D-A 结构的 9,9-二芳基芴类发光材料的合成、表征及性能

欧阳密¹ 项文勤¹ 张玉建¹ 金燕仙² 张 诚^{1,*}

(¹浙江工业大学, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310014; ²台州学院医药化工学院, 浙江 临海 317000)

摘要: 设计合成了一系列以三苯胺结构为核心的具有推电子-拉电子(D-A)结构的 9,9-二芳基芴类有机小分子. 研究了介质极性对吸收与发射光谱行为的影响及分子结构与其发光能力的关系. 该类化合物荧光发射波长范围在 430–530 nm. 并在特定极性溶剂中观察到双重荧光现象. 溶剂效应显示该类化合物随着介质极性的增加, 分子内电荷转移态(ICT)的荧光发射峰波长先红移后蓝移且荧光强度降低, 表现出扭曲的分子内电荷转移(TICT)行为. 该类化合物的最高占有分子轨道(HOMO)能级位于 –5.24 – –5.50 eV, 且可以通过改变取代基电负性的强弱来调节. 所得化合物的玻璃化转变温度为 192–206 °C, 热重分析(TGA)表明化合物的热分解温度都在 400 °C 以上, 具有良好的热稳定性.

关键词: 光致发光; 推电子-拉电子结构; 分子内电荷转移; 双荧光; 扭曲的分子内电荷转移
中图分类号: O644

Synthesis, Characterization and Properties of Electron Donor-Acceptor Complexes Based on 9,9-Diarylfluorene

OUYANG Mi¹ XIANG Wen-Qin¹ ZHANG Yu-Jian¹ JIN Yan-Xian² ZHANG Cheng^{1,*}

(¹State Key Laboratory Breeding Base for Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, P. R. China; ²School of Chemical Engineering, Taizhou College, Linhai 317000, Zhejiang Province, P. R. China)

Abstract: A series of fluorene-triphenylamine derivatives containing an electron donor-acceptor (D-A) structure based on 9,9-diarylfluorene was designed and synthesized. Their optical properties were investigated by UV-Vis spectroscopy and photoluminescence (PL) techniques in solution as well as in the solid state. The maximum PL emission wavelengths of the compounds ranged from 430 to 530 nm. A dual fluorescence phenomenon was observed in particular polar solvents and the relationship between emission properties and molecular structures was studied. The results reveal the existence of a charge transfer (CT) excited state in the molecules and the PL properties of these compounds depend on the structure of the compound and also on the polarity of the solvent. The molecular constitution of the compounds improves the hole-injection issues for fluorene-based materials because of the introduction of a triphenylamine group. Cyclic voltammetry (CV) shows that the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level of the compounds is located between –5.24 and –5.50 eV and it can be tailored by changing the electronegativity of the substituent group. Simultaneously, the spiro-skeleton molecular structure leads to an excellent glass transition temperature (192–206 °C) and it retains good morphological stability. The thermogravimetric (TG) curves of the compounds show a thermal-decomposition temperature of higher than 400 °C.

Received: January 13, 2011; Revised: March 4, 2011; Published on Web: April 22, 2011.

*Corresponding author. Email: czhang@zjut.edu.cn; Tel: +86-571-88320253.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (2010CB635108, 2011CB201608), Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Y4090260) and National Science Foundation for Post-doctoral Scientists of China (20100471755).

国家重点基础研究发展计划(973)前期专项(2010CB635108, 2011CB201608), 浙江省自然科学基金(Y4090260)及中国博士后基金(20100471755)资助项目

Key Words: Photoluminescence; Electron donor-acceptor structure; Intramolecular charge-transfer; Dual fluorescence; Twisted intramolecular charge transfer

1 引言

自 1987 年 Tang 等^[1]报道有机电致发光二极管 (OLEDs) 以来, OLEDs 以其低压驱动、主动发光及低成本等优点被视为下一代平板显示的发展方向.^[2,3] 目前的研究主要有器件制作和材料开发两方面, 而发光材料仍然是 OLEDs 研究的重点.^[4-6] 其中, 分子内电荷转移 (ICT) 化合物是由电子给体 (D)-电子受体 (A) 通过一个共轭桥 (π 键) 连接而成的具有 D- π -A 结构的极性化合物,^[7] 这类化合物的荧光发射通常处在长波方向,^[8] 通过引入不同的电子受体或电子给体单元可以调节 ICT 化合物的发光性能, 在新型红光发光材料的开发方面具有潜在的应用前景. 但该类化合物在高浓度或固体薄膜状态下由于分子间相互作用强烈, 导致聚集态荧光淬灭, 从而限制了其在 OLEDs 器件中的应用. Chen 等^[9] 通过分子设计使化合物具有复杂空间结构, 能够有效地降低自猝灭效应. Kong 等^[10] 也报道了一类星型分子内电荷转移化合物, 有效地避免了聚集态荧光淬灭.

