萤火虫氨基氧化荧光素相似物作为有机发光二极管材料的理论研究

闵春刚^{*a} 李作盛^b 崔小英^a 杨喜昆^a
黄绍军^a 王绍华^a 任爱民^{*,b}

(^a 昆明理工大学分析测试研究中心 昆明 650093)

(^b 吉林大学理论化学研究所 理论化学计算国家重点实验室 长春 130023)

摘要 由于萤火虫荧光素具有发光效率高,能发出从绿色到红色多种颜色光的特点使其在有机发光器件领域存在巨大的应用潜力.为了探索结构和性质的关系,我们用苯并吡喃、联苯、联吡啶、菲、邻二氮杂菲、芴和晕苯取代氧化荧光素中的苯并噻唑部分,设计了一系列氨基氧化荧光素相似物.本工作用密度泛函理论和含时密度泛函理论方法对这些化合物进行了一系列光电性质的研究.计算结果表明,含有氮原子的氨基联吡啶氧化荧光素(BPAOL)和氨基邻二氮杂菲氧化荧光素(PMAOL)与含有碳原子的氨基联苯氧化荧光素(BIAOL)和氨基菲氧化荧光素(PHAOL)比较具有较小的最高占据分子轨道(HOMO)和最低非占据分子轨道(LUMO)轨道能量及更大的电离能(IP)和电子亲和势(EA)值.化合物氨基氧化荧光素(AOL), BIAOL, BPAOL, PHAOL, PMAOL, 氨基芴氧化荧光素(FLAOL)和氨基晕苯氧化荧光素(COAOL)可以作为电子注入/传输材料. AOL、PHAOL、FLAOL 和 COAOL 可以作为蓝色发光材料.

关键词 电离能和电子亲和势;重组能;氧化荧光素相似物;发射光谱;含时密度泛函理论

Theoretical Investigation on Firefly Oxyluciferin Analogs Bearing an Amino Group Used as Organic Light-Emitting Diodes Materials

Min, Chungang^{*a} Li, Zuosheng^b Cui, Xiaoying^a Yang, Xikun^a
Huang, Shaojun^a Wang, Shaohua^a Ren, Aimin^{*,b}

(^a Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

(^b State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract Firefly oxyluciferin has great potential application in organic light-emitting devices, because of the high efficiency and wide range of multicolor light from green to red. To gain an insight into the structure-property relationships, a set of firefly oxyluciferin analogs bearing an amino group with benzopyran, biphenyl, bipyridine, phenanthrene, phenanthroline, fluorine and coronene instead of benzothiazole ring were designed. In this study, a systematic investigation into them was carried out using the density functional theory and time-dependent density functional theory methods. The calculated values show that bipyridylaminooxyluciferin (BPAOL) and orthophenanthrolylaminooxyluciferin (PMAOL) with nitrogen atom have smaller the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies, larger ionization potential (IP) and electron affinity (EA) values than biphenylaminooxyluciferin (BIAOL) and phenanthrylaminooxyluciferin (PHAOL) with carbon atom. Compound aminooxyluciferin (AOL), BIAOL, BPAOL, PHAOL, PMAOL, fluorenylaminooxyluciferin (FLAOL) and coronenylaminooxyluciferin (COAOL) can be used as electron-injection/transporting materials. AOL, PHAOL, FLAOL and COAOL can be used as blue light-emitting materials. These results indicate that the firefly

* E-mail: minchungang@163.com, aimin_ren@yahoo.com

Received September 3, 2014; revised October 13, 2014; published online October 21, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21473071, 21173099, 21363012, 51363012, 51374117), the National Key Basic Research Program (973 Program, No. 2013CB834801), the Special Funding to Basic Scientific Research Projects for Central Colleges, the Applied Basic Research Plans Program of Yunnan Province (No. 2011FZ040), the Scientific Research Fund of Yunnan Provincial Education Department (No. 2012Y545), the Training Foundation for Talents of Kunming University of Science and Technology (No. KKS201232040) and the Foundation of State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry.

国家自然科学基金(Nos. 21473071, 21173099, 21363012, 51363012, 51374117)、国家重点基础研究发展规划(973 计划, No. 2013CB834801)、高校基础科学研究专项、云南省应用基础研究计划(No. 2011FZ040)、云南省教育厅科学研究基金(No. 2012Y545)、昆明理工大学人才培养基金(No. KKS201232040)和吉林大学理论化学计算国家重点实验室开放课题基金资助项目。

oxyluciferin analogs bearing an amino group have many interesting properties and are good candidates for optoelectronic application.

