

文章编号: 1000-7032(2014)03-0354-06

新型蒽衍生物蓝光材料的合成及光电性能研究

祝艳龙¹, 徐茂梁^{1*}, 姜菡雨¹, 刘亚东¹, 张异光¹, 孟庆华²

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 长春工程职业技术学院, 吉林 长春 130017)

摘要: 通过引入具有电子传输性能的噁二唑衍生物支链, 采用 Suzuki 偶联反应, 设计并合成了一种新型的蒽衍生物蓝光材料, 同时研究了它的光学性能、热学性能、电化学性能以及成膜性。研究表明, 该化合物在四氢呋喃溶液中发射蓝色荧光, 最大发射波长为 433 nm, 其荧光量子效率为 0.94, 是 9,10-二(β-萘基)蒽(ADN)的 1.17 倍。该化合物薄膜经过 100 °C 高温烘烤 3 h, 依然保持连续、均一、平整的无定型结构, 是制备长寿命、高效率 OLED 的很有潜力的材料。

关键词: OLED; 蓝光材料; 蒽衍生物

中图分类号: TN383+.1

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20143503.0354

Synthesis and Optical Properties of A Novel Blue-emitting Anthracene-based Derivative

ZHU Yan-long¹, XU Mao-liang^{1*}, JIANG Han-yu¹, LIU Ya-dong¹,
ZHANG Yi-guang¹, MENG Qing-hua²

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Changchun Institute of Engineering Technology, Changchun 130017, China)

* Corresponding Author, E-mail: maoliangxu0211@126.com

Abstract: Using Suzuki coupling reaction, a novel blue-emitting anthracene-based derivatives was designed and synthesized by introducing the electron transport branch of oxadiazole derivatives. The optical properties, thermal properties, electrochemical properties, and surface morphology of the compound were characterized. The maximum emission wavelength of this compound is 433 nm in tetrahydrofuran, and the fluorescence quantum yields is 0.94 which is 1.17 times than that of 9,10-di(2-naphthyl)anthracene. The film of this compound is continuous, compact, and smooth after annealing at 100 °C for 3 h, which is suitable to prepare long life and high efficiency OLED devices.

Key words: OLED; blue-emitting materials; anthracene-based derivatives

1 引 言

有机电致发光器件(OLEDs)具有主动发光、驱动电压低、全视角、响应快、工作温度范围宽、易于实现柔性显示等众多优点,被认为是下一代显示技术的主流^[1-4]。在 OLED 器件中,高效率和高

色纯度的红、绿、蓝三基色材料是实现全彩显示的必备条件。目前,红光材料的发光效率达到 17%^[5],绿光材料发光效率达到 21%^[6],而蓝光材料的发光效率却仅为 7%^[7],并且在已报道的蓝光材料中,高荧光量子效率且热稳定性好、成膜性好的材料并不多见^[8-10]。蒽环具有较好的发光

收稿日期: 2013-11-07; 修订日期: 2013-12-25

基金项目: 西安市经开区科技创新项目(JKZD110532)资助

性能以及电化学性能,被广泛应用于蓝光材料中。但是,蒽环无法得到致密的薄膜,而且形成的薄膜易结晶,存在表面粗糙以及晶界、针孔等缺陷,严重影响器件的性能^[11]。目前已报道的材料都是通过引入取代基来修饰改善其性能,如9,10-二(β -萘基)蒽(ADN)^[12]、9,10-二苯基蒽(DPA)^[13]等,但蒽类蓝光材料的综合性能还有待进一步提高^[14]。本文在9,10-二(α -萘基)蒽的基础上,引入具有电子传输性能的2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁苯基)-1,3,4-噁二唑支链,通过核磁共振、元素分析、质谱分析等对其结构进行了表征,并研究了该化合物的光学、热学、电化学性能以及成膜性能。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

实验中所用试剂均为分析纯,四氢呋喃用钠丝除水干燥。实验中使用的主要仪器:美国 Bruker-AV500 型核磁共振仪(CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标);德国 ELEMENTAR 公司的 VARIO EL III 型元素分析仪;美国 Waters 公司的 Synapt 型 UPLC-Q-TOF MS; HP1100 型高效液相色谱仪;尤尼柯(上海)仪器有限公司 UV-4802 双光束紫外-可见分光光度计;上海精密科学仪器有限公司的 970CRT 荧光分光光度计;CHI660D 上海辰华仪器公司的电化学工作站;美国德州仪器公司的 Universal V2.4F 型热重分析仪和 DSC Q20 差示扫描量热仪;美国 FEI 公司的 600 Quanta FEG 型扫描电镜。

