

含芳胺和1,3,4-噁二唑的星型 有机分子合成及光电性质

向能军^{1,2}, 许永¹, 梁万里³, 龚孟濂²

(1. 红塔(烟草)集团有限责任公司技术中心, 玉溪 653100;

2. 中山大学化学与化学工程学院, 光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275;

3. 香港浸会大学先进发光材料中心, 香港)

摘要 通过分子设计, 采用多步反应合成了2种新型的具有“双极”(Bipolar)性质和发光性能的以N原子为中心的星型有机分子. 用¹H NMR, MS和元素分析进行了表征, 研究了化合物的热稳定性和固体粉末的光致发光性质, 并用循环伏安法测定了其电化学性能. 结果表明, 这种同时具备空穴传导和电子输入双重功能基团的星型有机小分子的光致发光性能优良(量子效率达到82%~95%), 热稳定性好, 可以作为有机电致发光器件材料.

关键词 有机小分子; 空穴传导; 电子传导; 发光

中图分类号 O625.63; O626.24

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)12-2316-05

有机电致发光(Organic electroluminescence, OEL)技术以其低驱动电压、宽视角、低成本、高亮度、可大面积显示而被认为是新的下一代平板显示技术, 要实现全色显示, 发红、绿、蓝光材料是必不可少的, 寻找高效的发光材料是目前研究OEL的热点之一^[1~4].

OEL器件(OLEDs)一般包括空穴传导层、电子传导层及发光层等, 有机电致发光器件性能在很大程度上受到空穴注入和电子注入平衡的影响, 在器件中加入电子注入层(EIL)和空穴注入层(HIL)可以降低电子注入和空穴注入的能垒, 从而降低器件的启亮电压并增大电流效率^[5~7].

大多数OLEDs使用的空穴传输材料为芳香多胺类化合物, 因为多级胺上的N原子具有很强的给电子能力, 在电子的不间断传输过程中表现出空穴的迁移特性, 并且具有较高的空穴迁移率(在 10^{-3} cm²/(V·s)数量级). 为了保证器件的稳定性, 空穴传输材料应具有较高的玻璃化转变温度和表面稳定性. 最常用的空穴传输材料为N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(TPD)和N,N'-苯基-N,N'-二(1-萘基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(NPD). 目前的研究热点是合成星型或者树枝型的空穴传输材料.

电子传输材料一般是具有较大的共轭平面的芳香族化合物, 具有良好的接受电子的能力, 同时一定正向偏压下又可以有效地传递电子. 1,3,4-噁二唑和1,2,4-噁二唑类化合物是目前应用得最广泛的电子传输材料, 例如2-联苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、3,4-二苯基-5-联苯基-1,2,4-三氮唑(TAZ)及其它的二唑和三唑类衍生物. 主要是基于其噁二唑基团的缺电子性、较好的热稳定性和化学稳定性. 在制作器件时, 它们既可直接蒸镀, 又可以分散在高聚物中进行旋涂成膜.

大部分作为发光材料的有机分子由于其电子亲和势较低而以空穴为主要载流子. 为了达到载流子的平衡, 提高发光效率, 应适当加入以电子传输材料为主的发光材料分子. 含1,3,4-噁二唑环的化合物有较强的电子亲和势, 因而以电子为主要载流子, 增加噁二唑结构单元数有利于改善其电子传输性能, 因此许多高对称的星型和树枝型噁二唑衍生物被合成出来. 含1,3,4-噁二唑环的化合物一般发蓝光和紫光, 可以弥补蓝、紫光材料相对缺乏的现状. 从材料学的角度来看, 双体分子或多元分子型的

收稿日期: 2007-03-06.

基金项目: 广东省科技计划项目(批准号: B10502)资助.

联系人简介: 向能军, 男, 工程师, 主要从事无机、有机功能材料研究. E-mail: xnj3511@sohu.com

分子大都可以产生较好的薄膜形态, 以三苯胺或苯作为分子中心合成星型或者树枝型含多功能基团化合物正逐渐成为电致发光材料方面的一大研究热点^[8~10].

本文用分子设计的思想, 把上述空穴传导基团和电子传输基团组合在同一个分子中, 合成了两种新型的具有“双极”(Bipolar)^[11,12]性质和发光性能的星型有机小分子, 并用循环伏安法测定了其电化学性能, 研究了这两种化合物的热稳定性和固体粉末的光致发光性质.

