

新型氟代三苯胺衍生物的合成和光谱特性研究

徐清, 熊威, 王清琪, 干宁

宁波大学材料科学与化学工程学院, 新型功能材料及其制备科学国家重点实验室培育基地, 浙江 宁波 315211

摘要 设计和合成了一种新型氟代三苯胺衍生物——N,N,N',N'-四苯基-[2',2'',3',3'',5',5'',6',6''-八氟对四联苯]-4,4''-二胺(OFTPA)。通过元素分析、熔点测定、红外光谱和¹H NMR谱等手段对OFTPA的分子结构进行了表征,并对其主要的红外光谱吸收峰和¹H NMR谱带进行了归属分析。利用紫外-可见吸收光谱、荧光光谱和循环伏安法(CV)对OFTPA的电子能级结构和发光性能进行了研究。紫外-可见吸收光谱测定结果表明,OFTPA薄膜的最大吸收峰波长为355 nm,光学带隙(E_g)为3.09 eV。荧光光谱测定结果表明,OFTPA薄膜在365 nm紫外光的激发下,产生发光峰波长在448 nm附近、半峰宽(FWHM)为68 nm的蓝光发射,色纯度高,有望成为优良的蓝光发射材料。循环伏安法测定结果表明,OFTPA的最高占有轨道(HOMO)能级为-5.41 eV,最低空轨道(LUMO)能级为-2.32 eV,具有良好的空穴传输性能。研究结果为进一步研究其在有机光电器件中的应用提供了参考。

关键词 三苯胺; 氟代作用; 合成; 光谱

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)02-0500-04

引言

三苯胺类化合物属于典型的有机空穴传输材料,而且具有良好的发光性能,近年来受到了人们越来越广泛的关注^[1,2],已被用于制备有机电致发光器件、有机太阳能电池和有机场效应管等有机光电器件。近年来的众多研究表明,在有机材料分子中引入氟取代基,可以很大程度上改善有机材料及其器件的性能^[3]。例如, Lou等^[4]报道了氟取代基对茈类电致发光材料的光电性能影响,发现随着氟取代基增多,材料的吸收光谱、荧光光谱及电致发光光谱都发生了红移,其制得的有机电致发光器件启动电压降低,同时发光亮度和效率相应地提高。但是,有关氟代三苯胺衍生物的研究工作目前还不多。本文设计和合成了一种新型氟代三苯胺衍生物——N,N,N',N'-四苯基-[2',2'',3',3'',5',5'',6',6''-八氟对四联苯]-4,4''-二胺(OFTPA),对其进行了元素分析,

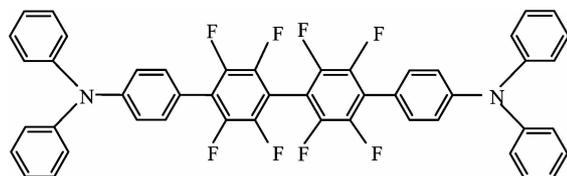


Fig. 1 Molecular structure of OFTPA

并测定了其熔点、红外光谱、¹H NMR谱、紫外-可见吸收光谱、荧光光谱和电化学性能。OFTPA的分子结构式如图1所示。

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

Perkin-Elmer 240C型元素分析仪(美国Perkin-Elmer公司); Nicolet FTIR 460红外光谱仪(美国Nicolet公司), KBr压片; Bruker Avance 400核磁共振波谱仪(德国Bruker公司), 氘代氯仿为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标, 观测频率为400 MHz; UV-250IPC紫外-可见光谱仪(日本岛津公司); F-4600荧光光谱仪(日本日立公司); WRS-1B数字熔点仪(上海精密科学仪器有限公司), 温度未校正; CHI 660b电化学工作站(上海辰华仪器公司)。

4,4'-二溴八氟联苯, 三苯胺-4-硼酸为德国ABC公司产品, 分析纯; Pd(PPh₃)₄为上海柏卡化学技术有限公司产品, 分析纯; K₂CO₃, 甲苯, 石油醚, 乙酸乙酯, 氯仿, 乙腈, 四丁基高氯酸铵等均为分析纯。