2.2 合成路线与合成过程

目标化合物的结构及合成路线如图 1 所示。

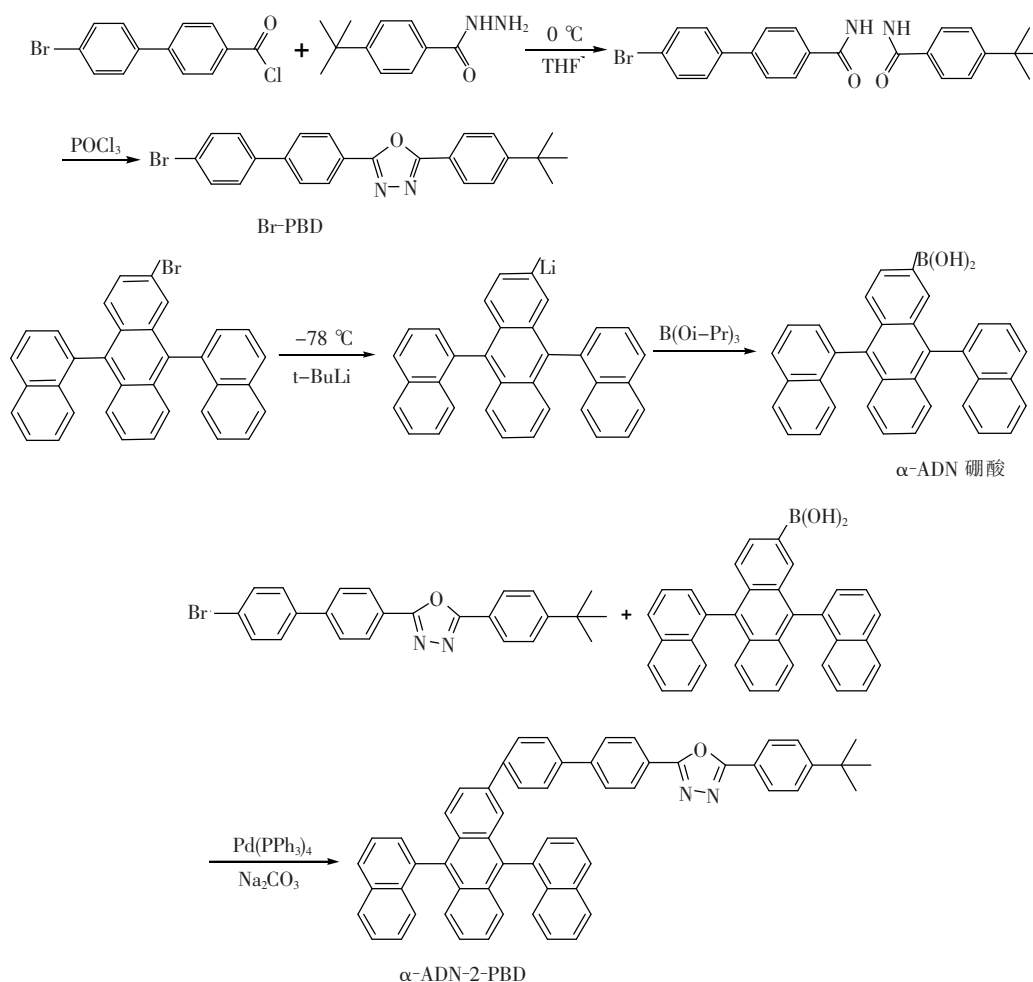


图 1 蒽衍生物的合成路线

Fig. 1 Synthetic routs of the anthracene-based derivatives

(1) 2-(4-溴联苯基)-5-(4-叔丁苯基)-1,3,4-噁二唑(Br-PBD)的合成

0 °C下,在 250 mL 三口瓶中,加入对溴联苯甲酰氯(2.51 g, 8.5 mmol)、对叔丁基苯甲酰肼

(1.65 g, 8.5 mmol) 以及无水四氢呋喃 50 mL, 恒温搅拌 3 h。反应结束后倒入水中, 过滤干燥后得到白色固体 N-对溴联苯甲酰基-N-(对叔丁基苯甲酰基) 肼 3.62 g, 收率为 94.4%。称取 N-对溴联苯甲酰基-N-(对叔丁基苯甲酰基) 肼 1.34 g (3 mmol) 和三氯氧磷 16 mL (172 mmol), 加入到 250 mL 三口瓶中, 氮气保护下搅拌回流反应 10 h, 倒入 100 mL 冰水中, 调节 pH 至中性, 过滤干燥后得到白色固体 2-(4-溴联苯基)-5-(4-叔丁基)-1,3,4-噁二唑 1.08 g, 收率 84.0%。

(2) 9,10-二(α-萘基) 蒽-2-硼酸(α-ADN 硼酸) 的合成

N_2 保护下, 在装有聚四氟乙烯搅拌器、温度计、滴液漏斗和氮气导入管的 500 mL 的四口瓶中, 加入 2-溴-9,10-二(α-萘基) 蒽 (5.05 g, 10 mmol) 和经钠丝干燥的四氢呋喃 150 mL, 待溶解后用液氮降温至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 滴加叔丁基锂 (12 mmol), 保温搅拌反应 1 h。然后滴加硼酸三异丙酯 (2.82 g, 15 mmol), 继续保温反应 1 h。自然升温至室温后, 加入 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸 30 mL, 搅拌 1 h 后分出有机层。水层用乙酸乙酯萃取 (50 mL \times 2)。将有机层合并后用水洗至中性, 干燥后浓缩, 得到粗产品。用乙醇进行重结晶, 过滤烘干后得到淡黄色固体 9,10-二(α-萘基) 蒽-2-硼酸 2.1 g, 收率 44.7%。

(3) 2-(4-叔丁基)-5-(4-(2-(9,10-二(α-萘基)) 蒽基) 联苯基)-1,3,4-噁二唑(α-ADN-2-PBD) 的合成

