

·研究简报·

新型可聚合双发色团电致发光材料的合成*

胡 成 朱为宏 田 禾**

(华东理工大学精细化工研究所 上海 200237)

关键词 1,8-萘酰亚胺, 噻二唑, 聚合, 双发色团单体, 电致发光材料

自1987年Tang^[1]报道了高效、高亮度的双层有机薄膜电致发光器件以来,电致发光材料的研究受到了广泛的关注.接着在1990年,英国剑桥大学Burroughes等^[2]首次利用聚亚苯基乙烯(Poly(p-phenylene vinylene), PPV)的薄膜作为电致发光材料,标志着有机、聚合物电致发光领域的另一里程碑.与无机材料电致发光器件相比,有机电致发光器件具有有机材料的广泛选择性和荧光的高效率,大量可随意“组装”、“裁剪”的有机分子能提供各种颜色的发光,其中包括使用无机材料难以得到的蓝光^[3].因此我们课题组近年来致力于双发色团或三发色团的电致发光材料研究^[4,6].由于聚合物具有更好的成膜性和机械强度,以及聚N-乙烯基咔唑(poly(N-vinylcarbazole), PVK)具有空穴传输特性,能增强空穴的注入.故本文设计并合成了两个含有电子传输体的双发色团1,8-萘酰亚胺类单体,并与N-乙烯基咔唑进行共聚.此共聚物结构含有三个功能团:ⅰ)1,8-萘酰亚胺具有强的发光性能;ⅱ)噻二唑具有电子传输性能;ⅲ)PVK具有空穴传输性能.该共聚物可应用于电致发光器件的研究,以消除有机薄膜之间层层界面的影响.

1 仪器与试剂

所用化学试剂均为市售分析纯.质谱用美国MA1212质谱仪测定;紫外-可见吸收光谱用日本岛津UV-Vis 260紫外-可见吸收光谱仪测定;荧光光谱测试用HITACHI 850荧光仪测定;共聚物的平均分子量用Waters 410 GPC仪测定.

合成路线如图1和图2所示.

2 4-硝基-N-烯丙基-1,8-萘酰亚胺(B)的合成

4-硝基-1,8-萘酐(A, 2.3g, 10mmol)和烯丙基胺(1mL, 10mmol)在无水乙醇(50mL)中回流3h,冷至室温,析出淡黄色针状晶体,抽滤,无水乙醇洗涤,得产物1.8g,产率64%,熔点:131~133℃.

3 2-苯基-5-[4-[(2-氨基乙基)氨基]苯基]噻二唑(OXZ-1)的合成

参照文献[4]方法,熔点为145~146℃.

2-联苯基-5-[4-[(2-氨基乙基)氨基]苯基]噻二唑(OXZ-2)的合成是以联苯为初始原料,经六步反应^[7,8]制得2-(4-溴)苯基-5-联苯基-噻二唑(OXZ-Br),熔点为191~194℃.

在氩气保护下,往乙二醇单甲醚(50mL)中,加入OXZ-Br(2.0g, 53mmol),待加热溶

* 1998-03-20 收稿, 1998-11-03 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29625611)

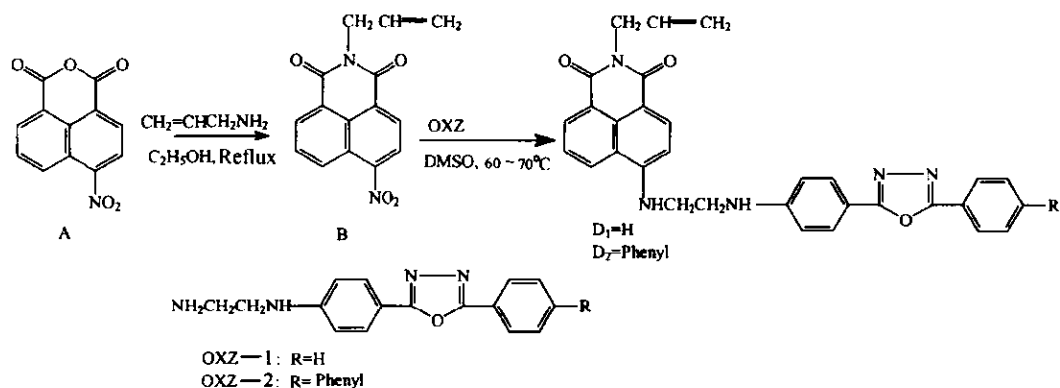
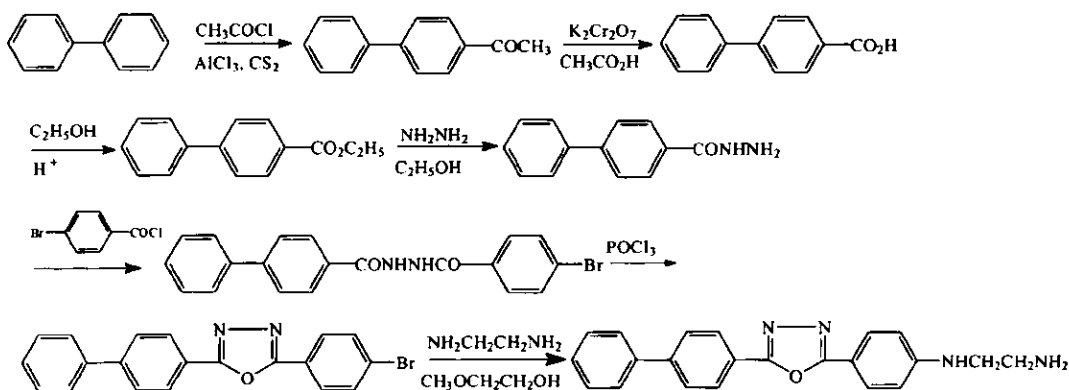
Fig. 1 Synthetic scheme of monomers (D_1 and D_2)