1.2 目标化合物的合成及实验方法

1.2.1 目标化合物的合成

目标化合物OFTPA是通过Pd(PPh₃)₄催化的Suzuki

收稿日期: 2010-05-10, 修订日期: 2010-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20774083, 20805024)和浙江省自然科学基金项目(Y407288)资助

作者简介: 徐清, 1976年生, 宁波大学材料科学与化学工程学院副教授 e-mail: xuqing@nbu.edu.cn; xutsing20@sina.com

反应合成的。在 100 mL 的烧瓶中依次加入 0.912 g (2 mmol) 4,4'-二溴八氟联苯, 1.277 g (4.4 mmol) 三苯胺-4-硼酸, 40 mL 甲苯, 0.116 g (0.1 mmol) Pd(PPh₃)₄, 6 mL (12 mmol) 的 K₂CO₃ 水溶液, 在氮气保护、100 °C 下恒温反应 48 h。待冷却后, 反应混合物用大量的蒸馏水洗涤至水层澄清, 再用分离漏斗分离出有机相, 并且将有机相减压浓缩, 最后将浓缩粗产物用柱色谱(淋洗剂: V_{乙酸乙酯}: V_{石油醚} = 1:30)纯化, 得到白色固体 1.05 g, 产率为 67%。熔点: 213.1~213.8 °C。元素分析(C₄₈H₂₈F₈N₂), 理论值(%): C, 73.47; H, 3.60; N, 3.57。实测值(%): C, 73.21; H, 3.51; N, 3.68。

1.2.2 循环伏安测试

采用三电极系统进行循环伏安测试, 工作电极(WE)为玻碳电极(GCE), 辅助电极(CE)为铂片电极, 参比电极(RE)为饱和甘汞电极(SCE)。实验在氮气保护下进行, 直接将 OFTPA 溶于含有 0.1 mol·L⁻¹ 四丁基高氯酸铵电解质的乙腈溶液中测试, 其扫描速率为 0.05 V·s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

从 OFTPA 的红外光谱图(图 2)可以看出, OFTPA 在 1 587 和 1 489 cm⁻¹ 附近呈现了两个较强的吸收峰, 可以归属为苯环上的 C=C 骨架伸缩振动峰。同时在 1 327 和 1 277 cm⁻¹ 附近也呈现了两个较强的吸收峰, 可以归属为芳胺的 C-N 伸缩振动峰。此外, 在 818, 754 和 698 cm⁻¹ 附近呈现了三个较强的吸收峰, 可以归属为苯环上的 C-H 面外弯曲振动峰。以上结果与 OFTPA 的分子结构吻合。

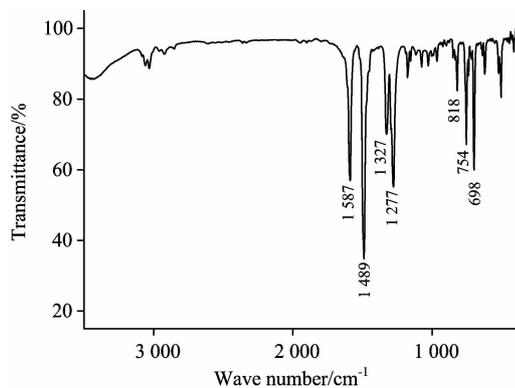


Fig. 2 FTIR spectra of OFTPA

图 3 为 OFTPA 的 ¹H NMR 谱图, 苯环上氢的化学位移分别在 7.455~7.435, 7.282~7.244, 7.136~7.116 和 7.041~7.004 处, 其峰面积比为 1:2:3:1。其中, 7.455~7.435(d, 4H, J=8 Hz) 处为八氟对四联苯基上远离氮的 4 个氢的化学位移; 7.282~7.244(t, 8H, J=7.6 Hz) 处为 4 个芳胺基苯环上间位的 8 个氢的化学位移; 7.136~7.116 (d, 12H, J=8 Hz) 处为八氟对四联苯基上靠近氮的 4 个氢和 4 个芳胺基苯环上邻位的 8 个氢的化学位移; 7.041~7.004(t, 4H, J=7.4 Hz) 处为 4 个芳胺基苯环上对位的 4 个氢的化学位移。