芳胺类化合物上 N 原子具有很强的给电子能力, 表现出很好的电正性, 因此该类化合物一般都具有很高的空穴注入能力和迁移,^[11] 其中最为常见的三苯胺衍生物的非共平面空间结构使得化合物的发光体系处在非共平面的状态, 从而降低了有机荧光分子在高浓度下的相互作用, 已广泛应用于有机光电材料领域.^[12,13] 然而低分子量的芳胺化合物热稳定性却并不理想.^[14-16] 茈类作为一种非常重要电致发光材料, 由于其具有刚性平面联苯结构, 可以通过苯环上有限的几个反应点, 特别是 9 位碳, 得到一系列衍生物. 因此, 这两者的结合有望得到具有高热稳定性的兼有良好空穴传输能力的优秀发光材料. Wong 等^[17,18] 及本课题组^[19] 曾设计了一类 9 位上芳基取代的扭曲螺旋结构茈类材料, 由于茈类的 C9 为 sp^3 杂化, 在保持两条正交的分子链的电子和光学性能基础上, 实现了有效共轭长度的控制, 同时也改善了材料的热性能, 有效提高材料的玻璃化转变温度 (T_g) ($T_g > 200^\circ\text{C}$), 降低分子结晶趋势. 但在茈的 9 位上引入具有 D- π -A 结构的功能基团却鲜有报道.

据此, 本文以三苯胺作为给电子体, 通过 Suzuki 偶合反应在其一端引入吸电子基团醛基和二腈基, 得到一系列具有不同共轭桥长度的 D- π -A 结构的三

苯胺核, 然后在三苯胺核两侧引入 9 位芳基取代茈, 得到一类具有高热稳定性的、非共平面空间结构的、含 D-A 结构的 9,9-二芳基茈类有机小分子 (图 1). 研究了介质的极性对其吸收与发射光谱的影响, 以及 D-A 结构之间共轭长度和电荷转移程度与其发光行为的关系.

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

实验采用的原料如下: 4-甲酰基苯硼酸 (98%), 4-甲酰基三苯胺 (98%), 4-溴三苯胺 (98%), 4-(二苯基胺基) 苯硼酸 (98%) 均购于 Alfa; 9-茈酮 (99%), 四(三苯基膦) 钯 (Pd 9.2%), 丙二腈 (99%), 对溴碘苯 (98%) 等其他试剂均购于阿拉丁试剂.

AVANCE III 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司, 500 MHz, 溶剂为 CDCl_3); UV-1800 型紫外光谱仪 (日本岛津公司, 浓度为 $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); RF-5301PC 型荧光分光光度计 (日本岛津公司, 浓度为 $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); CHI660C 型电化学分析仪 (上海辰华仪器公司); TGA6 型热分析仪 (美国 Perkin-Elmer 公司), N_2 气氛, 升温速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Pyris Diamond DSC 分析仪 (美国 Perkin-Elmer 公司), N_2 气氛, 升温速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2 化合物合成

2.2.1 化合物 B₁-CHO 的合成

在 250 mL 三口瓶中先后加入 4-溴三苯胺 3.24 g (10 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.05 g (0.05 mmol), 4-醛基苯硼酸 3.72 g (25 mmol), K_2CO_3 水溶液 ($2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 50 mL, $V(\text{甲苯})/V(\text{THF})=1/1$ 混合溶剂 80 mL, 在高纯氮气保护下 90°C 反应 48 h, 反应结束, 分出有机相, 水相用二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 饱和食盐水洗涤, 无水 MgSO_4 干燥, 用柱层析分离 [$V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=50/1$], 得到黄色目标产物 2.1 g, 产率 60%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 10.03 (1H, s), 7.92 (2H, d), 7.72 (2H, d), 7.75 (2H, d), 7.28 (6H, m), 7.15 (4H, d), 7.07 (2H, t); $^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 191.7, 148.4, 147.3, 146.6, 134.7, 132.7, 130.3, 129.3, 128.0, 126.8, 124.8, 123.4, 123.1; MS (ESI): m/z 350.1 (M^+).