N_2 保护下, 在装有聚四氟乙烯搅拌器、温度计、回流冷凝管和氮气导入管的 250 mL 四口瓶中, 加入 2-(4-溴联苯基)-5-(4-(2-(9,10-二(α-萘基)) 蒽基)-1,3,4-噁二唑) (1.6 g, 4.43 mmol)、9,10-二(α-萘基) 蒽-2-硼酸 (2.1 g, 3.70 mmol)、甲苯 40 mL、乙醇 20 mL 以及 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸钠溶液 8 mL, 然后加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.45 g, 0.39 mmol), 加热至 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 回流 3 h。自然冷却到室温后过滤, 滤饼用柱层析分离 (洗脱剂中正己烷和乙酸乙酯的体积比为 5:1), 干燥后得到黄色粉末 2-(4-叔丁基)-5-(4-(2-(9,10-二(α-萘基)) 蒽基)-1,3,4-噁二唑) (α-ADN-2-PBD) 2.38 g, 收率 82.3%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.17 (d, $J=8.50\text{ Hz}$, 2H), 8.11 (d, $J=8.55\text{ Hz}$, 2H), 8.05~8.08 (m, 4H), 7.70~7.77 (m, 7H), 7.47~7.60 (m,

12H), 7.28~7.33 (m, 4H), 7.23 (q, 2H), 1.37 (s, 9H)。元素分析: 理论: C, 88.97; H, 5.41; N, 3.58; 实测: C, 88.95; H, 5.46; N, 3.38。MS (ESI) m/z : 782.32 [M^+] (理论值 782.33)。

3 结果与讨论

3.1 光学性能

将合成的 α-ADN-2-PBD 和 ADN 配成浓度为 $2\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四氢呋喃溶液, 室温下测定紫外-可见光谱, 再稀释至 $2\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 测定发射光谱, 如图 2 和图 3 所示。

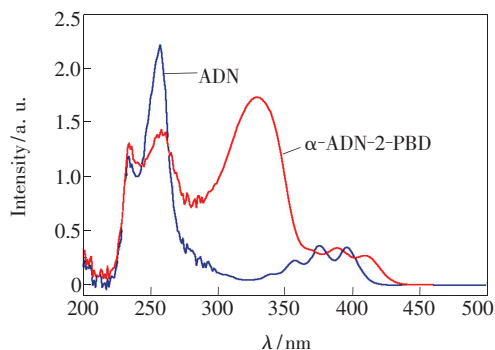


图 2 α-ADN-2-PBD 和 ADN 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of α-ADN-2-PBD and ADN

