

• 研究论文 •

取代基对 4-*N,N*-二苯胺基均二苯乙烯类电致发光材料光电特性的影响

陈安尚 李亚明* 张 华

(大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 116012)

摘要 用紫外吸收光谱、荧光发射光谱、循环伏安法(CV)、微分脉冲伏安法(DPV)等手段研究了 4 个 4-*N,N*-二苯胺基均二苯乙烯类化合物的光电性能, 计算出它们的电离势(P_1)在 5.70~5.90 eV, 带隙值(E_g)在 2.78~2.88 eV, 分析了电化学行为, 讨论了取代基对吸收光谱、发射光谱和电子结构的影响. 结果表明, 引入供电子基团 OCH_3 后, 分子氧化电位降低, HOMO 能量升高, 电离势降低; 引入吸电子基团 $-\text{Cl}$ 后, 氧化电位升高, LUMO 能量降低, 电子亲和势增加. 取代基 $-\text{Cl}$ 和 $-\text{OCH}_3$ 都使化合物的带隙(E_g)减小, 紫外-可见光谱的吸收峰和荧光光谱的发射峰均发生红移.

关键词 三芳胺; 电致发光; 空穴传输; 取代基

Influence of Substituents on the Properties of Photoelectricity in 4-*N,N*-Diphenylaminostilbene-like Electroluminescent Materials

CHEN, An-Shang LI, Ya-Ming* ZHANG, Hua

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract The photo-electricity of four 4-*N,N*-diphenylaminostilbene-like electroluminescent materials, which exhibit intense photoluminescence in CHCl_3 with their emission maximal range from 435 nm to 465 nm, were studied by UV-vis spectra, photoluminescent spectra, cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry. Their band gaps E_g and ionization potentials P_1 calculated are 2.78~2.88 eV and 5.70~5.90 eV, respectively. The electrochemistry behavior was analyzed, and the relationship among photoluminescent property, electronic structure and different substituents was systematically discussed. The result indicates that while HOMO level of compound is raised by electron-donor (OCH_3) group, the oxidative onset potentials and the ionization potentials are decreased, but while LUMO level is lowered by the electron-acceptor ($-\text{Cl}$) group, the oxidative onset potentials and electron affinities are increased. The band gap of the molecules is decreased in both cases, which results in the red shift of UV-Vis and photoluminescent spectra.

Keywords triarylamines; electroluminescence; hole-transporting material; substituent

有机电致发光材料是近年来广泛研究的前沿课题之一^[1~4], 其可用于制备有机发光二极管(OLED)和大面积平板显示器, 具有巨大的应用前景. 含有三苯胺或/和均二苯乙烯类有机/聚合物材料可得到蓝色发光而受到广泛关注^[5,6]. 但蓝色有机发光材料在使用寿命、量子产率等方面仍不尽人意. 由于三苯胺类化合物能够在电场作用下形成胺离子自由基, 使其具有良好的空穴传输性能; 而二苯乙烯结构单元作为有机电致发光材料的发射

部分, 具有独特的光电化学性质. 然而, 取代基性质对发光分子电子结构及发光性能的影响研究并不多见. 本文用紫外吸收光谱、荧光发射光谱、循环伏安法(CV)、微分脉冲伏安法(DPV)等手段研究了 4 个 4-*N,N*-二苯胺基均二苯乙烯类化合物 **a~d** (其中化合物 **b~d** 为新型化合物)的光电性能, 确定了其能隙和能带参数, 分析了其电化学行为, 探讨了取代基对分子电子结构和光电性能的影响.

* E-mail: yamingli@chem.dlut.edu.cn

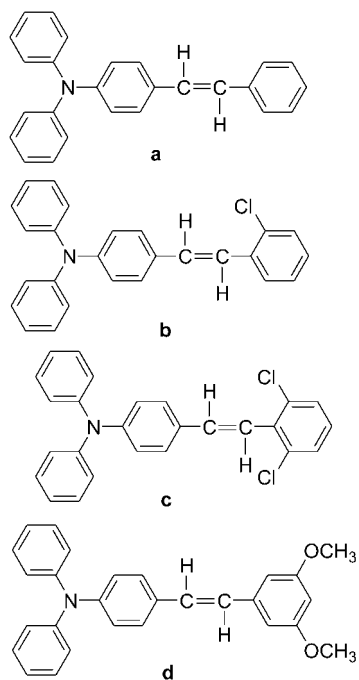
Received May 11, 2004; revised September 15, 2004; accepted November 28, 2004.