2.2.2 化合物 B₁-CN 的合成

图1 目标化合物 $\text{B}_n\text{-CHO}$ 和 $\text{B}_n\text{-CN}$ 的合成Fig.1 Syntheses of the target compounds $\text{B}_n\text{-CHO}$ and $\text{B}_n\text{-CN}$

在 250 mL 三口瓶中先后加入 $\text{B}_1\text{-CHO}$ 1.75 g (5 mmol), 丙二腈 0.33 g (5 mmol), 无水乙醇 20 mL, 混合均匀后放入超声波清洗, 在频率为 53 kHz, 功率为 100% 的超声波辐射条件下反应 3 h, 待反应结束后过滤, 先后用大量水和乙醇洗涤, 得到红色产物 1.88 g, 产率为 95%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.98 (2H, d), 7.76 (2H, d), 7.74 (1H, s), 7.55 (2H, d), 7.32 (4H, t), 7.17 (6H, t), 7.12 (2H, t); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 159.0, 148.9, 147.0, 146.7, 131.5, 129.4, 129.1, 127.9, 127.0, 125.1, 123.7, 122.6, 114.1, 113.0, 81.0; MS (ESI): m/z 398.1 (M^+).

2.2.3 化合物 $\text{B}_2\text{-CHO}$ 的合成

在 250 mL 三口瓶中先后加入四氢呋喃 (THF) 80 mL, 化合物 1 2.6 g (10 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 0.05 g (0.05 mmol), 4-硼酸三苯胺 2.90 g (10 mmol), $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2CO_3 水溶液 50 mL, 在高纯 N_2 气保护下 90°C 反应 48 h, 反应结束, 分出有机相, 水相用二氯甲

烷萃取三次, 合并有机相, 饱和食盐水洗涤, 无水 MgSO_4 干燥, 柱层析分离 [$V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯}) = 50/1$], 得到黄色目标产物 2.72 g, 产率 64%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 10.06 (1H, s), 7.96 (2H, d), 7.80 (2H, d), 7.69 (4H, dd), 7.52 (2H, d), 7.27 (4H, m), 7.15 (6H, m), 7.05 (2H, t); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 191.8, 147.6, 147.5, 146.6, 140.8, 137.8, 135.1, 133.8, 130.3, 129.3, 127.7, 127.6, 127.4, 127.1, 124.5, 123.6, 123.1; MS (ESI): m/z 426.1 (M^+).

2.2.4 化合物 $\text{B}_2\text{-CN}$ 的合成

在 250 mL 三口瓶中先后加入 $\text{B}_2\text{-CHO}$ 2.1 g (5 mmol), 丙二腈 0.33 g (5 mmol), 无水乙醇 20 mL, 混合均匀后放入超声波清洗, 在频率为 53 kHz, 功率 100% 的超声波辐射条件下反应 3 h, 反应结束后, 过滤, 先后用大量水和乙醇洗涤, 得到红色产物 2.12 g, 产率 90%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.99 (2H, d), 7.80 (2H, d), 7.77 (1H, s), 7.70 (4H, t), 7.52

(2H, d), 7.28 (4H, t), 7.15 (6H, d), 7.05 (2H, t); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 159.0, 147.5, 146.8, 141.3, 136.9, 133.5, 131.4, 129.7, 129.3, 127.7, 127.5, 127.2, 124.6, 124.5, 123.5, 123.2, 113.9, 112.8, 81.78; MS (ESI): m/z 474.2 (M^+).

2.2.5 化合物 $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 和 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 的合成

在装有 1,4-二氧六环的三口瓶中加入三氟甲烷磺酸 0.8 mL, 搅拌 5 min 后加入化合物 FB^{19} 1.36 g (5 mmol), $\text{B}_n\text{-CHO}$ 或 $\text{B}_n\text{-CN}$ (2 mmol), 氮气保护下 80 °C 反应 3 h 后停止反应, 冷却后加入大量水, 析出固体, 过滤, 收集滤饼得到粗产物, 然后用甲醇多次洗涤获得高纯的目标产物, 产率 55%–68%.

$\text{FB}_0\text{-CHO}$: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 9.78 (1H, s), 7.78 (4H, d), 7.64 (2H, d), 7.43 (4H, d), 7.38 (4H, t), 7.29 (6H, t), 7.15 (4H, d), 7.10 (4H, d), 7.06 (4H, d), 6.97 (4H, d), 2.31 (6H, s); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 190.3, 151.2, 144.2, 142.7, 142.6, 140.1, 136.3, 131.2, 129.3, 128.9, 127.9, 127.4, 126.1, 125.7, 120.1, 119.3, 64.7, 20.9; MS (ESI): m/z , 780.3 (M^+).

$\text{FB}_1\text{-CHO}$: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 9.99 (1H, s), 7.87 (2H, d), 7.74 (4H, d), 7.65 (2H, d), 7.41 (6H, m), 7.33 (4H, t), 7.24 (4H, m), 7.06 (10H, m), 7.01 (4H, d), 6.91 (4H, d), 2.26 (6H, s); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 191.7, 151.4, 148.1, 146.5, 145.4, 142.8, 140.7, 140.0, 136.1, 134.6, 132.6, 130.2, 129.0, 128.9, 127.9, 127.3, 126.8, 126.1, 124.1, 123.2, 120.1, 64.6, 20.9; MS (ESI): m/z , 858.4 (M^+).

