

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

4-(1,2-二苯基)乙烯基-4'-(*N,N*-二苯基-4-乙烯基苯胺基)联苯及其二氟取代衍生物的电子结构与光谱性质

崔明侠¹ 董士红¹ 王文亮^{1,*} 尹世伟¹ 吕剑²¹陕西省大分子科学重点实验室, 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062; ²西安近代化学研究所, 西安 710065

摘要: 分别采用 B3LYP/6-31G(*d*)和 CIS/6-31G(*d*)方法对 4-(1,2-二苯基)乙烯基-4'-(*N,N*-二苯基-4-乙烯基苯胺基)联苯(**A**)及其二氟取代衍生物(**B-F**)的基态(S_0)和单重激发态(S_1)的几何构型进行了全优化, 计算获得了电离势 IP、电子亲和势 EA 等相关数据, 并采用含时密度泛函(TD-DFT)方法计算了上述化合物的电子吸收和荧光发射光谱. 研究表明, 化合物 **A** 及二氟取代衍生物 **B-F** 在 469–474 nm 蓝光区域主发射峰的强度远远大于 372–387 nm 范围的次发射峰, 说明此类化合物具有纯度较高的发射光谱; 主链苯环上的二氟取代(**B**, **C** 和 **D**)使最低空轨道(LUMO)能级明显降低, 有利于提高电子注入; 芳胺基苯环上的二氟取代(**D** 和 **E**)使分子最高占据轨道(HOMO)能级明显降低, 电离势增加, 能隙变大, 有利于抑制空穴越过发光层向电子传输层输运, 减少界面处激基复合物的形成, 同时起到光谱蓝移的效果; 既是主链苯环上也是芳胺基苯环上的二氟取代衍生物 **D** 更有利于平衡电子-空穴的注入, 应该具有更加优良的发光性质.

关键词: 联苯乙烯基衍生物; 密度泛函理论; 空穴阻挡; 光谱性质; 电子结构
中图分类号: O641

Electronic Structures and Spectroscopic Properties of 4-[(1,2-Diphenyl)-4'-(*N,N*-diphenyl-4-vinylbenzenamine)] Biphenyl and Its Difluorinated Derivatives

CUI Ming-Xia¹ DONG Shi-Hong¹ WANG Wen-Liang^{1,*} YIN Shi-Wei¹ LÜ Jian²¹Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R. China; ²Xi'an Institute of Modern Chemistry, Xi'an 710065, P. R. China

Abstract: Electronic structures and spectroscopic properties of 4-[(1,2-diphenyl)-4'-(*N,N*-diphenyl-4-vinylbenzenamine)] biphenyl and its difluorinated derivatives were studied. B3LYP/6-31G(*d*) and CIS/6-31G(*d*) methods were used to optimize the ground and excited state geometries, respectively, and the data for ionization potentials (IPs) and electron affinities (EAs) were also obtained. Absorption and emission spectra were calculated using time-dependent density functional theory (TD-DFT) based on ground and excited state geometries. We found that the main emission peak intensity at 469–474 nm is far more larger than the second emission peak at 372–387 nm, which indicates that this type of compound has its own highly pure emission wavelength. Difluoro-substituted derivatives on the benzene of the main chain (**B**, **C** and **D**) cause an energy lowering of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels obviously, which facilitates the injection of electron carriers from the metal electrode. Difluoro-substituted derivatives on the benzene of benzenamine (**D** and **E**) cause an energy lowering of the highest occupied molecular orbitals (HOMO) obviously. The increasing of IP and energy gap, which is proper to hold hole transfer from the emission layer to the electron transport layer, reduces the formation of exciplexes at the interface and causes a blue-shift of spectra. The difluoro-substituted derivative of benzene on both the main chain and benzenamine (**D**) is better for a balance of electron and hole injection which should result in even better emission properties.

Received: September 8, 2008; Revised: October 31, 2008; Published on Web: December 19, 2008.

*Corresponding author. Email: wliwang@snnu.edu.cn; Tel: +8629-85308442.