国家自然科学基金(No. 20076005)资助项目.

1 实验

1.1 仪器和试剂

Nicolet FT-IR200XB 红外光谱仪(KBr 压片法, 液膜法); HP-8453 型紫外光谱仪和 PTI-700 荧光光谱仪; HP-1100-ESI-MS 型质谱仪, Varian 公司 INOVA 400M 核磁共振波谱仪. 所用试剂为市售分析纯或自制试剂, 二氯甲烷在使用前精制. 化合物 **a~d** (图式 1) 为自制, 合成将另文发表.



图式 1 化合物 **a~d** 的结构式

Scheme 1 Molecular structures of compounds **a~d**

1.2 电化学测定方法

电化学数据采用 BAS100W CV 工作站测定, 一室三电极体系, 以两铂电极分别作为研究电极和对电极, Ag/Ag⁺ 电极为参比电极, 以 0.05 mol/L 的四丁基六氟磷酸铵(*n*-BuNPF₆)二氯甲烷溶液为电解质. 化合物 **a~d** 各称取 2 mg 分别溶于 5 mL 上述溶液中测试. 测定前, 研究电极经打磨抛光清洗; 向 *n*-BuNPF₆ 电解质溶液中通氩气彻底除氧, 并于实验中以氩气饱和. CV 测定扫描速率为 100 mV/s; DPV 测定扫描速率为 20 mV/s, 脉冲幅值为 50 mV, 脉冲宽度为 50 ms, 脉冲周期为 200 ms.

2 结果与讨论

2.1 化合物 **a~d** 的分子光谱性质分析

化合物 **a~d** 在固态和溶液中用紫外灯照射(365 nm)均显示强烈荧光. 以 CHCl₃ 为溶剂, 测定其紫外吸收光谱和荧光光谱, 测试中扣除溶剂影响. 图 1 和图 2

分别为 2,6-二氯-4'-*N,N*-二苯胺基均二苯乙烯(**c**)的紫外吸收光谱和荧光光谱. 化合物 **a~d** 都含有共轭 π 电子, 吸收紫外光产生 π - π^* 跃迁, 因此在 300 和 370 nm 附近有两个吸收峰, 都是 K 带的吸收峰. 当它们受到激发时, 都发出相应波长的强烈蓝色荧光. 激发光能量在 3.35 eV 左右, 说明只要较低的驱动电压就可使其发光.

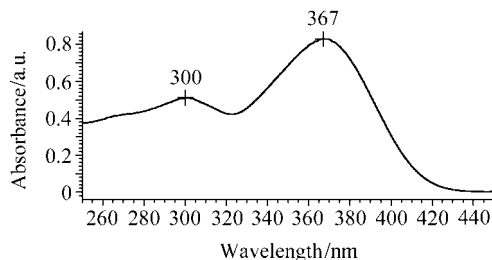


图 1 化合物 **c** 的紫外-可见吸收光谱图

Figure 1 UV-Vis spectrum of compound **c**

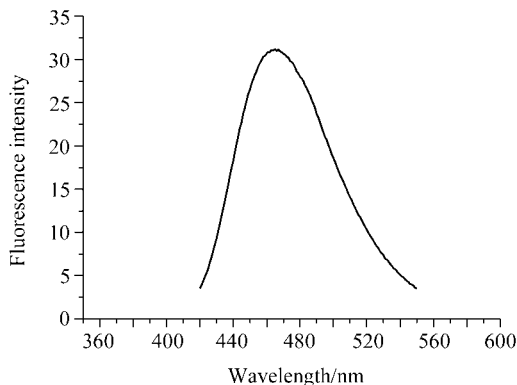


图 2 化合物 **c** 的荧光光谱图

Figure 2 Photoluminescence of compound **c**

表 1 列出了化合物 **a~d** 的紫外-可见光谱吸收峰和荧光发射峰的波长及斯托克位移. 从表 1 看出, 引入取代基后, 除 **c** 的紫外-可见光谱的吸收峰没有红移外其它化合物的吸收峰和荧光发射峰都出现不同程度的红移, 斯托克位移也增大了. 可见, 选择不同类型的取代基可以调节化合物发射波长, 获得所需的不同发光颜色的发光材料. 化合物 **a~d** 的最大吸收峰和发射峰比较圆滑且无肩峰, 容易获得纯色电致发光, 有利于有机发光二极管(OLED)调节发光颜色. 而且它们的斯托克位移都大于 65 nm, 两种光谱的重合部分很小, 在分子内部无严重的自吸收现象, 有利于提高器件荧光效率.