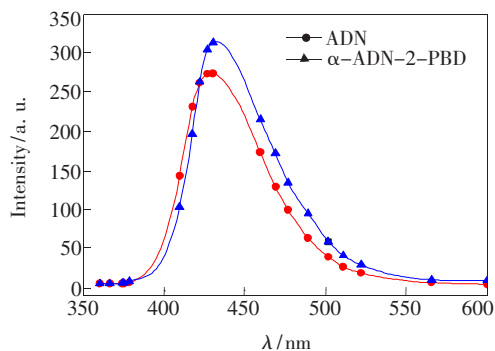


图 3 α-ADN-2-PBD 和 ADN 的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of α-ADN-2-PBD and ADN

由图 2 可知, α-ADN-2-PBD 和 ADN 都在 200~280 nm、350~450 nm 之间有吸收峰。200~280 nm 的强吸收峰是苯环的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁; 350~450 nm 的多个吸收峰是由 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁产生的吸收和芳环振动跃迁吸收叠加在一起的结果, 是蒽基团的特征吸收^[15], 而 300~350 nm 的吸收峰是 α-ADN-2-PBD 独有的噁二唑基团的特征吸收峰^[16]。α-ADN-2-PBD 和 ADN 的初始吸收波长 (λ_{0N}) 分别为 428 nm 和 413 nm, 由此计算的能隙 E_g 分别是 2.90 eV 和 3.00 eV。

从图3可以看出,在390 nm光的激发下, α -ADN-2-PBD和ADN的最大发射波长分别为433 nm和430 nm。根据文献中DPA荧光量子效率($\Phi_f=0.90$)的计算方法^[17],测定 α -ADN-2-PBD在THF中的荧光量子效率为 $\Phi_f=0.94$,是ADN($\Phi_f=0.80$)的1.17倍。电子传输材料噁二唑衍生物的引入,增强了 α -ADN-2-PBD的电子传输性能,进而提高了荧光量子效率^[18];另外,噁二唑衍生物的引入增强了分子的共轭性,也在一定程度上提高了荧光量子效率^[15]。

3.2 热学性能

分别用TGA和DSC研究了新化合物的热学性能,相关热分析数据如表1所示。由表中可以看出, α -ADN-2-PBD的分解温度为423 °C,高于ADN 397 °C的分解温度,具有更好的热稳定性,可以较好地避免在真空蒸镀时发生热分解。

表1 蒽衍生物的热分析数据

Table 1 Thermal analysis data of anthracene-based derivative

化合物	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$
ADN	--	388	397
α -ADN-2-PBD	--	287	423

注:ADN的热分析数据出自参考文献^[19]。

3.3 电化学性能

利用循环伏安法测定 α -ADN-2-PBD的电化学性能,用无水二氯甲烷作溶剂,四丁基六氟磷酸铵作支持电解质($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, 0.1 mol/L),采用铂盘电极为工作电极, Ag/AgNO_3 电极为参比电极,铂丝为辅助电极。将待测物溶于电解质中,在氩气环境下测定其循环伏安特性,扫描速度为100 mV/s,整个测试在室温下进行。经二茂铁 Fc/Fc^+ 校正,取 Ag/Ag^+ 能级与真空能级差为4.80 eV,

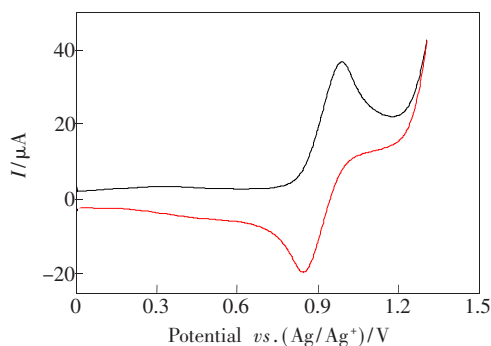


图4 α -ADN-2-PBD的循环伏安曲线

Fig. 4 C-V curve of α -ADN-2-PBD

所测化合物的HOMO和LUMO能级可以通过下面的公式计算得到:

$$E_{\text{HOMO}}(\text{or } E_{\text{LUMO}}) = -E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - E_{\text{ox}}(\text{or } E_{\text{red}}), \quad (1)$$

$$E_g = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}. \quad (2)$$

从图4和表2可以看出, α -ADN-2-PBD具有可逆的氧化还原峰,而且能隙 E_g 、HOMO能级、LUMO能级都与ADN十分接近,说明 α -ADN-2-PBD不仅可以作为蓝光掺杂材料使用,也可以作为蓝光主体材料使用。

