研究论文

高荧光量子效率三亚吡嗪衍生物的合成与性能

高保祥[a,b] 王 明[a,b] 程延祥[a] 王利祥[a*] 景遐斌[a] 王佛松[a]
([a]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 长春 130022; [b]中国科学院研究生院 北京)

摘 要 通过邻苯二胺衍生物和八水合环己六酮反应, 设计合成了一系列三亚吡嗪稠环化合物。通过紫外-可见吸收光谱、荧光光谱和电化学循环伏安法测试技术考察了芳香取代基对这类分子的光谱性质和能带结构的影响。结果发现, 芴和甲氧基苯芳香基团的引入使三亚吡嗪化合物的接收电子能力显著提高, LUMO能级从化合物 **1a**的 -3.50 eV降低到化合物 **1b**的 -3.68 eV和化合物 **1c**的 -3.66 eV, 并伴随着吸收光谱和荧光光谱的显著红移, 最大吸收和发射峰从化合物 **1a**的 413和 432 nm红移到化合物 **1b**的 460和 543 nm以及化合物 **1c**的 479和 552 nm。同时, 大尺寸芳香取代基的引入有效抑制了由于分子聚集而引起的荧光淬灭, 使三亚吡嗪化合物的荧光量子效率从化合物 **1a**的 0.23提高到化合物 **1b**的 0.81和化合物 **1c**的 0.87。

关键词 三亚吡嗪, 荧光量子效率, 能带结构, 合成
中图分类号: O625 文献标识码: A 文章编号: 1000-0518(2007)04-0365-05

自从 1987年 Tang等[1]首次采用超薄膜技术制备了可在低工作电压下工作的双层有机电致发光器件(OLED)以来, 由于其在平板显示方面潜在的应用前景, OLED在国内外已经引起了广泛兴趣[2]。发光材料是 OLED的核心材料, 性能优良的发光材料必须具有合适的能带结构和高荧光量子效率[3]。三亚吡嗪是盘状 n型共轭分子, 具有较强的接收电子能力, 但是由于分子间易聚集, 这类化合物荧光量子效率不高[4~8]。本文通过在三亚吡嗪中引入大尺寸的芳香取代基团, 期望在调节其能带结构的同时, 提高三亚吡嗪类化合物的荧光量子效率。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

所用试剂均为分析纯, 溶剂按照标准方法进行处理。Bruker-300M型核磁共振谱仪(瑞士); Bio-Rad Co′s型元素分析仪(美国); EG&G 283型(Princeton Applied Research)电化学分析仪(美国); Perkin-Elmer LS50B型荧光光谱仪(美国); Perkin-Elmer Lambda 35型紫外可见吸收光谱议(美国)。

1.2 合成方法

1.2.1 化合物 **3b**的合成 在 Ar气保护下, 将 4,5-二溴邻苯二胺(1.40 g, 5.27 mmol), 化合物 **2b**(1.92 g, 12.6 mmol), 四(三苯基膦)合钯(126 mg, 0.11 mmol), 2 mol/L的碳酸钾水溶液(8.0 mL, 16.0 mmol)置于反应瓶中, 加入甲苯(30 mL)作为溶剂, 加热至 85 ℃, 搅拌反应 24 h。反应混合物冷却至室温, 用二氯甲烷萃取(50 mL×3), 水洗至中性, 无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发除去溶剂。以 *V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=3:2的混合溶剂为淋洗液, 硅胶柱分离, 得白色固体化合物 **3b** 1.35 g, 收率 80%。^{1}H NMR(CDCl$_3$, 300 MHz), δ 7.44(d, 4H, J=9.0 Hz, Ar—H), 6.96(s, 2H, Ar—H), 6.84(d, 4H, J=9.0 Hz, Ar—H), 3.92(s, 6H, —OCH$_3$), 3.43(br, 4H, —NH$_2$)。

1.2.2 化合物 **3c**的合成 在 Ar气保护下, 将 4,5-二溴邻苯二胺(0.72 g, 2.70 mmol), 化合物 **2c**(2.80 g, 6.47 mmol), 四(三苯基膦)合钯(138 mg, 0.12 mmol), 2 mol/L的碳酸钾水溶液(8.0 mL, 16.0 mmol)置于反应瓶中, 加入甲苯(30 mL)作为溶剂, 加热至 85 ℃, 搅拌反应 24 h。反应混合物冷却