$\text{FB}_2\text{-CHO}$: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 10.05 (1H, s), 7.95 (2H, d), 7.76 (6H, m), 7.65 (4H, m), 7.46 (2H, d), 7.40 (4H, d), 7.34 (4H, t), 7.25 (6H, m), 7.05 (12H, m), 6.91 (4H, d), 2.27 (6H, s); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 191.8, 151.5, 142.9, 140.0, 136.1, 135.1, 130.3, 128.9, 127.9, 127.6, 127.4, 126.1, 123.9, 123.8, 120.1, 64.7, 20.9; MS (ESI): m/z , 934.4 (M^+).

$\text{FB}_0\text{-CN}$: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.78 (4H, d), 7.70 (2H, d), 7.48 (1H, s), 7.41 (6H, m), 7.30 (6H, m), 7.19 (4H, d), 7.09 (8H, d), 6.99 (4H, d), 6.87 (2H, d), 2.31 (6H, s); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 157.8, 153.3, 151.0, 144.0, 143.1, 142.4, 140.0, 136.4, 132.9, 129.8, 129.0, 128.1, 127.9, 127.7, 127.5, 126.1, 125.2, 122.6, 120.2, 118.2, 115.2, 114.1, 64.7; MS (ESI): m/z , 828.3 (M^+).

$\text{FB}_1\text{-CN}$: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.94 (2H, d), 7.77 (4H, d), 7.69 (1H, s), 7.68 (2H, d), 7.47 (2H, d), 7.43 (4H, d), 7.37 (4H, t), 7.28 (4H, t), 7.11 (10H, t), 7.05 (4H, d), 6.95 (4H, d); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 159.0, 151.3, 148.7, 146.8, 145.2, 142.8, 141.2, 140.0, 136.2, 131.5, 131.3, 129.1, 129.0, 128.9, 127.9, 127.8, 127.6, 127.4, 126.9, 126.1, 124.4, 122.6, 120.1, 114.1, 113.0, 64.7, 20.9; MS (ESI): m/z , 906.4 (M^+).

$\text{FB}_2\text{-CN}$: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.97 (2H, d), 7.78 (1H, s), 7.75 (6H, t), 7.76 (4H, d), 7.45 (2H, d), 7.40 (4H, d), 7.34 (4H, t), 7.26 (4H, t), 7.07 (10H, m), 7.02 (4H, d), 6.91 (4H, d), 2.27 (6H, s); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 159.0, 151.4, 145.6, 142.9, 140.4, 140.0, 136.1, 131.4, 128.9, 127.9, 127.6, 127.3, 127.1, 123.8, 123.6, 120.1, 64.6, 20.9; MS (ESI): m/z , 982.4 (M^+).

3 结果与讨论

3.1 吸收与发射光谱

图 2 为化合物 $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 和 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 在正己烷溶液(浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中的 UV-Vis 和 PL 光谱. $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 的吸收峰位于 310 和 375 nm 附近, $\text{FB}_n\text{-CN}$ 的吸收峰位于 310 和 450 nm 附近, 其中, 化合物在 310 nm 处的吸收峰源于芳环共轭链的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 而在长波处的吸收峰归因于分子内电荷转移(ICT)引起的.^{20–22} 当化合物中间苯环的数目相同时(n 相同), $\text{FB}_n\text{-CN}$ 比 $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 在长波处的吸收峰红移了 63–90 nm, 说明此类化合物的长波吸收对于基团的推拉电子能力有着明显的依赖性, 即吸收波长会随着化合物分子内一侧基团拉电子能力数而发生红移, 因此可以认为该峰确为 ICT 的吸收峰. 值得注意的是取代基 R 相同时, 随着中间苯环数(n)的增加, 共轭长度逐渐增加吸收峰发生红移; 然而当 $n=2$ 时, 其吸收峰却发生蓝移. 此现象可能与分子共轭长度和分子内电荷转移的强度有关.