国家自然科学基金(20873079)资助项目

Key Words: Distyrylarylene derivative; Density functional theory; Hole blocking; Spectroscopic property; Electronic structure

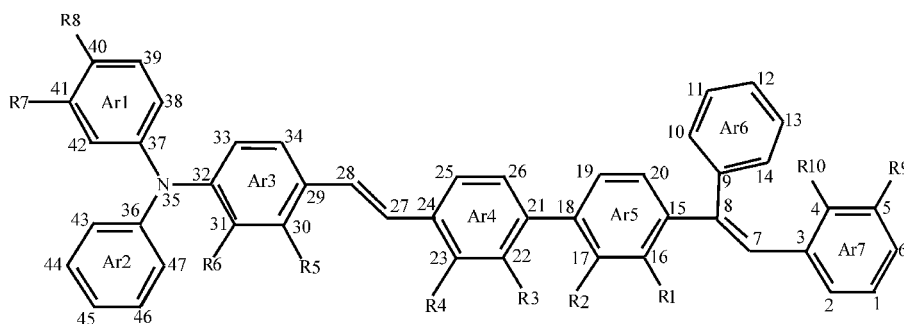
白色有机电致发光器件(OLED)作为获得全彩色显示的最佳方案之一,近年来备受广大研究工作者的关注^[1].为获得较大的发光效率,不仅要求电子和空穴能进行有效的注入、输运和复合,而且需要电子-空穴注入均衡.由于空穴的传输速率明显高于电子,使得电子和空穴往往在偏离发射层的位置复合,从而导致发光效率降低.目前,对于 OLED 器件,发光效率高且结构稳定的绿光和红光器件已经得到很好的发展,但是蓝光材料仍存在着发光效率低和纯度不高等问题^[2-4].为了有效提高 OLED 的性能,通常采用特殊手段修饰阳极或阴极以及掺杂等方法来改善器件的发光效率^[5,6].1995 年 Hosokawa 等^[7]报道,联苯乙烯衍生物(DSA)因其空间位阻效应使分子平面发生扭曲,阻止了与空穴传输层界面形成激基复合物,从而提高了发光效率.2007 年 Jeon 等^[8]合成了一种新型的联苯乙烯类化合物(4-(1,2-二苯基)乙烯基-4'-(*N,N*-二苯基-4-乙烯基苯胺基)联苯 **A**,见图 1),它作为一种掺杂剂在发光层起着双重作用,一方面它抑制了空穴向阴极的传输,使空穴聚集在发光层;另一方面它提高了电子的传输速率.此化合物在 469 nm 蓝光区域存在一很强的发射峰.目前虽然对 OLED 器件材料的性质及应用已有不少研究^[9-10],但基于化合物 **A** 的几何结构、电子传输及光谱性质方面的理论研究还未见报道.另外,已有研究发现,在材料的某些位置进行氟取代修饰可以改变前线轨道能级差并能加快电子的迁移率等^[11,12].因此,有必要从理论上对化合物 **A** 的电子结构及光

谱性质进行研究,以期实验合成性质更加优良的 OLED 材料提供理论指导.

本文以 **A** 为母体(计算模型见图 1),分别设计了在主链苯环(**B**, **C** 和 **D**)、芳胺基苯环(**D** 和 **E**)及端基苯乙烯基苯环(**F**)上二氟取代的 5 个衍生物并进行量子化学计算研究(衍生物 **D** 既是主链苯环上二氟取代衍生物,也是胺基苯环上的二氟取代衍生物),试图对母体化合物 **A** 的电子结构与光谱特性从理论上予以合理解释,同时考察不同位置氟取代对化合物几何结构、前线轨道能级、电子传输及光谱性质等的影响,从而为设计性质更加优良的联苯乙烯类衍生物材料提供有价值的理论信息.

1 计算方法

实践证明,密度泛函理论(DFT)^[13]具有计算成本低廉、精度较高的特点,已成为当前量子化学计算研究的一种主要方法之一^[13,14],特别是 B3LYP^[15,16]/6-31G(*d*)方法在有机共轭体系的结构优化等研究中已取得与实验极为相符的结果^[17,18].另外,含时密度泛函理论(TD-DFT)^[19]在计算大的共轭分子体系光谱性质方面是行之有效的方法^[20,21],例如在有机染料、二噻吩基乙烯等体系光谱计算中已被广泛采用^[22-24].因此,本文分别采用从头算 HF/6-31G(*d*)方法和密度泛函 DFT-B3LYP/6-31G(*d*)对化合物 **A-F** 分子基态几何构型进行全优化,并采用 B3LYP/6-31G(*d*)对化合物 **A-F** 分子阴、阳离子的基态几何构型进行全优化,计算得到了电离能 IP 和电子亲和势 EA;以 B3LYP/