Keywords ionization potential and electron affinity; reorganization energy; oxyluciferin analogs; emission spectrum; time-dependent density functional theory

在过去的几十年里,有机发光二极管(OLEDs)由于具有响应快速、对比度高、分辨率高、工作电压低、颜色可调、稳定性好等优点使其在平板显示和照明设备中表现出良好的应用前景^[1~7].而荧光材料由于具有发光效率高、电荷传输能力好、使复杂工艺简单化等特点大量应用于 OLED 器件^[8].其中同时拥有电子供体和电子受体部分的发光物质由于存在分子内电荷转移,使其具有独特的光电性质,因此成为 OLED 器件优良的备选材料^[9~13].但是,具有分子内电荷转移特点的材料一般发光效率都很低,很难满足 OLED 器件的要求^[14].而在自然界中,具有分子内电荷转移特点的萤火虫生物发光底物氧化荧光素的发光效率却高达 $(41.0 \pm 7.4)\%$ ^[15~17],我们在以前的研究中发现其可以同时作为蓝光材料和电子传输材料^[18].然而,氧化荧光素的生物发光光谱对盐浓度^[19]及 pH^[20,21]等环境因素非常敏感,这一特点无论对生物发光体系还是 OLED 器件而言都是不受欢迎的.2010 年, Takakura 等^[22]用氨基取代苯并噻唑环上的羟基,同时分别用喹啉、萘、香豆素取代苯并噻唑环合成了氨基荧光素(AL)、氨基喹啉荧光素(QAL)、氨基萘荧光素(NAL)和氨基香豆素荧光素(CAL)四种荧光素相似物,并研究了它们的生物发光和荧光性质.结果表明,它们和萤火虫荧光酶作用可以发出红、黄、绿等不同颜色的光,且 CAL 的荧光光谱受溶剂极性的影响很小,在二甲亚砜、氯仿、苯、甲醇等溶剂中的发射波长基本保持不变.2012 年,我们^[23]用两个更大的基团蒽和芘取代苯并噻唑环进而设计了两新的氨基荧光素相似物,氨基蒽荧光素(AAL)和氨基芘荧光素(PAL),进而研究了 AL, QAL, NAL, CAL, AAL, PAL 及对应的酮式氧化荧光素相似物的荧光性质,计算结果表明 AAL 的发射光谱和天然萤火虫的发射光谱比较接近.

受上述报道鼓励,本文中我们用苯并吡喃、联苯、联吡啶、菲、邻二氮杂菲、茚和晕苯取代苯并噻唑环进而设计了 7 种新的氨基氧化荧光素相似物,氨基苯并吡喃氧化荧光素(BEAL)、氨基联苯氧化荧光素(BIAL)、氨基联吡啶氧化荧光素(BPAL)、氨基菲氧化荧光素(PHAL)、氨基邻二氮杂菲氧化荧光素(PMAL)、氨基茚氧化荧光素(FLAL)和氨基晕苯氧化荧光素(COAL)(图 1).进而研究了这些氨基氧化荧光素相似物的电离能、电子亲和势、空穴抽取能、电子抽取能等光电性质,最终评估了它们各自作为 OLED 材料的可能性.

图 1 萤火虫氨基氧化荧光素相似物 AAL, BEAL, BIAL, BPAL, PHAL, PMAL, FLAL 和 COAL 的化学结构

Figure 1 Chemical structures of firefly oxyluciferin analogs bearing an amino group AAL, BEAL, BIAL, BPAL, PHAL, PMAL, FLAL and COAL

1 结果与讨论

1.1 基态几何结构

MPW3PBE/6-31+G(d)方法优化得到的氨基氧化荧光素衍生物 AAL, BEAL, BIAL, BPAL, PHAL, PMAL, FLAL 和 COAL 在中性几何构型下的重要键长和二面角值列于表 1 中.由表 1 可见,苯并吡喃、联苯、联吡啶、菲、邻二氮杂菲、茚和晕苯的取代对 $r_2 \sim r_8$ 和 r_{10} 键长几乎没有影响.变化最大的是 r_1 和 r_9 键,由于氮原子被碳原子取代 r_1 伸长了 $0.009 \sim 0.021$ nm.而 r_9 由于硫原子被碳原子取代缩短了 $0.034 \sim 0.041$ nm.此外两个片段之间的二面角差别很小,均接近 180° ,由此说明这些氨基氧化荧光素化合物的平面性很好.