Fig. 2 Synthetic scheme of intermediate OXZ-2

解后,加入乙二胺(20mL)、氯化亚铜(0.5g),回流 3h,冷至室温,倒入水中,抽滤,真空干燥,以甲苯重结晶,得 OXZ-2 1.1g,产率 46%。熔点:197~198℃。 $^1\text{H-NMR}(d_6\text{-DMSO})$: 3.51, 3.62(t , 4H); 6.82(d , 2H, 8.7Hz); 7.38(t , 1H, 8.0Hz, 7.4Hz); 7.53(t , 2H); 7.75~8.00(m , 6H); 8.16(d , 2H)。

4 单体 D_1 的合成

在氩气保护下,向二甲基亚砜(DMSO, 10mL)中加入 B(0.28g, 1mmol)和 OXZ-1(0.28g, 1mmol),升温至 70℃,电磁搅拌 7h,冷却,将反应液倒入水中,抽滤,无水乙醇洗涤,用 DMF 和无水乙醇混合溶剂进行重结晶,得黄色固体 D_1 0.2g,产率 34%。熔点:284~285℃。 $^1\text{H-NMR}(d_6\text{-DMSO})$: 3.51, 3.62(t , 4H); 4.62(d , 2H, 5.28Hz); 5.06(2H); 5.90(m , 1H); 6.80(d , 2H, 8.5Hz); 6.87(d , 1H, 8.7Hz); 7.38(t , 1H, 8.0Hz, 7.4Hz); 7.60(m , 3H); 7.68(d , 2H, 8.5Hz); 8.07(m , 2H); 8.28(d , 1H, 8.7Hz); 8.44(d , 1H, 7.4Hz); 8.69(d , 1H, 8.0Hz)。MS(EI) m/e : 515(13.063%)[M^+]。

类似 D_1 操作合成单体 D_2 : 熔点 > 300℃。 $^1\text{H-NMR}(d_6\text{-DMSO})$: 3.53, 3.64(t , 4H);

4.63(*d*, 2H, 4.0Hz); 5.09 (2H); 5.94 (*m*, 1H); 6.82 (*d*, 2H, 8.7Hz); 6.87 (*d*, 1H, 8.6Hz); 7.45(*t*, 1H, 8.6Hz, 7.3Hz); 7.50~8.00(*m*, 9H); 8.26(*d*, 2H, 8.1Hz); 8.30(*d*, 1H, 8.6Hz); 8.46 (*d*, 1H, 7.3Hz); 8.7 (*d*, 1H, 8.6Hz). MS (EI) *m/e*: 591 (5.856%) [M^+]; 592(3.70%) [$M^+ + 1$].

5 单体 D₂ 与 N-乙烯基吡唑的共聚(NA-PVK)

在氩气保护下,向 50mL 三颈瓶中加入甲苯(5mL)、单体 D₂(0.05g)、N-乙烯基吡唑(0.5g)、过氧化苯甲酰(BPO, 0.01g),电磁搅拌,升温至 70℃,反应 5h 后冷却,将反应液加进甲醇(150mL)和丙酮(100mL)混合溶剂,析出固体,抽滤,重复此操作三次,在减压下干燥,得淡黄色固体 0.30g. GPC 测定平均分子量为 100,000. 以 D₂ 为标准物,用紫外-可见吸收光谱标准曲线法计得共聚物中 D₂ 的含量为 6.3%.

6 关于合成路线

反应的溶剂不同,4-硝基-1,8-萘酐与伯胺反应具有不同的反应选择性. 在质子性溶剂中,4-硝基-1,8-萘酐优先亚酰胺化生成亚酰胺,而在非质子性溶剂中,硝基被取代,生成 4-位取代的衍生物^[9]. 因此本文在设计合成路线时(见图 1),先将 4-硝基-1,8-萘酐与烯丙基胺在乙醇(质子性溶剂)中回流,生成 B;再与 OXZ 在 DMSO(非质子性溶剂)进行取代反应,得到单体 D.

