

# 甲基对1,3,6,8-苯基芘光电性质的影响

刘艳玲 杜曼 刘朋军 韩立志 王恩举

(海南师范大学 化学与化工学院,海口 571158)

**摘要:** 采用密度泛函理论(DFT)等量子化学方法对3种甲基取代1,3,6,8-苯基芘化合物进行计算研究. 研究包括基态和激发态几何结构、前线分子轨道、电离能、电子亲和势、空穴/电子重组能及吸收光谱和发射光谱等信息. 结果表明: 化合物的光电性质与苯环上甲基的取代位置密不可分. 在苯环对位引入甲基, 所设计的化合物1,3,6,8-对甲苯基芘(TTPy)与在苯环间位引入甲基的1,3,6,8-间二甲苯基芘(TDMPPy)具有相似的结构和光电性质, 值得进一步实验探索研究.

**关键词:** 甲基取代1,3,6,8-苯基芘化合物; 光电性质; 密度泛函理论

**中图分类号:** O 641 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5137(2014)03-0292-05

## 0 引言

芘是一个相当好的蓝光发色团, 在可见光范围内具有强的紫外吸收及荧光发射, 且具有高载流子迁移率和空穴注入能力, 因而在有机电致发光领域引起了人们广泛关注<sup>[1-8]</sup>. 然而芘自身易形成 $\pi$ 聚集或激基缔合物, 导致荧光猝灭, 并不适合直接用于发光材料<sup>[9-10]</sup>. 因此近年来, 出现了许多对芘改性的发光材料的设计. 为了避免芘的聚集, 大多数方法是在芘的反应位点引入修饰基团, 使分子具有扭曲的空间结构. 然而这也同时削弱了分子的共轭效应, 对 OLEDs 性能产生了不利的影响.

最近, Cheng, Sellinger, Zhao 等工作组报道了一些芘类衍生物, 它们具有高效的电致发光性能, 源于其非常规聚集态<sup>[11-16]</sup>. 如 Zhao 工作组采用 Suzuki 偶联法合成了1,3,6,8-苯基芘衍生物, 即1,3,6,8-邻甲苯基芘(TTPy)和1,3,6,8-间二甲苯基芘(TDMPPy) (图1)<sup>[16]</sup>. 由于甲基取代位置不同, 与TTPy(2-)相比, TDMPPy(3,5-)具有更好的结构平面性和共轭效应, 吸收和发射光谱红移. 尽管后者易形成聚集态, 然而其电致发光性能却优于前者. 在制备的非掺杂OLED器件中, TDMPPy发绿光, 发光亮度可

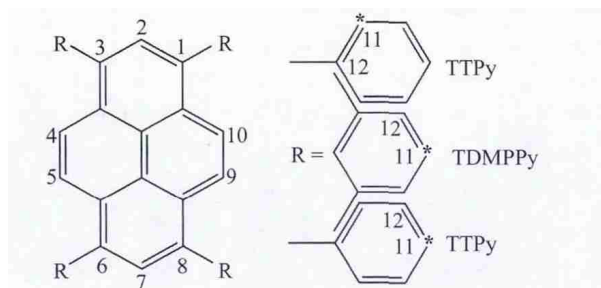


图1 TTPy、TDMPPy 和 TPPy 化合物的结构

收稿日期: 2014-04-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(21162010); 海南省高等学校科学研究项目(Hjk2012-17); 海南师范大学青年教师科研启动项目(QN1432)

通信作者: 韩立志, 中国海南省海口市龙昆南路99号海南师范大学化学与化工学院, 邮编: 571158, E-mail: hanlz78@163.com

高达  $26670 \text{ cd/m}^2$ , 发光效率为  $10.8 \text{ cd/A}$ . 本文作者在 Zhao 等实验基础上, 采用密度泛函理论 (DFT) 等量子化学方法对该类衍生物的结构和光电性质进行了计算和分析, 包含已知化合物 TTPy 和 TDMPPy 及所设计化合物 1,3,6,8-对甲苯基芘 (TPPy), 着重探讨了甲基取代位置对光电性质的影响, 以期为该芘类物质聚集增强发光现象的研究提供理论基础.

