

文章编号: 1007-2780(2013)01-0045-05

# 蓝光材料 3,3'-二甲基-9,9'-联蒽的合成及光电性能研究

姜菡雨, 徐茂梁\*, 胡琳琳, 张创军, 王歌扬

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065, E-mail: jianghanyu612@126.com)

**摘 要:** 以 2-甲基蒽醌为原料, 经两步反应合成了 3,3'-二甲基-9,9'-联蒽, 并通过核磁共振、元素分析等对其结构进行了确证和表征。该方法工艺简单, 反应步骤少, 收率高, 绿色环保。同时探讨了不同还原剂及配料比对反应收率的影响, 并利用紫外-可见光吸收光谱和发射光谱对其光学性能进行研究。研究表明, 该化合物在近紫外光激发下发出明亮的蓝光, 发射中心波长位于 447 nm 处, 荧光量子效率为是 9,9'-联蒽的 1.18 倍, 是一种良好的蓝光材料。

**关 键 词:** OLED; 蓝光材料; 3,3'-二甲基-9,9'-联蒽; 合成

**中图分类号:** TN383+.1

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3788/YJYXS20132801.0045

## Synthesis and Optical Properties of Blue Emitting Material 3,3'-Dimethyl-9,9'-Bianthracene

JIANG Han-yu, XU Mao-liang\*, HU Lin-lin, ZHANG Chuang-jun, WANG Ge-yang

(Xian Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China, E-mail: jianghanyu612@126.com)

**Abstract:** 3,3'-dimethyl-9,9'-bianthracene was synthesized from 2-methyl-anthraquinone through two steps reactions, and its structure was determined by means of  $^1\text{H}$  NMR spectra and elemental analysis. The synthetic pathway has more advantages such as few reaction steps, high yield, easy purification and so on. Moreover, the effects on the reaction yield by different reductants and mole ratios were also discussed and its optical properties were characterized by the absorption and photoluminescence (PL) spectra. The results indicated that the maximum emission peak of the compound is at 447 nm, which is the typical blue fluorescence and its fluorescence quantum yield is 1.18 times than that of 9,9'-bianthracene.

**Key words:** OLED; blue emitting material; 3,3'-dimethyl-9,9'-bianthracene; synthesis

## 1 引 言

自 1987 年美国 Eastman Kodak 公司的 C. W. Tang 和 S. A. VanSlyke 研究小组成功制成首个性能良好的 OLED 器件以来, 有机电致发光显示以其突出优势进入了全新的发展阶段<sup>[1-3]</sup>。

为了实现全彩显示, 高色纯度和高效率的红、

绿、蓝三基色材料是必备的条件<sup>[4]</sup>。目前, 蓝光材料的研究进展相对于绿光和红光材料较慢, 因为蓝光材料要求能隙较宽, 获得蓝光发射难度更大。在分子设计上要求材料具有一定程度的共轭结构, 但分子偶极矩不能太大, 否则, 发光光谱容易红移至绿光区。

蒽环作为一个优良的荧光基团被广泛应用于

收稿日期: 2012-09-07; 修订日期: 2012-10-20

基金项目: 西安市经开区科技创新项目(No. JKZD110532)

作者简介: 姜菡雨(1989—), 女, 陕西西安人, 硕士研究生, 主要从事有机电致发光材料研究。

\* 通信联系人, E-mail: maoliangxu@yahoo.com.cn

蓝光材料中,目前的研究往往通过多种取代基对它的修饰来实现对它性能的改善<sup>[5-9]</sup>。一些性能优良的蒽类衍生物,如 9,10-二苯基蒽(DPA)和 9,10-二(2-萘基)蒽(ADN),虽然具有荧光量子效率高和稳定性好等优点,但其不稳定的薄膜却是加速器件衰退、造成器件寿命不佳的重要原因之一<sup>[10-12]</sup>。联蒽类化合物因其非平面结构而大大改善了成膜性不佳的问题,是近年来引起广泛关注的一类新型蓝光材料<sup>[13-15]</sup>。