2006-11-08收稿, 2006-12-28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

至室温,用二氯甲烷萃取(50 mL×3),水洗至中性,无水硫酸钠干燥,旋转蒸发除去溶剂。以 V(石油醚)∶V(乙酸乙酯)=3∶2的混合溶剂为淋洗液,硅胶柱分离,得白色固体化合物 **3**c 1.86 g,收率 78%。^{1}H NMR(CDCl$_3$, 300MHz), δ 7.63(d, 2H, J=8.5 Hz, Ar—H), 7.52(d, 2H, J=8.2 Hz, Ar—H), 7.31~7.29(m, 2H, Ar—H), 7.23~7.21(m, 4H, Ar—H), 7.03~7.01(m, 4H, Ar—H), 6.66(s, 2H, Ar—H), 4.76(br, 4H, —NH$_2$), 1.83~1.67(m, 8H, —CH$_2$—C$_7$H$_{15}$), 1.18~0.97(m, 48H, —CH$_2$—(CH$_2$)$_6$—CH$_3$), 0.78(t, 12H, J=6.8 Hz, —CH$_2$—(CH$_2$)$_6$—CH$_3$)。

1.2.3 化合物 **1**a的合成 在 N_2气保护下,八水合环己六酮(0.51 g, 1.63 mmol), 4,5-二甲基邻苯二胺(**3**a, 0.89 g, 6.54 mmol)置于反应瓶中,加入冰醋酸(50 mL)作为溶剂。将混合物加热至 100 ℃,搅拌反应 24 h。反应混合物冷却至室温,倒入水中,用三氯甲烷萃取(30 mL×3),饱和碳酸氢钠溶液洗涤 2次,饱和食盐水洗涤 2次。有机相用无水硫酸钠干燥,旋转蒸发除去溶剂。以三氯甲烷为淋洗液,经 Al_2O_3柱分离得化合物 **1**a浅黄色固体 0.65 g,收率 85%。^{1}H NMR(DMSO-d_6, 300 MHz), δ 8.13(s, 6H, Ar—H), 3.34(s, 18H, —CH$_3$)。$C_{30}H_{24}N_6$元素分析实测值(计算值)/%: C 76.90(76.81), H 5.16(5.01), N 17.94(18.33)。质谱数据:计算值 468.2, [M$^+$] m/z(MALDI-TOF)469.0。

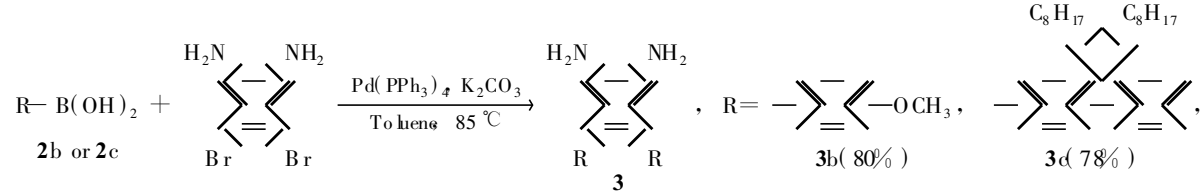
1.2.4 化合物 **1**b的合成 在 N_2气保护下,八水合环己六酮(0.32 g, 1.02 mmol),化合物 **3**b(1.30 g, 4.06 mmol)置于反应瓶中,加入冰醋酸(50 mL)作为溶剂。将混合物加热至 100 ℃,搅拌反应 24 h。反应混合物冷却至室温,倒入水中,用三氯甲烷萃取(30 mL×3),饱和碳酸氢钠溶液洗涤 2次,饱和食盐水洗涤 2次。有机相用无水硫酸钠干燥,旋转蒸发除去溶剂。以三氯甲烷为淋洗液,经 Al_2O_3柱分离得化合物 **1**b黄色固体 0.81 g,收率 78%。^{1}H NMR(CDCl$_3$, 300 MHz), δ 9.07(s, 6H, Ar—H), 7.30(d, 12H, J=8.7 Hz, Ar—H), 6.90(d, 12H, J=8.8 Hz, Ar—H), 3.86(s, 18H, —CH$_3$)。^{13}C NMR(CDCl$_3$, 75 MHz), δ 159.31, 145.50, 143.61, 142.83, 132.43, 131.19, 131.03, 113.80, 55.27。$C_{66}H_{48}N_6O_6$元素分析实测值(计算值)/%: C 77.63(77.38), H 4.74(4.68), N 8.23(8.41)。质谱数据:计算值 1 020.4, [M$^+$] m/z(MALDI-TOF)1 020.9。