## 1 计算方法

运用 Gaussian 09 程序包, 采用 DFT/B3LYP 方法, 结合 6-31G(d) 基组, 对图 1 中所有单分子在中性态及阴、阳离子态下的几何构型进行全优化, 并计算电离能、电子亲和势以及内重组能. 在基态平衡几何构型基础上, 采用 TDDFT-B3LYP/6-31G(d) 方法计算吸收光谱. 通过单组态相互作用 CIS/6-31G(d) 方法计算体系最低激发单重态  $S_1$  的稳定构型, 并用 TDDFT 方法, 在相同水平下计算单线态发光性质.

## 2 结果与讨论

### 2.1 基态和激发态几何结构

对于基态结构, 分析表 1 中 DFT 和 HF 方法计算结果可知, 在 1,3,6,8-苯基芘中, 在苯环的邻位、间位、对位引入甲基, 除芘与取代基甲基苯之间的二面角 (如  $\angle \text{C2}-\text{C1}-\text{C11}-\text{C12}$ 、 $\angle \text{C2}-\text{C3}-\text{C11}-\text{C12}$ ) 外, TTPy、TDMPPy 和 TPPy 3 种化合物的键长、键角及二面角变化微小. 由于在电子相关问题上处理方式的不同, 两种方法优化的结构有所差异, 最大差异在于芘与取代基甲基苯之间的二面角, HF 方法计算结果大于 DFT 方法, 约  $10.2^\circ \sim 12.5^\circ$ . 与实验数值 (TTPy:  $72^\circ \sim 75^\circ$ ; TDMPPy:  $54^\circ \sim 58^\circ$ )<sup>[16]</sup> 比较, DFT 方法计算结果吻合较好, 偏差小于  $4.2^\circ$ , 而 HF 方法相差较大, 约  $6.6^\circ \sim 12.5^\circ$ . 为了节省计算时间, 对于激发态结构, 采用单组态相互作用 CIS 方法优化获得. 与表 1 中 HF 方法计算结果进行比较可发现, 电子激发时, 从基态到第一激发单重态, 3 种化合物的结构变化主要是芘与甲基苯之间二面角的显著减小, 约  $15.7^\circ \sim 17.6^\circ$ . 与 TTPy 相比, TDMPPy 具有更好的分子平面性, 其共轭效应优于前者, 因而在固态时易发生聚集, 与实验现象<sup>[16]</sup> 一致. 有趣的是, 所设计化合物 TPPy 的分子结构与 TDMPPy 非常相似, 这说明在理论上 TPPy 也可在固态时发生聚集, 并具有类似 TDMPPy 的光电性质.

表 1 TTPy、TDMPPy 和 TPPy 化合物的结构参数 (单位: 键长  $d/\text{nm}$  和二面角  $\angle/^\circ$ )

结构参数	TTPy			TDMPPy			TPPy		
	DFT	HF	CIS	DFT	HF	CIS	DFT	HF	CIS
$d(\text{C1}-\text{R})$	0.1497	0.1502	0.1492	0.1491	0.1498	0.1482	0.1490	0.1497	0.1481
$d(\text{C1}-\text{C2})$	0.1398	0.1387	0.1386	0.1397	0.1387	0.1386	0.1398	0.1387	0.1386
$d(\text{C2}-\text{C3})$	0.1398	0.1387	0.1386	0.1398	0.1387	0.1386	0.1398	0.1387	0.1386
$d(\text{C3}-\text{R})$	0.1497	0.1502	0.1492	0.1491	0.1498	0.1482	0.1490	0.1497	0.1481
$d(\text{C4}-\text{C5})$	0.1361	0.1338	0.1377	0.1361	0.1338	0.1375	0.1361	0.1338	0.1375
$\angle \text{C2}-\text{C1}-\text{C11}-\text{C12}$	72.0	84.5	67.0	53.9	64.6	48.8	52.8	63.3	47.6
$\angle \text{C2}-\text{C3}-\text{C11}-\text{C12}$	72.0	84.5	66.9	53.8	64.6	48.8	53.1	63.3	47.6