A: R1=R2=R3=R4=R5=R6=R7=R8=R9=R10=H; **B:** R1=R2=F; R3=R4=R5=R6=R7=R8=R9=R10=H;
C: R3=R4=F; R1=R2=R5=R6=R7=R8=R9=R10=H; **D:** R5=R6=F; R1=R2=R3=R4=R7=R8=R9=R10=H;
E: R7=R8=F; R1=R2=R3=R4=R5=R6=R9=R10=H; **F:** R9=R10=F; R1=R2=R3=R4=R5=R6=R7=R8=H

图 1 化合物 **A-F** 的分子结构

Fig.1 The calculated model structures of compounds **A-F**

6-31G(*d*)的优化构型为基态构型,用TD-DFT方法计算其吸收光谱;用单组态相互作用方法(CIS)^[25]/6-31G(*d*)优化得到 **A-F** 单重激发态 (S_1)的几何构型,在此基础上采用 TD-DFT方法计算得到荧光发射光谱.全部计算工作采用 Gaussian 03 程序^[26]在陕西师范大学理论与计算化学实验室联想深腾 1800-Linux 系统高性能计算机群上完成.

2 结果与讨论

2.1 基态与激发态几何构型

计算结果表明,对化合物 **A-F** 的基态几何构型, HF/6-31G(*d*)与 B3LYP/6-31G(*d*)两种方法分别优化得到的几何构型参数非常接近,因此表1未列出 HF/6-31G(*d*)方法优化结果,仅列出了 B3LYP/6-31G(*d*)方法优化基态(S_0)和 CIS/6-31G(*d*)方法优化单重激发态(S_1)构型的部分几何参数,其中括号中数据为 S_1 态的参数.优化结果表明,二氟取代对基态与激发态 C—C 键长变化的影响较小,微小的变化主要发生在氟取代的苯环上,其中二氟取代位置间的 C—C 键长增长,而邻位的两个 C—C 键长均减小,这是由于吸电子基团氟原子对所取代苯环上 π 电子的

吸引作用所致^[27].分子在由基态到激发态转变的过程中通常伴随着几何构型的变化,当化合物 **A-F** 由基态转变为激发态时,中心链上的C34—C33、C29—C28、C27—C24、C23—C22、C21—C18、C20—C19等 C—C键长明显缩短,而C34—C29、C28—C27、C25—C24、C24—C23、C22—C21等C—C键长则明显增长.这种变化可以从前线轨道分布图(图2)的特点予以解释,由图2看出,在最高占据轨道(HOMO)中,C34—C33、C29—C28、C27—C24、C23—C22、C21—C18、C20—C19原子之间具有反键特征,而在最低空轨道(LUMO)中表现为成键特征,由基态转为激发态时必然引起这些原子的成键效应增强,键长缩短.而C34—C29、C28—C27、C25—C24、C24—C23、C22—C21原子之间在HOMO中表现为成键特征,在LUMO中表现为反键特征,由基态转为激发态时必然引起这些原子的成键效应减弱,键长增长.其余键长的变化趋势也可从HOMO与LUMO的组成与成键特征得到合理解释.无论基态还是激发态,所有化合物中N35处的三个键角(\angle (C37—N35—C32)、 \angle (C37—N35—C36)、 \angle (C36—N35—C32))均接近120°,说明N35与周围的C32、C36、C37近似处于同一平面.但

表1 在 B3LYP/6-31G(*d*)和 CIS/6-31G(*d*)水平上分别优化基态和激发态的部分几何参数
Table 1 Selected geometry parameters for the ground and excited states optimized at B3LYP/6-31G(*d*) and CIS/6-31G(*d*) levels