本文以 2-甲基蒽醌为原料,详细阐述了 3,3'-二甲基-9,9'-联蒽的合成及提纯方法,并通过核磁共振、元素分析等对其结构进行了表征与解析。与传统方法<sup>[16]</sup>相比,本方法简化了反应步骤,优化了反应条件,降低了反应成本,且合成过程中使用的均为常见药品与试剂,毒性小,污染少,适合工业化生产。同时利用紫外-可见光吸收光谱和发射光谱研究其光学性能。目标化合物的合成路线如图 1 所示。

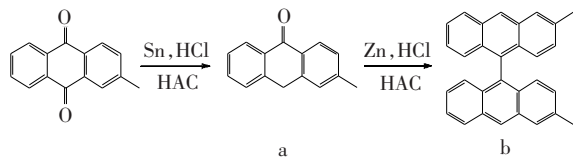


图 1 目标化合物的合成路线

Fig. 1 Synthetic pathway for the target compound

## 2 实 验

### 2.1 主要仪器与试剂

AV500 型核磁共振仪( $\text{CDCl}_3$  作溶剂, TMS 作内标, 瑞士 Bruker 公司); Vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司); HP1100 型高效液相色谱仪(美国 Hewlett-Packard 公司)。

实验中所用药品与试剂均为分析纯。

### 2.2 实验步骤

#### 2.2.1 3-甲基蒽酮的合成

氮气保护下,将 2-甲基蒽醌(0.1 mol, 22.2 g)、锡粒(0.2 mol, 23.8 g)与醋酸 200 mL 加入到 500 mL 三口瓶中,待 2-甲基蒽醌溶解后缓慢滴入浓盐酸 60 mL(质量分数为 37%),1 h 滴完,回流反应 2 h。冷却至室温后,将反应液倒入 100 mL 水中有固体析出,静置、过滤,得到的滤饼用水(100 mL $\times$ 3)洗至中性,滤饼脱色后用丙酮与正

己烷(体积比为 1:3)混合溶剂 120 mL 重结晶,得到 3-甲基蒽酮固体 15.1 g,收率 73.1%。

#### 2.2.2 3,3'-二甲基-9,9'-联蒽的合成

氮气保护下,将 3-甲基蒽酮(0.05 mol, 10.4 g)与醋酸 100 mL 加入到 500 mL 三口瓶中,待 3-甲基蒽酮溶解后分批次加入锌粒(0.25 mol, 16.3 g),再缓慢滴入浓盐酸 150 mL(质量分数为 37%),加热升温至 130  $^{\circ}\text{C}$ ,搅拌反应 2 h,冷却至室温后即有固体析出,过滤,得到的滤饼用水(60 mL $\times$ 3)洗至中性,滤饼用 50 mL 甲苯重结晶,得到淡黄色固体 3,3'-二甲基-9,9'-联蒽 7.8 g,收率 82.2%,纯度 99.6%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 合成方法的选择

目前报道的合成 9,9'-联蒽的方法较多<sup>[17-18]</sup>,有一步还原和多步还原等,而 3,3'-二甲基-9,9'-联蒽的合成报道却极少<sup>[16]</sup>,且反应总收率较低,仅 6.3%。参考 9,9'-联蒽的合成方法,蒽醌一步还原法反应简单,步骤少,但在合成中不可避免地会生成其异构体 2,2'-二甲基-9,9'-联蒽,造成难以纯化的问题。因而本文选择两步还原思路,以 2-甲基蒽醌为原料,先制备 3-甲基蒽酮,确定了甲基取代基的位置后,再进一步偶联得到 3,3'-二甲基-9,9'-联蒽。该路线成本低,收率高,易纯化,同时避免使用传统方法中涉及到氯化汞、苯等有毒试剂,毒性小,污染少,适合工业化生产。

### 3.2 结构表征

如图 2 和表 1,化合物 a 的核磁数据显示, $\delta=4.31$  处单峰为其 5 位上的两个氢原子峰,表明蒽醌确已被还原,且只有一个羰基还原; $\delta=8.25$  处双峰为其 1 位上的氢原子峰,因其峰形为双峰,表明 2 位上未被取代,即甲基位于 3 位上,进一步证明了该步反应中甲基的定位作用,其生成的主产物确实为 3-甲基蒽酮。

