

文章编号:1674-2869(2014)03-0038-06

双苯乙烯取代噻咯的合成及聚集态诱导发光

刘治田,黄卉芬,郑乐驰,张林骅,朱诗瑶

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:聚集态诱导发光(AIE)材料由于克服了有机发光材料常见的聚集态荧光猝灭现象,提高了固体发光效率而引起了研究者的重视,而噻咯(Silole)是具有 AIE 性质的环状多烯化合物中最具代表性的一种.实验合成了一种双苯基乙烯取代的含硅杂环化合物 1,1-二甲基-3,4-二苯基-2,5-二苯基乙烯 Silole,并利用核磁共振表征了其结构,表明为目标产物.紫外可见分光光度法测试结果表明吸收峰在 380 nm 处.光致发光测试显示发射峰在 420 nm 处,并通过改变良溶剂和不良溶剂的比例,测试了目标产物的聚集态诱导发光性质.所选良溶剂/不良溶剂组分别为二氯甲烷/甲醇(甲苯、水)、四氢呋喃/甲醇(甲苯、水).结果表明,该化合物在良溶剂中发光微弱,但在聚集态下具有良好的荧光性能,显示出明显的聚集态诱导发光性质.

关键词:硅杂环戊二烯;荧光;聚集态诱导发光

中图分类号:O627.41

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.03.008

0 引 言

荧光材料在传感器和光电功能器件等领域的应用备受瞩目,例如有机发光二极管(OLED),由于 OLED 在柔性显示方面有巨大的潜在应用价值,近年来受到学者和商业界的高度重视,是当前研究和开发的热点之一.大多数有机发光材料可以在溶液中表现出良好的发光性能,但在聚集态时(如固体状态)却表现发光效率低甚至不发光的现象,即聚集态荧光猝灭(Aggregation-caused quench, ACQ)^[1-3].在固体状态下使用的 OLED 材料,随着固态薄膜的形成出现聚集态猝灭现象,这阻碍了 OLED 技术的发展^[4-5].人们已经尝试通过物理、化学等手段阻止分子的聚集,以获得固态发光效率高的材料^[6-9]并取得了积极效果,但是复杂的合成路线使这类材料很难工业化应用.2001年,香港科技大学唐本忠的团队发现了硅杂环戊二烯(silole),该化合物在溶液状态下不发光,而在固态时却呈现优良的发光特性,他将这一奇特的现象命名为聚集态诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)^[10].具有 AIE 性质的化合物从根本上克服了 ACQ 的难题,引起了广泛的研究兴趣.至今已开发出从蓝光到红光覆盖整个可见波长范围的 AIE 体系,并利用这些化合物制备

出高效的发光器件^[11-15].众多研究组通过实验分析和理论计算,已经提出多种可能的机理,包括分子内旋转受限、分子内共平面、抑制光化学或光物理过程、非紧密堆积、形成 J-聚集体以及形成特殊激基缔合物等^[16].目前具有聚集诱导发光特性的小分子材料主要有吡喃型化合物^[8]、硅杂环戊二烯类化合物^[17-18]、二苯乙烯型化合物^[19]、四苯乙烯型化合物^[20]、双芪类化合物^[21]等,聚合物材料有含 Silole 基团的聚合物、聚乙炔类、聚三唑类、聚茚酮衍生物等^[8].

Silole 是具有 AIE 性质的环状多烯化合物中最有代表性的一种.本文在 Silole 分子的 2,5 位引入苯乙烯基,合成了具有 AIE 性质的新型化合物 1,1-二甲基-3,4-二苯基-2,5-二苯基乙烯 Silole (SSS),利用核磁共振(NMR)、紫外可见分光光度法(UV-Vis)表征了其结构,并且通过光致发光(PL)测试研究其 AIE 性能.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

二甲基双(苯乙炔基)硅烷由文献^[22]所述方法合成,并经过重结晶以达到反应所需纯度.蔡、锂、氯化锌、对溴苯乙烯、二(三苯基磷)二氯化钯[PdCl₂(PPh₃)₂]从国药集团化学试剂有限公司购

收稿日期:2013-12-23

基金项目:国家自然科学基金(51003080);武汉市青年科技晨光计划(201271031385);湖北省自然科学基金(2012FFB04705);武汉工程大学研究生创新基金

作者简介:刘治田(1981-),男,湖北黄冈人,教授,博士.研究方向:功能高分子材料.

