

# 一种新的 D- $\pi$ -A 型异佛尔酮衍生物的合成及性质

任 军 杨 鹏 丁爱祥 汪少敏 杨家祥\*

(安徽大学化学化工学院 合肥 230039)

**摘 要** 通过 Knoevenagel 反应,合成了具有 D- $\pi$ -A 结构的异佛尔酮衍生物(2-(3-(4-(双(2-(2-硝基苯氧基)乙基)氨基)苯乙烯基)-5,5-二甲基环-2-烯-1-亚基)丙二腈),产率为 80.7%,用红外光谱、核磁共振氢谱对化合物进行了表征。初步研究了该化合物的光学和电化学性质及热稳定性,结果表明,该化合物有较好的光学性质和热稳定性。为寻找新的发光材料进行了有益的探索。

**关键词** D- $\pi$ -A 分子,红光材料,光学性质,Knoevenagel 反应

中图分类号:O621.2

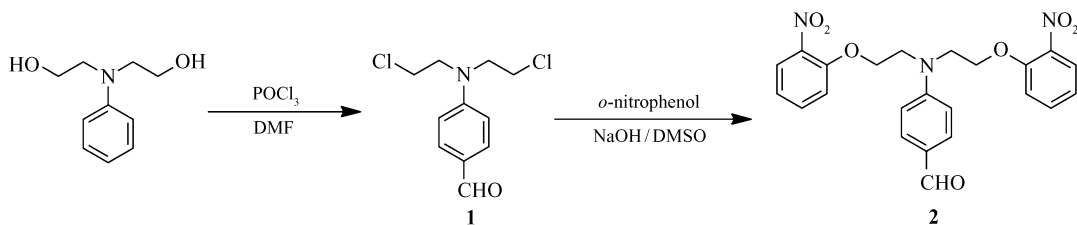
文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)07-0764-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20388

在有机发光材料中,红光材料的发展相对落后,虽然通过近年来红光材料的种类研究已取得了很好的进展,但是仍然普遍存在热稳定性差、效率不够高(浓度淬灭)和色纯度不好等问题。其主要是因为:1)红色发光材料的发射跃迁带隙小,设计合成这类分子有一定困难;2)红光发光材料体系中,多数存在较强的  $\pi$ - $\pi$  和偶极-偶极等相互作用,使其在固体下易发生分子聚集,或较强的电荷转移(charger-transfer, CT)而导致荧光淬灭(浓度淬灭)致使器件的效率低;3)在红光有机电致发光器件(OLEDs)中,发光材料多数通过主客掺杂的方法来实现,这就容易出现主客之间的能量不匹配、载流子传输不平衡及相分离等弊端而导致器件发光效率较低。因此,设计合成热稳定性好、色纯度高并能抑制固态下荧光淬灭的红光发光化合物具有重要意义。为此,对已有发光分子结构进行改造,增大分子的空间位阻来减少浓度淬灭<sup>[1]</sup>,及抑制其在固态下分子间的  $\pi$ - $\pi$ 、偶极-偶极及较强的电荷转移等相互作用,改善材料的热稳定性和发光效率<sup>[2]</sup>,或对分子的发光基团进行改造提高其色纯度<sup>[3]</sup>等是一条重要途径。

目前,研究最多的是设计合成将电子给体(donor)和电子受体(acceptor)通过一个共轭桥连接成共轭的有机分子 D- $\pi$ -A 型分子内电荷转移型红光发光材料<sup>[4-6]</sup>,此类化合物比较容易通过对其分子的化学裁剪实现对发光性能的调节。例如,二氰基的吡喃类衍生物(DCM)是最早应用于 OLED 的红光材料<sup>[7]</sup>。异佛尔酮上的丙二氰基取代衍生物与 DCM 染料相似,且异佛尔酮分子中的甲基具有较强的反应活性,容易与醛基电子供体发生 Knoevenagel 反应,从而能合成一系列 D- $\pi$ -A 型异佛尔酮衍生物<sup>[8-9]</sup>。基于以上考虑,本文以异佛尔酮丙二氰基取代衍生物为电子受体,与不同的含醛基电子供体共轭桥联,合成了 D- $\pi$ -A 型的二氰基取代的异佛尔酮衍生物(L)红光发光分子,2-(3-(4-(双(2-(2-硝基苯氧基)乙基)氨基)苯乙烯基)-5,5-二甲基环-2-烯-1-亚基)丙二腈,不仅增加了分子共轭链的长度,而且异佛尔酮环己烯环上的二个甲基可增强基团空间位阻,从而可降低固态下的荧光淬灭,提高发光效率。经对其光学和电化学性质及热稳定性测定,表明该化合物有较好的发光性质和热稳定性,合成路线如 Scheme 1 所示。