1.2 前线分子轨道

因为分子的电荷传输性质与最高占据分子轨道(HOMO)和最低非占据分子轨道(LUMO)的能量及电子云分布相关,对分子的 HOMO、LUMO 轨道及 HOMO 和 LUMO 轨道间能隙(ΔE_{H-L})的研究显得十分必要^[24].图 2 给出了 MPW3PBE/6-31+G(d)方法得到的所研究分子的 HOMO 和 LUMO 轨道电子云密度分布图.表 2 给出了不同片段对 HOMO 和 LUMO 轨道的贡献.由图 2

表 1 MPW3PBE/6-31+G(d)方法得到的中性 AOL, BEAOL, BIAOL, BPAOL, PHAOL, PMAOL, FLAOL 和 COAOL 的一些重要键长(nm)和二面角(°)

Table 1 Selected important bond lengths (nm) and dihedral angles (°) of AOL, BEAOL, BIAOL, BPAOL, PHAOL, PMAOL, FLAOL and COAOL in neutral state obtained by MPW3PBE/6-31+G(d) method

Compd.	AOL	BEAOL	BIAOL	BPAOL	PHAOL	PMAOL	FLAOL	COAOL
r ₁	0.130	0.151	0.140	0.140	0.139	0.139	0.141	0.145
r ₂	0.145	0.145	0.146	0.146	0.146	0.146	0.146	0.148
r ₃	0.177	0.178	0.178	0.178	0.178	0.178	0.178	0.178
r ₄	0.181	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180
r ₅	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154
r ₆	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121
r ₇	0.140	0.139	0.139	0.140	0.139	0.140	0.139	0.139
r ₈	0.130	0.130	0.130	0.129	0.130	0.129	0.130	0.130
r ₉	0.176	0.135	0.141	0.141	0.142	0.142	0.141	0.139
r ₁₀	0.138	0.139	0.139	0.138	0.139	0.138	0.139	0.139
∠CCCN ^a	179.9	179.9	179.9	178.8	179.9	179.5	180.0	179.8

^a The dihedral angle is ∠NCCN in AOL.

图 2 MPW3PBE/6-31+G(d)得到的 AOL, BEAOL, BIAOL, BPAOL, PHAOL, PMAOL, FLAOL 和 COAOL 的前线轨道示意图
Figure 2 Plots of the frontier orbitals for AOL, BEAOL, BIAOL, BPAOL, PHAOL, PMAOL, FLAOL and COAOL by MPW3PBE/6-31+G(d)

表 2 AOL, BEAOL, BIAOL, BPAOL, PHAOL, PMAOL, FLAOL 和 COAOL 中不同片段对 HOMO 和 LUMO 轨道贡献的百分比(%)

Table 2 Contribution of electron density (%) for AOL, BEAOL, BIAOL, BPAOL, PHAOL, PMAOL, FLAOL and COAOL

Compd.	R group		Thiazoline ring		Carbonyl oxygen	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
AOL	95.79	64.60	3.75	30.72	0.46	4.67
BEAOL	97.77	55.72	1.88	39.38	0.35	4.90
BIAOL	99.30	92.80	0.62	6.24	0.08	0.96
BPAOL	99.17	95.54	0.75	3.92	0.08	0.54
PHAOL	96.53	55.21	2.94	38.56	0.53	6.23
PMAOL	98.38	65.90	1.37	29.30	0.24	4.79
FLAOL	96.09	64.14	3.38	31.10	0.53	4.77
COAOL	97.88	81.16	1.65	16.43	0.47	2.41

和表 2 可见, 所有化合物的 HOMO 轨道电子云主要位于 R 基团上, 噻唑环和羰基氧对轨道的贡献很小. 对于 LUMO 轨道, 除 BIAOL 和 BPAOL 外, R 基团对 LUMO 轨道的贡献与 HOMO 轨道比较大幅减小, 如在 BEAOL

中, 氨基苯并吡喃基团对 HOMO 轨道的贡献高达 97.77%, 而对 LUMO 轨道的贡献仅有 55.72%. 相对而言, 噻唑环和羰基氧对 LUMO 轨道的贡献增加, 分别为 39.38% 和 4.90%. 也就是说, 从 HOMO 到 LUMO 轨道

的跃迁过程中,有一部分电子从R基团转移到噻唑环和羰基氧上.而在BIAOL和BPAOL中,各片段对LUMO轨道的贡献与HOMO轨道比较变化不大,也就是说,从HOMO到LUMO的跃迁过程中,几乎没有电子转移,这可能是由于BIAOL的两个苯环及BPAOL的两个吡啶环之间存在一个碳碳单键的缘故.