买并直接使用。四氢呋喃(THF)从武汉申氏化工仪器网络有限公司购买,经金属钠除水后以二苯甲酮作为指示剂,经蒸馏后使用。

1.2 材料的表征和测试仪器

$^1\text{H-NMR}$ 谱使用 Agilent Technologies 400MR 核磁共振仪在 400 MHz 下测试,氘代氯仿为溶剂,四甲基硅(TMS)为内标。UV/Vis 吸收光谱使用 PerkinElmer Lambda 35 UV/Vis 紫外光谱仪进行测试。溶液的光致发光光谱(PL)使用 Cary Eclipse FL0910M014 荧光光谱仪测试。

1.3 1,1-二甲基-3,4-二苯基-2,5-二苯基乙炔 Silole(SSS)的合成

将 1.58 g 萘(12.1 mmol)溶于 12 mL 四氢呋喃(THF)中,在氮气保护下将 0.084 g 金属锂(12 mmol)剪成小颗粒加入溶液中,室温下反应 5 h,生成萘锂(LiNaph)。将 0.78 g 二甲基双(苯

乙炔基)硅烷(3 mmol)溶于 8 mL THF 中,将其滴加到已经制备好的萘锂溶液中,反应约 30 min,即生成 1,1-二甲基-3,4-二苯基-2,5-二锂硅杂环戊二烯。然后将该溶液降温至 0 °C,加入 3 g ZnCl_2 (TMEDA)(12 mmol)和 20 mL THF,得到黑色悬浮液。再升温至室温,搅拌 1 h,得到 1,1-二甲基-3,4-二苯基-2,5-二氯化锌硅杂环戊二烯稀溶液^[23]。将溶液缓慢滴加到对溴苯乙烯溶液中,之后继续反应 24 h。停止搅拌,过滤,将盐酸(1 mol/L)加入反应物溶液中,用乙醚萃取 3 次。有机层经过饱和盐水洗涤,然后用无水 MgSO_4 干燥,除去溶剂。用二氯甲烷/石油醚(1:8)混合溶剂进行硅胶柱层析。所得物质再用甲苯/正庚烷混合溶剂重结晶,得到 1.02 g 黄色固体,产率为 73%,产物命名为 SSS。SSS 的合成路线见图 1。

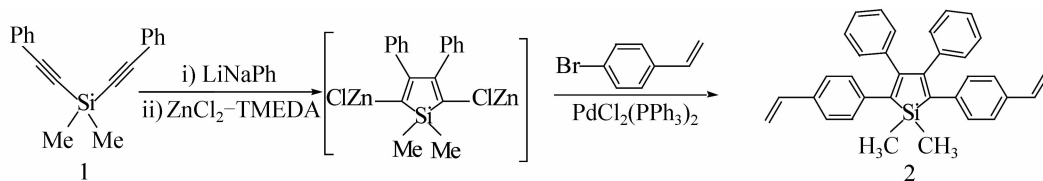


图 1 SSS 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of SSS

经 $^1\text{H-NMR}$ 谱分析测试表明为目标产物 1,1-二甲基-3,4-二苯基-2,5-二苯基乙炔硅杂环戊二烯。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3); δ (TMS): 7.17(d, 4H, phenyl-H), 7.02(m, 6H, phenyl-H), 6.88(d, 4H, phenyl-H), 6.82(m, 4H, phenyl-H), 6.66-6.58(m, 2H), 5.65(d, 2H), 5.15(d, 2H), 0.48(s, 6H, CH_3)。

2 SSS 的光致发光(PL)性能测试

二氯甲烷(DCM)和四氢呋喃(THF)为 SSS 的良溶剂,而甲醇、甲苯、水则为不良溶剂,会使 SSS 分子处于聚集态。将 SSS 溶解于其良溶剂中,再往溶液中添加不同比例的不良溶剂,用荧光光谱仪测试 SSS 的聚集态诱导发光性能。下面以 DCM 体系为例进行说明。