2.2 化合物 **a~d** 的电化学性质分析

本文通过循环伏安法(CV)、微分脉冲伏安法(DPV)测试了化合物 **a~d** 的电化学性质. CV 可以较为精确地测定了有机分子的 HOMO 和 LUMO 能级, DPV 可以准

确判断氧化还原峰的数目. 图3分别给出了化合物a~d的CV和DPV曲线, 表2给出了所测化合物a~d的氧化还原峰电位数据.

化合物a~d都含有三苯胺结构单元, 在电场作用下易失去电子, 形成胺离子自由基, 使其具有良好的空穴传输性能. 由化合物a~d的CV和DPV曲线看出, 具

有相同共轭母体的化合物a~d, 引入不同取代基后其形成胺离子自由基的能力产生了明显变化, 根据它们的氧化过程启动电位得出其失电子的难易程度为d>a>b>c(由易到难). 无取代基的化合物a在电化学测试中经历3个失单电子过程, 三苯胺单元形成一个不稳定的单电荷正离子后, 再经历一个二聚合过程, 最终变为醌

表1 化合物a~d的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱数据

Table 1 UV-Vis and photoluminescent spectral data of compounds a~d

Sample	Absorption peak, λ/nm	Photoluminescence, λ/nm	Stoke's shift, λ/nm
a	300, 369	435	65
b	298, 375	454	79
c	300, 367	465	98
d	303, 371	440	67

表2 电化学所测化合物a~d的氧化还原峰电位数据

Table 2 Data of redox potential peaks obtained from cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry respectively

Sample	E_p^{ox} (CV)/V	E_p^{ox} (DPV)/V	E_p^{ox} /V	Reversible redox potential peaks/V
a	0.73, 0.92, 1.16	0.69, 0.86, 1.07	0.56	0.56, 0.73
b	0.77	0.70, 0.82	0.65	0.65, 0.77
c	0.78	0.73	0.69	—
d	0.79, 0.94	0.68, 0.81	0.58, 0.69	0.58, 0.79; 0.69, 0.94