1 实验部分

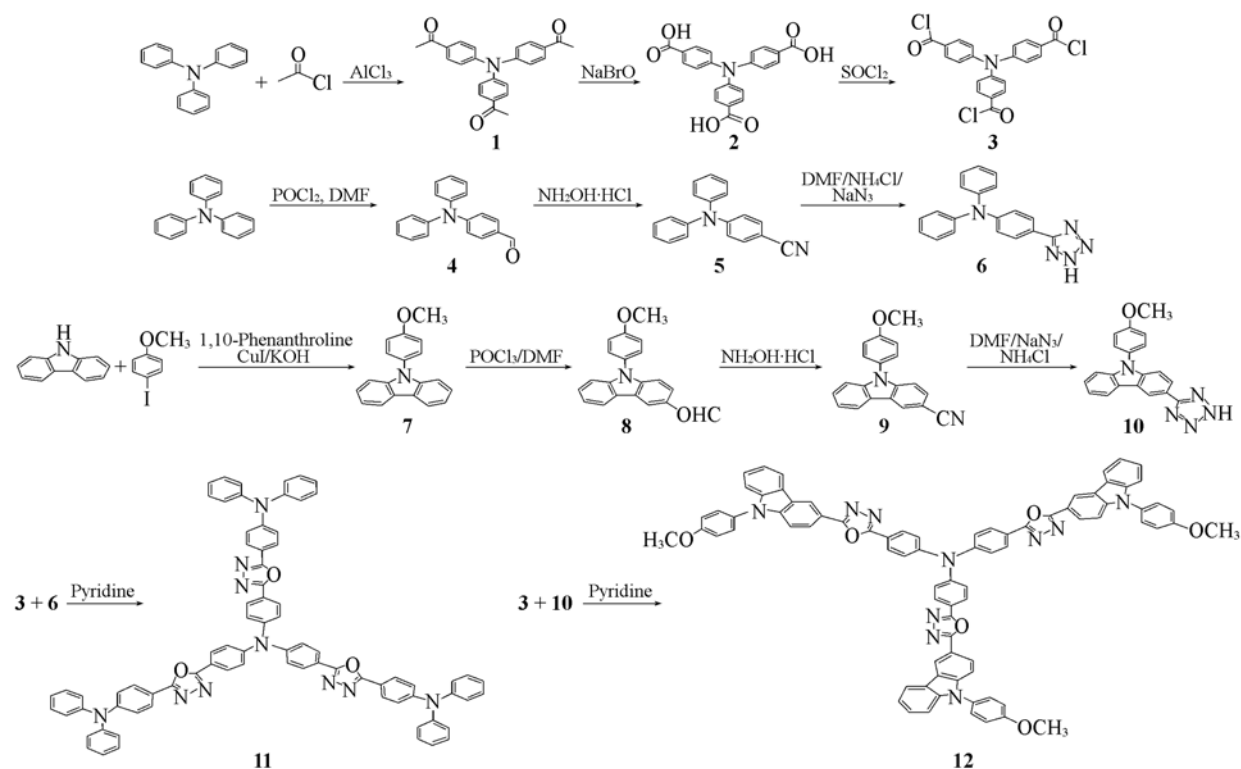
1.1 试剂与仪器

三苯胺、叠氮化钠、氯化铵、4-甲氧基碘苯、二甲基甲酰胺、二氯亚砷、4-氰基苯甲酰氯和吡啶均为 A. R. 级试剂(Aldrich 公司), POCl₃(Merck 公司), 其它试剂均为分析纯.

德国 Elementar 公司 Vario EL 元素分析仪; Finnigan MAT 90 质谱仪或 Q-TOF Tandem Mass Spectrometer(APIQ-STAR Pulsar I, Applied Biosystems, Foster City, USA)高分辨质谱仪; JEOL FT-NMR 270 核磁共振光谱; 美国 Perkin-Elmer TGA6 热分析仪, 氮气气氛, 流速为 20 mL/min, 升温速率为 20 °C/min; 美国 Perkin-Elmer Pyris Diamond DSC 分析仪, 氮气气氛, 流速为 20 mL/min, 升温速率为 10 °C/min. Photo Technology International 荧光系统; CARY 100 Scan 分光光度计; BAS CV-50 W Voltammetric Analyser 仪, 电解池用三电极组成, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 铂片为工作电极, 通过盐桥和鲁金毛细管与工作电极相连, 用二茂铁作为内标, 以 THF 为溶剂, 四丁基高氯酸铵为支持电解质, 扫描速率为 100 mV/s.