化合物 b 的核磁数据则显示, $\delta=8.55$  处单峰为其 9 位与 9'位上的两个氢原子峰,表明了蒽酮确实进行了自身偶联; $\delta=8.12$  处双峰为其 5 位与 5'位上的氢原子峰; $\delta=7.88$  处双峰为其 4 位与 4'位上的氢原子峰,受甲基推电子共轭效应的影响,其化学位移较 5,5'位向高场移动。

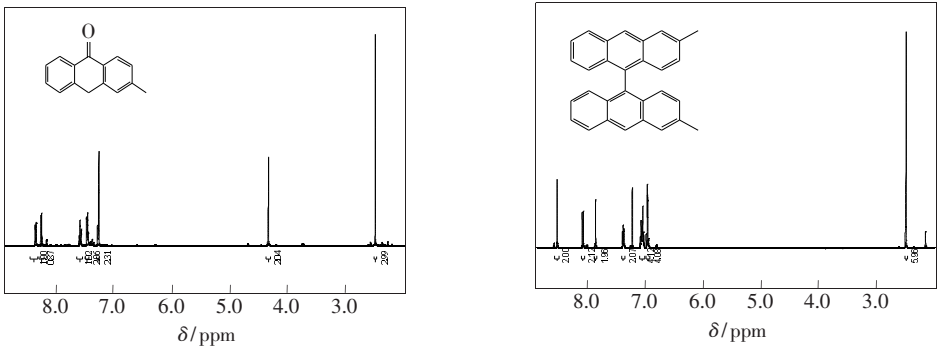


图 2 化合物 a 和化合物 b 的氢谱  
Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of compound a and b

表 1 化合物 a 和 b 的相关数据

Table 1 Relevant data of compound a and b

| 化合物 | 化学结构 | 纯度/% | m. p. /℃ | 元素分析:<br>理论值(实测值)                              | <sup>1</sup> HNMR(500 MHz, CDCl <sub>3</sub> ),δ                                                                                             |
|-----|------|------|----------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a   |      | 98.5 | 102      | C:86.51(86.38)<br>H:5.81(5.90)<br>O:7.68(7.72) | 8.35(d, <i>J</i> = 8.1, 1H), 8.25(d, <i>J</i> = 8.6, 1H), 7.59~7.56 (t, 1H), 7.46~7.44 (m, 2H), 7.27~7.25 (m, 2H), 4.31(s, 2H) 2.45(s, 3H)   |
| b   |      | 99.6 | 265      | C:94.20(94.14)<br>H:5.80(5.86)                 | 8.55(s, 2H), 8.12(d, <i>J</i> = 6.5, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.39~7.42 (t, <i>J</i> = 7.5, 2H), 7.04~7.10 (m, 4H), 6.95~7.01 (m, 4H), 2.49(s, 6H) |

表 2 还原剂对反应的影响

Table 2 Effects of reductants on the reactions

| 序号 | 蒽酮/<br>mol | 还原剂 |        | 浓盐酸/<br>mL | 收率/<br>% |
|----|------------|-----|--------|------------|----------|
|    |            | 种类  | 用量/mol |            |          |
| 1  | 0.05       | Zn  | 0.15   | 100        | 72.6     |
| 2  | 0.05       | Zn  | 0.25   | 150        | 82.2     |
| 3  | 0.05       | Zn  | 0.35   | 200        | 82.9     |
| 4  | 0.05       | Zn  | 0.50   | 300        | 83.2     |
| 5  | 0.05       | Sn  | 0.25   | 150        | 68.7     |
| 6  | 0.05       | Fe  | 0.25   | 150        | 0        |

3.3 还原剂用量对合成 3,3'-二甲基-9,9'-联蒽反应的影响

表 2 中数据显示,以金属锌作为还原剂不仅价格低廉,且收率较高。为了更大程度地适应工

业化生产,降低成本,优选蒽酮与锌摩尔比为 1:5。而且,在放大实验中我们发现,生成的黄色固体会包裹还原剂,导致产率降低,而分批次的加入金属还原剂与盐酸可有效地解决此问题。