2.1 SSS 在 DCM 体系中的光致发光(PL)测试

将 SSS 溶于良溶剂 DCM 中,再往溶液中添加不良溶剂甲醇(甲苯、水),使混合溶液中 DCM 与甲醇(甲苯、水)的体积比例分别为 100:0, 70:30, 50:50, 20:80, 10:90, 用荧光分度计分别测试不同甲醇(甲苯、水)含量的 SSS 溶液的光致发光性质。

①取 SSS 1 mg 溶于 5 mL DCM 溶剂中,配成质量浓度为 0.2 mg/mL 的 SSS 溶液。取出一定体

积的 SSS 溶液装入 5 个玻璃瓶中,分别加入不同比例的甲醇(甲苯、水),使 DCM 在混合溶液中的比例保持为 100%, 70%, 50%, 20%, 10%(见表 1)。

表 1 混合溶液 DCM/甲醇比例

Table 1 The DCM/methanol ratios of mixed solutions

溶剂种类	V/mL	V/mL	V/mL	V/mL	V/mL
DCM	1.0	0.7	0.5	0.2	0.1
甲醇	0	0.3	0.5	0.8	0.9

②用 DCM 润洗比色皿。装满 DCM,用荧光光度计对纯溶剂进行 PL 测试,校零。

③将 DCM 配比为 100% 的溶液倒入比色皿,进行 PL 测试。

④倒出溶液,用 DCM 润洗比色皿,对 DCM 配比为 70% 的混合溶液进行 PL 测试。

⑤重复步骤③和步骤④,测试其他配比的混合溶液的 PL 性能。

⑥分别用甲苯和水替换甲醇,更换一个比色皿,重复①~⑤的操作。

2.2 SSS 在 THF 体系中的光致发光(PL)测试

SSS 在 THF 体系中的 PL 测试操作过程可参照 SSS 在 DCM 体系中的操作,只需用 THF 替换 DCM 进行测试即可。

3 结果与讨论

3.1 SSS 的紫外吸收光谱

图 2 为 SSS 的溶液和薄膜的 UV 吸收光谱, 图中实线为溶液状态下吸收曲线, 虚线为薄膜状态下吸收曲线, SSS 分子溶液和薄膜的最大吸收波长都在 380 nm.

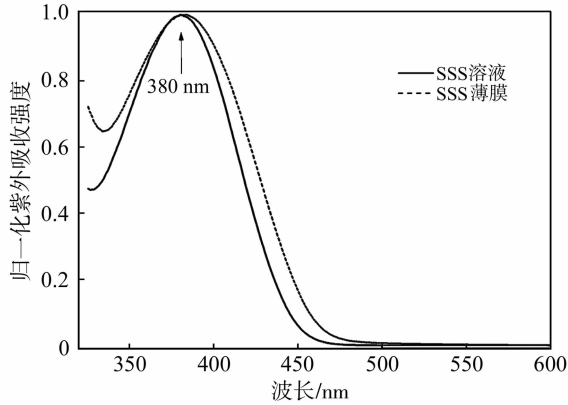


图 2 SSS 的二氯甲烷溶液和薄膜的 UV 吸收光谱
Fig. 2 UV absorption spectra of dichloromethane solution and film of SSS

3.2 SSS 的聚集态诱导发光效应 (AIE)

3.2.1 SSS 在 DCM 体系中的 PL 光谱

图 3~图 5 所示的是 SSS 分别在不同比例的 DCM/甲醇、DCM/甲苯和 DCM/水的混合溶液中的荧光光谱. 从图 3~图 5 可以看出, 随着不良溶剂含量的增加, SSS 的荧光强度呈递增趋势, SSS 的最大发射波长位于 420 nm 左右. 下面以 DCM/水体系为例进行详细说明. 如图 5 所示, 在良溶剂 DCM 中的荧光发射强度很弱, 当混合溶液中水含量低于 50% (质量分数, 下同) 时, 随着水含量的增加荧光强度略有增强; 当水含量达到 50% 时, SSS 的发光强度明显增强. 随着水含量的增加, 当混合溶液中水含量达到 80% 及以上时, 混合溶液的荧光强度