所研究化合物的HOMO和LUMO轨道能量值及能隙($E_{\text{HOMO}} \sim E_{\text{LUMO}}$)列于表3中.理论上讲,HOMO轨道能量越高,越容易失去电子产生空穴使分子具有好的空穴注入能力.相反,LUMO轨道能量越低,越容易接受电子使分子具有好的电子注入能力.如表3所示,BPAOL和PMAOL分别与BIAOL和PHAOL比较,发现氮原子对碳原子的取代使分子的空穴注入能力减弱,电子注入能力增强,同时使能隙变大,不利于阳离子的形成.在所研究的氨基氧化荧光素相似物中,COAOL具有最高的HOMO能量(-5.76 eV),因此具有最强的空穴注入能力,但其HOMO能量值仍低于具有多重功能的BNPB (-5.34 eV)^[25,26],说明所有氨基氧化荧光素衍生物都不适合作为空穴传输材料.相对的,它们都拥有比多重功能的BNPB (-2.03 eV)^[25,26]低的LUMO轨道能量,因此具有较强的电子注入能力.与AOL的能隙比较发现,BEAOL, BIAOL, BPAOL, PHAOL, PMAOL, FLAOL的能隙均增大,只有COAOL的能隙减小,说明大的刚性基团晕苯的引入有利于阴、阳离子的形成.总之,通过用苯并吡喃、联苯、联吡啶、菲、邻二氮杂菲、芴和晕苯取代苯并噻唑环可以调节这些氨基氧化荧光素衍生物的光学性质.

1.3 电离能、电子亲和势和重组能

为了评估空穴和电子注入的能垒,我们研究了电离

能(IP)和电子亲和势(EA),电离能越小,空穴的注入就越容易;而电子亲和势越大,电子的注入就越容易.MPW3PBE/6-31+G(d)方法计算的IPs和EAs值列于表4中.如表4所示,所研究化合物绝热电离能和绝热电子亲和势的顺序分别为COAOL < FLAOL < BIAOL < PHAOL < BEAOL < BPAOL < AOL < PMAOL和PMAOL > AOL > COAOL > BPAOL > PHAOL > BIAOL > FLAOL > BEAOL.化合物BPAOL和PMAOL的IP和EA值与化合物BIAOL和PHAOL比较,与第1.2节中对HOMO和LUMO轨道能量讨论的结果相同,说明氮原子对碳原子的取代可以调节电子传输能力.所有化合物的IP(a)值均大于好的多功能材料BNPB的电离能(6.37 eV)^[25,26],说明这些衍生物不适合作为空穴传输材料.另外,与实验上已证实的好的多功能材料BNPB比较(EA: 1.16 eV)^[25,26]发现,除BEAOL (EA: 1.06 eV)外,所有化合物的电子传输性能都比BNPB好,即可作为电子传输材料,其中PMAOL的电子亲和势最大为 1.71 eV .

最后,为了定性地表示空穴和电子迁移速率的快慢,我们又计算了空穴重组能(λ_{hole})和电子重组能($\lambda_{\text{electron}}$)^[27,28].如表4所示,除BEAOL外,所有化合物的 $\lambda_{\text{electron}}$ 均小于AOL,说明苯并噻唑环被联苯、联吡啶、菲、邻二氮杂菲、芴和晕苯取代后,它们的电子传输速率均加快.除BEAOL外,所有衍生物的 $\lambda_{\text{electron}}$ 和 λ_{hole} 之间的差都小于AOL,表明这些化合物的空穴和电子注入的平衡性得到了很大提高.

