

一种基于二芘基苯的高效有机固态蓝色荧光化合物

陈莹^a 王园园^b 于萍^{*,a} 刘志强^{*,a,b} 方奇^{a,b}^(a) 山东大学化学与化工学院 济南 250100)^(b) 山东大学晶体材料国家重点实验室 济南 250100)

摘要 利用 Suzuki 偶联反应, 合成了一种新的二芘基苯的衍生物 2,5-二甲基-1,4-双(7-特丁基-1-)芘基苯, 并研究了其吸收和发光性质随着溶剂和温度等条件的变化情况. 实验表明, 与不含特丁基的类似化合物相比, 引入特丁基可以明显减弱分子间作用并避免激基缔合物的形成, 因而在保持吸收和发射光谱的谱形及峰位基本不变的同时显著地增强了荧光发光效率. 该化合物的固态荧光量子效率高达 0.82.

关键词 荧光; 固态发光; 芘

A Highly Blue Light Emissive Organic Solid Derived from Dipyrenylbenzene

Chen, Ying^a Wang, Yuanyuan^b Yu, Ping^{*,a} Liu, Zhiqiang^{*,a,b} Fang, Qi^{a,b}^(a) School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)^(b) State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract A novel 1,4-di(pyren-1-yl)benzene derivative has been prepared using the Suzuki-Miyaura reaction, and its photo-physical properties were examined to investigate their dependence on solvent and temperature, and their variation between the solution and the solid state. Compared to the unsubstituted analogue, the introduction of *tert*-butyl substituents on the pyrenyl results in enhanced photoluminescent efficiency but only very small shifts in the absorption and emission maxima in the solid state compared to solution, which can probably be attributed to weaker intermolecular interactions and less excimer formation. The quantum yield of this compound in the solid state is impressive (0.82).

Keywords fluorescence; solid state emission; pyrene

近年来, 具有光电功能的有机无定形材料因其在有机光电器件的应用价值而备受关注^[1~3]. 自 1987 年 Tang 和 Van Slyke 报道了有机发光二极管(organic light emitting diodes, OLEDs)以来^[4], 人们已经探索出许多具有高的玻璃化转变温度且有不同发光波长的有机无定形材料. 其中一些具有刚性 π 共轭结构的小分子作为蓝光材料已见报道^[5~7]. 由于刚性分子间 π - π 堆积会导致形成 excimers(激基缔合物)并引起材料的固态荧光显著淬灭^[8~10], 所以设计合成固态下依然具有高荧光量子效率的蓝光材料仍是一项有意义的工作.

芘是典型的具有大 π 共轭体系的稠环芳烃化合物, 因其独特发光性质被人们广泛用于荧光探针等方面的

研究^[11~14]. 尽管芘本身是一个很好的蓝光化合物, 但高浓度($>10^{-4}$ mol·L⁻¹)的芘的溶液或固态芘却因为易形成 excimer 而导致荧光量子效率降低, 从而限制了芘作为发光材料在光电器件中的应用.

近来, Wu 等^[14]报道了三种基于二芘基苯(dipyrenylbenzene, DPB)的高效率蓝光材料(图 1). 他们的研究表明, 在中心苯环上引入甲基取代基使得在固态下两端的芘环与中心的苯环不在同一平面上, 而且这一扭曲构型有利于提高固态下的发光效率. 扭曲越大, 发光越好. 此外, 人们还发现在芘环上引入具有大空间位阻的取代基可以增加分子溶解性并且削弱分子间的 π - π 堆积作用^[11]. 并相应地, 削弱了这种分子间 π - π 作用也就减少了

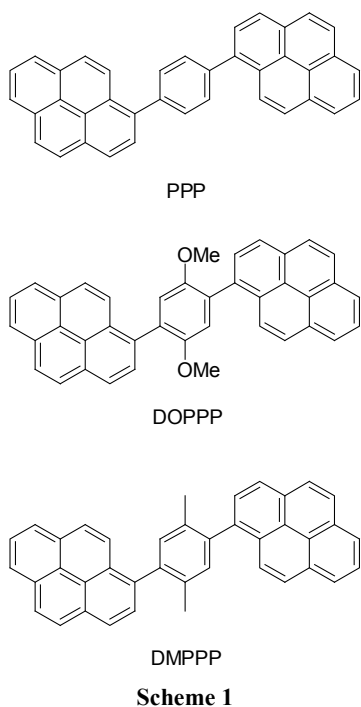
* E-mail: yuppings@sdu.edu.cn, zqliu@sdu.edu.cn; Tel. & Fax: 86-531-8836-2782.