	A	B	C	D	E	F
L(C34—C33)/nm	0.1389(0.1364)	0.1389(0.1363)	0.1389(0.1362)	0.1387(0.1366)	0.1390(0.1369)	0.1389(0.1368)
L(C34—C29)/nm	0.1408(0.1422)	0.1408(0.1425)	0.1408(0.1425)	0.1412(0.1422)	0.1408(0.1424)	0.1410(0.1425)
L(C31—C30)/nm	0.1387(0.1368)	0.1387(0.1367)	0.1386(0.1366)	0.1389(0.1366)	0.1387(0.1365)	0.1387(0.1364)
L(C30—C29)/nm	0.1410(0.1424)	0.1410(0.1427)	0.1410(0.1427)	0.1405(0.1413)	0.1410(0.1422)	0.1410(0.1423)
L(C29—C28)/nm	0.1461(0.1414)	0.1461(0.1410)	0.1460(0.1409)	0.1459(0.1420)	0.1462(0.1414)	0.1460(0.1412)
L(C28—C27)/nm	0.1351(0.1390)	0.1351(0.1393)	0.1351(0.1393)	0.1353(0.1386)	0.1351(0.1390)	0.1351(0.1391)
L(C27—C24)/nm	0.1462(0.1408)	0.1462(0.1408)	0.1460(0.1407)	0.1463(0.1410)	0.1463(0.1408)	0.1463(0.1408)
L(C26—C21)/nm	0.1408(0.1414)	0.1409(0.1412)	0.1411(0.1413)	0.1409(0.1419)	0.1409(0.1421)	0.1408(0.1420)
L(C25—C24)/nm	0.1410(0.1429)	0.1409(0.1428)	0.1411(0.1428)	0.1409(0.1431)	0.1410(0.1426)	0.1410(0.1426)
L(C24—C23)/nm	0.1408(0.1426)	0.1408(0.1426)	0.1402(0.1418)	0.1408(0.1427)	0.1408(0.1430)	0.1408(0.1430)
L(C23—C22)/nm	0.1390(0.1361)	0.1390(0.1362)	0.1391(0.1357)	0.1390(0.1359)	0.1390(0.1363)	0.1390(0.1364)
L(C22—C21)/nm	0.1405(0.1421)	0.1406(0.1418)	0.1400(0.1411)	0.1405(0.1425)	0.1405(0.1415)	0.1405(0.1413)
L(C21—C18)/nm	0.1481(0.1455)	0.1481(0.1460)	0.1481(0.1462)	0.1481(0.1448)	0.1481(0.1455)	0.1481(0.1457)
L(C20—C19)/nm	0.1390(0.1375)	0.1388(0.1372)	0.1390(0.1376)	0.1390(0.1372)	0.1390(0.1375)	0.1390(0.1376)
\angle (C37—N35—C32)/(°)	120.2(120.5)	120.3(120.6)	120.3(120.6)	119.1(119.2)	120.3(120.5)	120.2(120.5)
\angle (C37—N35—C36)/(°)	119.5(119.0)	119.4(118.9)	119.3(118.8)	120.1(119.9)	119.8(119.2)	119.7(119.0)
\angle (C36—N35—C32)/(°)	120.3(120.5)	120.3(120.5)	120.4(120.6)	120.3(120.3)	119.9(120.2)	120.1(120.5)
\angle (C38C37C32C33)/(°)	68.6(71.3)	85.0(81.6)	85.3(82.1)	77.7(72.4)	68.2(70.9)	69.2(71.1)
\angle (C47C36C32C31)/(°)	68.3(71.8)	85.4(80.8)	85.6(81.3)	85.6(76.9)	71.2(74.6)	68.7(71.6)
\angle (C30C29C24C23)/(°)	-9.1(-1.2)	12.3(1.5)	10.0(1.4)	1.3(1.1)	-14.4(-1.2)	6.9(-0.2)
\angle (C22C21C18C17)/(°)	34.5(22.8)	-36.8(-29.8)	-36.8(-30.6)	-35.0(-19.5)	34.8(22.1)	-35.4(-24.0)
\angle (C16C15C3C2)/(°)	-62.6(-71.4)	-103.2(-87.2)	-100.4(-89.5)	-101.7(-97.2)	62.7(72.2)	-79.3(-92.0)
\angle (C20C15C9C10)/(°)	-73.9(-77.9)	-75.6(-68.2)	-79.2(-73.8)	-82.2(-77.2)	-71.8(-67.7)	-71.4(-77.6)

The data in parentheses are bond length, and dihedral angles, for the excited states computed at CIS/6-31G(*d*) level.

