研究论文

蓝光萘酰亚胺发光材料的合成与表征

曹建新 程延祥 谢志元 王利祥* 景遐斌 王佛松
(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 中国科学院研究生院 长春 130022)

摘 要 通过在 4位引入不同芳香基团, 采用 Suzuki和 Stille偶联反应, 设计与合成了一系列新型 1, 8萘酰亚胺类荧光染料, 并研究了它们的紫外-可见吸收、荧光发射和电化学行为等光物理性质。这些化合物在甲苯中均发射蓝色荧光, 最大吸收和荧光发射峰分别在 357~378和 423~451 nm之间, 且随着芳香基团供电性增强, 吸收和荧光发射波长发生红移。芳香基团的结构对化合物的发光效率影响很大, 其中, 取代基为甲氧基苯的化合物具有最高的荧光量子效率, 可达 0.98, 而取代基为噻吩的化合物荧光量子效率最低, 只有 0.17。电化学循环伏安研究表明该类化合物具有较高的电子亲合力, 不同芳香基团的引入只影响化合物的被占分子轨道(HOMO)能级, 而对化合物的最低空分子轨道(LUMO)能级没有影响, 即 LUMO能级由 1, 8萘酰亚胺单元决定。

关键词 有机发光二极管; 萘酰亚胺; 合成; 荧光量子效率
中图分类号: O625 文献标识码: A 文章编号: 1000-0518(2007)08-0853-05

1, 8萘酰亚胺衍生物具有高的荧光量子效率、良好的热和光化学稳定性[1,2], 更为重要的是通过简单的化学修饰即可有效地调节 1, 8萘酰亚胺衍生物的发光颜色[3]。前文[4~7]报道了将 1, 8萘酰亚胺衍生物通过化学键接在聚芴主链或侧链上, 成功地制备了发蓝光、绿光和白光的发光聚合物, 这类分子亦被用来构造树枝状发光分子[8]。本文通过在 1, 8萘酰亚胺单元的 4位上引入具有不同给电子能力的芳香结构单元, 合成了一系列 1, 8萘酰亚胺类小分子, 研究了它们的荧光发射光谱、荧光量子效率及电化学性质, 以期筛选出发光性能优异的蓝光 1, 8萘酰亚胺衍生物。

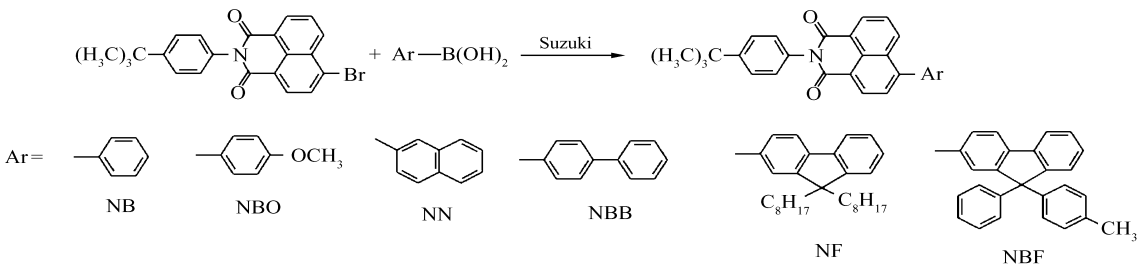
1 实验部分

1.1 试剂和仪器

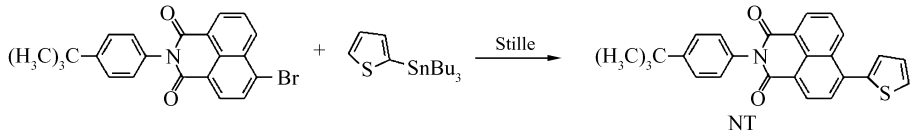
二氯甲烷、石油醚、无水碳酸钠和四三苯基膦合钯(美国 Aldrich)均为分析纯试剂, 直接使用。甲苯经钠干燥后蒸馏备用。Avance 300型核磁共振波谱仪(瑞士); Perkin-Elmer LS-50B型荧光光谱仪(美国); Perkin-Elmer Lambda 35型紫外吸收光谱议(美国); EG&G 283型(Princeton Applied Research)电化学分析仪(美国)。

1.2 1, 8萘酰亚胺衍生物的合成

1, 8萘酰亚胺类蓝光染料小分子由 4-溴-9-(4-叔丁基苯基)-1, 8萘酰亚胺与硼酸衍生物或有机锡盐通过 Suzuki或 Stille偶联方法获得, 合成路线和产物结构如下图:



2006-09-26收稿, 2006-11-30修回
科技部"九七三"项目(2002CB613X01)资助
通讯联系人: 王利祥, 男, 研究员, 博士生导师; E-mail: lixiang@ciac.jl.cn; 研究方向: 有机光电功能材料的设计与合成



Scheme 1 Synthetic route and structures of blue-light emitting 1,8-naphthalimide derivatives

1.2.1 Suzuki偶联反应 以 4-[2-(9,9-二辛基芴基)]-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(NF)的合成为例:在圆底反应瓶中加入 0.90 g(2.2 mmol)4-溴-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺,0.87 g(2.00 mmol)2-硼酸基-9,9-二辛基芴,1.20 g(8.80 mmol)无水碳酸钠和 0.048 g(0.040 mmol)四三苯基磷合钯,在 Ar气保护下注入 4.4 mL脱氧的水和 30 mL甲苯,在避光条件下 90 ℃反应 30 h,冷却至室温后倒入水中,二氯甲烷萃取,有机相水洗后,无水硫酸钠干燥。粗产物以 V(二氯甲烷):V(石油醚)=1∶1的混合溶剂作淋洗液进行硅胶柱分离,真空干燥 24 h后得化合物 NF,浅绿色固体,产率 95%。

1.2.2 4-(2-噻吩基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(NT)的合成 在圆底反应瓶中加入 1.22 g(3.00 mmol)4-溴-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺,1.46 g(3.90 mmol)噻吩的锡盐和 0.069 g(0.060 mmol)四三苯基磷合钯,在 Ar气保护下加入 20 mL甲苯,避光条件下 90 ℃反应 24 h,冷却至室温后有沉淀物析出,过滤后用少量二氯甲烷溶解,然后以 V(二氯甲烷):V(石油醚)=1∶1混合溶剂作淋洗液进行硅胶柱分离,真空干燥 24 h后得 0.89 g化合物 NT,浅黄色固体,产率 72%。

1.3 电化学循环伏安测量

采用传统的三电极电化学反应池,以铂为对电极,Ag/AgCl为参比电极,铂为工作电极,四丁基高氯酸铵为支持电解质,在干燥的二氯甲烷溶液(1×10^{-3} g/mL)中对所合成的 1,8-萘酰亚胺化合物溶液进行循环伏安测试,扫描速度为 100 mV/min。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

1,8-萘酰亚胺衍生物通过 Suzuki或 Stille偶联方法合成,所有 1,8-萘酰亚胺衍生物的核磁共振氢谱(^{1}H NMR)、碳谱(^{13}C NMR)数据和元素分析数据均列于表 1。表中结果表明,各峰的归属和元素分析结果与所期望的结构一致。

表 1 1,8-萘酰亚胺衍生物的结构表征数据

Table 1 Structural data of 1,8-naphthalimide derivatives

Compd. (Yield/%)	Chemical shift δ		EA/%	
	^{1}H NMR	^{13}C NMR	calculated	measured
NB (30)	8.73(d,1H,J=7.6 Hz),8.71(d,1H,J=7.3 Hz),8.31(d,1H,J=8.4 Hz),7.79~7.56(m,9H),7.29(d,2H,J=8.5 Hz),1.43(s,9H)	164.9,164.7,151.8,147.6,139.2,133.3,133.0,131.9,131.6,130.6,130.3,129.5,129.1,128.9,128.4,128.3,127.3,126.8,123.5,122.4,35.2,31.8	C 82.94 H 5.72 N 3.45	C 82.54 H 5.59 N 3.30
NBO (62)	8.66(d,2H,J=7.5 Hz),8.35(d,1H,J=7.6 Hz),7.70(,t,2H,J=7.6 Hz),7.55(d,2H,J=8.4 Hz),7.45(d,2H,J=8.7 Hz),7.24(d,2H,J=8.5 Hz),7.09(d,2H,J=8.7Hz),3.93(s,3H),1.39(s,9H)	165.0,164.8,160.4,151.8,147.4,133.4,133.1,131.9,131.6,131.5,130.8,129.6,129.4,128.2,127.2,126.8,123.5,122.0,114.6,55.9,35.2,31.8	C 79.98 H 5.79 N 3.22	C 79.95 H 5.66 N 3.16
NT (72)	8.71(d,2H,J=7.9 Hz),8.67(d,1H,J=7.6 Hz),7.88(d,1H,J=7.6 Hz),7.84(,t,1H,J=7.9 Hz),7.62~7.60(m,3H),7.32(d,1H,J=3.3 Hz),7.32~7.28(m,3H),1.43(s,9H)	164.8,164.5,151.8,140.1,139.8,133.0,132.1,131.4,130.5,129.6,129.4,129.1,128.4,128.1,127.7,126.8,123.6,122.5,35.2,31.8	C 75.88 H 5.14 N 3.40	C 75.67 H 4.94 N 3.29