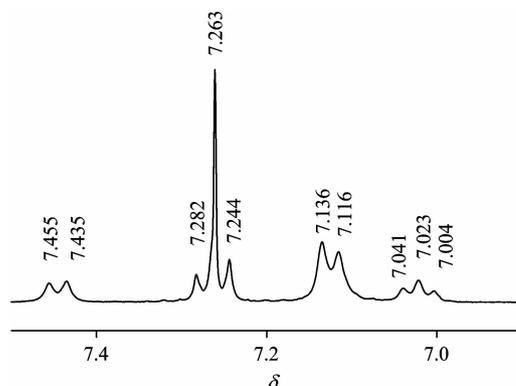


Fig. 3 ¹H NMR spectra of OFTPA

通过以上红外光谱和 ¹H NMR 谱分析, 再结合元素分析和熔点测定的结果, 可以断定, 所合成的产物确为目标化合物 OFTPA。

2.2 紫外-可见吸收光谱

图 4 为 OFTPA 在氯仿溶液(1×10⁻⁵ mol·L⁻¹)和固态薄膜中的紫外-可见吸收光谱图。从图中可以看出, OFTPA 在氯仿溶液中的最大吸收峰波长为 353 nm, 而在固态薄膜中的最大吸收峰波长为 355 nm, 较在氯仿溶液中红移了 2 nm。这主要是由于在固态薄膜中 OFTPA 分子间的相互作用与在氯仿溶液中有较大的不同。在氯仿溶液中, 由于溶剂分子的作用, OFTPA 分子不容易聚集; 在固态薄膜中, 由于 OFTPA 分子密度增大, 分子间的相互作用增强, 可认为形成了“J-聚集”, 有利于电子向低激发态能级的跃迁, 因而在紫外-可见吸收光谱中表现为峰位的红移。由紫外-可见吸收光谱长波方向的起峰波长 λ_{onset} 可以算得最高占有轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)能级的差值, 也即带隙 E_g^[5]。从图中可以看出, OFTPA 在固态薄膜中紫外-可见吸收光谱的 λ_{onset} 为 401 nm, 可得其 E_g 为 3.09 eV。

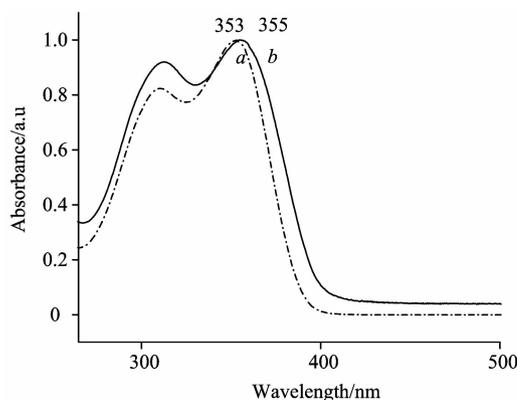


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of OFTPA in CHCl₃ a and solid state film b

2.3 荧光光谱

图 5 为 OFTPA 在氯仿溶液(1×10⁻⁵ mol·L⁻¹)和固态薄膜中的荧光光谱图。从图中可见, 在 365 nm 紫外光激发下, OFTPA 在氯仿溶液和固态薄膜中的荧光发射峰波长分别为 412 和 448 nm, 半峰宽分别为 53 和 68 nm, 均为较纯的