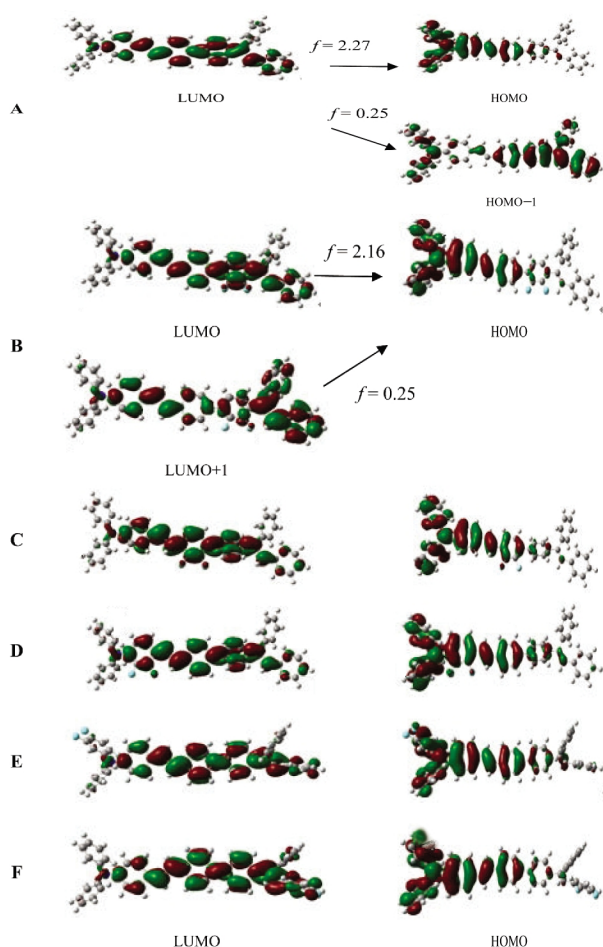


图2 化合物A-F的前线轨道分布和部分发射光谱电子跃迁图

Fig.2 Frontier molecular orbital and partial electron transition diagrams of compounds A-F

f : oscillator strength

苯环 Ar1、Ar2 和 Ar3 并不在同一平面, 而是大约按 60° – 90° 夹角呈扇形叶片状排布. 化合物A芳胺基上苯环 Ar1 和 Ar2 与苯环 Ar3 之间的二面角 ($D(C38C37C32C33)$, $D(C47C36C32C31)$) 均在 70° 左右, 相互交错排列; 在主链上的三个苯环之间, Ar3 与 Ar4 ($D(C30C29C24C23)$) 夹角为 -9.1° , 具有一定的共面性, 而 Ar4 与 Ar5 夹角 ($D(C22C21C18C17)$) 为 34.5° , 显著偏离平面; 此外, 不同位置的二氟取代使得母体分子中心三个苯环发生不同程度的扭曲, 与母体A相比, 除了化合物E之外, 二氟取代衍生物的构型变化主要发生在 Ar4 和 Ar5 之间的扭转角 ($D(C22C21C18C17)$), 这是因为主链苯环上二氟取代后存在着空间位阻效应及 F 原子的诱导效应, 二者共同作用的结果造成了不同位置氟取代引起苯环间的扭曲程度不同.

2.2 前线轨道能级与光谱特性

化合物的HOMO和LUMO的能级高低与能隙大小等参数是衡量化合物电子激发、传输和发光性质的重要指标^[28], 图2和图3分别绘出B3LYP/6-31G(d)水平上计算所得前线轨道组成特征及能级. 从图3中看出, HOMO轨道能级的次序为 $D < E < C < B < F < A$, 而LUMO轨道能级的次序为 $C < D < B < E < F < A$. 显然, 二氟取代使HOMO与LUMO能级均有所降低, 但取代位置不同, 其影响有所差异. 芳胺基苯环上的二氟取代(D和E)使HOMO能级明显降低, 主链苯环上的二氟取代(B、C和D)则使LUMO能级明显降低, 而端基苯乙烯基上的二氟取代(F)则对HOMO与LUMO的影响较小. 化合物D和E的HOMO能级降低程度比LUMO能级降低显著, 总的效果使得其能隙增大, 光谱蓝移, 与本文计算得到的光谱数据一致. 从图2看出, HOMO轨道的主要成分集中在芳胺基, 而LUMO轨道主要由主链苯环组成, 端基苯乙烯基上仅有少量分布. 据此可推断, 芳胺基苯环上更强或更多吸电子基团的取代有利于降低HOMO能级, 主链苯环上的更强或更多吸电子基团的取代则有利于降低LUMO能级, 这些研究结果为此类蓝光材料的实验合成提供了理论指导. 另外, 前线轨道中几乎不含F原子成分, 但却使前线轨道能级降低, 说明吸电子基团F原子具有强烈的诱导效应.