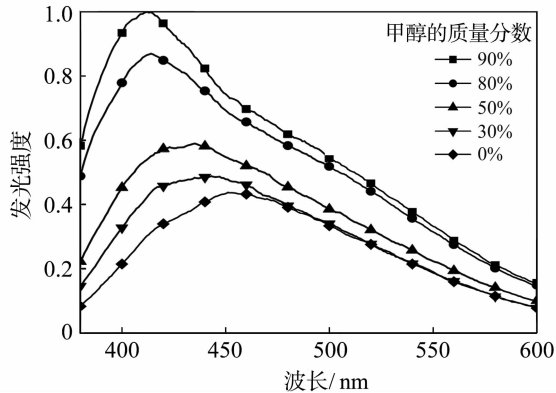


图 3 SSS 在二氯甲烷和甲醇混合溶液中的荧光光谱
Fig. 3 PL spectra of SSS in a mixed solution of DCM and methyl alcohol

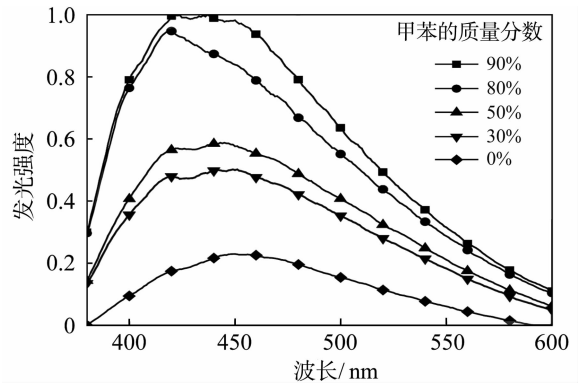


图 4 SSS 在二氯甲烷和甲苯混合溶液中的荧光光谱
Fig. 4 PL spectra of SSS in a mixed solution of DCM and toluene

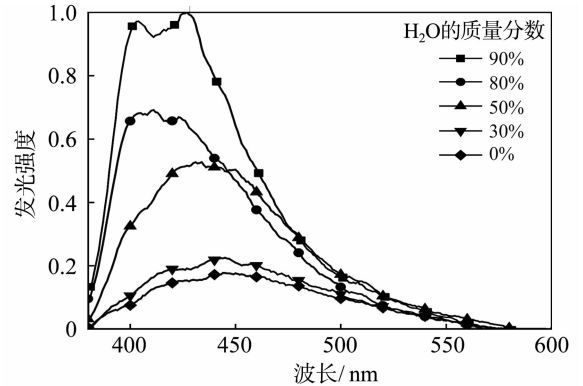


图 5 SSS 在 DCM 和水混合溶液中的荧光光谱
Fig. 5 PL spectra of SSS in a mixed solution of methylene dichloride and water

急剧上升, 当水含量达到 90% 时, 溶液的荧光强度达到最大, 约为纯 DCM 中的 5.5 倍. 这是由于当 SSS 在纯良溶剂 DCM 中时处于溶解状态, 单个分子中 Silole 环上 3,4 位的苯基官能团和 2,5 位的苯乙烯基团在溶剂分子的作用下可以发生自由协同旋转, 消耗了激发态能量, 成为一个非辐射衰变渠道, 导致 SSS 分子荧光减弱; 水是 SSS 的不良溶剂, 当混合溶剂中水含量超过 50% 时, 部分 SSS 分子开始聚集成纳米颗粒, 处于聚集态, 由于空间的限制, 这些 SSS 分子 Silole 环上 2,3,4,5 位的基团自由协同旋转受阻, 即分子内旋转受阻 (restricted intramolecular rotation, RIR), 非辐射衰变渠道被抑制, 激发态分子只能通过辐射衰变回到基态, 导致 SSS 荧光增强^[24].

