[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201904088

www.whxb.pku.edu.cn

高效圆偏振发光的两种新策略：手性发光分子界面自组装和电荷转移态发光

韩布兴

中国科学院化学研究所，北京 100190

New Approaches to Enhance Circularly Polarized Luminescence: Interfacial Self-Assembly of Chiral Emitters and Emissive Charge-Transfer Complexes

HAN Buxing

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China.

Email: hanbx@iccas.ac.cn.

Published online: April 28, 2019.

增强圆偏振发光的新方法：(a)电荷转移复合物；(b)手性发光分子界面自组装同时增强发光不对称因子及发光效率。

发光不对称因子(g_{lum})和发光量子效率(Φ_{PL})是评估圆偏振发光(CPL)材料性能的两个重要的参数。一般而言， g_{lum} 是由电偶极跃迁距和磁偶极跃迁距决定的。有机体系中，相比于电偶极跃迁距，磁偶极跃迁距往往是可以忽略的^{1,2}。因此，具有较大电偶极的有机小分子其荧光量子效率很高，但是其不对称因子往往很小，即 g_{lum} 和 Φ_{PL} 是存在一个此消彼长的矛盾关系。在一定程度上讲 g_{lum} 具有更为重要的意义。因此如何增大有机体系圆偏振发光的不对称因子³⁻⁷，更进一步如何构筑兼具高发光不对称因子和高发光效率的有机材料依然是该研究领域的关键性问题。

最近，国家纳米科学中心段鹏飞研究员课题组和中国科学院化学研究所刘鸣华研究员课题组合作，制备了具有发光性能的手性电荷转移(charge transfer, CT)复合物材料，该报道首次实现

了电荷转移复合物的圆偏振发光，并且利用电荷转移复合物具有顺磁性的性质，得到了较大的圆偏振发光不对称因子；同时他们还制备了一种具有手性发光性质的沸石咪唑型金属有机框架(MOFs)材料，利用手性发光分子在MOF材料表面的有序自组装，实现了圆偏振发光不对称性和荧光量子效率的同时放大。相关工作发表在*Angewandte Chemie International Edition*上^{8,9}。

他们合成了含有茈环的手性发光分子作为电子供体。研究发现手性的电子给体可以与多种电子受体形成复合物，由于部分电子受体的最低未占分子轨道(LUMO)能级较深，形成的复合物并不发光。具有合适能级的四氰基苯(TCNB)与电子给体不仅可以形成手性CT复合物，而且还具有CT态圆偏振发光性能，得到的 g_{lum} 高达 ± 0.017 。手性CT复合物可以通过多种方法得到，包括共结晶、共研

磨、旋涂等。更有趣的是电子给受体溶液混合之后在超声的作用下可以形成CT复合物的超分子凝胶。在缺少像氢键等较强分子间非共价相互作用的情况下,仅通过CT作用就可以形成超分子凝胶还是很少见的。同时超分子凝胶也表现出较大的圆偏振发光不对称因子。

为了得到兼具高发光不对称因子和发光量子效率的有机体系,他们选择了一种常见的沸石咪唑型框架材料ZIF-8作为模板,由于其优异的结晶性能,非常容易获得尺寸和结构可控的菱形十二面体纳米材料。将具有圆偏振发光性能的手性有机分子通过配体交换,重组到ZIF-8的表面,从而获得具有圆偏振发光性能的ZIF材料。通过该方法获得的手性ZIF的CPL发光不对称因子 g_{lum} 相比于手性分子本身提高了一个数量级。同时其发光量子效率也有明显的提高。通过红外光谱、粉末X射线衍射和原子力显微镜等手段表征了手性分子在ZIF表面的自组装状态,发现其表现出规则的组装性质。因此手性分子在ZIF表面良好规整的排列是圆偏振发光不对称因子放大的根本原因。同时,发光分子与Zn离子配位之后分子构象的锁定可以降低激发态分子的非辐射跃迁,因此其发光效率得到提高。

这些工作为提升有机体系发光不对称因子及

构筑高发光不对称因子和发光量子效率的有机材料开辟了新的思路和方法。

References

- (1) Sánchez-Crnerero, E. M.; Agarrabeitia, A. R.; Moreno, F.; Maroto, B. L.; Muller, G.; Ortiz, M. J.; de la Moya, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13488. doi: 10.1002/chem.201501178
- (2) Kumar, J.; Nakashima, T.; Kawai, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3445. doi: 10.1021/acs.jpclett.5b01452
- (3) Liu, J.; Su, H.; Meng, L.; Zhao, Y.; Deng, C.; Ng, J. C. Y.; Lu, P.; Faisal, M.; Lam, J. W. Y.; Huang, X.; *et al.* *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2737. doi: 10.1039/C2SC20382K
- (4) Ji, L.; Sang, Y.; Ouyang, G.; Yang, D.; Duan, P.; Jiang, Y.; Liu, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 844. doi:10.1002/anie.201812642
- (5) Han, J.; Duan, P.; Li, X.; Liu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9783. doi: 10.1021/jacs.7b04611
- (6) Yang, D.; Duan, P.; Zhang, L.; Liu, M. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15727. doi: 10.1038/ncomms15727
- (7) Kumar, J.; Nakashima, T.; Tsumatori, H.; Kawai, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 316. doi: 10.1021/jz402615n
- (8) Zhao, T.; Han, J.; Jin, X.; Liu, Y.; Liu, M.; Duan, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4978. doi: 10.1002/anie.201900052
- (9) Han, J.; Yang, D.; Jin, X.; Jiang, Y.; Liu, M.; Duan, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, doi: 10.1002/anie.201902090