Received June 3, 2011; revised November 1, 2011; accepted November 29, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50803033) and the Shandong Encouraging Fund for Excellent Scientists (No. BS2009CL013)

国家自然科学基金(No. 50803033)和山东省优秀中青年科学家奖励基金(No. BS2009CL013)资助项目.

通过 Dexter 机理的非辐射能量跃迁, 进而得到更高的固态荧光效率.



最近我们通过 Suzuki 偶联反应合成了一种新的 DPB 化合物, 即 2,5-二甲基-1,4-双(7-特丁基-1)-芘基苯 [2,5-dimethyl-1,4-bis(7-*tert*-butyl-1-yl)pyrenyl benzene, 以下简称为 *t*-butyl-DPB], 并详细地研究了该化合物的光谱性质, 包括对溶剂、温度和溶液/固态的影响关系. 基本的分子设计思路是通过在端头的芘上引入特丁基来阻碍分子间 π - π 堆积, 并且增加分子的溶解性. 此外, 特丁基的引入还显著增大了分子量, 从而有可能增大玻璃化转变温度 T_g 和热分解温度 T_d . 而这两个温度是有机小分子是否可用于光电器件的重要指标. 实验结果表明, 这种新的 DPB 化合物具有稳定的构型, 理想的 T_g 和优异的光谱性质以及较高的固态荧光量子效率.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

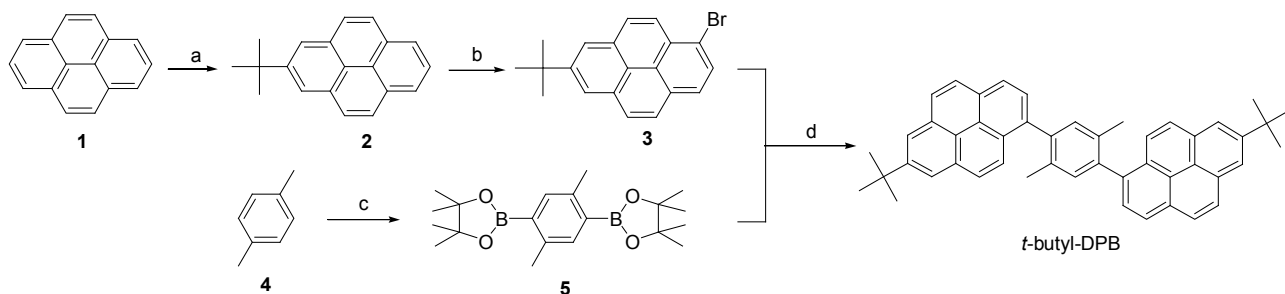
核磁共振谱由 Bruker AVANCE-400MHz 核磁共振光谱仪测定; 质谱用 Applied Biosystems Voyager DE STR (MALDI-TOF) 质谱仪测定; 元素分析数据在 Vario EI III 元素分析仪测得; 热性质利用 PE DSC-2C 型差示扫描量热仪测定; 紫外吸收光谱和荧光光谱分别在 Shimadzu UV-2550 和 Edinburgh 公司的 FLS920 荧光光谱仪上测定. 样品浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 固态荧光量子效率采用积分球方法测得. 所有试剂均购自 Aldrich 或 Acros 公司, 分析纯, 未作进一步纯化直接使用. 所有溶剂均重蒸后使用.

1.2 合成

标题化合物 *t*-butyl-DPB 的合成路线参见 Scheme 2. 化合物 2-特丁基芘(2)是由芘和叔丁氯在无水三氯化铝的催化作用下通过典型的 Friedel-Crafts 反应得到^[15], 同时它又作为下一步溴代反应的原料进行 1 位的直接溴代生成化合物 1-溴-7-特丁基芘(3). 化合物 5 是对二甲苯的对二硼酸酯, 通过铱催化硼化对二甲苯制得^[16].

1.2.1 2,5-二甲基-1,4-二吡啶醇硼酸酯-苯(5)的合成

在 Schlenk 瓶中加入催化剂 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (40 mg), 配体 dtbpy (70 mg) 以及少量的 B_2pin_2 (约 100 mg) 和 2 mL THF 溶解, 氩气保护. 剧烈搅拌约 5 min 直至溶液变蓝紫色, 再加入 0.32 g (3.0 mmol) 对二甲苯(4)和 2.03 g (8.0 mmol) B_2pin_2 和 15 mL THF. 在 80 °C 油浴反应 24 h 后, 将反应混合液通过短硅胶柱以滤除残留的催化剂. 旋蒸后得到的固体用正己烷重结晶, 得 0.90 g 白色晶体, 产率 83%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1.36 (s, 24H), 2.50 (s, 6H), 7.56 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 21.5, 24.9, 77.2, 83.4, 136.9, 140.5.