1.2.3 目标化合物 L 的合成 在 250 mL 三颈烧瓶中,加入 0.2 g (0.44 mmol) 化合物 2 和 0.14 g (0.75 mmol) 化合物 3,加 30 mL 苯使其溶解,再加入几滴哌啶,装上油水分离器,回流反应 24 h。用 TLC 跟踪至反应 ( $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=2:1$  展开,  $R_f=0.63$ ) 结束。用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶解,水洗,分相,有机层用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥过夜,蒸出溶剂,残留物经硅胶柱层析分离(洗脱剂:  $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=1:4$ ),得红色固体 0.22 g,产率 80.7%,熔点为 275.4 ~ 276.2  $^{\circ}\text{C}$ 。FT-IR,  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 2933, 2855, 2213, 1602, 1508, 1280, 1182, 742;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 1.08 (s, 6H), 2.47 (s, 2H), 2.59 (s, 2H), 4.11 (t,  $J=4.6$  Hz, 4H), 4.37 (t,  $J=4.6$  Hz, 4H), 6.78 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.85 (d,  $J=4.2$  Hz, 2H), 7.00 ~ 7.07 (m, 5H), 7.44 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 7.54 (t,  $J=8.6$  Hz, 2H), 7.83 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H)。

2 结果与讨论

2.1 化合物 L 在溶液中的 UV-Vis 吸收光谱和发射光谱

从表 1 可以看出,化合物 L 在不同溶剂中的最大 UV-Vis 吸收波长均在 485 nm 附近,但随着溶剂极性的增加,最大吸收波长发生红移,由在  $\text{C}_6\text{H}_6$  中的 475 nm 红移至在 DMF 中的 512 nm。这是由于分子的  $\pi-\pi^*$  跃迁中,因激发态的分子极性要强于基态分子,激发态分子与极性溶剂作用强,能量下降较大,而基态( $\pi$ )极性小,与极性溶剂作用较弱能量降低较小,二能级差变小。所以,在极性溶剂中,  $\pi-\pi^*$  跃迁的吸收峰向长波方向移动。D- $\pi$ -A 结构的异佛尔酮衍生物具有较大共轭体系并具有强推电子基团,预计应具有较好荧光性能。从图 1B 可看出,它的最大荧光发射位于 620 nm 附近,并且随溶剂极性的增加逐渐红移,由在  $\text{C}_6\text{H}_6$  中的 576 nm 红移至在 DMF 中的 653 nm 左右,红移了 77 nm。可能是在极性较大的溶剂中分子间易发生缔合,而使分子中电子跃迁的能级差降低引起的<sup>[12-13]</sup>。

表 1 化合物 L 在不同溶剂中的吸收和发射波长

	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	EE	EtOH	$\text{CH}_3\text{CN}$	DMF
$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	475	485	485	497	486	512
$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	576	621	621	645	641	653
$10^4 \varepsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	2.95	2.82	3.01	3.02	3.04	2.91

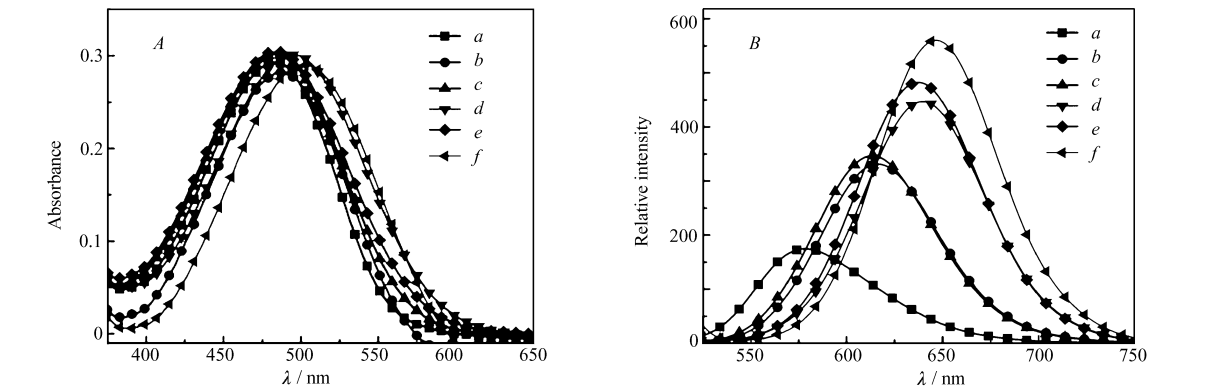


图 1 化合物 L 在不同溶剂中的紫外吸收光谱(A)和荧光光谱(B) ( $c=1\times 10^{-5}$  mol/L)