表2 α -ADN-2-PBD和ADN的循环伏安数据

Table 2 C-V data of α -ADN-2-PBD and ADN

Compound	E_{ox}/V	$\lambda_{\text{ON}}/\text{nm}$	E_g/eV	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$
ADN	--	420	2.95	-5.60	-2.65
α -ADN-2-PBD	0.82	428	2.90	-5.62	-2.72

注:ADN的循环伏安数据出自参考文献^[20]。

3.4 成膜性评价

采用旋涂甩膜法将ADN和 α -ADN-2-PBD的氯仿溶液涂于ITO玻璃基片上,旋转速率为800 r/min,时间为12 s,然后在100 °C下烘烤3 h,使用扫描电镜观察其表面,结果如图5所示。

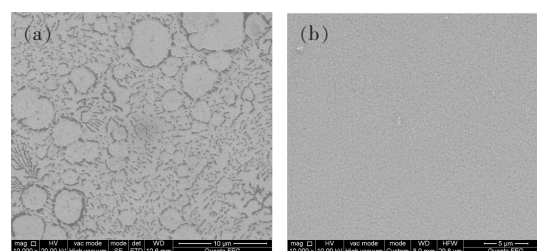


图5 ADN(a)和 α -ADN-2-PBD(b)的SEM图

Fig. 5 SEM images of ADN (a) and α -ADN-2-PBD (b)

从图5可以看出,经过100 °C退火后,ADN薄膜已出现明显的岛状形貌,产生不连续的结晶,这些缺陷会严重影响器件的性能与寿命;而 α -ADN-2-PBD的薄膜依然保持连续、均一、平整的无定型结构,这对制备寿命长、效率高的OLED器件更加有利。

4 结 论

在9,10-二(α -萘基)蒽的2位引入具有电子传输性能的噁二唑衍生物,采用Suzuki偶联法合成了2-(4-叔丁苯基)-5-(4-(2-(9,10-二(α -萘基))蒽基)联苯基)-1,3,4-噁二唑(α -ADN-2-PBD)蓝光材料。 α -ADN-2-PBD的最大发射波长

为 433 nm, 是典型的蓝光荧光。由于噁二唑衍生物的引入, α -ADN-2-PBD 的荧光量子效率达到 0.94, 是 9,10-二(β -萘基)蒽 (ADN) 的 1.17 倍。 α -ADN-2-PBD 的分解温度为 423 $^{\circ}\text{C}$, 具有很好的