### 2.2 前线分子轨道

图 2 列出了 3 种化合物的前线分子轨道图, 与文献计算结果<sup>[16]</sup> 吻合较好. HOMO 和 LUMO 都拥有  $\pi$  轨道特征且主要离域在芘环上. 与 TTPy 相比, TDMPPy 和 TPPy 中的苯环对 HOMO 和 LUMO 均有少量贡献. 同时比较表 2 中的计算值与实验结果可知, TTPy 的 HOMO 能级吻合较好, 相差  $0.15 \text{ eV}$ , 而 TDMPPy 的 HOMO 能级却相差很大, 为  $0.51 \text{ eV}$ . 其原因是理论研究时选择的计算模型为分子单体, 实验合成出的前者在固态时确实以单体存在, 而后者却发生了聚集. 化合物 TTPy 和 TDMPPy 的能隙 ( $\Delta_{\text{H-L}}$ ) 与实验值相差较大, 分别为  $0.43 \text{ eV}$  和  $0.38 \text{ eV}$ . 这是由于实验上是采用吸收光谱 (THF 溶剂中

测定)中的垂直激发能估算能隙造成的,因为这种估算法实际获得的是基态  $S_0$  与第一激发单重态  $S_1$  之间的能级差,而非 HOMO 与 LUMO 能级之差.为了与实验数据比较,也从计算的吸收光谱中给出了相应的最低激发能 ( $E_g$ ),虽因计算时未考虑溶剂化效应有一定影响,但它们与实验值的差异明显减小,分别相差 0.22 eV 和 0.16 eV.值得注意的是,所设计化合物 TTPy 的轨道能级、能隙和最低激发能与 TDMPPy 非常相近,相差小于 0.04 eV,说明它们具有相似的电子结构和性质,这与结构分析一致.另外,虽然 3 种化合物的能隙和激发能与实验值有一定差异,但变化趋势相同,即随着在苯环的邻位、间位、对位引入甲基的顺序依次减小.

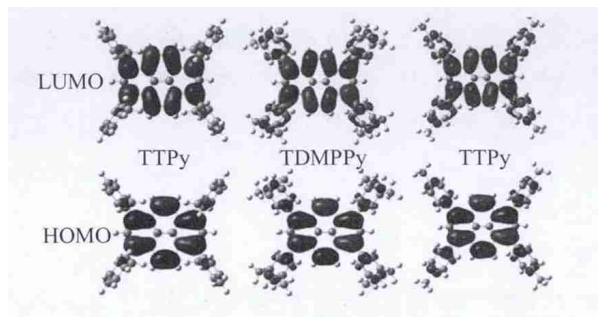


图2 TTPy、TDMPPy 和 TPPy 化合物的前线分子轨道

表2 TTPy、TDMPPy 和 TPPy 化合物的的轨道能级、能隙和最低激发能 (eV)

化合物	$-E_{\text{HOMO}}$	Exp <sup>[16]</sup>	$-E_{\text{LUMO}}$	Exp <sup>[16]</sup>	$\Delta_{\text{H-L}}$	$E_g$ (TD)	Exp <sup>[16]</sup>
TTPy	5.19	5.34	1.63	2.21	3.56	3.35	3.13
TDMPPy	4.87	5.38	1.54	2.43	3.33	3.11	2.95
TPPy	4.89	-	1.58	-	3.31	3.08	-

### 2.3 电离能、电子亲和势和重组能

表3列出了 B3LYP/6-31G(d) 方法得到的 3 种化合物的垂直电离能 (VIP)、绝热电离能 (AIP)、垂直电子亲和势 (VEA)、绝热电子亲和势 (AEA)、空穴抽取能 (HEP)、电子抽取能 (EEP)、空穴重组能 ( $\lambda_{\text{hole}}$ ) 和电子重组能 ( $\lambda_{\text{electron}}$ ).由表3可知,电离能与电子亲和势的变化趋势与前线轨道能级变化趋势一致,这也进一步证明苯环上甲基的取代位置对化合物的空穴注入能力影响较大,而对电子注入能力影响较小.其中,TPPy 和 TDMPPy 的空穴注入能力相当,且明显强于 TTPy.此外,化合物的空穴重组能均小于电子重组能,两者相差 0.07 ~ 0.10 eV,说明其空穴传输快于电子传输,这些化合物可作为空穴传输型发光材料.