3.2.2 SSS 在 THF 体系中的 PL 光谱

图 6~图 8 所示的是 SSS 分别在不同比例的 THF/甲醇、THF/甲苯和 THF/水的混合溶液中的荧光光谱. 从图中可以看出, 随着不良溶剂含量的增加, SSS 的荧光强度呈递增趋势, 原因同样为 SSS 分子内旋转受阻 (RIR). 在图 6 和图 7 中 SSS 的最大发射波长位于 420 nm 左右, PL 光谱与前面所示

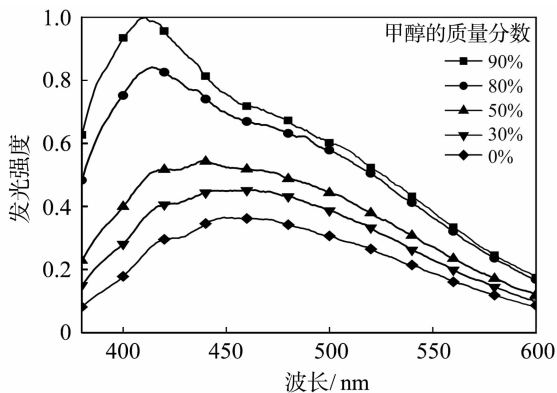


图 6 SSS 在四氢呋喃和甲醇混合溶液中的荧光光谱

Fig. 6 PL spectra of SSS in a mixed solution of THF and methyl alcohol

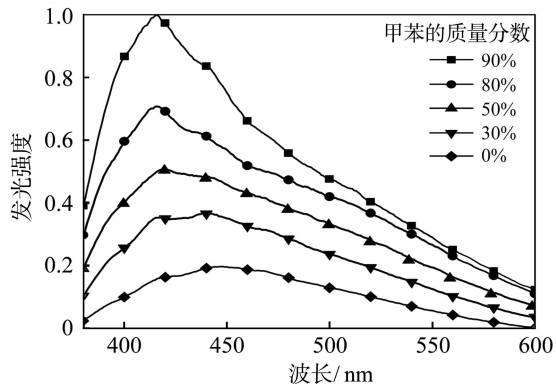


图 7 SSS 在四氢呋喃和甲苯混合溶液中的荧光光谱

Fig. 7 PL spectra of SSS in a mixed solution of THF and toluene

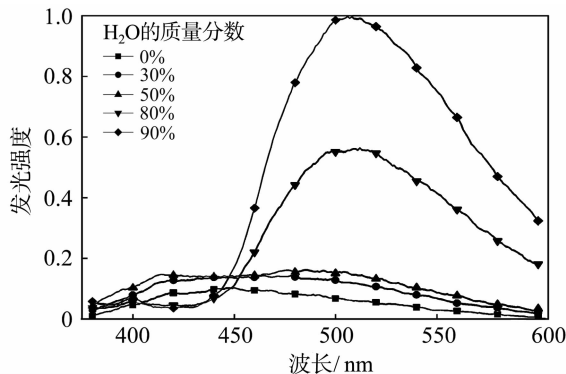


图 8 SSS 在四氢呋喃和水混合溶液中的荧光光谱

Fig. 8 PL spectra of SSS in a mixed solution of THF and water

的 DCM 体系类似。在图 8 中 SSS 在 414 nm 处有一处较弱的发射峰, 归属于 SSS 的单分子发射峰, 另外, 可以看到 SSS 的 PL 光谱出现了非常明显的红移, 最大发射波长移动到 506 nm, 这与前面的 PL 光谱截然不同, 原因可能是混合溶液中 SSS 的聚集形态发生了变化, 当水含量低于 80% 的时候 SSS 在混合溶液中呈纳米花状聚集形态; 当水含量达到 80% 的时候, SSS 由纳米花向纳米球状聚集形态转变, 此时两种聚集形态并存; 而当水含量

达到 90% 的时候, SSS 聚集加剧, 在混合溶液中呈微米球聚集形态^[25]。在高含水量溶液中, SSS 形成了共轭程度、聚集程度高的聚集态, 导致了荧光光谱的红移^[25]。

4 结 语

合成了一种双苯基乙烯取代的含硅杂环化合物: 1,1-二甲基-3,4-二苯基-2,5-二苯乙烯 Silole (SSS), 该化合物具有明显的聚集态诱导发光性质。SSS 在 380 nm 处有吸收峰, 最大发射波长位于 420 nm 处。通过往 SSS 的良溶剂中添加不良溶剂的方法验证了该化合物的 AIE 特征的产生机理为聚集态分子内旋转受限。该化合物在常见的有机溶剂中具有良好溶解性, 其末端带有活泼的苯乙烯基, 可以通过自由基聚合或 Heck 反应制备出含硅杂环的聚合物, 是一种非常有潜力应用于发光二极管的材料。