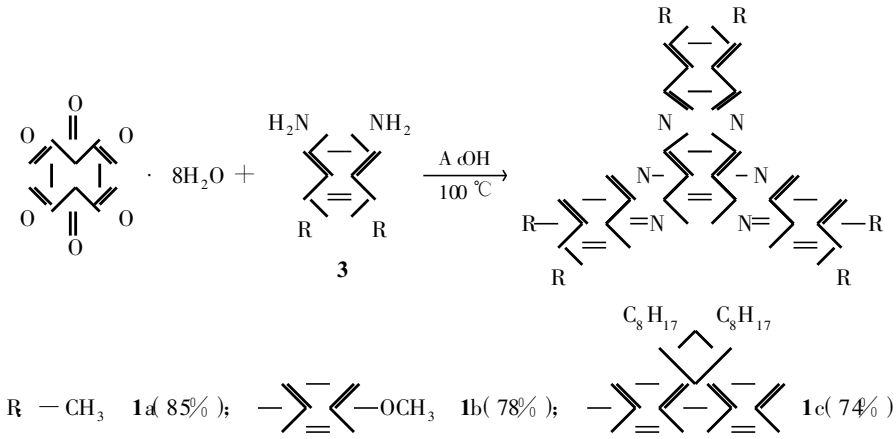
1.2.5 化合物 **1**c的合成 在 N_2气保护下,八水合环己六酮(0.16 g, 0.51 mmol),化合物 **3**c(1.80 g, 2.04 mmol)置于反应瓶中,加入冰醋酸(30 mL)作为溶剂。将混合物加热至 100 ℃,搅拌反应 24 h。反应混合物冷却至室温,倒入水中,用三氯甲烷萃取(30 mL×3),饱和碳酸氢钠溶液洗涤 2次,饱和食盐水洗涤 2次。有机相用无水硫酸钠干燥,旋转蒸发除去溶剂。以 V(石油醚)∶V(二氯甲烷)=1∶2溶剂为淋洗液,经 Al_2O_3柱分离得化合物 **1**c黄色固体 0.84 g,收率 74%。^{1}H NMR(CDCl$_3$, 300 MHz), δ 8.93(s, 6H, Ar—H), 7.69~7.64(m, 12H, Ar—H), 7.50(s, 6H, Ar—H), 7.43(d, 6H, J=7.8 Hz, Ar—H), 7.35~7.34(m, 18H, Ar—H), 1.96(t, 24H, J=7.7 Hz, —CH$_2$—C$_7$H$_{15}$), 1.25~1.07(m, 144H, —CH$_2$—(CH$_2$)$_6$—CH$_3$), 0.87(t, 18H, J=6.7 Hz, —CH$_2$—(CH$_2$)$_6$—CH$_3$)。^{13}C NMR(CDCl$_3$, 75 MHz), δ 150.97, 146.43, 143.95, 142.99, 140.97, 140.60, 138.82, 131.77, 128.99, 127.34, 126.82, 124.45, 122.81, 120.00, 119.51, 55.22, 40.59, 31.89, 30.09, 29.45, 29.31, 23.96, 22.66, 14.10。$C_{198}H_{252}N_6$元素分析实测值(计算值)/%: C 87.55(87.29), H 9.35(9.03), N 3.09(3.29)。质谱数据:计算值 2 174.0, [M$^+$] m/z(MALDI-TOF)2 175.1。