$\text{FB}_n\text{-CHO}$ 的荧光发射峰处于 431–444 nm, $\text{FB}_n\text{-CN}$ 的荧光发射峰位于 507–529 nm (图 2B). 随着中间苯环数(n)的增加, 相对于 $\text{FB}_n\text{-CHO}$, $\text{FB}_n\text{-CN}$ 的发射峰红移了大约 80 nm. 而当取代基 R 相同时, 随着中间苯环数(n)的增加, 共轭长度逐渐增加而发射峰却逐渐蓝移, 这是因为此处的发射峰是由 ICT 决定的, 随着苯环的增加, 共轭长度随之增加, 同时

图2 $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 和 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 在正己烷溶液中的吸收(A)和发射(B)光谱Fig.2 Absorption (A) and emission (B) spectra of $\text{FB}_n\text{-CHO}$ and $\text{FB}_n\text{-CN}$ measured in hexane solution

表1 化合物的物理性质

Table 1 Physical prosperities of compounds

Compound	λ_{max} (abs)/nm (solution/film)	λ_{max} (PL)/nm (solution/film)	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	E_{ox}/V	E_g/eV	$E_{\text{HOMO}}^b/\text{eV}$	Φ_f^c
$\text{FB}_0\text{-CHO}$	357/368	442/469	—	—	445	1.08	2.94	-5.46	0.65
$\text{FB}_1\text{-CHO}$	376/390	436/495	190	289	450	0.93	2.78	-5.31	0.39
$\text{FB}_2\text{-CHO}$	366/379	432/488	201	283	447	0.86	2.79	-5.24	0.54
$\text{FB}_0\text{-CN}$	438/458	529/581	192	248	382	1.12	2.32	-5.50	0.32
$\text{FB}_1\text{-CN}$	464/476	518/614	—	335	412	1.00	2.21	-5.38	0.45
$\text{FB}_2\text{-CN}$	430/440	508/603	206	286	387	0.87	2.30	-5.25	0.27

^a The temperature was recorded corresponding to 5% mass loss in N_2 . ^b Estimated from the onset oxidation potentials by using $E_{\text{HOMO}} = -E_{\text{ox}} - 4.38$ eV.

^c fluorescence quantum yield. T_g : glass transition temperature; T_m : melting temperature; T_d : decomposition temperature;

E_{ox} : onset oxidation potential

使电子给体和受体之间的距离增大, 这样也减弱了分子内电荷转移, 因而出现了发射峰波长随共轭链长度增加而蓝移的现象.²³ $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 和 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 的荧光量子效率(Φ_f)分别以硫酸奎宁溶液和罗丹明 101 作为标准溶液测定, 结果列于表 1.

图 3A 为 $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 和 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 在固态薄膜时的吸收光谱, 相比溶液中的吸收光谱, 由芳环共轭链引

起的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰基本没有变化, 而长波处的吸收峰红移了 15 nm. 与溶液吸收光谱类似, 长波处的吸收峰随 n 增大先红移后蓝移. 相比溶液的吸收光谱, $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 固态薄膜荧光发射峰(470–495 nm)红移了 27–58 nm, $\text{FB}_n\text{-CN}$ 固态薄膜荧光发射峰(582–614 nm)红移了 52–95 nm(图 3B), 这可能是由固体分子堆积造成的. 极性取代基化合物的分子之

图3 $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 和 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 固体薄膜的吸收(A)和发射(B)光谱Fig.3 Absorption (A) and emission (B) spectra of $\text{FB}_n\text{-CHO}$ and $\text{FB}_n\text{-CN}$ measured in solid state film

间相互作用会降低分子激发态的能级,从而导致含有强吸电子基团的化合物红移程度要大于弱吸电子基团的.²³从图中还可以看出固态薄膜的发射峰峰形基本没有改变.但当取代基R相同时,随着中间苯环数(n)的增加,共轭长度逐渐增加,发射峰先红移后蓝移,这与化合物在薄膜状态时的吸收峰变化趋势相同.比较固态和溶液发射光谱长波方向的发光顺序,发现发射峰顺序并不一致,这可能是因为在溶液状态下,存在极化分子与溶剂分子间的相互作用,发射峰由ICT决定.而在薄膜状态下却不存在这一作用,发光行为仅受分子共轭长度和分子内电荷转移强度的影响,因而出现了随 n 的增加先红移后蓝移的现象.

为了获得更多电荷转移化合物的电子结构信息,采用量子化学计算对化合物的电子结构进行了初步的模拟.²⁴图4为 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 的前线轨道图.从图中可以看出, $\text{FB}_n\text{-CN}$ 的前线轨道电子云排布形状相似,最高占据分子轨道(HOMO)主要定域在三苯胺基团上,而最低未占据分子轨道(LUMO)主要定域在含有二腈基的苯环共轭链上,且随着苯环数(n)的增加,前线轨道电子云排布在空间上得到了很好的分离.量化计算的结果说明,富电子的三苯胺易向电子受体上发生电荷转移,而随着苯环数(n)的增加,靠近氮元素的苯环电子云密度逐渐降低.当增加到3个时,第一苯环电子云密度降到最低.这也从理论上进一步证实了 $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 和 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 的光谱性质受共轭长度和电荷转移强度双重影响.