1.2 化合物的合成

目标化合物的合成路线见 Scheme 1.



Scheme 1 Synthetic routes of TTPAOPA(11) and TpMOKPAOPA(12)

1.2.1 4,4',4''-三乙酰基三苯胺(4,4',4''-Triacetyl triphenylamine, TATPA, 1)的合成 按 Friedel-Crafts 酰基化反应方法, 在冰盐浴下, 向 250 mL 三颈烧瓶中加入 100 mL 无水二氯甲烷和 3 g 三苯胺, 磁力搅拌, 用恒压滴液漏斗逐滴加入 4 mL 无水乙酰氯、100 mL 二氯甲烷及 4 g 无水三氯化铝的混合溶液, 20 min 滴完. 继续反应 30 min 后改为水浴加热, 微弱回流反应 5 h, 停止反应, 用蒸馏水洗涤, 直至水

层为中性, 收集淡黄绿色有机相至烧瓶中. 从烧瓶中蒸出二氯甲烷至固体完全析出, 用无水乙醇重结晶, 得 3.1 g 浅黄绿色晶体 4,4',4''-三乙酰基三苯胺(产率 78%). $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3/\text{TMS})$, δ : 2.59(s, 9H), 7.14 ~ 7.17(d, $J=8.2$ Hz, 6H), 7.89 ~ 7.92(d, $J=8.2$ Hz, 6H). MS(FAB), m/z : 371(M^+).

1.2.2 4,4',4''-三羧基三苯胺(4,4',4''-Tricarboxyl-triphenylamine, TCTPA, **2**)的合成 在冰盐浴下, 向 250 mL 烧瓶中加入 7 g 氢氧化钠和 30 mL 蒸馏水, 磁力搅拌至氢氧化钠完全溶解后, 用滴液漏斗缓慢滴加 3 mL 液体溴, 反应 20 min. 将烧瓶中的全部溶液转移至滴液漏斗中, 缓慢滴入加有 50 mL 重蒸的 1,4-二氧六烷及 2 g 4,4',4''-三乙酰基三苯胺的三颈烧瓶中, 于 40 ~ 45 $^{\circ}\text{C}$ 反应 5 h, 改为冰水浴, 缓慢加入盐酸羟胺还原未反应的次溴酸钠, 用稀盐酸酸化, 静置过夜, 析出白色固体, 过滤, 滤饼用冰醋酸重结晶, 得 1.17 g 浅绿色 4,4',4''-三羧基三苯胺(产率 58%). $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6)$, δ : 7.44 ~ 7.48(d, $J=8.2$ Hz, 6H), 8.21 ~ 8.24(d, $J=8.2$ Hz, 6H). MS(FAB), m/z : 377(M^+).

1.2.3 *N*-(4-(2*H*-四唑-5-基)苯基)-*N*-苯基苯胺[*N*-(4-(2*H*-Terazol-5-yl)phenyl)-*N*-phenyl-benzenamine **6**]的合成 参照文献[13]方法合成.

1.2.4 *N*-9-(4-甲氧基苯基)咔唑(*N*-9-(4-Methoxyphenyl)-carbazole, **7**)的合成 通过 Ullmann 反应, 由咔唑和 4-甲氧基碘苯反应制得. 向 250 mL 两口圆底烧瓶中加入咔唑(30 mmol)、4-甲氧基碘苯(36 mmol)、无水 1,10-邻菲罗啉(5 mmol)、CuI(5 mmol)、KOH(210 mmol)和 10 mL 对二甲苯, 迅速升温至回流, 直到通过 TLC 证实无咔唑后停止反应. 将反应物冷却到 100 $^{\circ}\text{C}$, 加入 50 mL 水、100 mL 甲苯和适量的冰醋酸, 移入 500 mL 分液漏斗中, 用 100 mL 热水洗涤 3 次, 分出有机层, 用无水硫酸钠干燥, 过滤, 浓缩溶液, 冷却结晶, 得到白色晶体(产率 80%). $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 8.15(t, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.46 ~ 7.23(m, 8H), 7.12(t, $J=8.1$ Hz, 2H), 3.93(s, 3H). MS(FAB), m/z : 274 [$\text{M}^+ + 1$].