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成

三亚吡嗪化合物 **1**的合成路线如 Scheme 1所示。首先通过 Suzuki偶联反应合成邻苯二胺中间体 **3**b和 **3**c。化合物 4,5-二甲基邻苯二胺(**3**a, 分析纯)由 Acros公司购得。然后,邻苯二胺中间体与八水合环己六酮经脱水缩合反应形成三亚吡嗪化合物。由于邻苯二胺中间体容易发生光氧化反应,八水合环





Scheme 1　Synthetic route of hexaazatriphenylene derivatives

己六酮容易失去结晶水而部分分解, 所以合成三亚吡嗪化合物的 2个中间体必须是新鲜合成的化合物, 否则成环产率会很低。三亚吡嗪目标化合物的化学结构经过 ^{1}H NMR、^{13}C NMR、MALDI-TOF和元素分析得以证实。

2 2　热性质

三亚吡嗪化合物的热分解温度、玻璃化转变温度和熔点数据结果列于表 1中。表中可见, 在 DCS测试中, 没有观测到化合物 **1**a和 **1**b的玻璃化转变温度, 仅观测到化合物的熔点。这是由于当吡嗪化合物的取代基尺寸较小时, 稠环分子之间存在较强的 π-π 相互作用, 导致分子非常容易结晶。然而, 当引入大尺寸的取代基团和柔性链段时, 分子间的 π-π 相互作用减弱, 容易形成半晶态或玻璃态, 所以化合物 **1**c只显示玻璃化转变温度 (T_g)。另外, 热失重分析 (TGA)显示化合物 **1**a、**1**b和 **1**c的热分解温度均大于 400 ℃, 表明它们具有较好的热稳定性。

表 **1**　化合物 **1a**、**1b**和 **1c**的物理性质数据

Table 1　Physical properties of compounds 1a, 1b and 1c

Compd.	T_g /℃	T_m /℃	T_d /℃	λ_{abs} (lg ε) /nm	λ_{fl} /nm	HOMO[a] /eV	LUMO[b] /eV	E_g^c /eV	φ_{fl}^d
1a	–	397	418	413(4.79)	432	-6.40	-3.50	2.90	0.23
1b	–	402	410	460(4.63)	543	-6.16	-3.68	2.48	0.81
1c	141	–	433	479(4.84)	552	-6.05	-3.66	2.39	0.87

a. HOMO= LUMO $-E_g$; *b*. LUMO= $-(4.40+E_{onset}^{red})$; *c* E_g= 1240/λ_{onset}^{abs}; *d*. Measured with diphenylanthracene(0.95 in ethanol) for compd. **1**a) or coumarin 6(0.63 in acetonitrile) for compd **1**b and **1**c) as the reference.

2 3　电化学性质和能带结构

图 1给出了化合物 **1**a ~**1**c在二氯甲烷稀溶液中以 Ag/AgCl电极为参比电极的循环伏安曲线。化合物的电化学数据和能带结构数据总结于表 1。在溶剂的电化学窗口内, 三亚吡嗪化合物都出现 2个可逆(或准可逆)的还原峰, 但没有检测到它们的氧化峰。这说明化合物 **1** ~化合物 **3**具有 *n*型半导体特性。从图 1可以看出, 化合物 **1**a的第 1个还原峰起始电位是 -0.90 V, 引入芳香取代基团, 三亚吡嗪化合物的第 1个还原峰起始电位分别升高到 -0.72 V(化合物 **1**b)和 -0.74 V(化合物 **1**c)。这是由于芳香取代基团的引入增加了三亚吡嗪稠环的共轭, 进而降低了化合物的 LUMO能级, 提高了其接受电子的能力。通过吸收光谱可以求得化合物