续表 2

Compd (Yield/%)	Chemical shift δ		EA/%	
	^{1}H NMR	^{13}C NMR	calculated	measured
NN (93)	8.71(d, 1H, J=7.6 Hz), 8.68(d, 1H, J=7.3 Hz), 8.35 (d, 1H, J=8.5 Hz), 8.05~7.94(m, 4H), 7.83(d, 1H, J=7.4 Hz), 7.71(t, 1H, J=8.4 Hz), 7.66~7.57(m, 5H), 7.26(d, 2H, J=8.3 Hz), 1.40(s, 9H)	165.0 164.8 151.8 147.6 136.7 133.7 133.4 133.0 132.0 131.6 130.8 129.5 128.8 128.6 128.4 128.3 128.0 127.4 127.3 126.8 123.6 122.5 35.2 31.8	C 84.37 H 5.53 N 3.07	C 84.35 H 5.40 N 3.00
NBB (95)	8.74(d, 1H, J=7.5 Hz), 8.71(dd, 1H, J=7.2 Hz, J=1.0 Hz), 8.43(dd, 1H, J=8.5 Hz, J=1.0 Hz), 7.85~7.79(m, 4H), 7.77~7.73(m, 2H), 7.67~7.45(m, 7H), 7.29(d, 2H, J=8.5 Hz), 1.43(s, 9H)	165.0 164.8 151.8 147.2 141.9 140.7 138.1 133.3 133.0 132.0 131.6 130.8 130.6 129.5 129.4 128.4 128.3 128.2 127.8 127.6 127.4 126.8 123.6 122.4 35.2 31.8	C 84.80 H 5.65 N 2.91	C 84.92 H 5.49 N 2.83
NF (95)	8.70(t, 2H, J=7.8 Hz), 8.39(d, 1H, J=8.7 Hz), 7.89 (d, 1H, J=7.9 Hz), 7.85~7.82(m, 2H), 7.72(t, 1H, J=7.6 Hz), 7.60(d, 2H, J=8.4 Hz), 7.52(d, 2H, J=7.5 Hz), 7.42~7.41(m, 3H), 7.29(d, 2H, J=8.4 Hz), 2.02(m, 4H), 1.42(s, 9H), 1.12(m, 20), 0.77(m, 10H)	165.0 164.8 151.7 151.5 148.3 142.2 140.8 137.8 133.4 133.1 131.9 131.6 130.8 130.0 129.3 128.5 128.4 128.2 127.5 127.2 126.8 125.0 123.6 123.5 122.2 120.5 120.4 55.8 40.7 35.2 32.2 31.9 30.5 29.7 29.6 24.4 23.0 14.5	C 85.31 H 8.28 N 1.95	C 85.41 H 8.09 N 1.80
NBF (95)	8.71(d, 1H, J=7.6 Hz), 8.67(dd, 1H, J=7.2 Hz, J=0.9 Hz), 8.28(dd, 1H, J=8.4 Hz, J=0.8 Hz), 7.96(d, 1H, J=7.8 Hz), 7.89(d, 1H, J=7.6 Hz), 7.76 (d, 1H, J=7.5 Hz), 7.65(dd, 1H, J=8.4 Hz, J=1.0 Hz), 7.64~7.58(m, 4H), 7.50~7.44(m, 2H), 7.38(dd, 1H, J=7.3 Hz, J=1.1 Hz), 7.30~7.29(m, 7H), 7.18(d, 2H, J=8.2 Hz), 7.09(d, 2H, J=8.1 Hz), 2.34(s, 3H), 1.43(s, 9H)	164.9 164.7 152.7 152.2 151.8 147.6 146.2 143.0 141.2 139.8 138.4 137.0 133.4 133.2 131.9 131.6 130.5 130.0 129.6 128.9 128.5 128.2 127.4 127.3 126.9 123.6 122.3 121.1 120.9 66.0 35.2 31.9 21.5	C 87.38 H 5.65 N 2.12	C 87.08 H 5.75 N 1.98

2.2 光谱性质

1,8萘酰亚胺衍生物的光物理性质数据列于表 2中。图 1给出了该系列化合物在二氯甲烷溶液中的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)。从图中可以看出,它们的吸收峰在 357~378 nm之间,归属于 π-π* 电子跃迁。图 2给出了该系列化合物在甲苯溶液中的荧光发射光谱。图中可见,它们的最大发射峰在