1.2.5 3-甲酰基-9-(4-甲氧基苯基)咔唑[3-Formal-9-(4-methoxyphenyl)-carbazole, **8**]的合成 将化合物 **7**(10 g, 33 mmol)溶于 10 mL DMF 和 50 mL 氯苯中, 在室温水浴下, 缓慢滴加 POCl_3 (4 mL, 40 mmol), 20 min 滴加完毕, 升温至 85 $^{\circ}\text{C}$, 反应 12 h. 反应完毕, 冷却至室温, 在强烈搅拌下缓慢倒入冰水中, 用 NaHCO_3 调节 pH 值至中性, 用 CH_2Cl_2 萃取, 萃取液浓缩至干, 过硅胶柱, 以 CHCl_3 /正己烷(体积比 4:1)为洗脱液, 旋转蒸发, 得到淡黄色产物, 产率 76%. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 3.94(s, 3H), 7.12 ~ 7.16(d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.30 ~ 7.52(m, 8H), 7.93 ~ 8.0(d, $J=8.1$ Hz, 1H), 8.67(s, 1H). MS(FAB), m/z : 302($\text{M}^+ + 1$).

1.2.6 9-(4-甲氧基苯基)咔唑-3-甲腈[9-(4-Methoxyphenyl)-carbazole-3-carbonitrile, **9**]的合成 在氮气保护下, 将化合物 **8**(6 g, 20 mmol)和盐酸羟胺(4 g)溶于 50 mL 2-甲基-2-吡咯烷酮中, 快速升温至 115 $^{\circ}\text{C}$ 反应 3 h. 反应完毕, 冷却至室温, 倒入冰水中, 有白色固体析出, 过滤, 用蒸馏水多次洗涤, 不进行提纯, 直接进行下步反应. MS(FAB), m/z : 299($\text{M}^+ + 1$).

1.2.7 9-(4-甲氧基苯基)-3-(2*H*-四唑-5)-咔唑[9-(4-methoxyphenyl)-3-(2*H*-tetrazol-5-yl)-carbazole, **10**]的合成 将化合物 **9**(5 g, 33 mmol)、叠氮化钠(16 g, 250 mmol)和氯化铵(13 g, 250 mmol)溶于 100 mL DMF 中, 升温至 130 $^{\circ}\text{C}$, 反应 72 h. 反应完毕后, 冷却至室温, 倒入冰水中, 加入质量分数为 10% 的盐酸调节 pH 值到 1.0 左右. 过滤, 用体积分数为 50% 的乙醇多次洗涤滤饼, 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 12 h. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 3.93(s, 3H), 7.10 ~ 7.15(d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.32 ~ 7.50(m, 6H), 7.60 ~ 7.65(d, $J=8.1$ Hz, 1H), 8.13 ~ 8.16(d, $J=8.1$ Hz, 1H), 8.44(s, 1H). MS(FAB), m/z : 342($\text{M}^+ + 1$).

1.2.8 三(4-(5-(4-(二苯胺基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2)苯基)胺[Tri(4-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)amine, TTPAOPA, **11**]的合成 称取 1.5 g 化合物 **2** 于 250 mL 二口瓶中, 加入 30 mL 二氯亚砷. 加热回流 12 h, 减压蒸馏除去二氯亚砷至干, 再加入新蒸的无水苯 20 mL, 减压蒸馏除去苯至干. 加入 50 mL 无水吡啶, 搅拌溶解, 然后再加入 3.8 g 化合物 **6**, 回流反应 12 h, 冷却至室温, 浓缩反应液, 过硅胶柱(洗脱液为 CHCl_3 和 *n*-Hexane), 浓缩洗脱液, 得淡黄色固体 2.8 g, 产率 60%. $^1\text{H NMR}(270 \text{ MHz})(\text{CDCl}_3)$, δ : 7.94 ~ 8.07(d, $J=8.1$ Hz, 6H), 7.91 ~ 7.94(d, $J=8.1$

Hz, 6H), 7.29 ~ 7.35 (m, 12H), 7.09 ~ 7.18 (m, 30H); MALDI-TOF-HRMS, m/z , $C_{78}H_{54}N_{10}O_3$ 计算值: 1178.4380, 实测值: 1178.4489; 元素分析(%), $C_{78}H_{54}N_{10}O_3$ 计算值): C 79.62 (79.44), H 4.61 (4.62), N 11.76 (11.88).