Reagents and conditions: (a) *tert*-butyl-chloride, anhydrous AlCl_3 , CH_2Cl_2 , r.t., 3 h; (b) Br_2 , CH_2Cl_2 , overnight, -78°C ; (c) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, dtbpy (4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine), B_2pin_2 (pin = $\text{O}_2\text{C}_2\text{Me}_4$), hexane; (d) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , toluene

Scheme 2

1.2.2 2,5-二甲基-1,4-双(7-特丁基-1)-萘基苯(*t*-butyl-DPB)的合成

氩气保护下, 在 Schlenk 瓶中加入 1-溴-7-特丁基萘(3) (1.01 g, 3.0 mmol), 2,5-二甲基-1,4-二吡啶醇硼酸酯基-苯 (5) (0.36 g, 1.0 mmol)、催化剂三苯基膦四合钯 (0.20 g, 10 mol%), K_2CO_3 (0.15 g, 20 mol%) 和 10 mL 甲苯/水($V:V=10:1$), 120 °C 油浴反应 2 d 后冷却至室温, 水洗, 二氯甲烷萃取(20 mL $\times$ 3)合并有机层, 无水 $MgSO_4$ 干燥, 旋蒸去除溶剂进行色谱柱分离[V (二氯甲烷): V (石油醚)=1:10], 得 0.32 g 白色粉末, 产率 52%. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 1.63 (d, $J=4.6$ Hz, 18H), 2.13 (s, 6H), 7.44 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.93~8.17 (m, 10H), 8.26~8.30 (m, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): 19.82, 31.97, 35.27, 122.20, 122.22, 122.37, 122.42, 123.18, 123.20, 124.39, 124.42, 124.77, 125.57, 125.59, 127.19, 127.35, 127.36, 127.49, 127.65, 127.73, 128.88, 128.92, 130.39, 130.40, 130.92, 130.95, 131.35, 132.24, 134.06, 134.14, 137.20, 137.25, 140.04, 140.09, 149.17, 149.20; MS m/z (%): 618.3 (M^+ , 100). Anal. calcd for $C_{48}H_{42}$: C 93.16, H 6.84; found C 93.04, H 6.84;

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

标题化合物可以容易地通过 1-溴-7-特丁基萘和对二吡啶醇硼酸酯在钯催化的条件下经 Suzuki 偶联反应直接一步得到, 且产率理想. 尽管 MALDI-TOF 质谱显示只有一个在 $m/z=618$ 的分子离子峰, 但 1H 和 ^{13}C 核磁共振谱却显示约 1:1 的阻转异构体. 在 1H NMR 谱图上 δ 7.44 处的峰可以推定为苯环上的质子峰, 此峰分裂成积分面积为 1:1 且峰形对称的两个峰. 此外 ^{13}C NMR 谱图给出的可分辨的碳原子信号峰也比单一构象化合物要多.

对于可用于有机光电器件的材料而言, 材料的热稳定性非常重要^[2]. *t*-butyl-DPB 的热性质通过差式扫描量热法(DSC)测定. 在 DSC 升温过程中, *t*-butyl-DPB 在 153 和 381 °C 分别显示了两个吸热转变峰, 各自对应着 T_g 和 T_d . 与文献上相关化合物相比较, 这些数据表明化合物 *t*-butyl-DPB 具备较好的热稳定性和无定形性质.

2.2 溶剂对吸收和荧光光谱的影响

t-butyl-DPB 室温下在 5 种常见溶剂中的紫外吸收和荧光光谱如图 2 所示. 需要指出的是, 尽管 *t*-butyl-DPB 分子是由三部分芳香基团连接构成, 它的紫外吸收谱仍然显示出了萘单体的特征吸收峰, 即在 300~350 nm 处三个清晰的, 有精细振动结构的峰. 即使是处于 380 nm 左右最弱的 0-0 吸收峰带也清晰可见.

t-butyl-DPB 光谱的峰形与峰位与已知化合物 1-甲基萘几乎相同, 但最大吸收波长处的消光系数却几乎是 1-甲基萘的 2 倍, 这可能是分子中两个萘单元相对独立吸收的叠加结果. 与文献^[14]化合物 DMPPP 比较来看, *t*-butyl-DPB 光谱的峰位没有明显的位移, 但光谱结构却更清晰精细.