蓝光。其荧光发射峰波长与最大紫外-可见吸收峰波长之差,在氯仿溶液中只有 59 nm,而在固态薄膜中则达到了 93 nm。OFTPA 在固态薄膜中的 Stokes 位移明显大于在氯仿溶液中,表明在固态薄膜中分子处于激发态时较基态时发生了较大的构象松弛和几何变化,这也是由于在固态薄膜中 OFTPA 分子间相互作用增强所导致^[6]。OFTPA 在固态薄膜中较大的 Stokes 位移能够消除其在发光中的自吸收现象,有利于作为蓝光发射材料应用在有机电致发光器件中。

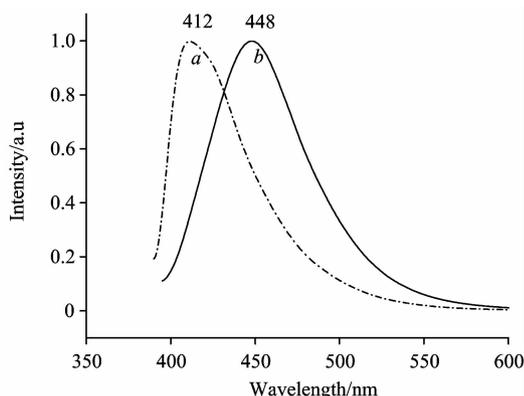


Fig. 5 Fluorescence spectra of OFTPA in CHCl_3 *a* and solid state film *b*

2.4 循环伏安特性

通过循环伏安测试可以研究化合物的电化学稳定性和氧化还原可逆性^[7]、测量其 HOMO 能级 (E_{HOMO}) 和 LUMO 能级 (E_{LUMO})。由于有机材料的特性和循环伏安测试时电极反应的复杂性,所以本文中通过测定 OFTPA 第一个氧化峰的启动电位 ($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$) 直接推算出其 HOMO 能级,再结合紫外-可见吸收光谱测得的带隙 E_g 间接计算出 LUMO 能级。OFTPA 的测试结果见图 6。从图中可以看出,由于 OFTPA 分子中有两个氮原子中心,与之对应,在循环伏安图上表现为两对可逆^[8]的氧化还原峰,分别位于 0.82/0.74 V, 0.98/0.87 V, 第一个氧化峰的启动电位为 0.67 V。由于使用的参比电极为饱和甘汞电极, OFTPA 的 HOMO 能级可以根据如下经验式^[9]推算

$$E_{\text{HOMO}} = -4.74 \text{ eV} - eE_{\text{onset}}^{\text{ox}}$$

References

- [1] Hindson J C, Ulgut B, Friend R H, et al. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(5): 937.
- [2] Ghosh K, Saha I, Masanta G, et al. *Tetrahedron Lett.*, 2010, 51(2): 343.
- [3] Babudri F, Farinola G M, Naso F, et al. *Chem. Commun.*, 2007, (10): 1003.
- [4] Lou S, Yu J, Jiang Y, et al. *Chin. Sci. Bull.*, 2008, 53(19): 2940.
- [5] Yu W L, Huang W, Heeger A J, et al. *Chem. Commun.*, 2000, (8): 681.
- [6] ZHANG Li, ZHANG Qiu-yu, GAO Yun-yan, et al (张力, 张秋禹, 高云燕, 等). *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2009, 67(21): 2475.
- [7] Promarak V, Ruchirawat S. *Tetrahedron*, 2007, 63(7): 1602.
- [8] Benini S, Borsari M, Ciurli S, et al. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 1998, 3(4): 371.
- [9] Wang K, Huang L, Gao L, et al. *Inorg. Chem.*, 2002, 41(13): 3353.
- [10] Kido J, Shionoya H, Nagai K. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67(16): 2281.