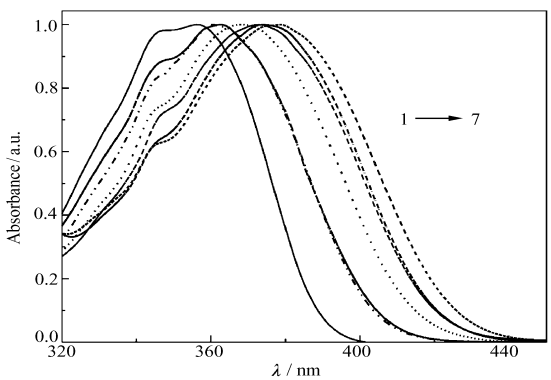


图 1　1,8萘酰亚胺衍生物的溶液紫外吸收光谱
(1×10^{-5} mol/L in CH_2Cl_2)

Fig. 1　UV-Vis absorption spectra of 1,8-naphthalimide derivatives in CH_2Cl_2 (1×10^{-5} mol/L)

1. NB; 2. NBB; 3. NN; 4. NBO; 5. NT; 6. NBF; 7. NF

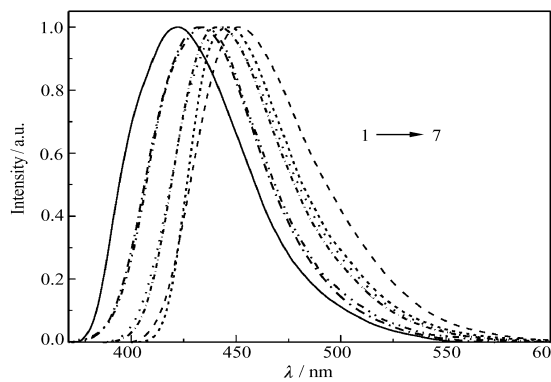


图 2　1,8萘酰亚胺衍生物的溶液荧光发射光谱
(1×10^{-5} mol/L in toluene)

Fig. 2　Photoluminescence spectra of 1,8-naphthalimide derivatives in toluene (1×10^{-5} mol/L)

1. NB; 2. NN; 3. NBB; 4. NBF; 5. NBO; 6. NF; 7. NT

423~451 nm之间。可以看出,随着取代单元的给电子能力和共轭程度的增加,分子的发射光谱逐渐红移,但都在蓝光发射区。例如,分子 NB与 NT相比,由于噻吩环的给电子能力大于苯环,因此 NT的最大发射比 NB红移了 28 nm;由于 NBB的联苯结构中 2个苯环之间存在着约 45°的夹角,而 NF中芴单元的平面性要好于联苯,其共轭程度比 NBB大,因此,NF的发光峰值比 NBB红移了 13 nm。对于用作掺杂材料的蓝光小分子,除了要求其发光区要落在蓝光区之外,还应该具有高的荧光量子效率和合适的能带结构。表 2中列出了以经典蓝光小分子 9,10二苯蒽为标准测定的所有这些 1,8萘酰亚胺衍生物在甲苯溶液中的荧光量子效率。表中可见,这类发光分子的荧光量子效率和取代基结构密切相关,其中 NBO,NF和 NBF的相对荧光量子效率均大于 0.65,特别是在 1,8萘酰亚胺基元的 4位上引入甲氧基苯时,所得分子 NBO的荧光量子效率可达 0.98。

表 2 1,8萘酰亚胺衍生物的光物理性质数据

Table 2 Photophysical properties of 1,8-naphthalimide derivatives

Compound	λ^{a}_{max}(abs)/nm	λ^{b}_{max}(PL)/nm	Q.Y.[c]
NB	357	423	0.04
NBO	368	443	0.98
NT	373	451	0.17
NN	362	433	0.18
NBB	361	434	0.22
NF	378	447	0.66
NBF	374	441	0.76

a: 1×10^{-5} mol/L in CH_2Cl_2; b: 1×10^{-5} mol/L in toluene; c: PL quantum yields in toluene with 9,10-diphenylanthracene as the standard.