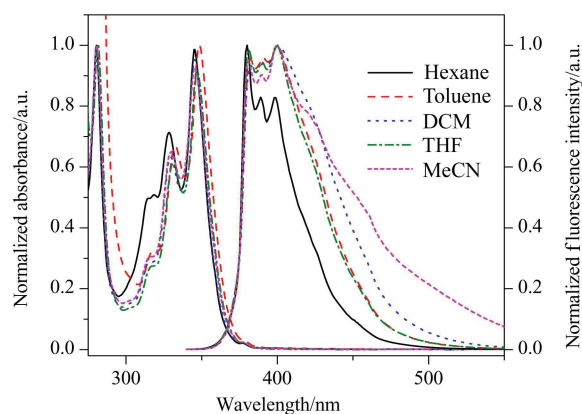


图 1 归一化的 *t*-butyl-DPB 在不同溶剂中($c=1.0\times 10^{-5}$ mol $\cdot$ L $^{-1}$)的吸收谱(左)和荧光发射谱(右, $\lambda_{ex}=335$ nm)

Figure 1 Normalized absorption (left) and fluorescence emission spectra (right, $\lambda_{ex}=335$ nm) of *t*-butyl-DPB in various solvents ($c=1.0\times 10^{-5}$ mol $\cdot$ L $^{-1}$).

众所周知, 化合物在溶液中的光物理性质不仅与分子结构还与溶剂的种类有关. 然而, 即使溶剂由弱极性的正己烷变换为强极性的乙腈, *t*-butyl-DPB 的吸收光谱并未表现出明显的位移, 这可能是由于该化合物分子中心苯环上的甲基迫使两端的萘基呈扭曲结构, 从而限制了两个萘基团的分子内电荷转移. 而两端的特丁基则抑制了分子间的相互作用. 相应地, 我们测定了 *t*-butyl-DPB 的荧光发射光谱. 总体来说, *t*-butyl-DPB 的溶液在室温下发射出强的蓝紫色荧光, 呈现弱但清晰的振动结构, 类似于萘单体的发射. 从弱极性的正己烷逐渐变换到强极性的乙腈, 发射峰仅在长波方向上表现出略微变宽而无明显的峰形变化, 整体谱形及峰位随着溶剂极性的增加变化都不大.

值得注意的是, 与单纯的萘相比较, *t*-butyl-DPB 的荧光发射性质受氧气和其它因素淬灭影响较小. 例如, 在经过三次冻-融脱气处理后, 萘的甲苯溶液的荧光强度是未脱气处理的 3 倍; 然而, 对 *t*-butyl-DPB 来说, 这一结果仅增加了 50%而已. 脱气处理后的 *t*-butyl-DPB 在溶液中的荧光量子效率达到 0.63, 与萘相近.

2.3 温度对溶液的荧光光谱的影响

为研究温度对 *t*-butyl-DPB 在溶液中荧光光谱的影响, 我们测试了 $c=1.0\times 10^{-5}$ mol $\cdot$ L $^{-1}$ 的 THF 溶液

300~150 K 的荧光光谱. 随着温度的降低, 荧光强度呈单调上升, 峰形逐渐变宽, 但峰位无明显位移. 然而, 与 380 和 390 nm 处呈相对增长的两个峰相比, 425 nm 处的峰却表现出相对减弱趋势, 这可能意味着随着温度的增加苣的精细结构逐渐消失. 当温度降至 150 K 时, 荧光强度几乎达到了 300 K 时的 3 倍, 可能是由于降温过程抑制了苣上特丁基的自由旋转以及降低了分子运动、振动以及与溶剂分子的碰撞, 但却未造成苣的聚集体的形成. 在整个测试温度范围内都没有出现苣 excimer 的特征荧光峰.

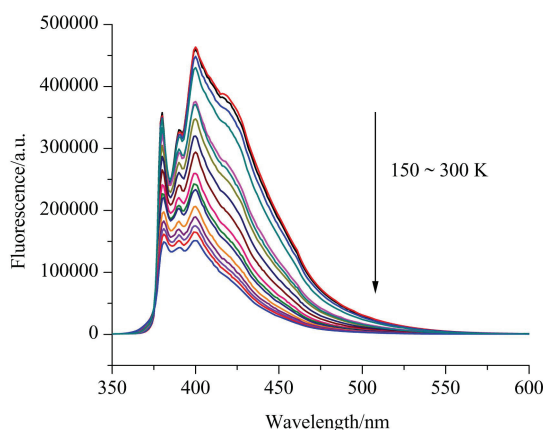


图 2 *t*-butyl-DPB 的 THF ($c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液在不同温度下的荧光光谱