1.4 电子吸收和发射光谱

表5列出了TD MPW3PBE/6-31+G(d)方法在基态优化几何基础上得到的所研究化合物的吸收光谱、振子

表3 所研究化合物的HOMO, LUMO轨道能量及能隙
Table 3 HOMO, LUMO energies and HOMO-LUMO gaps of studied compounds

Compd.	AOL	BEAOL	BIAOL	BPAOL	PHAOL	PMAOL	FLAOL	COAOL
$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	-6.23	-6.09	-5.95	-6.29	-6.00	-6.36	-5.80	-5.76
$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	-2.90	-2.33	-2.55	-2.78	-2.55	-2.79	-2.46	-2.68
$E_{\text{HOMO}} \sim E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	3.33	3.76	3.40	3.51	3.45	3.57	3.34	3.08

表4 所研究化合物的电离能、电子亲和势、抽取能和重组能(eV)

Table 4 Ionization potentials, electron affinities, extraction potentials and reorganization energies for studied compounds (eV)

Compd.	IP(v)	IP(a)	HEP	EA(v)	EA(a)	EEP	λ_{hole}	$\lambda_{\text{electron}}$
AOL	7.85	7.60	7.45	1.41	1.66	1.91	0.40	0.50
BEAOL	7.69	7.45	7.27	0.78	1.06	1.35	0.42	0.57
BIAOL	7.48	7.22	7.07	1.13	1.34	1.54	0.41	0.41
BPAOL	7.84	7.58	7.43	1.36	1.59	1.81	0.41	0.45
PHAOL	7.46	7.24	7.11	1.18	1.38	1.58	0.35	0.40
PMAOL	7.86	7.64	7.51	1.41	1.71	1.83	0.35	0.42
FLAOL	7.27	7.05	6.90	1.08	1.27	1.46	0.37	0.38
COAOL	6.99	6.82	6.70	1.48	1.63	1.78	0.29	0.30

表 5 TD MPW3PBE/6-31+G(d)方法计算得到的 AOL, BEAOL, BIAOL, BPAOL, PHAOL, PMAOL, FLAOL 和 COAOL 的吸收光谱、振子强度及主要跃迁组成

Table 5 Absorption spectra oscillator strengths (f) and main configuration obtained by TD MPW3PBE/6-31+G(d) method for AOL, BEAOL, BIAOL, BPAOL, PHAOL, PMAOL, FLAOL and COAOL based on the optimized geometries

Compd.	Electronic transition	Wavelength/nm	f	Main configuration
AOL	S ₁	399.69	0.4576	HOMO-1→LUMO (-0.12027) HOMO→LUMO (0.69262)
	S ₂	361.09	0.0002	HOMO-3→LUMO (0.69391) HOMO-2→LUMO (-0.16412)
	S ₃	340.04	0.1482	HOMO-1→LUMO (0.66800) HOMO→LUMO (0.11585)
BEAOL	S ₁	385.92	0.0372	HOMO→LUMO (0.70404)
	S ₂	332.66	0.0003	HOMO-3→LUMO (0.69151)
	S ₃	313.14	0.4206	HOMO-1→LUMO (0.69490)
BIAOL	S ₁	397.91	0.5999	HOMO→LUMO (0.70443)
	S ₂	340.81	0.0004	HOMO-2→LUMO (0.68797) HOMO-2→LUMO+2 (-0.11801)
	S ₃	311.30	0.0314	HOMO-1→LUMO (0.68737)
BPAOL	S ₁	385.31	0.6284	HOMO→LUMO (0.70424)
	S ₂	361.34	0.0003	HOMO-3→LUMO (-0.26598) HOMO-1→LUMO (0.63955) HOMO-4→LUMO (0.52319)
	S ₃	345.59	0.0003	HOMO-3→LUMO (-0.43093) HOMO-1→LUMO (-0.11227)
PHAOL	S ₁	392.00	0.5088	HOMO-1→LUMO+1 (-0.13271) HOMO→LUMO (0.69241)
	S ₂	376.61	0.0062	HOMO-1→LUMO (0.66322) HOMO→LUMO+1 (0.22882)
	S ₃	340.30	0.0003	HOMO-3→LUMO (0.68780) HOMO-3→LUMO+2 (0.10995)
PMAOL	S ₁	378.59	0.4984	HOMO-1→LUMO+1 (0.13682) HOMO→LUMO (0.68942)
	S ₂	368.43	0.0016	HOMO-5→LUMO (0.12495) HOMO-4→LUMO (0.11451) HOMO-2→LUMO (0.67711)
	S ₃	357.95	0.0009	HOMO-1→LUMO (0.63480) HOMO→LUMO+1 (-0.29455)
FLAOL	S ₁	398.11	0.7519	HOMO→LUMO (0.70352)
	S ₂	339.42	0.0003	HOMO-2→LUMO (0.68697) HOMO-2→LUMO+2 (0.11756) HOMO-4→LUMO (-0.11427)
	S ₃	312.53	0.0185	HOMO-1→LUMO (0.67451) HOMO→LUMO+1 (-0.12247)
COAOL	S ₁	441.96	0.4257	HOMO-1→LUMO+1 (0.17350) HOMO→LUMO (0.68099)
	S ₂	432.43	0.0137	HOMO-1→LUMO (0.61516) HOMO→LUMO+1 (-0.33565)
	S ₃	365.45	0.1490	HOMO-1→LUMO (0.32232) HOMO-1→LUMO+2 (-0.26384) HOMO→LUMO+1 (0.56075)