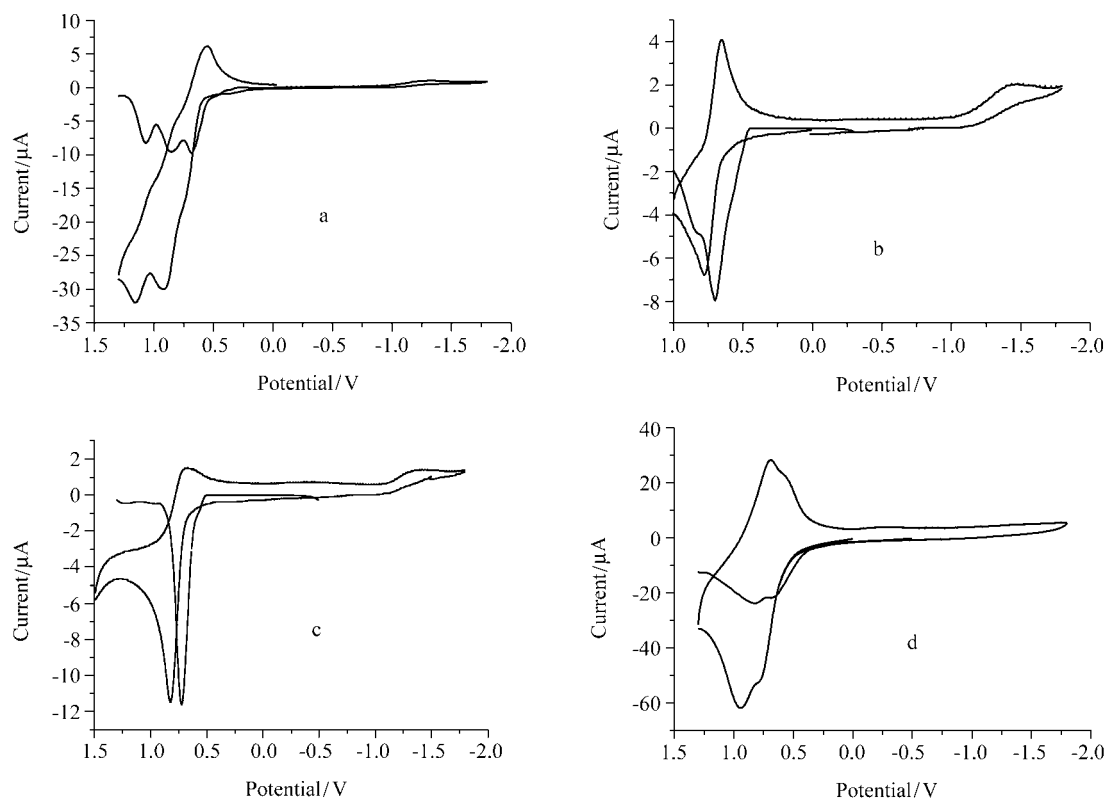


图3 化合物a~d的CV, DPV曲线

Figure 3 Cyclic voltammogram and differential pulse voltammogram of compounds a~d

型双电荷正离子^[7]. 引入弱吸电基团—Cl 后, 化合物 **b** 在电化学测试中经历两个失电子过程, 但失去第二个电子的能力已明显减弱, 仅出现肩峰; 引入两个—Cl 后, 化合物 **c** 只经历一个不可逆失单电子过程. 相反, 引入供电子基团—OCH₃ 后, 化合物 **d** 很容易失去电子, 经历两个失单电子过程, 形成稳定的胺离子自由基, 表现出良好的可逆氧化还原性能. 然而, 引入吸电基—Cl 后, 由于 $p-\pi$ 共轭作用, 化合物 **b**, **c** 都没有出现聚合现象; 而化合物 **d** 由于两个—OCH₃ 具有较大的空间效应也没有聚合现象.

化合物 **a~d** 的电子亲和势 E_A (或 E_{LUMO})和电离势 P_1 (或 E_{HOMO})可以由氧化还原特性根据如下关系式^[8]计算得出:

$$E_A = E_0^{\text{Red}} + 5.30; \quad P_1 = E_0^{\text{Ox}} + 5.30$$

其中, E_0^{Red} 和 E_0^{Ox} 对应于 Ag/AgNO₃ 电极的电势分别是还原过程的启动电位和氧化过程的启动电位, 前提条件是标准氢电极(NHE)电位与真空能级差为 4.5 eV. 化合物 **a~d** 虽然具有较强空穴传输能力, 但电子传输能力较弱, 因此在所测试范围内无还原启动电位, 即它们的电子亲和势(E_A)需根据紫外光谱得出的带隙 $E_g(\text{opt.})$ 计算得到. 所得化合物 **a~d** 的电化学数据见表 3.

根据吸收光谱的带边计算出化合物 **a~d** 的带隙 $E_g(\text{opt.})$ 值列入表 3. 它们的带隙值在 2.78~2.88 eV, 均高于 Alq₃ 的带隙(2.65 eV)^[9], 为较宽带隙有机电致发光材料. 引入取代基后, 化合物 **b~d** 的带隙较 **a** 都有所降低, 而且邻对位取代基的影响要大于间位取代基的影响.

化合物 **a~d** 的氧化过程启动电压为 0.41~0.60 V, 计算得它们的电离势为 5.70~5.90 eV, 电子亲和势为 2.84~3.12 eV(根据紫外光谱 E_g 计算得)^[10]. 这表明, 若以化合物 **a~d** 为空穴传输层, 其电离势与正电极的功函数(5.5 eV)接近, 可降低空穴注入的能垒, 提高空穴注入效率, 从而改善电荷的注入平衡, 提高器件的发光效率; 若为发光层, 其电子亲和势与常用的电子传输材

料 Alq₃ (3.05 eV)^[9]接近, 有利于电子传输层载流子进入该层并复合发光, 同时, 可以阻止电子通过该层到达正极, 提高复合几率. 因此, 若以化合物 **a~d** 制备多层有机发光二极管, 易于能带匹配, 有利于提高电致发光器件的发光效率.