Figure 2 Fluorescence spectra of *t*-butyl-DPB in THF ($c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) at different temperature

2.4 温度对固态薄膜的荧光光谱的影响

为了考察该化合物固态下的荧光发光性质, 我们在一片石英玻璃上滴加一滴 *t*-butyl-DPB 的 THF 溶液, 待其自然挥发后形成一层固态薄膜, 然后检测其荧光光谱在不同温度条件下的变化情况(图 3). 与溶液条件下的发射光谱相比, 固态薄膜下的发射光谱中一些振动结构消失. 变温实验表明固态薄膜的荧光强度也是随温度的升高而下降, 但是这种下降的幅度却不如溶液态明显. 重要的是, 在长波 480 nm 处未观察到苣的 excimer 特征发射峰, 这意味着即使是在固态条件下, 也未有明显的苣的 excimer 的形成. 该化合物在固态下的荧光量子效率达到 0.82, 远远超过已报道的类似化合物^[14]. 这证明了大空间位阻的特丁基基团能够有效削弱分子间作用, 从而大大减少形成 excimer 的几率.

3 结论

利用 Suzuki 偶联反应, 本文合成了一种新的二苣基

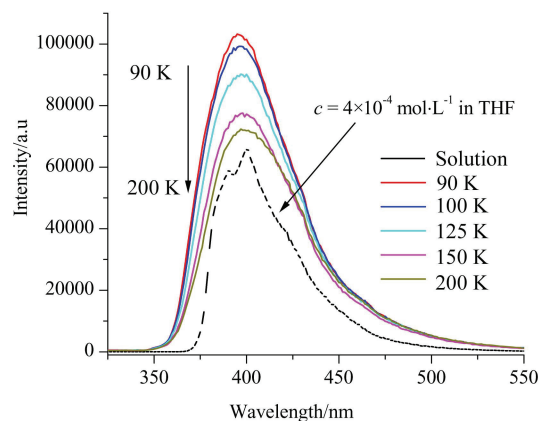


图 3 *t*-butyl-DPB 固态薄膜 90~200 K 的荧光光谱(实线)
Figure 3 Fluorescence emission of *t*-butyl-DPB in thin film from 90~200 K (solid line).

苯衍生物. 该化合物具有高的 T_g 温度(153 °C), 荧光发射波段在蓝紫色光区域($\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$), 并且在固态下保持较高的荧光量子效率($\Phi = 0.82$). 位于中心苯环上的两个对位甲基限制了分子的共平面性以及分子内电荷转移, 而位于苣的 7-位的特丁基则抑制了分子间的 π - π 作用从而减少形成激基缔合物的可能性.

References

- [1] Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75.
- [2] Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.
- [3] Shimizu, M.; Hiyama, T. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1516.
- [4] Tang, C. W.; Van Slyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [5] Moorthy, J. N.; Venkatakrishnan, P.; Natarajan, P.; Huang, D. F.; Chow, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17320.
- [6] Moorthy, J. N.; Venkatakrishnan, P.; Natarajan, P.; Lin, Z. H.; Chow, T. J. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2599.
- [7] Zhao, C. H.; Wakamiya, A.; Inukai, Y.; Yamaguchi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15934.
- [8] Jenekhe, S. A.; Osaheni, J. A. *Science* **1994**, *265*, 765.
- [9] Würthner, F.; Thalacker, C.; Diele, S.; Tschierske, C. *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 2245.
- [10] Martinez-Ruiz, P.; Behnisch, B.; Schweikart, K. H.; Hanack, M.; Lüer, L.; Oelkrug, D. *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 1294.
- [11] Figueira-Duarte, T. M.; Simon, S. C.; Wagner, M.; Druzhinin, S. I.; Zachariasse, K. A.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 10175.
- [12] Yang, C. H.; Guo, T. F.; Sun, I. W. *J. Luminescence* **2007**, *124*, 93.
- [13] Hu, J. Y.; Era, M.; Elsegood, M. R. J.; Yamato, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 72.
- [14] Wu, K. C.; Ku, P. J.; Lin, C. S.; Shih, H. T.; Wu, F. I.; Huang, M. J.; Lin, J. J.; Chen, I. C.; Cheng, C. H. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 67.
- [15] Miura, Y.; Yamano, E.; Tanaka, A.; Yamauchi, J. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3294.
- [16] Mkhali, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890.

(Qin, X.)