致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、湖北省科技厅、武汉市科技局对本研究的支持和帮助。

参考文献:

- [1] FRIEND R H, GYMER R W, HOLMES A B, et al. Electroluminescence in conjugated polymers[J]. Nature, 1999, 397: 121-128.
- [2] TOAL S J, JONES K A, MAGDE D, et al. Luminescent silole nanoparticles as chemoselective sensors for Cr(VI) [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17: 11661-11665.
- [3] CACIALLI F, WILSON J S, MICHELS J J, et al. Cyclodextrin-threaded conjugated polyrotaxanes as insulated molecular wires with reduced interstrand interactions[J]. Nature Materials, 2002, 1: 160-164.
- [4] CHEN C T. Evolution of red organic light-emitting diodes: materials and devices [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16: 4389-4400.
- [5] Kwon T W, Alam M M, Jenekhe S A. N-type conjugated dendrimers: convergent synthesis, photophysics, electroluminescence, and use as electron-transport materials for light-emitting diodes[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16: 4657-4666.
- [6] TANG C W, VANSLYKE S A, CHEN C H. Electroluminescence of doped organic thin films [J]. Journal of Applied Physics, 1989, 65: 3610-3616.
- [7] THOMAS K R J, LIN J T, TAO Y T, et al. Star-shaped thieno-[3,4-b]-pyrazines: a new class of red-emitting electroluminescent materials [J]. Advanced