Fig. 1 UV(A) and FL(B) spectra of compound L in different solvents( $c=1\times 10^{-5}$  mol/L)

a.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; b.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; c. EE; d. EtOH; e.  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; f. DMF

图 2 为按文献[16]方法制备的化合物 L 的膜的荧光发射峰。它相对溶液的荧光发射峰由 620 nm 红移至 670 nm。这是因为在固态下分子间的  $\pi$  电子共轭面发生了部分重叠,形成了激态分子缔合物引起的<sup>[14-15]</sup>。

2.2 目标化合物 L 的电化学性质

图 3 为按文献[16]方法测定的化合物 L 的循环伏安曲线(C-V)。由 C-V 曲线得化合物 L 的氧化势的起波电位的分子能级  $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$  为 0.88 eV。根据公式:  $\text{HOMO} = -(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 0.20)$  eV - 4.50 eV,可直接计

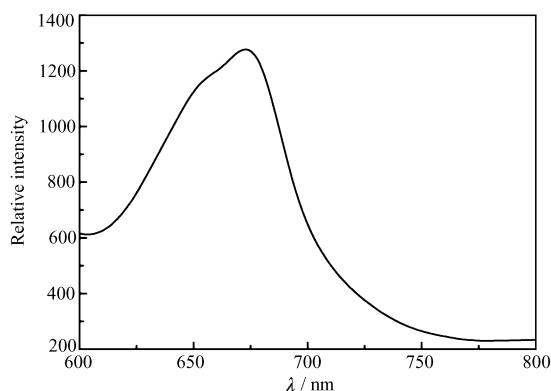
图 2 化合物 L 膜的荧光光谱( $\lambda_{\text{ex}} = 495 \text{ nm}$ )

Fig. 2 Fluorescence spectrum of compound L in the film( $\lambda_{\text{ex}} = 495 \text{ nm}$ )

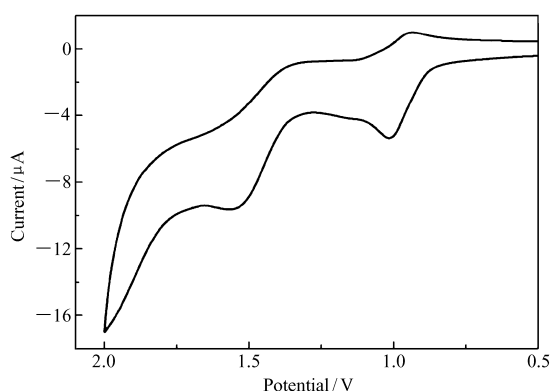


图 3 化合物 L 的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetry of compound L

算出分子的 HOMO 能级为  $-5.58 \text{ eV}$ <sup>[16-17]</sup>。再结合紫外光谱计算出的带隙  $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 2.19 \text{ eV}$ , 通过公式:  $\text{LUMO} = \text{HOMO} + E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ , 可间接计算出 LUMO 能量为  $-3.39 \text{ eV}$ 。

### 2.3 热稳定性

化合物 L 在  $\text{N}_2$  气中以  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温, 测得其在  $60 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内起始分解温度约  $304 \text{ }^\circ\text{C}$ , 到  $455 \text{ }^\circ\text{C}$  失重率才为 78%。说明化合物 L 在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  以下有较好的热稳定性。

## 3 结 论

设计合成了一种 D- $\pi$ -A 结构异佛尔酮新型衍生物 L, 通过红外光谱、核磁共振氢谱对其结构进行了表征, 初步研究了化合物 L 的光学性质, 其膜的最大发射峰在  $670 \text{ nm}$  左右, 属纯红光材料。经循环伏安测试得到化合物的分子 HOMO、LUMO 轨道能量分别为  $-5.58$  和  $-3.39 \text{ eV}$ 。化合物具有较高的热稳定性, 有利于其在电致发光器件中的应用。