强度及主要跃迁组成。如表 5 所示, AOL, BIAOL, BPAOL, PHAOL, PMAOL, FLAOL 和 COAOL 最大吸收

峰所对应的跃迁都是从 S₀→S₁, 最大吸收峰分别为 399.69, 397.91, 385.31, 392.00, 378.59, 398.11 和 441.96

nm. 化合物 BIAOL, BPAOL, PHAOL, PMAOL, FLAOL 与 AOL 相比分别蓝移了 1.78, 14.38, 7.69, 21.1 和 1.58 nm. 而 COAOL 则红移了 42.27 nm. BEAOL 的 $S_0 \rightarrow S_1$ 所对应的振子强度很小, 可以说 $S_0 \rightarrow S_1$ 是禁阻的, 其最大振子强度所对应的跃迁为 $S_0 \rightarrow S_3$, 与 AOL 相比最大吸收峰蓝移 86.55 nm. 氨基氧化荧光素系列化合物最大吸收峰顺序为 BEAOL < PMAOL < BPAOL < PHAOL < BIAOL < FLAOL < AOL < COAOL.

基于优化的激发态几何, 用 TD-MPW3PBE/6-31+G(d)方法计算了所研究化合物的发射光谱. 如表 6 所示, AOL, PHAOL, FLAOL 和 COAOL 可以作为蓝色发光材料, 其发射光谱的电子跃迁是 $S_1 \rightarrow S_0$ 态的跃迁, 这些跃迁主要是由跃迁系数大于 0.68612 的 HOMO 轨道到 LUMO 轨道的跃迁组成的. AOL, PHAOL, FLAOL 和 COAOL 的斯托克位移分别为 32.7, 27.97, 22.61 和 20.26 nm. BEAOL, BIAOL, BPAOL 和 PMAOL 的发射光谱所对应的振子强度很小, 即所对应的跃迁是禁阻的.

2 结论

本文主要研究了苯并吡喃、联苯、联吡啶、菲、邻二氮杂菲、茚和羧基取代的萤火虫氨基氧化荧光素的结构和光电性质. 从 IP 和 EA 值来看, 所有氨基氧化荧光素衍生物的空穴注入能力都很差. 与实验上已证实的好的多功能材料 BNPB 比较发现, 除 BEAOL 外, 所有化合物均可作为电子传输材料, 其中 PMAOL 有最大的电子亲和势为 1.71 eV. 化合物 BPAOL 和 PMAOL 与化合物 BIAOL 和 PHAOL 比较, 由于氮原子对碳原子的取代, 使相应的 HOMO 和 LUMO 轨道能量减小, IP 和 EA 值增大, 提高了电子的传输能力. 从吸收光谱上看, 除 BEAOL 外, 所有衍生物对应的跃迁都是从 $S_0 \rightarrow S_1$. 此外, 由于基态和激发态间几何结构的改变导致斯托克位移从 20.26~32.7 nm. 这些化合物的发射光谱和振子强度表明 AOL, PHAOL, FLAOL 和 COAOL 可以作为蓝光

发光材料.