2.3 电化学性质

图 3给出了 NBO的负相循环伏安扫描结果。图中可见,在 0~-1.8 V之间显示出 1对可逆的还原-氧化峰,它的起始还原电位为 -1.19 V,根据公式 LUMO=-([E_{onset}]^{red}+4.34) eV[9]计算得到最低空分子轨道(LUMO)能级为 3.15 eV,表明该化合物具有良好的得电子能力。而由紫外吸收光谱的起始值,根据公式 $E_g=1\,240/\lambda_{onset}$可计算出带隙 E_g,从而计算出最高被占分子轨道(HOMO)能级。表 3中列出了该系列化合物的 HOMO,LUMO能级和 E_g值。可以看出,所有 1,8萘酰亚胺衍生物均具有相同的 LUMO值,这说明它们的 LUMO能级是由 1,8-萘酰亚胺结构单元决定的,而 4位取代基的引入主要改变了分子的 HOMO能级。

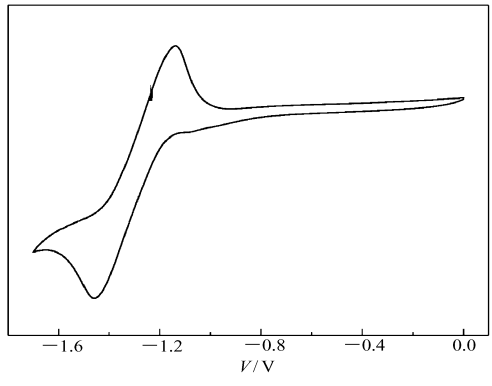


图 3 NBO的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammogram of NBO

表 3 1,8萘酰亚胺衍生物的电化学性质数据

Table 3 Electrochemical properties of 1,8-naphthalimide derivatives

Compound	[E^{a}_{onset}]^{red}/V	LUMO[b]/eV	HOMO[c]/eV	E^{d}_{g}/eV
NB	-1.19	-3.15	-6.33	3.18
NBO	-1.19	-3.15	-6.13	2.98
NT	-1.19	-3.15	-6.11	2.96
NN	-1.19	-3.15	-6.20	3.05
NBB	-1.19	-3.15	-6.22	3.07
NF	-1.19	-3.15	-6.05	2.90
NBF	-1.19	-3.15	-6.06	2.91

a: Onset reduction potentials measured by cyclic voltammetry; b: Calculated from the reduction potentials; c: Calculated from the LUMO energy levels and band gaps(E_g); d: Calculated from the onset wavelengths of absorption spectra.

参 考 文 献

1 Alexiou M S, Tychopoulos V, Ghorbanian S, Tyman J H P, Brown R G, Brittain P I. J Chem Soc Perkin Trans [J], 1990, **2**: 837

2 Shaheen S E, Lippelen B, Peyghambarian N, Wang J F, Anderson J D, Mash E A, Lee P A, Armstrong N R, Kawabe Y. J Appl Phys [J], 1999, **85**: 7 939

3 Pohl R, Montes V A, Shinar J, Jr P A. J Org Chem [J], 2004, **69**: 1 723

4 Liu J, Tu G L, Zhou Q G, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S. J Mat Chem [J], 2006, **16**: 1 431

5 Liu J, Min C C, Zhou Q G, Cheng Y X, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S. Appl Phys Lett [J], 2006, **88**: 083 505

6 Tu G L, Mei C Y, Zhou Q G, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S. Adv Funct Mat [J], 2006, **16**: 101

7 Zhu W H, Hu C, Chen K C, Tian H. Synth Met [J], 1998, **96**: 151

8 Du P, Zhu W H, Xie Y Q, Zhao F, Ku C F, Cao Y, Chang C P, Tian H. Macromolecules [J], 2004, **37**: 4 387

9 Bard A J, Faulkner L A. Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications. Wiley: New York, 1984

Synthesis and Characterization of Novel Blue Light-Emitting 1, 8-Naphthalimide Derivatives

CAO Jian-Xin, CHENG Yan-Xiang, XIE Zhi-Yuan, WANG Li-Xiang*, JING Xia-Bin, WANG Fo-Song

(The State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied chemistry, Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract A series of novel 1, 8-naphthalimide fluorescent dyes have been designed and synthesized by introducing different aromatic units at 4-position through Suzuki and Stille coupling reactions, and their photophysical properties, e.g. UV-Vis absorption, photoluminescence and electrochemical behavior were studied. All these compounds emit blue light exhibiting photoluminescence (PL) with absorption and PL maxima in the range of 357 ~ 378 and 423 ~ 451 nm respectively in toluene. As increasing electron-donating capability of aromatic substituent, both absorpton and photoluminescence are red shifted. The structures of the aromatic units significantly affect the PL properties of the compounds. The compound with methoxyphenyl substituent exhibits the highest PL quantum yield up to 0.98, while that bearing thienyl unit shows the lowest PL quantum yield of 0.17. Cyclic voltammogram measurements indicate that these compounds have high electron affinity attributed to the 1, 8-naphthalimide unit. The aromatic units only affect the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy levels, but not the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels, meaning that the LUMO energy levels are determined by 1, 8-naphthalimide unit.

Keywords organic light-emitting diode; naphthalimide; photoluminescence quantum yield