## 参 考 文 献

- [1] Anthopoulos T D, Frampton M J, Namdas E B, *et al* Solution-Processable Red Phosphorescent Dendrimers for Light-Emitting Device Applications[J]. *Adv Mater*, 2004, **16**:557-560.
- [2] Tsuboyama A T, Lwawaki H, Furugori M, *et al*. Homoleptic Cyclometalated Iridium Complexes with Highly Efficient Red Phosphorescence and Application to Organic Light-Emitting Diode[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**:12971-12979.
- [3] Chen C T. Evolution of Red Organic Light-Emitting Diodes: Materials and Devices[J]. *Chem Mater*, 2004, **16**:4389-4400.
- [4] Li J Y, Hong Z R, Tong S W, *et al*. A New Family of Isophorone-Based Dopants for Red Organic Electroluminescent Devices[J]. *Chem Mater*, 2003, **15**:1486-1490.
- [5] Zhang X H, Chen B J, Lin X O, *et al*. A New Family of Dopants Based on Chromene-Containing Compounds for Organic Electroluminescent Devices[J]. *Chem Mater*, 2001, **13**:1565-1569.
- [6] Swanson S A, Wallraff G M, Chen J P, *et al*. Stable and Efficient Fluorescent Red and Green Dyes for External and Internal Conversion of Blue OLED Emission[J]. *Chem Mater*, 2003, **15**:2305-2312.
- [7] Tang C W, VanSlyke S A, Chen C H. Electroluminescence of Doped Organic Thin Films[J]. *J Appl Phys*, 1989, **65**:3610-3616.
- [8] Sonawane Y A, Phadtare S B, Borse B N, *et al*. Synthesis of Diphenylamine-Based Novel Fluorescent Styryl Colorants by Knoevenagel Condensation Using a Conventional Method, Biocatalyst, and Deep Eutectic Solvent[J]. *Org Lett*, 2010, **12**:1456-1459.
- [9] Zhou X H, Luo J D, Davies S H, *et al*. Push-Pull Tetraene Chromophores Derived from Dialkylaminophenyl, Tetrahydroquinolinyl and Julolinyl Moieties: Optimization of Second-order Optical Nonlinearity by Fine-Tuning the Strength of Electron-Donating Groups[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**:1390-1398.
- [10] Massin J, Dayoub W, Mulatier J C, *et al*. Near-Infrared Solid-State Emitters Based on Isophorone: Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Properties[J]. *Chem Mater*, 2011, **23**:862-873.
- [11] TAN Maohuai, XU Yongfen, QIN Weiming, *et al*. Synthesis and Characterization of 4,4'-Diamino-1,4-Diphenoxy Alkane

- [J]. *Insul Mater*, 2006, (1):11-12 (in Chinese).
- 谭茂怀,徐永芬,钦维明,等. 4,4'-二氨基-1,4-二苯氧基烷烃的合成及表征[J]. *绝缘材料*, 2006, (1):11-12.
- [12] Oh J W, Lee Y O, Kim T H, *et al.* Enhancement of Electrogenated Chemiluminescence and Radical Stability by Peripheral Multidonors on Alkynylpyrene Derivatives[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**:2522-2524.
- [13] SONG Wenli, ZHOU Wen, WANG Peng, *et al.* Synthesis of Pyrazole Derivatives with D- $\pi$ -A Style and Its Optical Property [J]. *Chinese J Synth Chem*, 2008, **16**(3):286-288 (in Chinese).
- 宋文利,周雯,王鹏,等. D- $\pi$ -A 型吡唑衍生物的固相合成及其光学性质[J]. *合成化学*, 2008, **16**(3):286-288.
- [14] Zhou Y, Kim J W, Kim J M, *et al.* Novel Bi-Nuclear Boron Complex with Pyrene Ligand: Red-Light Emitting as well as Electron Transporting Material in Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Org Lett*, 2010, **12**:1272-1275.
- [15] Wei Y, Chen C T. Doubly Ortho-Linked *cis*-4,4'-Bis(diarylamino) stilbene/Fluorene Hybrids as Efficient Nondoped, Sky-Blue Fluorescent Materials for Optoelectronic Applications[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**:7478-7479.
- [16] Zuo J L, Yang J X, Wang F Z, *et al.* 2,6-Diphenylpyridine-Based Organic Emitter for Electroluminescent Device [J]. *J Photochem Photobiol A*, 2008, **199**:322-329.
- [17] Liu M S, Luo J D, Jen A K Y. Efficient Green-Light-Emitting Diodes from Silole-Containing Copolymers[J]. *Chem Mater*, 2003, **15**:3496-3500.

## Synthesis and Properties of a New D- $\pi$ -A Type Isophorone Derivative

REN Jun, YANG Peng, DING Aixiang, WANG Shaomin, YANG Jiaxiang\*  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039, China)

**Abstract** A new isophorone derivative (2-(3-(4-(bis(2-(2-nitrophenoxy) ethyl) amino) styryl)-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-ylidene) malononitrile) of donor- $\pi$ -acceptor (D- $\pi$ -A) type which yield was 80.7% was synthesized by Knoevenagel reaction and characterized by FT-IR and  $^1\text{H}$  NMR. Its UV-Vis absorption spectrum and fluorescent properties, thermal stability and electrochemical properties were preliminarily investigated. The results showed that the target compound had good fluorescence properties and thermal stability and demonstrated instructive explorations for pursuing new luminescent materials.

**Keywords** D- $\pi$ -A molecule, red fluorescent material, optical properties, Knoevenagel reaction