3.2 溶剂显色效应

图4 理论计算 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 的HOMOs和LUMOs

Fig.4 HOMOs and LUMOs of $\text{FB}_n\text{-CN}$ by theoretic calculation

HOMO: the highest occupied molecular orbital,

LUMO: the lowest unoccupied molecular orbital

$\text{FB}_n\text{-CHO}$ 和 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 都具有明显的溶剂显色现象,以 $\text{FB}_2\text{-CHO}$ 为例,图5A为紫外灯照射下 $\text{FB}_2\text{-CHO}$ 在不同比例时的三氯甲烷/正己烷混合溶液中的光学照片,随着混合溶液中正己烷(f_h)体积百分比的减少,发光颜色出现蓝-绿-橙黄的红移变化.从对应的发射光谱可以看出(图5B),荧光发射峰的最大波长出现明显红移,且发射峰强度逐步减小,这与分子内电子转移化合物在极性溶剂中的光谱行为完全一致.²⁵由于极化分子与溶剂分子间的相互作用会因溶剂极性的增强而增大, $\text{D}-\pi\text{-A}$ 分子吸收光能以后电子从给体转移到受体,变成 $\text{D}^+\text{-}\pi\text{-A}^-$ (ICT激发态),与基态相比具有更大的偶极矩,因而极性溶剂对ICT激发态应具有更大的稳定作用,与非极性溶剂相比,在极性溶剂中ICT带发生红移.²⁶随着溶剂极性的增强, $\text{FB}_2\text{-CHO}$ 的发射峰强度逐渐减弱,这与化合物在极性溶剂中有较大的非辐射衰减速率常数有关.将 $\text{FB}_2\text{-CHO}$ 在不同比例的三氯甲烷/正己烷混合溶液中的最大发射峰强度和波长数据绘制成图5C,可直观地反映出ICT发射峰随 f_h 增大而减小,发射强度随 f_h 的增大而增强.

为了进一步了解 $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 的光学性质和溶剂极性的关系,我们测定了 $\text{FB}_2\text{-CHO}$ 在不同极性溶剂环境下的吸收和发射光谱(图6).从吸收光谱(图6A)可以看出,随着溶剂极性增大,最大吸收波长先红移再蓝移.从归一化后的荧光图谱可以看出(图6B),该化合物在二氯甲烷溶剂中,除在425 nm左右有一个肩峰外,在波长570 nm处还出现“反常”的荧光峰,即扭曲电荷转移(TICT)产生的发射峰.值得注意的是,随着溶剂极性的增加,物质的发射峰先红移后蓝移.即在四氢呋喃、二氧六环、乙腈等较强极性溶剂中的发射峰值波长要比它在二氯甲烷甚至甲苯中的波长短.这是由于 $\text{FB}_2\text{-CHO}$ 分子内存在较大的电荷转移特征,在较强极性溶剂中,溶质和溶剂间强烈的相互作用导致电子给体与受体间发生“完全”的电荷转移,使其TICT态的荧光完全猝灭,因而观察到的仅是非离域的LE态(locally excited state)的荧光.^{27,28}相反在甲苯中,由于能发生分子内“部分”的电荷转移,其发光态是离域的,观察到的是离域发光态的发光,因而其荧光峰值波长处于较长处.从 $\text{FB}_2\text{-CHO}$ 在不同极性溶剂中的发光照片(图7)可以看出,在非极性的正己烷中发蓝光,而达到中等极性的二氯甲烷(DCM)时为橘红光,当极性继续增大到THF及1,4-二氧六环时,其发光颜色却变成了黄色和绿色.

图5 (A) 紫外灯(365 nm)照射下 $\text{FB}_2\text{-CHO}$ 在不同比例的氯仿/正己烷混合溶剂中的照片; (B) $\text{FB}_2\text{-CHO}$ 在不同比例的三氯甲烷/正己烷溶液中的发射光谱; (C) $\text{FB}_2\text{-CHO}$ 的最大发射峰强度(I)和波长(λ_{em})随正己烷体积分数(f_h)的变化图

Fig.5 (A) Photographs of $\text{FB}_2\text{-CHO}$ in chloroform/hexane mixtures with different volume fractions of hexane (f_h) under UV illumination (365 nm), (B) Emission spectra of $\text{FB}_2\text{-CHO}$ in the chloroform/hexane mixtures; (C) Plots of maximum emission intensity (I) and wavelength (λ_{em}) of $\text{FB}_2\text{-CHO}$ versus hexane fraction (f_h) in the chloroform/hexane mixtures solution concentration: $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

