光性质。实验结果显示:器件最大发射波长 530nm,启亮电压和最大电流效率 CE_{max}为 3.2V 和 1.3 cd/A,最大亮度 L_{max}为 8000 cd/m²,电致发光不对称因子为 $g_{em} = +3.2 \times 10^{-3}$ /-3.0×10⁻³;并且器件电致发光光谱与材料的荧光光谱、电致发光圆偏振信号与光致荧光圆偏振信号之间具有很好的一致性关系。实验结果证实了聚集诱导分子共轭的手性分子有望作为性能良好的发光材料应用于 CP-OLEDs,是有机手性材料及 OLED 器件应用开发的一个崭新研究领域和方向。

在以后的研究中,如能进一步提高手性材料的圆偏振发光 g_{em} 值,适当引入吸电子和富电子单元调控发射波长,平衡电子和空穴传输能力,最终制备出高效稳定 CP-OLED 器件,期望能实现目前仅仅限于圆偏振发光材料理论研究转成实际应用的重大飞跃。

ANNUM TONING

参考文献

- [1] Peeters E, Christiaans M P T, and Janssen R A J. et. al. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 9909.
- [2] Maeda, H. Bando, Y. Shimomura, K. et al. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 9266.
- [3] a) Di, D.; Romanov, A. S., Yang, L.; et al. *Science* 2017, 356, 159; b) K. T.; Lin, H. W.; Chou, P. T.; et al. *Nat. Photonics* 2017, 11,63; c) Ma, D. X.; Qiu, Y.; Duan, L.; et al. *Adv. Mater.* 2017, 29, 1603253; d) Zeng, W. X.; Wu, C. C.; Yang, C. L.; et al. *Adv. Mater.* 2017, 1704961.
- [4] Trung, T. Q.; Lee, N. E. Adv. Mater. 2017, 29, 1603167.
- [5] a) Wu, Z. B.; Ma, D. G. Mater. Sci. Eng. R 2016,107,1; b) Liu, B. Q.; Peng, J. B.; Cao, Y.; et al. J. Mater. Chem. C. 2017, 5, 7668; c) Zhao, F. C.; Ma, D. G.; Mater. Chem. Front. 2017, 1, 1933.
- [6] a) Yang, Z.Y.; Zhang, Y.; Chi, Z.G.; Chem. Soc. Rev. 2017, 46, 915; b) Im, Y.; Byun, S. Y.; Lee, J. Y. Adv. Funct. Mater. 2017, 1603007; c) Pan, Y.F.; Chen, Y.H.; Huang, W.; et al. Adv. Mater. 2017, 29, 1701441; d) Seino, Y.; Sasabe, H.; Kido, J.; et al., Adv. Mater. 2016, 28, 2638; e) Ma, D.X.; Qiu, Y.; Duan, L.; et al. Adv. Mater. 2017, 29, 1603253.
- [7] Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; et al. *Nature* **1999**, 397, 121.
- [8] Luo, J. D.; Xie, Z. L.; Tang, B. Z.; et al. Chem. Commun. 2001, 1740.
- [9] Hong, Y. N.; Lam, J. W. Y., Tang, B. Z.; et al. Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 5361.
- [10] a) Liu, B. Q.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z.; et al. Adv. Funct. Mater. 2016, 26, 776; b)
 Islam; A.; Duan, L.; Ge, Z. Y.; et al. Chem. Asian J. 2017, 12, 2189; c) Chen, L.;
 Qin, A. J.; Zhao, Z. J. et al. Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 3621; d) Chen, M.; Qin, A. J.; Tang, B. Z. et al. J. Mater. Chem. C. 2016, 4, 2901; e) Venkatramaiah, N.;
 Kumar, G. D.; Patil, S.; et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 3838; f) Tang, X. Y.; Yao, L.; Liu, H.; et al. Chem. Eur. J. 2014, 20, 7589; g) Wang, Z.Y.; Sun, Z.; Tang, B. Z.; et al. Chem. Commun. 2016, 52, 10365; h) Zhuang, Z. Y.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z.; et al. Chem. Commun. 2016, 52, 10842.
- [11] a) Lin, G. W.; Qin, A. J.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z.; et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 16799; b) Chen, L.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z.; et al. J. Mater. Chem. C. 2016, 4, 5241; c) Chen, L.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z.; et al. J. Mater. Chem. C. 2016, 4, 2775. d) Qin, W.; Lam, J. W. Y.; Yang, Z.; et al. Chem. Commun. 2015, 51, 7321; e) Chen, L.; Zhao, Z.J.; Tang, B. Z.; et al. Mater. Chem. Front. 2017, 1, 176.
- [12] a) Qin, A. J.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z. et al. Chem. Mater. 2017, 29, 3623; b) Yu,
 L.; Ma, D. G.; Yang C. L.; et al. Chem. Sci. 2018 DOI: 10.1039/c7sc04669c; c)