3.4 3,3'-二甲基-9,9'-联蒽的光学性能

将 3,3'-二甲基-9,9'-联蒽(DMBA)和 9,9'-联蒽(BA)配制成浓度为 5×10<sup>-5</sup> mol/L 的二氯甲烷溶液,测定紫外-可见光谱和发射光谱数据(如图 2)。

从图可以明显看出,DMBA 与 BA 在 340~410 nm 有吸收峰,这种精细结构是由 π-π\* 跃迁产生的吸收和芳环振动跃迁吸收叠加在一起的结果,表现为蒽基团的特征吸收<sup>[19]</sup>,这是蒽衍生物的共同特征;而 250 nm 处的强吸收峰则是苯环的 π-π\* 电子跃迁。吸收光谱还表明 DMBA 与 BA 的吸收波长均截止在 407 nm(λ<sub>ON</sub>)处,它对应的是

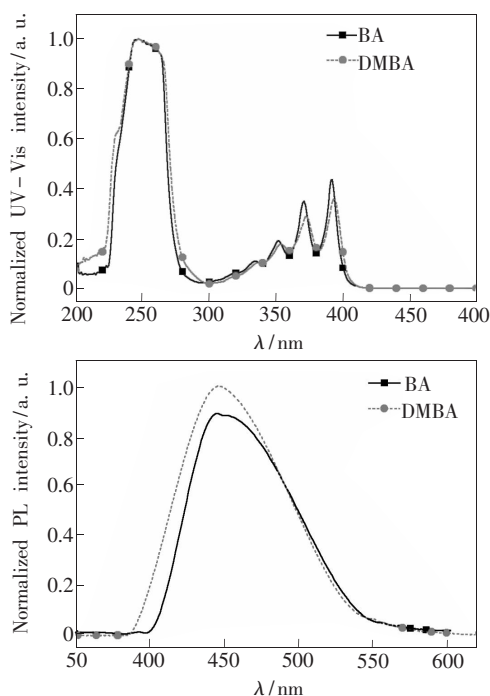


图 2 BA 和 DMBA 的吸收和发射图谱

Fig. 2 UV-Vis and PL spectra of BA and DMBA in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution

材料 LUMO 和 HOMO 的能级之差,即能隙带宽为 3.05 eV ( $E_g = hc/\lambda_{\text{ON}} \approx 1240/\lambda_{\text{ON}}$ )。其吸收带边波长 407 nm 对应蓝紫色,由此光学性质决定该材料的颜色均为淡黄色。

DMBA 和 BA 的荧光最大发射波长均为 447 nm,为典型的蓝色荧光。以 BA 作为标准物质,按照文献报道的计算方法<sup>[20]</sup>,DMBA 在二氯甲烷中的相对荧光量子效率为 1.18。

## 4 结 论

以 2-甲基蒽醌为原料,经两步反应合成了 3,3'-二甲基-9,9'-联蒽,并通过核磁共振、元素分析等对其结构进行了表征。本文的合成方法工艺简单,收率高,成本低,绿色环保。同时利用紫外-可见光吸收光谱和发射光谱对其光学性能进行研究,结果表明在 9,9'-联蒽的 3,3' 位上引入甲基后,材料具有较宽的能隙,且荧光量子效率得到了提高,有望作为蓝光材料应用于有机电致发光器件中。