7 关于单体的结构表征

两个单体已分别用 ¹H-NMR、MS 进行表征,确定了其结构. 取代基对萘环或苯环上氢化学位移有影响. 强推电子基团导致邻位或对位的氢出现在高场,化学位移值低于苯的平均值 $\delta = 7.2$,而强吸电子基团导致邻位或对位的氢出现在低场,其化学位移高于该平均值. 在中间体 OXZ-1、OXZ-2 氢谱, $\delta = 6.82$ 出现两个氢是与氨基相邻的苯环氢;同样在单体 D₁、D₂ 氢谱,在 $\delta = 6.80$ 、6.87 出现三个氢分别是与氨基相邻的苯环和萘环氢. 这一点可用来判断是否发生了取代反应并对核磁峰进行归属.

8 关于紫外吸收和荧光光谱

如图 3 所示,在单体 D₁ 的紫外吸收光谱中出现了两个吸收峰($\lambda_{\max 1} = 331\text{nm}$, $\lambda_{\max 2} =$

428nm),这分别是单体 D₁ 的噁二唑发色团和 1,8-萘酐亚胺发色团的吸收,而在荧光光谱中只有 $\lambda_{\max}^{\text{flu}} = 507\text{nm}$. 参照 N-乙基-4-二甲氨基-1,8-萘酐亚胺在四氢呋喃溶液的吸光与荧光发射($\lambda_{\max} = 407\text{nm}$, $\lambda_{\max}^{\text{flu}} = 508\text{nm}$)可知,噁二唑荧光发生了淬灭,只观察到 1,8-萘酐亚胺的荧光发射. 这表明在基态,单体 D₁ 双发色团之间没有作用或影响非常小. 而在激发态,以亚甲基(—CH₂CH₂—)桥连的双发色团之间存在着明显的作用,发生了分子内单线态的能量传递

(Intra-SSET)现象,导致了噁二唑发色团荧光的淬灭.

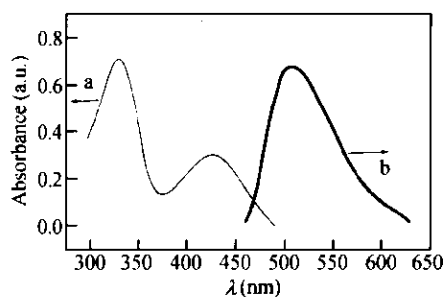


Fig. 3 UV-Vis spectrum (curve a) and fluorescent spectrum (curve b) of monomer D₁

REFERENCES

- 1 Tang C W, VanSlyke S A. Appl Phys Lett, 1987, 51(12):913~915
- 2 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B. Nature, 1990, 347:539~541
- 3 Chen Jinxing(陈金鑫), Shi Jianming(石建民), Deng Qingyun(邓青云). Chemistry(化学), 1996, 54(1):125~145
- 4 Ni W J, Su J H, Chen K C, Tian H. Chem Lett, 1997, 301(1):101~102
- 5 Hamada Y, Sano T, Shibata K, Kuroki K. Jpn J Appl Phys, 1995, 34:L824~L826
- 6 Tian H, Zhu W H, Chen K C. Synthetic Metals, 1997, 91:229~231
- 7 Gu Ruilin(谷瑞麟), Li Zhenghua(李正化). Pharmaceutical Industry(医药工业), 1985, 16(11):23~26
- 8 Pan Jiaxin(潘家杏), Zhang Ruibo(张遂拨), Gao Zhengheng(高振衡). Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 1987, 8(2):138~140
- 9 Tyman J, Ghorbanian S. Synthetic Communication, 1989, 19(1&2):179~188

SYNTHESIS OF NOVEL COPOLYMERIC
DYAD ELECTROLUMINESCENT MATERIALS

HU Cheng, ZHU Weihong, TIAN He

(Institute of Fine Chemicals, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

Abstract Two novel electroluminescent copolymers have been synthesized, in which there are three functions: 1, 8-naphthalimide as emitting moiety, oxadiazole as electron transporting moiety and PVK as hole transporting moiety. The dyad monomers were characterized by ^1H -NMR and MS spectra. Their UV-Vis spectra indicate that there is little or no interaction between the two chromophores in their ground state. However, the fluorescence emission of oxadiazole and vinylcarbazole were quenched in these copolymers, which shows in the excited state there exists very effective intramolecular singlet-singlet energy transfer (Intra-SSET) from oxadiazole and vinylcarbazole to 1, 8-naphthalimide.

Key words 1, 8-Naphthalimide, Oxadiazole, Polymerization, Dyad, Electroluminescent Copolymer