与其发射光谱的变化相吻合。

对于 $\text{FB}_2\text{-CN}$ (图8), 在非极性溶液正己烷中, 仅出现正常的分子共轭引起的荧光发射。当极性进一步增加, 在甲苯溶液中分子内电荷转移起决定性作用导致发射红移并观察到上述的“双重”荧光, 即发生了TICT, 其发射峰分别在450及575 nm左右。随

着溶剂极性继续增大到二氧六环, 位于450 nm处的荧光峰也明显增强。当溶剂为强极性的乙酸和乙醇时, 观察到的仅是非离域的LE态荧光。

3.3 电化学性质

由于循环伏安法可以较为精确地测量有机小分子的HOMO和LUMO能级, 所以用循环伏安法可以

图6 $\text{FB}_2\text{-CHO}$ 在不同极性溶剂中的吸收(A)和发射(B)光谱

Fig.6 Absorption (A) and emission (B) spectra of $\text{FB}_2\text{-CHO}$ in different solvents

图7 紫外灯照射下(365 nm) $\text{FB}_2\text{-CHO}$ 在不同极性溶剂中的照片

Fig.7 Photographs of $\text{FB}_2\text{-CHO}$ under UV illumination (365 nm) in different solvents

测试电极材料、发光材料和载流子传输材料之间的能带匹配情况.

在三电极(参比电极为 Ag/AgCl 电极, 铂片为工作电极和辅助电极)体系中, 以四丁基高氯酸铵作为支持电解质, 以二氯甲烷为溶剂, 测试 $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 和 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 的循环伏安特性曲线(图9), 扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图8 $\text{FB}_2\text{-CN}$ 在不同极性溶剂中的吸收(A)和发射(B)光谱
Fig.8 Absorption (A) and emission (B) spectra of $\text{FB}_2\text{-CN}$ in different solvents

图9 $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 和 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 化合物的循环伏安曲线
Fig.9 Cyclic voltammograms of the compounds of $\text{FB}_n\text{-CHO}$ and $\text{FB}_n\text{-CN}$
 $\nu = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

$\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 从图中可以看出化合物的 p -掺杂是一个可逆过程, 说明它们具有稳定的空穴注入能力. 此外, 循环伏安重复10周的CV曲线仍与第一周的曲线保持一致(曲线与图9一致, 此处略图), 表明化合物有良好的电化学稳定性.

根据经验公式 $E_{\text{HOMO}} = -E_{\text{ox}} - 4.38 \text{ eV}$ 和 $E_g = hc/\lambda_{\text{on}} = 1240/\lambda_{\text{on}}$,²⁹ 可以计算得到化合物的 E_{HOMO} 和 E_g , 数据列于表1. 分析表中数据得出这些化合物的HOMO能级位于 $-5.24 - -5.50 \text{ eV}$ 之间, 说明引入三苯胺能有效提高材料的空穴注入能力. 与聚芴(-5.63 eV)相比, 此类材料的 E_{HOMO} 与器件ITO阳极(4.8 eV)更为匹配. 此外, 三苯胺衍生物的共轭链长度(n)与 E_{HOMO} 在一定范围内呈反比, 随着 n 增大, R基团的吸电子能力对 E_{HOMO} 的影响逐渐降低, 当吸电子-供电

图10 N_2 气氛中 $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 和 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 化合物的热重分析图
Fig.10 Thermal gravimetric analysis chart of compounds $\text{FB}_n\text{-CHO}$ and $\text{FB}_n\text{-CN}$ in N_2 atmosphere
heating rate: $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

子基团中间苯环数增加到3个时($n=3$), 其影响基本可以忽略.

3.4 热稳定性

为研究 $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 和 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 的热稳定性, 对这些化合物进行了差热扫描量热分析(DSC)和热重分析(TGA)测试, 所有测试均在 N_2 氛围中进行, 加热速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 所得数据列于表1. DSC测定结果表明, 除 $\text{FB}_0\text{-CHO}$ 没有观察到熔点, 其余化合物熔点为 $248\text{--}335\text{ }^\circ\text{C}$. $\text{FB}_0\text{-CHO}$ 和 $\text{FB}_1\text{-CN}$ 在DSC曲线上都没有明显的相转变, 而其余化合物均在 $190\text{--}206\text{ }^\circ\text{C}$ 出现了一个玻璃化转变的过程. 从热重分析结果可以看到(图10), $\text{FB}_n\text{-CHO}$ 和 $\text{FB}_n\text{-CN}$ 的热分解温度都在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 质量损失5%的分解温度在 $382\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 说明C9为 sp^3 杂化苄基的引入有效改善了材料的稳定性, 为制作高热稳定性器件创造了条件.