1.2.9 三(4-(5-(9-(4-甲氧基苯基)咔唑-3)-1,3,4-噁二唑-2)苯基)胺 [Tri(4-(5-(9-(4-methoxyphenyl)-carbazol-3-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)amine, TpMOKPAOPA, **12**] 的合成 合成方法同化合物 **11**. 产物为淡黄色固体, 产率 70%. 1H NMR ($CDCl_3$), δ : 3.93 (s, 9H), 7.12 ~ 7.16 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H), 7.33 ~ 7.48 (m, 24H), 8.15 ~ 8.22 (m, 12H), 8.90 (s, 3H); MS (FAB), m/z , Calcd.: 1262.4 (M^+); 元素分析(%), $C_{81}H_{54}N_{10}O_6$ 计算值): C 77.32 (77.01), H 4.61 (4.32), N 11.26 (11.09).

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱

化合物 TTPAOPA 和 TpMOKPAOPA 在 CH_2Cl_2 溶液中的紫外-可见吸收光谱中出现 305 和 298 nm 的吸收峰与溶液中出现的 383 和 386 nm 吸收峰分别为有机分子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁.

2.2 荧光光谱

化合物 TTPAOPA 在 379 nm 的紫外光激发下发射 439 nm 的蓝光. 化合物 TpMOKPAOPA 的激发波长为 374 nm, 发射 413 nm 的近紫外蓝光.

用硫酸喹啉 ($\Phi = 54.6\%$)^[14] 作参比, 在 CH_2Cl_2 溶液中分别测定了 TTPAOPA 和 TpMOKPAOPA 的量子产率 (Φ), 其数值分别为 95% 和 82%, 表明它们是十分高效的发光材料.

2.3 热稳定性

用 Perkin-Elmer TGA6 热分析仪测定了化合物 TTPAOPA (**11**) 和 TpMOKPAOPA (**12**) 的热分解温度; 用 Perkin-Elmer Pyris Diamond DSC 分析仪测定这 2 个化合物的玻璃化转变温度, 数据见表 1. 星型有机分子 TTPAOPA 和 TpMOKPAOPA 结构相似, 其相应的热分解温度和玻璃化转变温度差距不大, 且玻璃化转变温度和热分解温度都得到较大的提高, 这对制作有机电致发光器件的稳定性是有利的.

Table 1 Absorption, PL and thermal property data of compounds 11 and 12

Compd.	$T_g/^\circ C$	$T_d/^\circ C$	λ/nm	PL		$\Phi(\%)$
				λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	
11	168	430	305, 382	379	439	95
12	160	437	298, 386	374	413	82

2.4 电化学性质

由于采用循环伏安法可以较为精确地测定有机小分子的 HOMO 和 LUMO 能级, 所以用循环伏安法可以为实现电极材料、发光材料和载流子传输材料之间的能带匹配, 优化器件结构, 提高器件效率提供理论上的数据^[15].

以四正丁基高氯酸铵为支持电解质, 在三电极体系(参比电极为 Ag/AgCl 电极, 铂片作为工作电极和辅助电极), 以 CH_2Cl_2 为溶液测定了化合物 **11** 和 **12** 的氧化电势电位. 还原电势电位未测到, 通过紫外-可见吸收光谱的带边计算出化合物的带隙(E_g)值, 然后通过 E_g 值算出了化合物 **11** 和 **12** 的 LUMO 值. 化合物 **11** 和 **12** 的电化学性质数据见表 2.

Table 2 Electrochemical property data of compounds 11 and 12*

Compd.	Red ¹ vs. Ag/AgCl (V)	Ox ¹ vs Ag/AgCl (V)	$E(LUMO)/eV$	$E(HOMO)/eV$	E_g/eV
11	—	1.11	-2.35	-5.28	2.9
12	—	1.25	-2.45	-5.46	3.01

* HOMO and LUMO were calculated from CV potentials by using ferrocene as internal standard, [$E(HOMO) = 4.8 + (E_{ox} - E_{Fc})$], $E(LUMO) = 4.8 + (E_{red} - E_{Fc})$], $E_g = E(HOMO) - E(LUMO)$.