热稳定性。该化合物薄膜经过 100 $^{\circ}\text{C}$ 高温烘烤 3 h 后, 依然保持连续、均一、平整的无定型结构, 是一种性能优异的蓝光材料, 有望制备出长寿命、高效率的 OLED 器件。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12):913-915.
- [2] Wu M F, Yeh S J, Chen C T, *et al.* The quest for high-performance host materials for electrophosphorescence blue dopants [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17(12):1887-1895.
- [3] Xiong Z Y, Li H J, Wang J X, *et al.* Optical characteristics of flexible microcavity organic light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(3):337-343 (in Chinese).
- [4] Adachi C, Kwong R C, Djurovich P, *et al.* Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(13):2082-2084.
- [5] Wang Q, Yu J, Zhao J, *et al.* High-efficiency and heavily doped organic light-emitting devices based on quench-resistant red iridium complex [J]. *J. Lumin.*, 2013, 134:870-873.
- [6] Zhang G, Chou H H, Jiang X, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes (OLEDs) based on an iridium complex with rigid cyclometalated ligand [J]. *Org. Electron.*, 2010, 11(4):632-640.
- [7] Fukagawa H, Shimizu T, Ohbe N, *et al.* Anthracene derivatives as efficient emitting hosts for blue organic light-emitting diodes utilizing triplet-triplet annihilation [J]. *Org. Electron.*, 2012, 13(7):1197-1203.
- [8] Lee M T, Liao C H, Tsai C H, *et al.* Highly efficient deep-blue doped organic light-emitting devices [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(20):2493-2497.
- [9] Kim Y H, Jung H C, Kim S H, *et al.* High-purity-blue and high efficiency electroluminescence devices based on anthracene [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15(11):1799-1805.
- [10] An Y, Xu M L, Wang Z J, *et al.* Synthesis of novel blue light emitting 9,9'-bianthracene derivatives and their optoelectronic properties [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(9):890-895 (in Chinese).
- [11] Shih H T, Lin C H, Shih H H, *et al.* High-performance blue electroluminescent devices based on a biaryl [J]. *Adv. Mater.*, 2002, 14(19):1409-1412.
- [12] Shi J, Tang C W. Anthracene derivatives for stable blue-emitting organic electroluminescence devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(17):3201-3203.
- [13] Howell J O, Wightman R M. Ultrafast voltammetry of anthracene and 9,10-diphenylanthracene [J]. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88(18):3915-3918.
- [14] Wee K R, Han W S, Kim J E, *et al.* Asymmetric anthracene-based blue host materials: synthesis and electroluminescence properties of 9-(2-naphthyl)-10-arylanthracenes [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21:1115-1123.
- [15] Jiang H Y, Xu M L, Song X C, *et al.* Synthesis and properties of novel blue-light-emitting bianthracene-based derivatives [J]. *Opt. Mater.*, 2012, 35:89-92.
- [16] Shen J. Study on The Synthesis and Properties of 1,3,4-Oxadiazole Derivative Electron Transport Functional Materials [D]. Hefei: Anhui University, 2006 (in Chinese).
- [17] Danel K, Huang T H, Lin J T, *et al.* Blue-emitting anthracenes with end-capping diarylamines [J]. *Chem. Mater.*, 2002, 14(9):3860-3865.
- [18] Xing X, Zhang M X, Chung Y S, *et al.* Organic electroluminescent materials and devices [J]. *Sci. Sin-Phys. Mech. Astron.* (中国科学: 物理学 力学 天文学), 2013, 43(10):1135-1143 (in Chinese).
- [19] Ho M H, Chang C M, Chu T Y, *et al.* Iminodibenzyl-substituted distyrylarylenes as dopants for blue and white organic light-emitting devices [J]. *Org. Electron.*, 2008, 9(1):101-110.
- [20] Bie G J, Cai S Y, Liu B, *et al.* Synthesis and spectral analysis of blue emitting material 9,10-di(2-naphthyl)anthracene [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2007, 22(3):301-305 (in Chinese).



祝艳龙(1988-),男,陕西蓝田人,硕士研究生,2011年于哈尔滨工业大学获得学士学位,主要从事有机电致发光材料合成方面的研究。
E-mail: zhuyanlong523@126.com



徐茂梁(1964-),男,陕西眉县人,研究员,2006年于中科院长春光机所获得博士学位,主要从事有机电致发光材料合成方面的研究。
E-mail: maoliangxu0211@126.com



《中国光学》征稿启事

《中国光学》,双月刊,A4开本;刊号:ISSN 2095-1531/CN22-1400/04;国内外公开发行,邮发代号:国内12-140,国外BM6782。

- ★中国科技核心期刊
- ★中国光学学会会刊
- ★中国学术期刊(光盘版)源期刊
- ★万方数字化期刊全文数据库源期刊
- ★中国科技期刊数据库源期刊
- ★荷兰Scopus数据库源期刊
- ★美国《化学文摘》(CA)源期刊
- ★美国乌利希国际期刊指南(Ulrich LPD)源期刊
- ★俄罗斯《文摘杂志》(AJ)源期刊
- ★波兰《哥白尼索引》(IC)源期刊

报道内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿,洽谈合作。

主管单位:中国科学院

主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

编辑出版:《中国光学》编辑部

投稿网址: <http://www.chineseoptics.net.cn>

邮件地址: chineseoptics@ciomp.ac.cn, zgxcn@126.com

联系电话: (0431)86176852; (0431)84627061 **传 真:** (0431)84613409

编辑部地址: 长春市东南湖大路3888号(130033)

《中国光学》编辑部