3 计算方法

近来的研究表明, MPW3PBE^[29,30]泛函能准确地预测萤火虫氧化荧光素衍生物的光电性质^[18,31]. 因此我们选择 DFT-MPW3PBE 泛函结合 6-31+G(d)基组优化氨基氧化荧光素相似物 AOL, BEAOL, BIAOL, BPAOL, PHAOL, PMAOL, FLAOL 和 COAOL 的基态、阳离子态和阴离子态的几何结构. 以优化的几何结构为基础, 通过文献[32, 33]中介绍的方法计算了电离能(IP)、电子亲和势(EA)、空穴抽取能(HEP)、电子抽取能(EEP)、重组能(λ)、最高占据轨道(HOMO)、最低非占据轨道(LUMO)能量及 HOMO、LUMO 轨道能隙(ΔE_{H-L}). 所研究化合物的第一单重激发态几何通过 TD-DFT//MPW3PBE/6-31+G(d)方法优化. 在优化基态和激发态几何的基础上, 采用 TD-DFT//MPW3PBE/6-31+G(d)方法计算了化合物的吸收和发射光谱. 为了进一步证实所选泛函及基组的准确性, 我们用此方法计算了 AL, QAL, NAL, CAL(分子结构见参考文献[22])在苯(PCM 模型^[34,35])中的吸收和发射光谱(如表 7 所示). 与实验值比较发现, 吸收光谱误差在 15 nm 之内(AL 和 NAL 吸收光谱误差分别是 13.67 和 15.02 nm; 而 QAL 和 CAL 则分别是 0.97 和 13.76 nm). 计算的发射光谱与实验值比较发现, 误差在 30 nm 之内(AL、QAL 和 NAL 的计算值分别比实验值小 23.72、17.68 和 15.03 nm, 而 CAL 则大 29.48 nm). 参考当前 DFT 可选泛函的计算精度, 所有计算值均比较接近实验值, 也就是说, MPW3PBE/6-31+G(d)方法比较适合我们的体系. 所有计算均采用 Gaussian09 程序包完成^[36].

辅助材料(Supporting Information) 所研究体系的基态和激发态几何结构的笛卡尔坐标. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

表 6 所研究化合物的发射波长、振子强度(f)主要跃迁轨道及跃迁系数

Table 6 Emission wavelength, oscillator strength (f), dominant transition orbitals, coefficient the studied compounds

Compd.	Wavelength/nm	f	Main configuration
AOL	432.39	0.4132	HOMO-1→LUMO (-0.13006) HOMO→LUMO (-0.69161)
BEAOL	559.13	0.0105	HOMO→LUMO (-0.70571)
BIAOL	512.59	0.0000	HOMO→LUMO (-0.70479)
BPAOL	516.38	0.0095	HOMO→LUMO (0.70475)
PHAOL	419.97	0.5369	HOMO-1→LUMO+1 (0.12165) HOMO→LUMO (0.69496)
PMAOL	519.85	0.0000	HOMO→LUMO (-0.70216)
FLAOL	420.72	0.7488	HOMO→LUMO (0.70410)
COAOL	462.22	0.4895	HOMO-1→LUMO+1 (-0.15695) HOMO→LUMO (-0.68612)

表7 AL, QAL, NAL 和 CAL 在苯中的吸收和发射光谱(nm)、振子强度(*f*)Table 7 Absorption and emission wavelength (nm), oscillator strength (*f*) for AL, QAL, NAL, CAL in benzene

Compd.	Absorption spectrum			Emission spectrum		
	Wavelength	<i>f</i>	Experiment ^[22]	Wavelength	<i>f</i>	Experiment ^[22]
AL	369.67	0.6108	356	413.28	0.6402	437
QAL	357.03	0.3689	358	405.32	0.3294	423
NAL	342.02	0.5036	327	384.97	0.4764	400
CAL	382.24	0.4288	396	498.48	0.0459	469