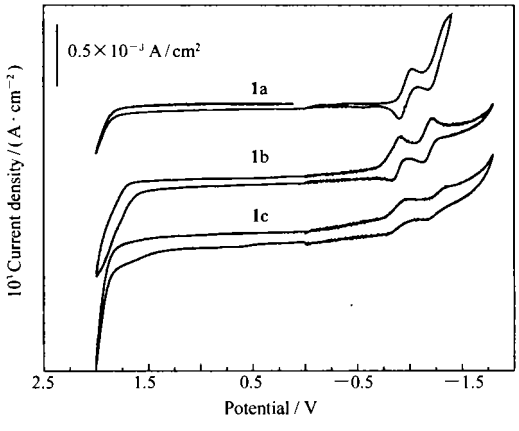


图 1　化合物 **1**a、**1**b和 **1**c在二氯甲烷溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1　Cyclic voltammograms of compounds **1**a, **1**b and **1**c

1a ~**1**c的带隙, 结合 LUMO 能级可以得到化合物的最高占有分子轨道(HOMO)能级。随着芳香取代基团共轭性或供电子能力的增加, 三亚吡嗪化合物的带隙从化合物 **1**a的 2.90 eV 降低到化合物 **1**c的 2.39 eV; HOMO 能级从化合物 **1**a的 -6.40 eV升高到化合物 **1**c的 -6.05 eV。

2.4 光物理性质

图 2*A* 给出了三亚吡嗪化合物 **1**a ~**1**c在二氯甲烷稀溶液中的紫外 -可见吸收光谱。由图可知, 化合物 **1**a有 2个吸收带, 其中长波段的吸收带应归属于化合物 **1**a的 π-π* 跃迁吸收。π-π* 跃迁吸收呈现 1个最大吸收峰和 1个肩峰, 峰值分别为 413和 392 nm。这种具有精细结构的 π-π* 跃迁吸收源于化合物 **1**a的平面刚性结构[9]。随着芳香取代基团的引入, 三亚吡嗪化合物的 π-π* 跃迁吸收带不断红移, 同时谱带变宽, 精细结构消失。相对于化合物 **1**a, 化合物 **1**b、**1**c的 π-π* 跃迁吸收峰值分别红移了 47和 66 nm(表 1)。图 2*B* 给出了三亚吡嗪化合物在二氯甲烷稀溶液中的荧光发射谱。化合物 **1**a的荧光发射峰位于 432 nm, 引入甲氧基苯和芴取代基后, 化合物的荧光发射峰分别红移到 543和 552 nm。荧光量子效率的测试结果表明, 化合物 **1**a在溶液态下的荧光量子效率较低, 为 0.23。这是由于化合物 **1**a具有刚性的共轭平面结构, 分子间存在较强的 π-π 相互作用, 容易形成分子聚集体, 进而引起荧光淬灭。事实上, 化合物 **1**a还呈现 1个 515 nm左右的宽发射带, 这可能是源于化合物 **1**a的激基复合物的发射[10]。在三亚吡嗪中引入甲氧基苯取代基, 由于空间位阻的存在, 可以减小 π-π 相互作用而引起的荧光淬灭, 进而提高化合物的荧光量子效率。因此, 化合物 **1**b的荧光量子效率提高到 0.81。引入更大尺寸的芴取代基, 化合物 **1**c的荧光量子效率进一步提高到 0.87。

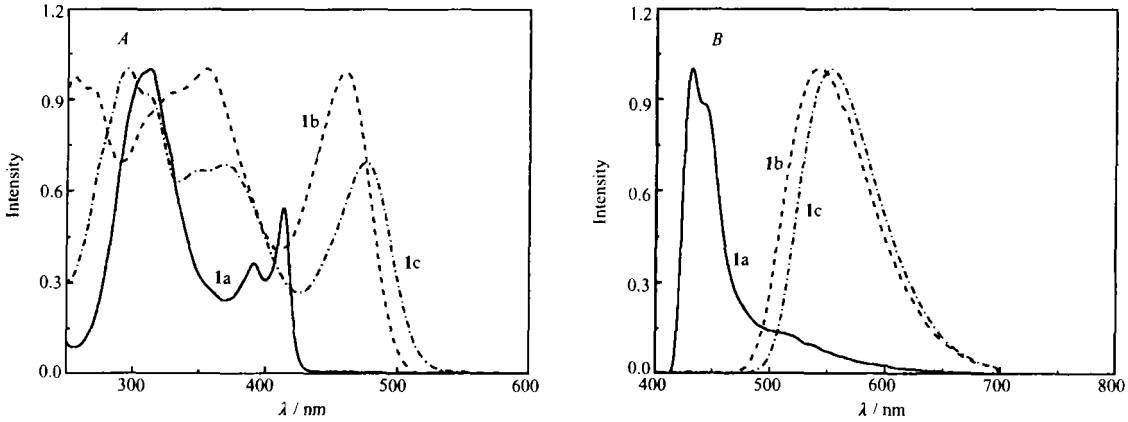


图 2 化合物 **1**a、**1**b和 **1**c在二氯甲烷溶液中的吸收光谱(*A*)和荧光光谱(*B*)