因此得出 OFTPA 的 HOMO 能级为 -5.41 eV , 而前面已得出 OFTPA 薄膜的 E_g 为 3.09 eV , 故推算出其 LUMO 能级为 -2.32 eV 。可以看出, 尽管 OFTPA 分子中含有 8 个强吸电子性的氟取代基, 其 HOMO 能级仍然明显高于常见的空穴传输材料 PVK (HOMO 能级 -5.8 eV)^[10], 与三苯胺很接近, 非常有利于空穴的注入。其原因可能是, 由于 OFTPA 分子中同时含有给电子性的三苯胺基团和吸电子性的氟取代基, 可以被看作为将两个三苯胺给体基团 (D) 连接在八氟联苯受体基团 (A) 上的 D-A-D 型化合物, 而此类化合物的 HOMO 能级主要由给体基团决定^[11], 因此 OFTPA 的 HOMO 能级与三苯胺很接近。以上结果表明, OFTPA 有望成为优良的电荷传输材料。

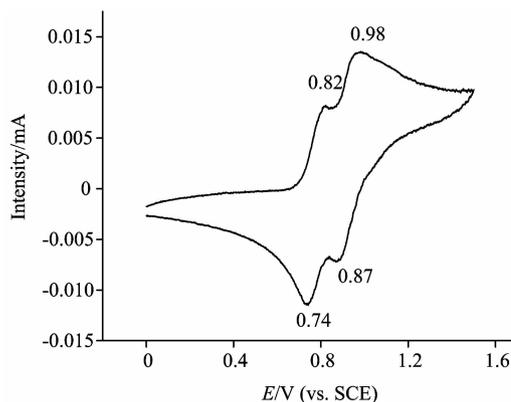


Fig. 6 Cyclic voltammogram of OFTPA

3 结论

本文获得了一种新型氟代三苯胺衍生物——N, N, N', N'-四苯基-[2', 2'', 3', 3'', 5', 5'', 6', 6''-八氟对四联苯]-4, 4''-二胺 (OFTPA)。OFTPA 薄膜在 365 nm 紫外光的激发下, 产生发光峰在 448 nm 附近、半峰宽为 68 nm 的蓝光发射, 色纯度高。OFTPA 的 HOMO 能级为 -5.41 eV , LUMO 能级为 -2.32 eV , 光学带隙为 3.09 eV , 有望成为优良的电荷传输材料, 也有望通过设计合理的有机电致发光器件实现蓝光发射, 更深入的研究工作正在进行中。

致谢: 感谢宁波大学王宽诚幸福基金对本项目的大力资助!

[11] Yang Y, Farley R T, Steckler T T, et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 93(16): 163305.

Synthesis and Spectral Properties of a Novel Fluorinated Triphenylamine Derivative

XU Qing, XIONG Wei, WANG Qing-qi, GAN Ning

State Key Laboratory Base of Novel Functional Materials and Preparation Science, Ningbo University, Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo 315211, China

Abstract A novel fluorinated triphenylamine derivative, N,N,N',N'-tetraphenyl-[2',2'',3',3'',5',5'',6',6''-octafluoro-p-quaterphenyl]-4,4'''-diamine (OFTPA), was designed and synthesized via the palladium-catalyzed Suzuki coupling reaction of 4,4'-dibromooctafluorobiphenyl with triphenylamine-4-boronic acid (yield: 67%). Its molecular structure was characterized by elemental analysis, melting points, FTIR and ^1H NMR spectroscopy, and the main FTIR absorption peaks and ^1H NMR spectral bands of the compound were assigned. The energy level structure and photoluminescence properties of OFTPA were investigated by UV-Vis absorption, fluorescence spectroscopy and cyclic voltammetry (CV). The UV-Vis spectroscopy results show that the maximum absorption peak wavelength of OFTPA film is 355 nm, and its optical band gap (E_g) determined from the obtained absorption spectra is 3.09 eV. The fluorescence spectroscopy results show that OFTPA film can emit intense blue fluorescence with a peak wavelength of 448 nm and a full width at half maximum (FWHM) of 68 nm under UV excitation at 365 nm. So it is a promising candidate for blue electroluminescent materials. The CV results show that the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy level of OFTPA are -5.41 and -2.32 eV, respectively, indicating that it has good hole transport property. The results give a reference to further application to organic optoelectronic device of the target compound.

Keywords Triphenylamine; Fluorination; Synthesis; Spectroscopy

(Received May 10, 2010; accepted Aug. 20, 2010)