References

- [1] Shen, P. Y.; Wu, S. H.; Huang, Y. T.; Wei, Y. *Res. Chem. Intermed.* **2014**, *40*, 2199.
- [2] Choi, A. Y.; Yamaguchi, T.; Han, C.-H. *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 1571.
- [3] Han, L. Z.; Wang, Z.; Hua, Y. J.; Ren, A. M.; Liu, Y. L.; Liu, P. J. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 579 (in Chinese).
(韩立志, 王卓, 华英杰, 任爱民, 刘艳玲, 刘朋军, 化学学报, **2012**, *70*, 579.)
- [4] Zhao, L. L.; Jiu, Y. D.; Wang, J. Y.; Zhang, X. W.; Lai, W. Y.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 1248 (in Chinese).
(赵玲玲, 酒元达, 王建云, 张新稳, 赖文勇, 黄维, 化学学报, **2013**, *71*, 1248.)
- [5] Huang, B.; Tang, J. N.; Jiang, W.; Yang, W.; Ban, X. X.; Sun, Y. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1395 (in Chinese).
(黄斌, 唐霁楠, 蒋伟, 杨文, 班鑫鑫, 孙岳明, 有机化学, **2013**, *33*, 1395.)
- [6] Wang, W. Y.; Ma, N. N.; Sun, S. L.; Qiu, Y. Q. *Organometallics* **2014**, *33*, 3341.
- [7] Song, H. J.; Zhang, M. Y.; Yu, H. L.; Wang, C. H.; Zou, H. Y.; Ma, N. N.; Qiu, Y. Q. *Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1031*, 7.
- [8] Gong, Y.; Zhang, Y.; Yuan, W. Z.; Sun, J. Z.; Zhang, Y. J. *Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10998.
- [9] Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75.
- [10] Shen, X. Y.; Yuan, W. Z.; Liu, Y.; Zhao, Q.; Lu, P.; Ma, Y.; Williams, I. D.; Qin, A.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10541.
- [11] Shen, X. Y.; Wang, Y. J.; Zhao, E.; Yuan, W. Z.; Liu, Y.; Lu, P.; Qin, A.; Ma, Y.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7334.
- [12] Kim, F. S.; Guo, X.; Watson, M. D.; Jenekhe, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 478.
- [13] Lin, T.-C.; He, G. S.; Zheng, Q.; Prasad, P. N. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2490.
- [14] Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899.
- [15] Liu, Y. J.; Vico, L. D.; Lindh, R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, *194*, 261.
- [16] Cai, D.; Marques, M. A. L.; Milne, B. F.; Nogueira, F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2781.
- [17] Ando, Y.; Niwa, K.; Yamada, N.; Enomoto, T.; Irie, T.; Kubota, H.; Ohmiya, Y.; Akiyama, H. *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 44.
- [18] Min, C. G.; Leng, Y.; Yang, X. K.; Huang, S. J.; Ren, A. M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2014**, *35*, 564 (in Chinese).
(闵春刚, 冷艳, 杨喜昆, 黄绍军, 任爱民, 高等学校化学学报, **2014**, *35*, 564.)
- [19] Ishida, A.; Yoshikawa, T.; Kamidate, T. *Anal. Biochem.* **2003**, *316*, 127.
- [20] Branchini, B. R.; Ablamsky, D. M.; Rosenman, J. M.; Uzasci, L.; Southworth, T. L.; Zimmer, M. *Biochemistry* **2007**, *46*, 13847.
- [21] Viviani, V. R.; Oehlmeier, T. L.; Arnoldi, F. G. C.; Brochet-to-Braga, M. R. *Photochem. Photobiol.* **2005**, *81*, 843.
- [22] Takakura, H.; Sasakura, K.; Ueno, T.; Urano, Y.; Terai, T.; Hanaoka, K.; Tsuboi, T.; Nagano, T. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2053.
- [23] Li, Z. S.; Min, C. G.; Ren, A. M.; Zou, L. Y.; Xu, Z. *J. Photochem. Photobiol. A* **2012**, *243*, 7-16.
- [24] Chu, T. Y.; Ho, M. H.; Chen, J. F.; Chen, C. H. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 137.
- [25] Li, X.; Wang, X.; Gao, J.; Yu, X.; Wang, H. *Chem. Phys.*, **2006**, *326*, 390.
- [26] The electron and hole transporting properties are related to the energies of HOMO and LUMO, IP(a) and EA(a) values as organic light-emitting diodes materials. In this paper, the HOMO and LUMO energies, IP(a) and EA(a) values of the studied molecules are compared with the values of BNPB molecule in reference 25. B3LYP/6-31G(d) method was used in reference 25, and MPW3PBE/6-31+G(d) method is used in this paper. In fact, the difference in functional and basis sets may lead to different computational results. Therefore, the HOMO and LUMO energies, IP(a) and EA(a) values for BNPB were recalculated by MPW3PBE/6-31+G(d) method.
- [27] Nelsen, S. F.; Blomgren, F. J. *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 6551.
- [28] Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2339.
- [29] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [30] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
- [31] Min, C. G.; Leng, Y.; Yang, X. K.; Ren, A. M.; Cui, X. Y.; Xu, M. L.; Wang, S. H. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2013**, *29*, 982.
- [32] Ren, X. F.; Ren, A. M.; Feng, J. K.; Sun, C. C. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, *203*, 92.
- [33] Liu, Y. L.; Feng, J. K.; Ren, A. M. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 2500.
- [34] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- [35] Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2161.
- [36] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, D.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
(Li, L.; Lu, Z.)