用TD-DFT方法计算得到化合物A-F的吸收/发射波长、激发能、振子强度以及主要的轨道跃迁成分, 结果列于表2. 计算得到A的两个吸收峰波长分别为445.2和363.0 nm, 与实验值385和307 nm^[8]相比虽有较大差距, 但考虑到计算值是基于气相状态, 而

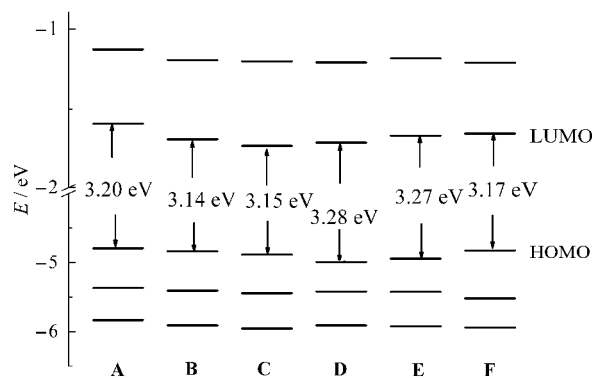


图3 化合物A-F的前线分子轨道能量示意图

Fig.3 Energy levels for frontier orbitals of compounds A-F

表 2 TD-DFT 方法对化合物 A-F 吸收/发射波长(λ)、振子强度(f)、激发能(E_v)以及轨道跃迁成分的计算结果
 Table 2 Absorption and emission wavelength (λ), oscillator strength (f), and excitation energy (E_v) of compounds A-F computed by TD-DFT

Compd.	Abs ^a				Expt. ^b		Em ^c				Expt. ^b
	λ /nm	f	E_v /eV	Transition(%)	λ /nm	λ /nm	f	E_v /eV	Transition(%)	λ /nm	
A	445.2	1.79	2.79	H→L(89)	385	473.8	2.27	2.62	L→H(82)	469.0	
	363.0	0.43	3.42	H-1→L(81)	307	378.0	0.25	3.28	L→H-1(53)		
B	437.0	1.54	2.84	H→L(90)		473.1	2.16	2.62	L→H(81)		
	367.0	0.46	3.38	H→L+1(81)	-	374.1	0.25	3.31	L+1→H(63)	-	
C	436.8	1.65	2.84	H→L(89)		473.0	2.22	2.62	L→H(81)		
	366.4	0.51	3.38	H-1→L(73)	-	376.5	0.21	3.29	L→H-1(72)	-	
D	421.9	1.81	2.94	H→L(88)		469.1	2.30	2.64	L→H(82)		
	320.0	0.45	3.87	H-2→L(48)	-	387.3	0.24	3.20	L→H-1(86)	-	
E	421.7	1.83	2.94	H→L(88)		469.6	2.32	2.64	L→H(81)		
	360.4	0.41	3.44	H-1→L(79)	-	378.2	0.20	3.28	L→H-1(74)	-	
F	433.3	1.49	2.86	H→L(89)		472.4	2.17	2.62	L→H(81)		
	349.7	0.64	3.55	H-1→L(88)	-	372.5	0.22	3.33	L+1→H(72)	-	

a) absorption spectrum, b) The values are experimental data taken from Ref.[8], c) emission spectrum; H, H-1, H-2, L and L+1 represent HOMO, HOMO-1, HOMO-2, LUMO and LUMO+1, respectively.

实验测定是在氯仿溶液中进行, 溶剂效应对结果必然有一定的影响^[29], 因此, 这样的误差还是可接受的. 从表 2 数据可知, 化合物 A-F 的最大吸收峰都主要为 HOMO→LUMO 吸收的跃迁. 化合物 A-F 在 469–474 nm 范围的主发射可以指认为 LUMO→HOMO 辐射跃迁, 其强度很大. 在约 372–387 nm 范围的次发射强度很弱, 其中化合物 B 与 F 可指认为主要是 LUMO+1→HOMO 跃迁, 而 A、C、D 与 E 则主要为 LUMO→HOMO-1 跃迁. 对于化合物 A 的发射光谱, 其计算值(473.8 nm)与实验值(469 nm)^[8]非常吻合. 主发射峰的强度($f=2.27$)约是次发射峰强度($f=0.25$)的 9 倍, 这是化合物 A 光谱纯度高的原因之一. 结合图 3 前线轨道分布和表 2 数据可知, 化合物 A 的发射光谱可以近似指认为 π^* (中间联苯)→ π (芳胺基)跃迁, 并伴有主链到端基苯乙烯跃迁属性. 另外, 从理论上推断, 如果化合物具有比 A 高的跃迁能和低的 HOMO 轨道能, 则其应具有比 A 好的空穴阻挡能力. 计算结果表明, 二氟取代衍生物 D 具有较高的跃迁能和较低 HOMO 轨道能, 因此衍生物 D 应是一种潜在的空穴阻挡材料.