Fig 2 (*A*) Absorption and (*B*) photoluminescence spectra of compounds **1**a, **1**b and **1**c

通过在三亚吡嗪外测引入甲氧基苯、芴芳香性取代基可以有效调节分子的能带结构, 提高荧光量子效率。其中, 三亚吡嗪化合物的 LUMO 能级从 -3.50 eV 降低到 -3.68 eV, 接受电子能力显著提高; 荧光量子效率从 0.23提高到 0.87, 且荧光光谱由 432 nm 红移到 552 nm。

参 考 文 献

1 Tang C W, VanSlyke S A. *Appl Phys Lett*[J], 1987, **51**: 913

2 Tsutsui T, Fujita K. *Adv Mater*[J], 2002, **14**: 949

3 HUANG Chun-Hui(黄春辉), LI Fu You(李富友), HUANG Wei(黄维). The Introduction of Organic Electroluminescence Materials and Diveces(有机电致发光材料与器件导论)[M]. Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 2005

4 Kestemont G, de Halleux V, Lehmann M, Ivanov D A, Watson M, Geerts Y H. *Chem Commun*[J], 2001: 2 074

5 Yip H L, Zou J M a H, Tian Y, Tucker N M, Jen A K Y. *J Am Chem Soc*[J], 2006, **128**: 13 042

6 Ong C W, Liao S C, Chang T H, Hsu H F. *J Org Chem*[J], 2004, **69**: 3 181

7 Ong C W, Liao S C, Chang T H, Hsu H F. *Tetrahedron Lett*[J], 2003, **44**: 1 477

8 Lehmann M, Kestemont G, Aspe R G, Buess Herman C, Koch M H J, Debije M G, Piris J, de Haas M P, Warman J M, Watson M, Lemaur V, Cornil J, Geerts Y H, Gearba R, Ivanov D A. *Chem Eur J*[J], 2005, **11**: 3349
9 Würthner F, Sautter A, Thalacker C. *Angew Chem Int Ed*[J], 2000, **39**: 1243
10 Maiti N C, Mazumdar S, Periasamy N. *J Phys Chem B*[J], 1998, **102**: 1528

Synthesis and Properties of Hexaazatriphenylene Derivatives with High Fluorescence Quantum Yields

GAO Bao-Xiang[a,b], WANG Ming[a,b], CHENG Yan-Xiang[a],
WANG Li-Xiang[a*], JING Xia-Bin[a], WANG Fo-Song[a]
([a] *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun* 130022;
[b] *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing*)

Abstract Hexaazatriphenylene derivatives were designed and synthesized by introducing methoxyphenyl or fluorenyl peripheral aryl substituents, and the effect of these aromatic substituents on their optical properties and bandgap were characterized by means of UV-Vis absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy and electrochemical cyclic voltammogram. The introduction of methoxyphenyl or fluorenyl endows significantly enhanced electron-accepting capability, and the LUMO energy level decreases from −3.50 eV of **1a** to −3.68 eV of **1b** and −3.66 eV of **1c**. Meanwhile, both the absorption and the fluorescence spectra have an obvious red shift. The absorption/emission maxima are red-shifted from 413/432 nm of **1a** to 460/543 nm of **1b** and 479/552 nm of **1c**. Furthermore, the introduction of bulky aromatic substituents effectively depresses the fluorescence quenching, and the fluorescence quantum yield increases from 0.23 of **1a** to 0.81 of **1b** and 0.87 of **1c**.

Keywords hexaazatriphenylene; fluorescence quantum yield; energy level; synthesis