从表 2 可知, 由于分子中外端富电子基团芳胺的影响, 使得这 2 种化合物都容易氧化, 而缺电子基团 1,3,4-噁二唑由于夹在中心基团三苯胺与外端三苯胺基团或者是 9-(4-甲氧基苯基)-咔唑的中间, 受到富电子基团的影响, 其还原性较差, 即 LUMO 值较正. 化合物 **11** 和 **12** 都容易氧化, 应该具有很好的空穴性能, 可以作为空穴传导材料.

这两个星型结构的有机分子都具有较高的热稳定性, 发光效率高, 分子中具有多个 1,3,4-噁二唑和芳胺基团, 改善了载流子传导性能, 它们都具有优良的光致发光性能, 是一类优良的有机小分子发光材料, 可以用作 OLED 的空穴传导兼发光材料.

参 考 文 献

- [1] Tang C. W., Van Slyke S. A., Chen C. H. J. Appl. Phys. [J], 1989, **65**(9): 3610—3616
- [2] Chan L. H., Yeh H. C., Chen C. T. Adv. Mater. [J], 2001, **13**(21): 1637—1641
- [3] XIANG Neng-Jun(向能军), LI Di-Hao(李狄豪), LIANG Wan-Li(梁万里), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(5): 808—811
- [4] Chan L. H., Lee R. H., Hsieh C. F., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**(22): 6469—6479
- [5] Cao Y., Parker I. D., Yu G. Nature [J], 1999, **397**(6718): 414—417
- [6] Tamoto N., Adachi C., Nagai K. Chem. Mater. [J], 1997, **9**(5): 1077—1085
- [7] Baldo M. A., O'Brien D. E., You Y., *et al.*. Nature [J], 1998, **395**(6698): 151—154
- [8] Yasuda Y., Takebe Y., Fukumoto M., *et al.*. Adv. Mater. [J], 1996, **8**(9): 740—741
- [9] Kuwabara Y., Ogawa H., Inada H., *et al.*. Adv. Mater. [J], 1994, **6**(9): 677—679
- [10] Ego C., Grimsdale A. C., Uckert F., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2002, **14**(11): 809—811
- [11] Liu T. H., Chung Y. I., Chen C. H. Curr. Appl. Phys. [J], 2005, **5**(3): 218—221
- [12] XIANG Neng-Jun(向能军), LI Di-Hao(李狄豪), LIANG Wan-Li(梁万里), *et al.*. Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2006, **64**(11): 1157—1162
- [13] Tamoto N., Adachi C., Nagai K. Chem. Mater. [J], 1997, **9**(5): 1077—1085
- [14] HUANG Chun-Hui(黄春辉), LI Fu-You(李富友), HUANG Yan-Yi(黄岩谊). Ultra Thin Films for Optics and Electronic(光电功能超薄膜)[M], Beijing: Peking University Press, 2001: 196—260
- [15] SHI Min-Min(施敏敏), CHEN Hong-Zheng(陈红征), SUN Jing-Zhi(孙景志), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(3): 454—457

Syntheses and Photo-electricity Properties of Star-shaped Organic Molecules Containing 1,3,4-Oxadiazole and Arylamine Materials

XIANG Neng-Jun^{1,2*}, XU Yong¹, LEUNG Louis M³, GONG Meng-Lian²

(1. Research Branch of R&D Center of Hongta Tobacco (Group) Co., Ltd., Yuxi 653100, China;

2. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

3. Centre for Advanced Luminescence Materials, Hong Kong Baptist University, Hong Kong SAR, China)

Abstract Two fluorescent star-shaped molecules, based on a N core, containing an hole-transporting arylamine and an electron-transporting 1,3,4-oxadiazole units were synthesized *via* a facile multi-steps procedure with a high yield. The star-shaped compounds TTPAOPA and TpMOKPAOPA emit blue light with high fluorescence quantum yields in the 0.82—0.95 range which indicate that they are high efficient light-emitting materials. The HOMO values are -5.28 eV and 5.46 eV, respectively. Reversible anodic oxidation results suggest that the compounds are predominantly hole-transporting. All the results indicate that the synthesized compounds are potentially good candidates as bipolar (hole-transporting/electron-transporting) and emitting materials for fabrication of organic light-emitting diodes.

Keywords Organic small molecule; Hole-transporting; Electronic-transporting; Luminescence

(Ed.: H, J, Z)