## 参 考 文 献:

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51 (12): 913-915.
- [2] 马颖,韩薇,张方辉,等. 发光层混合掺杂的白色 OLED 器件 [J]. *液晶与显示*, 2011, 26 (1): 40-43.
- [3] 王振,陈双文,周翔. 高效率有机蓝光和白光电致发光器件 [J]. *发光学报*, 2011, 32(7): 715-719.
- [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] Karatsu T, Hazuku R, Asuke M, *et al.* Blue electroluminescence of silyl substituted anthracene derivatives [J]. *Org. Electron.*, 2007, (8): 357-366.
- [6] Raghunath P, Reddy M A, Gouri C, *et al.* Electronic properties of anthracene derivatives for blue light emitting electroluminescent layers in organic light emitting diodes: A density functional theory study [J]. *J. Phys. Chem. A.*, 2006, 110 (3): 1152-1162.
- [7] Cho I, Kim S H, Kim J H, *et al.* Highly efficient and stable deep-blue emitting anthracene-derived molecular glass for versatile types of non-doped OLED applications [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22: 123-129.
- [8] Ando S, Nishida J, Fujiwara E, *et al.* Novel p- and n-type organic semiconductors with an anthracene unit [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17(6): 1261-1264.
- [9] Park H, Lee J, Kang H, *et al.* Highly rigid and twisted anthracene derivatives: a strategy for deep blue OLED materials with theoretical limit efficiency [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22: 2695-2700.
- [10] Adachi C, Tsutsui T, Saito S. Blue light emitting organic electroluminescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56 (9): 799-801.
- [11] Shi J, Tang C W. Anthracene derivatives for stable blue-emitting organic electroluminescence devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80 (17): 3201-3203.
- [12] Sun J, Zhong H L, Xu E, *et al.* An X-shaped solution-processible oligomer having an anthracene unit as a core: A new organic light-emitting material with high thermostability and efficiency [J]. *Org. Electron.*, 2010, 11: 74-80.
- [13] Li Jian-feng, Chang Wen-li, Tao Chun-lan, *et al.* Synthesis, characterization of 9,9'-bianthracene and fabrication of

9,9'-bianthracene field-effect transistors [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2008, 25(12):4476-4479.

[14] Jou J H, Wu M H, Wang C P, *et al.* Efficient fluorescent white organic light-emitting diodes using co-host/emitter dual-role possessed di(triphenyl-amine)-1,4-divinyl-naphthalene [J]. *Org. Electron.*, 2007, 8: 735-742.

[15] Shen W J, Dodda R, Wu C C, *et al.* Spirobifluorene-linked bisanthracene: an efficient blue emitter with pronounced thermal stability [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(5):930-934.

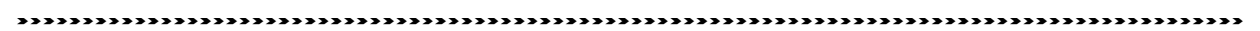
[16] Bell F, Waring D H. Symmetrical dianthryls. Part III [J]. *J. Chem. Soc.*, 1949: 2689-2693.

[17] 董明东,马玲娥. 9,9'-联二萘合成研究进展 [J]. 丹东师专学报,1995,(3):23-26.

[18] 李建丰,常文利,欧谷平,等. 9,9'-联萘的合成及其白色有机电致发光器件的研制 [J]. 功能材料,2009, 6 (40): 936-939.

[19] Kim Y H, Jeong H C, Kim S H, *et al.* High purity blue and high efficiency electroluminescent devices based on anthracene [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15 (11): 1799-1805.

[20] 安永,徐茂梁,王子俊,等. 新型蓝光材料 9,9'-联萘衍生物的合成及其光电性能研究 [J]. 发光学报,2011,32 (9): 890-895.



《发 光 学 报》

——EI 核心期刊 (物理学类; 无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于 1980 年创刊,曾于 1992 年,1996 年,2000 年和 2004 年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于 2000 年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000 年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自 1999 年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自 2000 年;美国《剑桥科学文摘社网站》自 2002 年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自 2003 年已定期收录检索该刊论文;2008 年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010 年被美国“EI”确定为源期刊。2001 年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002 年获中国科学院 2001~2002 年度科学出版基金“择重”资助。2004 年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自 2011 年改为月刊,A4 开本,144 页,国内外公开发行。国内定价:40 元,全年 480 元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

|                              |                       |
|------------------------------|-----------------------|
| 地 址:长春市东南湖大路 3888 号          | 国内统一刊号:CN 22-1116/O4  |
| 《发光学报》编辑部                    | 国际标准刊号:ISSN 1000-7032 |
| 邮 编:130033                   | 国内邮发代号:12-312         |
| 电 话:(0431)86176862, 84613407 | 国外发行代号:4863BM         |
| E-mail: fgxbt@126.com        | http://www.fgxb.org   |