- Xue, J.; Duan, L.; Qiao, J.; et al. Adv. Funct. Mater. **2017**, 27, 1703283; d) Zhang, J. N.; Zhao, N.; Tang, B. Z.; et al, Chem. Sci. **2017**, 8, 577; e) Chen, C.; Song, Z.; Tang, B. Z.; et al. Chem. Sci. **2017**, 8, 2191; f) Guo, J. J.; Zhao, Z.J.; Tang, B. Z. et al. Adv. Funct. Mater. **2017**, 27, 1606458; g) Furue R.; Nishimoto, T.; Yasuda, T.; et al. Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, 55, 7171; h) Liu, T. X.; Ma, D. G.; Yang, C. L.; et al. Adv. Funct. Mater. **2017**, 27, 1606384; i) Huang, J.; Zhao, Z.J.; Tang, B. Z.; et al. Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, 56, 12971; j) Liu, T. X.; Ma, D. G.; Yang, C. L.; et al. Adv. Opt. Mater. **2017**, 5, 17 00145; k) Zhan, X. J.; Ma, D.G.; Li, Z.; et al. Chem. Sci. **2016**, 7, 4355; l) Liu, B.Q.; Zhao, Z.J.; Cao, Y.; et al. Adv. Funct. Mater. **2016**, 26, 776.
- [13] a) Brandt, R.; Wang, X.; Yang, Y.; et. al. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 9743; b)Zinna, F.; Pasini, M.; Galeotti, F.; et. al. Adv. Funct. Mater, 2017, 27, 1603719.
- [14] a) Nuzzo, D. D.; Kulkarni, C.; Zhao, B.; et al. ACS. Nano, **2017**, 11, 12713; b) Lee D -M, Song J -E, and Lee Y -J. et. al. Adv. Mater, **2017**, 29, 1700907.
- [15] Yang, Y.; Costa da R. C.; Fuchter, M. J.; et al. Adv. Mater, 2013, 25, 2624.
- [16] Song, F. Y.; Xu, Z.; Zhang, Q; S.; et al. Adv. Funct. Mater. **2018**, 1800051.
- [17] Yang, L.; Zhang, Y., Zhang, X.Y.; Quan, Y.W.; Cheng, Y.X.; et al. *Chem. Commun.*, **2018**,54, 9663.
- [18] a) Meng, F. D.; Quan, Y.W.; Cheng, Y.X.; et al. Polym. Chem, **2017**, 8, 1555; b) Zhang, S. W.; Quan, Y.W.; Cheng, Y.X.; et al. Polym. Chem, **2015**, 6, 2416
- [19] Meng, F. D.; Quan, Y.W.; Cheng, Y.X.; et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **2018**, 56, 12, 1282.
- [20] Cardona, C. M.; Li, W., Kaifer, A. E.; et al. Adv. Mater. 2011, 23, 2367.



致 谢

本实验的材料合成和表征工作由张海平、王心怡在南京大学化学化工学院进行,感谢全一武教授、成义祥教授、张学艳博士在设计和合成工作中的指导与帮助;电致发光器件制备与性能表征由张海平、王心怡在南京邮电大学江苏省有机电子与信息显示重点实验室进行,感谢叶尚辉副教授的指导与帮助。感谢南京外国语学校许亮亮老师和南京大学化学化工学院全一武教授对论文的指导。



队员简历

张海平

学 习 经 历

2008 年 9 月—2014 年 6 月南京市银城小学2014 年 9 月—2017 年 6 月南京外国语学校 初中2017 年 9 月—现在南京外国语学校 高中 理科实验班

获 奖 情 况

2016年6月	全国初中数学联赛一等奖	
2016年6月	AMC10 美国数学竞赛获 Certification of Distinction and for	
qualifying to compete in the AIME		
2017年2月	南京市"随园杯"初中物理优秀学生选拔赛二等奖	
2017年3月	"时代杯"江苏省中学数学应用与创新邀请赛一等奖	
2017年6月	南京外国语学校"周恩来"奖学金特长发展奖	
2017年9月	全国高中数学联赛江苏省二等奖	
2017年12月	英国皇家化学新星挑战赛银奖	
2018年4月	Nanjing International Physics Challenge 2018 Bronze Award	
2018年2月	入选中国科协、教育部 2018 年度中学生"英才计划"化学学科	
2018年5月	AMC12 美国数学竞赛获全球前 5%	
2018年7月	入选中国科协 2018 年度"中日青少年科技交流计划"化学学科	

王心怡

学习经历

2008 年 9 月—2014 年 6 月南京市拉萨路小学2014 年 7 月—2017 年 6 月南京外国语学校 初中2017 年 7 月—现在南京外国语学校 高中 理科实验班

获 奖 情 况

高一学年校内成绩年级第一

2017 年 12 月 英国皇家化学新星挑战赛银奖 2018 年 5 月 南京外国语学校五四辩论优秀辩手称号 2018 年 6 月 南京外国语学校"周恩来"奖学金全面发展和特长发展奖



申明

本参赛团队声明所提交的论文是在指导老师指导下进行的研究 工作和取得的研究成果。尽本团队所知,除了文中特别加以标注和致 谢中所罗列的内容以外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研 究成果。若有不实之处,本人愿意承担一切相关责任。

参赛队员: 张海平 王心怡 指导老师: 许亮亮 全一武

2018年9月8日