表 3 表明, 随着取代基推电子能力的增强, 分子失去电子变得更加容易, 氧化电位降低, HOMO 能量升高; 相反, 随着取代基吸电子能力的增强, 分子失去电子的能力减弱, 氧化电位升高, LUMO 能量降低. —Cl 为弱吸电子基, 引入后分子 LUMO 能量降低, 比 HOMO 能量降低的程度大; —OCH₃ 为强供电子基团, 引入后分子 HOMO 能量升高, 比 LUMO 能量升高的程度大. 因此, 化合物 **a** 引入取代基后, 化合物 **b~d** 的 HOMO 和 LUMO 之间的能级差即带隙(E_g)都减小, 紫外-可见光谱的吸收波长和荧光光谱的发射波长红移. 可见, 通过选择不同类型的取代基对同一母体的化合物进行修饰, 可调节其带隙(E_g)、电离势 (P_1)和电子亲和势 (E_A), 即调节发光颜色, 便于制备能带匹配的 OLEDs, 提高发光效率.

3 结论

1. 本文用紫外吸收光谱、荧光发射光谱、循环伏安法(CV)和微分脉冲伏安法(DPV)等手段研究了 4 个 4-*N,N*-二苯胺基均二苯乙烯类化合物的光电性能, 计算出它们的电离势在 5.70~5.90 eV, 带隙值在 2.78~2.88 eV, 都是优良的空穴高效注入和传输的蓝色有机电致发光材料.

2. 随着取代基推电子能力的增强, 分子失去电子变得更加容易, 氧化电位降低, HOMO 能量降低; 相反, 随着取代基吸电子能力的增强, 分子失去电子的能力减弱, 氧化电位升高, HOMO 能量升高. 取代基—Cl 和 —OCH₃ 都使化合物的带隙(E_g)减小, 紫外-可见光谱的吸收峰和荧光光谱的发射峰红移. 因此, 取代基对化合物光电性能的影响是明显的, 选择合适的取代基则有可能开发出性能优良的有机电致发光材料.

表 3 化合物 **a~d** 的带隙和电化学测试数据

Table 3 Band gaps and electrochemistry data of compounds **a~d**

Sample	$E_g^{\text{opt}}/\text{eV}$	$E_0^{\text{Ox}}(\text{CV})/\text{eV}$	$E_0^{\text{Ox}}(\text{DPV})/\text{eV}$	P_1/eV		E_A/eV	
				CV	DPV	CV	DPV
a	2.88	0.56	0.41	5.86	5.70	2.98	2.82
b	2.78	0.57	0.45	5.87	5.75	3.09	2.97
c	2.79	0.60	0.51	5.90	5.81	3.12	3.03
d	2.86	0.41	0.26	5.70	5.56	2.84	2.70

References

- 1 Zhu, W.-H.; Stephen, M. K.; Kevin, L. B. *Science* **2002**, 296, 1106.
- 2 Peng, Z.-K.; Zhang, X.-H.; Wu, S.-K. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 1734 (in Chinese).
(彭兆快, 张晓宏, 吴世康, 化学学报, **2003**, 61, 1734.)
- 3 Wang, P.-F.; Xie, Z.-Y.; Tong, S.-W. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1913.
- 4 Ware, H. F.; Hank, K. H.; Neal, R. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1142.
- 5 Joel, M. K.; Guillermo, M. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 893.
- 6 Nicolai, S.; Jørn, B. C.; Niels, H. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1275.
- 7 Chen, A.-S.; Li, Y.-M.; Zhang, H.-B.; Zhang, H. *Functional Material*, in press (in Chinese).
(陈安尚, 李亚明, 张红兵, 张华, 功能材料, 已接受.)
- 8 Zhang, Z.-M.; Li, G.-W.; Ma, Y.-G.; Wu, F.; Tian, W.-J.; Shen, J.-C. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, 21, 1719 (in Chinese).
(张志明, 李国文, 马於光, 吴芳, 田文晶, 沈家骢, 高等学校化学学报, **2000**, 21, 1719.)
- 9 Katsume, T.; Hiromato, M.; Yakoyama, M. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 2546.
- 10 Song, W.-B.; Chen, X.; Wu, F.; Tian, W.-J.; Ma, Y.-G.; Xu, H.-D. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, 21, 1422 (in Chinese).
(宋文波, 陈旭, 吴芳, 田文晶, 马於光, 许宏鼎, 高等学校化学学报, **2000**, 21, 1422.)

(A0405111 SHEN, H.; DONG, H. Z.)