4 结 论

合成了分子内含有D- π -A结构的新颖二芳基茆类有机小分子发光材料. 研究了不同取代基电子效应对其长波长荧光发射的影响, 发现该类光诱导电荷转移化合物的发光行为不仅和分子结构、分子内电荷转移能力强弱有关, 而且随着溶剂极性变化有明显的溶剂显色效应. 对含强吸电子基的二腈基化合物, 在一定极性溶剂中可以观察到明显的双重荧光现象, 这可能归因于发生了TICT. 该类化合物的HOMO能级位于 $-5.34\text{--}-5.60\text{ eV}$ 之间, 且可以通过改变取代基电负性的强弱来调节. 热重分析和差热扫描量热分析的测试结果表明该类材料具有良好的热稳定性. 因此该类化合物有望作为一种高热稳定性的且具有良好空穴传输能力的发光材料.

References

- 1 Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- 2 Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
- 3 Tsutsui, T.; Fujita, K. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 949.
- 4 Chen, J. S.; Ma, D. J. *Luminescence* **2007**, *122*–*123*, 636.
- 5 Okumoto, K.; Kanno, H.; Hamaa, Y.; Takahashi, H.; Shibata, K. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 063504.
- 6 Jou, J. H.; Chiang, P. H.; Lin, Y. P.; Chang, C. Y.; Lai, C. L. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 043504.
- 7 Wolfgang, R.; Barbara, B.; Klaus, D. *Chemical Physics Letters* **1999**, *305*, 8.
- 8 Yang, J. S.; Liao, K. L.; Wang, C. M.; Hwang, C. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12325.
- 9 Chen, C. H.; Shi, J.; Tang, C. W.; Klubek, K. P. *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 327.
- 10 Kong, S.; Xiao, L. X.; Liu, Y. L.; Chen, Z. J.; Qu, B.; Gong, Q. H. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1994.
- 11 Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; Chen, C. H. *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610.
- 12 Bhaskar, A.; Ramakrishna, G.; Lu, Z. K.; Twieg, R.; Hales, J. M.; Hagan, J. D.; van Stryland, E.; Goodson T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11840.
- 13 Wang, Y.; He, G. S.; Prasad, P. N.; Doodson, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10128.
- 14 Koene, B. E.; Loy, D. F.; Thompson, M. E. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2235.
- 15 VanSlyke, S. A.; Chen, C. H.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2160.
- 16 Vestwever, H.; Rieß, W. *Synth. Met.* **1997**, *91*, 181.
- 17 Wong, K. T.; Chien, Y. Y.; Chen, R. T.; Wang, C. F.; Lin, Y. T.; Chiang, H. H.; Hsieh, P. Y.; Wu, C. C.; Chou, C. H.; Su, Y. O.; Lee, G. H.; Peng, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11576.
- 18 Wu, C. C.; Liu, T. L.; Huang, W. Y.; Lin, Y. T.; Wong, K. T.; Chen, R. T.; Chen, Y. M.; Chien, Y. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3710.
- 19 Zhang, C.; Zhang, Y. J.; Xiang, W. Q.; Hu, B.; Ouyang, M.; Ma, C. A. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 520.
- 20 Sukumaran, M.; Wolfgang, R. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 28.
- 21 Adhikari, R. M.; Shah, B. K.; Palayangoda, S. S.; Neckers, D. C. *Langmuir* **2009**, *25*, 2402.
- 22 Nikolaev, A. E.; Myszkiewicz, G.; Berden, G.; Meerts, W. L.; Pfannstiel, J. F.; Pratt, D. W. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 84309.
- 23 Adhikari, R. M.; Neckers, D. C.; Shah, B. K. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3341.
- 24 Zhang, C.; Yan, Y.; Chen, L. T.; Ma, C. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1075. [张 诚, 严 妍, 陈丽涛, 马淳安. 物理化学学报, **2010**, *26*, 1075.]
- 25 Hu, R. R.; Erik, L.; Angélica, A. A.; Liu, J. Z.; Jacky, W. Y. L.; Herman, H. Y. S.; Ian, D. W.; Zhong, Y. C.; Kan, S. W. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15845.
- 26 Wang, P. F.; Wu, S. K. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **1992**, *8*, 405. [汪鹏飞, 吴世康. 物理化学学报, **1992**, *8*, 405.]
- 27 Wang, P. F.; Yue, Z. J.; Wu, S. K. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **1994**, *10*, 1020. [汪鹏飞, 岳志军, 吴世康. 物理化学学报, **1994**, *10*, 1020.]
- 28 Retting, W. *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1986**, *25*, 971.
- 29 Kong, Q.; Zhu, D.; Quan, Y.; Chen, Q.; Ding, J.; Lu, J.; Tao, Y. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3309.