2.3 空穴阻挡与电子注入

电离能可看作是在分子上添加空穴或抽取电子能量变化, 电子亲和势可看作是在分子上添加电子或抽取空穴的能量变化, 通过考察分子的电离能和电子亲和势的值可获得分子得失空穴或电子行为的相关信息^[30], 电离能和电子亲和势定义如下:

$$IP_v = E^+(0) - E^0(0); IP_A = E^+(+) - E^0(0);$$

$$EA_v = E^0(0) - E^-(0); EA_A = E^0(0) - E^-(-)$$

式中, IP_v 和 IP_A 分别为垂直和绝热电离势, EA_v 和 EA_A 分别为垂直和绝热电子亲和势; $E^-(0)$ 、 $E^+(0)$ 分别为中性分子几何构型下阴、阳离子的能量; $E^-(-)$ 、 $E^+(+)$ 分别为阴、阳离子几何构型进行优化后的能量; $E^0(0)$ 为中性分子的能量; $E^0(-)$ 、 $E^0(+)$ 分别为中性分子在阴、阳离子几何构型下的能量.

表 3 给出了在 B3LYP/6-31G(d) 水平优化各种分子和离子几何构型的基础上计算得到的各种电离势(IP)和电子亲和势(EA). 从表中看出, 化合物 A-F 的垂直电离势变化次序为 D>E>C>B=F>A, 垂直电子亲和势的变化次序为 C>D>B>E>F>A, 即二氟取代衍生物的电离势和电子亲和势均有不同程度增

表 3 在 B3LYP/6-31G(d) 水平上计算的化合物 A-F 的垂直电离势 IP_v 、绝热电离势 IP_A 、垂直电子亲和势 EA_v 和绝热电子亲和势 EA_A

Table 3 Vertical ionization potential IP_v , adiabatic ionization potential IP_A , vertical electron affinity EA_v , adiabatic electron affinity EA_A of compounds A-F at B3LYP/6-31G(d) level

Compd.	IP_v /eV	IP_A /eV	EA_v /eV	EA_A /eV
A	5.79	5.69	0.61	0.82
B	5.86	5.76	0.69	0.91
C	5.89	5.80	0.73	0.94
D	5.95	5.85	0.72	0.91
E	5.92	5.80	0.68	0.88
F	5.86	5.76	0.67	0.89

加. 与母体化合物 **A** 相比, 芳胺基苯环上的二氟取代(**D** 和 **E**)使得电离势明显增加, 有效地抑制空穴越过发光层向电子传输层输运, 从而提高器件的发光效率; 而主链苯环上的二氟取代(**B**, **C** 和 **D**)使得电子亲和势明显增加, 电子注入能力提高, 有利于电子-空穴注入的平衡. 因此综合考虑, 衍生物 **D** 应该比已实验合成的 **A** 具有更优良的发光性质. 另外, 可以进一步预测, 在 Ar3 芳环上(Ar3 既属于主链苯环, 也属于芳胺基苯环)采用更多或更强吸电子基团修饰(**D** 的类似物)可能更有利于电子-空穴注入的平衡, 提高 OLED 器件的发光效率.

3 结论

通过对 4-(1,2-二苯基)乙烯基-4'-(*N,N*-二苯基-4-乙烯基苯胺基)联苯(**A**)及其 5 种二氟取代衍生物(**B-F**)的电子结构和光谱性质进行理论研究, 得到如下结论:

(1) 化合物 **A** 及二氟取代衍生物 **B-F** 在 469–474 nm 蓝光区域均有一很强的主发射峰, 其强度远远大于 372–387 nm 范围的次发射峰, 这是化合物 **A** 具有高纯度发射光谱的原因之一.

(2) 主链苯环上的二氟取代(**B**, **C**和**D**)可有效降低化合物LUMO能级, 提高电子注入能力, 增强发光效率. 由此可以推断, 主链苯环上的更强或更多吸电子基团的修饰有可能获得性能优良的电子传输材料.