- Materials, 2002, 14: 822 - 826.
- [8] HE F, XU H, YANG B, et al. Oligomeric phenylenevinylene with cross dipole arrangement and amorphous morphology: enhanced solid-state luminescence efficiency and electroluminescence performance[J]. Advanced Materials, 2005, 17: 2710 - 2714.
- [9] FIGUEIRA-DUARTE T M, DEL ROSSO P C, TRATTNING R, et al. Designed suppression of aggregation in polypyrene: toward high-performance blue-light-emitting diodes[J]. Advanced Materials, 2010, 22: 990 - 993.
- [10] LAM J W Y, LUO J D, DONG Y P, et al. Functional polyacetylenes: synthesis, thermal stability, liquid crystallinity, and light emission of polypropiolates[J]. Macromolecules, 2002, 35: 8288 - 8299.
- [11] WANG M, ZHANG G X, ZHANG D Q, et al. Fluorescent bio/chemosensors based on silole and tetraphenylethene luminogens with aggregation-induced emission feature[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20: 1858 - 1867.
- [12] 钱立军, 支俊格, 佟斌, 等. 具有聚集态诱导发光性质的化合物[J]. 化学进展, 2008, 20: 673 - 678.
QIAN Li-jun, ZHI Jun-ge, TONG Bin, et al. Organic compounds with aggregation-induced emission[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20: 673 - 678. (in Chinese)
- [13] 钱妍, 解令海, 王双清, 等. 聚集诱导的荧光增强体系研究进展[J]. 南京邮电大学学报: 自然科学版, 2008, 28: 1 - 8.
QIAN Yan, XIE Ling-hai, WANG Shuang-qing, et al. Progress in organic compounds with aggregation induced enhanced emission[J]. Journal of Nanjing University of Posts and Telecommunications: Natural Science, 2008, 28: 1 - 8. (in Chinese)
- [14] ZHAO Y S, FU H B, HU H B, et al. Tunable emission from binary organic one-dimensional nanomaterials: an alternative approach to white-light emission[J]. Advanced Materials, 2008, 20: 79 - 83.
- [15] SHIMIZU M, HIYAMA T. Organic fluorophores exhibiting highly efficient photoluminescence in the solid state[J]. Chemistry - An Asian Journal, 2010, 5: 1516 - 1531.
- [16] 张双, 秦安军, 孙景志, 等. 聚集诱导发光机理研究[J]. 化学进展, 2011, 23: 623 - 636.
ZHANG Shuang, QIN An-jun, SUN Jing-zhi, et al. Mechanism study of aggregation-induced emission[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23: 623 - 636. (in Chinese)
- [17] CHEN J W, LAW C C W, LAM J W Y, et al. Synthesis, Light emission, nanoaggregation, and restricted intramolecular rotation of 1,1-substituted 2,3,4,5-tetraphenylsiloles [J]. Chemistry of Materials, 2003, 15: 1535 - 1546.
- [18] CHEN J W, PENG H, LAW C C W, et al. Hyperbranched poly(phenylenesilole)s: synthesis, thermal stability, electronic conjugation, optical power limiting, and cooling-enhanced light emission[J]. Macromolecules, 2003, 36: 4319 - 4327.
- [19] An B-K, Lee D-S, Lee J-S, et al. Strongly fluorescent organogel system comprising fibrillar self-assembly of a trifluoromethyl-based cyanostilbene derivative [J]. Journal of American Chemical Society, 2004, 126: 10232 - 10233.
- [20] 王筱梅, 杨平, 施琴芬, 等. 四(4,4',4'',4'''-N,N-二乙氨基)四苯乙烯光致发光与分子的构象效应[J]. 化学学报, 2003, 61(10): 1646 - 1652.
WANG Xiao-mei, YANG Ping, SHI Qin-fen, et al. Study on photoluminescence behavior and conformation effects of tetrakis-(4,4',4'',4'''-N,N-diethylamino) tetraphenyl ethylene[J]. Acta Chimica Sinica, 2003, 61(10): 1646 - 1652. (in Chinese)
- [21] XIE Z Q, YANG B, XIE W J, et al. A class of nonplanar conjugated compounds with aggregation-induced emission: structural and optical properties of 2,5-diphenyl-1,4-distyrylbenzene derivatives with all cis double bonds[J]. Journal of Chemical Physics B, 2006, 110: 20993 - 21000.
- [22] YAMAGUCHI S, ENDO T, UCHIDA M, et al. Toward new materials for organic electroluminescent devices: synthesis, structures, and properties of a series of 2,5-diaryl-3,4-diphenylsiloles[J]. Chemistry - A European Journal, 2000, 6: 1683 - 1692.
- [23] LIU Z T, WANG L, CHEN J W, et al. Synthesis and optoelectronic properties of silole-containing polyfluorenes with binary structures[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007, 45: 756 - 767.
- [24] 刘治田, 刘菁, 樊强, 等. 聚合物聚集诱导发光体系及机理研究进展[J]. 高分子通报, 2012, 11: 40 - 57.
LIU Zhi-tian, LIU Jing, FAN Qiang, et al. Research progress on polymer aggregation-induced emission systems and mechanisms [J]. Polymer Bulletin, 2012, 11: 40 - 57. (in Chinese)
- [25] BHONGALE C J, CHANG C-W, DIAU E W-G, et al. Formation of nanostructures of hexaphenylsilole with enhanced color-tunable emissions[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 419: 444 - 449.

Synthesis and aggregation-induced emission performance of diphenylethenyl-substituted silole

LIU Zhi-tian, HUANG Hui-fen, ZHENG Le-chi, ZHANG Lin-hua, ZHU Shi-yao

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Aggregation-induced emission (AIE) materials have attracted a great deal of interest as they overcome aggregation-caused quenching which is common in organic light-emission materials and improve the emission efficiency in solid state. Among the cyclic polyene compounds with AIE properties, silole is the most typical one. In this research, 1,1-dimethyl-3,4-diphenyl-2,5-bis-(4-vinyl-phenyl) silole was synthesized and its structure was characterized by nuclear magnetic resonance, showing that it is the target product. Its absorption peak is at 380 nm by ultraviolet spectra and its emission peak is at 420 nm by photoluminescence spectra. AIE properties are tested by varying the ratios of good and poor solvents in PL tests. The mixed solvents are dichloromethane/methanol (water, toluene) and tetrahydrofuran/methanol (water, toluene) respectively. The preliminary results show that the compound exhibits weak emission in good solvents, but strong fluorescence in aggregates, indicating that it is an aggregation-induced emission compound.

Key words: silole; fluorescence; aggregation-induced emission

本文编辑: 龚晓宁