(3) 芳胺基苯环上的二氟取代(**D**和**E**)使得HOMO能级降低, 电离势增加, 有利于抑制空穴越过发光层向电子传输层输运, 减少界面处激基复合物的形成, 提高发光效率, 同时起到光谱蓝移的效果. 由此可以推断, 通过在芳胺基苯环上更强或更多吸电子基团的修饰有可能合成更加高效的空穴阻挡材料.

(4) 既是主链苯环上二氟取代, 也是芳胺基苯环上二氟取代衍生物 **D** 更有利于电子-空穴注入的平衡, 提高器件的发光效率与纯度, 可能具有更加优良的发光性质.

References

- Zhao, Z. J.; Xu, B.; Yang, Z. F.; Wang, H. Y.; Wang, X. M.; Lu, P.; Tian, W. J. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*: 8511
- Shi, J. M.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *70*: 1665
- Choong, V. E.; Shi, S.; Curless, J.; Shieh, C. L.; Lee, H. C.; So, F.; Shen, J.; Yang, J. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*: 172
- Sakakibara, Y.; Okutsu, S.; Enokida, T.; Tani, T. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74*: 2587
- Wang, J.; Lu, L.; Jiang, W. L.; Zhang, Y. F.; Zhao, Y.; Hou, J. Y.; Lui, S. Y. *Chin. Phys. Lett.*, **2005**, *22*: 727
- Gao, W. B.; Jiang, W. L.; Sun, J. X.; Feng, J.; Hou, J. Y.; Liu, S. Y. *Chin. Phys. Lett.*, **2003**, *20*: 938
- Hosokawa, C.; Higashi, H.; Nakamura, H.; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *67*: 3853
- Jeon, S. O.; Jeon, Y. M.; Kimb, J. W.; Lee, C. W.; Gong, M. S. *Synth. Met.*, **2007**, *157*: 558
- Jin, J. Y.; Jin, Z. Z.; Xia, Y.; Zhou, Z. Y.; Wu, X.; Zhu, D. X.; Su, Z. M. *Polymer*, **2007**, *48*: 4028
- Ricardo, V. R.; Francisco, N. Z.; Emiliano, M. *Org. Electron.*, **2008**, *9*: 625
- Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*: 165
- Gurge, R. M.; Sarker, A. M.; Lahti, P. M.; Hu, B.; Karasz, F. E. *Macromolecules*, **1997**, *30*: 8286
- Koch, W.; Holthausen, M. C. A chemist's guide to density functional theory. 2nd ed. Germany: Wiley-VCH Weinheim, 2001: 247–249
- Adamo, C.; di Matteo, A.; Barone, V. *Adv. Quantum Chem.*, **1999**, *36*: 45
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*: 5648
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*: 785
- Li, X. H.; Tang, H. A.; Yang, S.; Xiao, T. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*: 1781 [李会学, 唐惠安, 杨声, 萧泰. 物理化学学报, **2007**, *23*: 1781]
- Köse, M. E.; Mitchell, W. J.; Kopidakis, N. C.; Chang, H.; Shaheen, S. E.; Kim, K.; Rumbles, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*: 14257
- Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, *52*: 997
- Jacquemin, D.; Preat, J.; Wathelet, V.; Fontaine, M.; Perpète, E. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*: 2072
- Maurel, F.; Aubard, J.; Millie, P.; Dognon, J. P.; Rajzmann, M.; Guglielmetti, R.; Samat, A. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*: 4759
- Guillaumont, D.; Nakamura, S. *Dyes Pigment.*, **2000**, *46*: 85
- Clark, A. E. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*: 3790
- Jacquemin, D.; Perpète, E. A. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *429*: 147
- Stanton, J. F.; Gauss, J.; Ishikawa, N.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*: 4160
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian 03, Revision C. 01. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2004
- Wu, Y. H.; Pan, Q. J.; Zhou, X.; Xia, B. H.; Liu, T.; Zhang, H. X. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2008**, *860*: 111
- Fu, W.; Feng, J. K.; Ren, A. M.; Cui, M.; Jin, H. W. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2000**, *21*: 771 [付伟, 封继康, 任爱民, 崔勳, 金宏威. 高等学校化学学报, **2000**, *21*: 771]
- Huang, C. H.; Li, F. Y.; Huang, Y. Y. Ultrathin films for optics and electronics. Beijing: Peking University Press, 2001: 238–243 [黄春辉, 李富友, 黄岩谊. 光电功能超薄膜. 北京: 北京大学出版社, 2001: 238–243]
- Curioni, A.; Boero, M.; Andreoni, W. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *294*: 263