表3 TTPy、TDMPPy 和 TPPy 化合物的电离能、电子亲和势和重组能 (eV)

化合物	VIP	AIP	HEP	VEA	AEA	EEP	$\lambda_{\text{hole}}$	$\lambda_{\text{electron}}$
TTPy	6.38	6.26	6.13	0.46	0.64	0.81	0.25	0.35
TDMPPy	5.98	5.85	5.74	0.44	0.61	0.76	0.24	0.32
TPPy	6.01	5.89	5.77	0.47	0.64	0.78	0.23	0.30

### 2.4 电子光谱

TDDFT 方法获得的吸收光谱和发射光谱的波长 ( $\lambda$ )、振子强度 ( $f$ ) 及主要跃迁组成等数据列于表4和5. TTPy 和 TDMPPy 电子光谱的理论计算值与实验结果吻合较好,相差小于 22 nm. 3 种化合物的发射光谱落于蓝光区域.光谱的电子跃迁均来源于  $S_0$  与  $S_1$  之间的跃迁,轨道贡献主要集中在 HOMO 与 LUMO 之间. TTPy、TDMPPy 和 TPPy 3 种化合物的吸收光谱和发射光谱随着在分子中苯环的邻位、间位、对位引入甲基的顺序依次发生红移.其中,TPPy 和 TDMPPy 的电子光谱性质相似,最大吸收或发射波长相差小于 5 nm,同 TTPy 相比,红移 29.18 ~ 40.76 nm,这与前面的结构及前线分子轨道分析一致.

表4 TTPy、TDMPPy 和 TPPy 化合物的吸收光谱

化合物	电子跃迁	$\lambda/\text{nm}$	$f$	跃迁组成	轨道贡献	Exp <sup>[16]</sup>
TTPy	$S_0 \rightarrow S_1$	369.90	0.60	HOMO→LUMO	0.69	369
TDMPPy	$S_0 \rightarrow S_1$	399.08	0.79	HOMO→LUMO	0.69	390
TPPy	$S_0 \rightarrow S_1$	402.14	0.81	HOMO→LUMO	0.69	-

表5 TTPy、TDMPPy 和 TPPy 化合物的发射光谱

化合物	电子跃迁	$\lambda/\text{nm}$	$f$	跃迁组成	轨道贡献	Exp <sup>[16]</sup>
TTPy	$S_1 \rightarrow S_0$	403.94	0.69	LUMO→HOMO	0.69	394
TDMPPy	$S_1 \rightarrow S_0$	440.62	0.87	LUMO→HOMO	0.70	419
TPPy	$S_1 \rightarrow S_0$	444.70	0.90	LUMO→HOMO	0.70	-

### 3 结 论

采用密度泛函理论方法对 TTPy、TDMPPy 和 TPPy 3 种芘类化合物进行计算研究. 结果表明: 在 1,3,6,8-苯基芘中, 在苯环的邻位、间位、对位引入甲基, 可有效调节此类化合物的光电性质. 3 种化合物可作为空穴传输型发光材料. 而且, 当甲基在苯环的间位、对位取代时, 化合物 TDMPPy 和 TPPy 具有相似的结构和光电性质, 对于所设计的化合物 TPPy 值得进一步实验探索研究.

### 参考文献:

- [1] ZHAO Z, CHEN S, LAM J W Y, et al. Creation of highly efficient solid emitter by decorating pyrene core with AIE-active tetraphenylethene peripheries [J]. Chem Commun 2010, 46(13): 2221–2223.
- [2] FIGUEIRA-DUARTE T M, DEL ROSSO P G, TRATTNIG R S, et al. Designed suppression of aggregation in polypyrene: Toward high-performance blue-light-emitting diodes [J]. Adv Mater 2010, 22(9): 990–993.
- [3] CHAN K L, LIM J P F, YANG X, et al. A graphene oxide platform for the assay of biomolecules based on chemiluminescence resonance energy transfer [J]. Chem Commun 2012, 48(1): 106–108.
- [4] TONG Q X, LAI S L, LO M F, et al. An efficient hole-transporting blue fluorophore 3,6-dipyrenyl-9-ethylcarbazole for undoped organic light-emitting devices [J]. Synth Met 2012, 162(5–6): 415–418.
- [5] LI Y, WANG D, WANG L, et al. Novel asymmetrical pyrene derivatives as light emitting materials: Synthesis and photophysics [J]. J Lumin 2012, 132(4): 1010–1014.
- [6] 李本韩, 林金辉. 含芘结构基元有机光电材料的设计合成及其性质 [J]. 广州化工 2013, 41(2): 65–68.
- [7] 韩立志, 刘艳玲, 徐昌达, 等. 芘衍生物 BNP 和 BDPP 光电性质的理论研究 [J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2013, 29(1): 66–68.
- [8] FENG X, HU J Y, IWANAGA F, et al. Blue-emitting butterfly-shaped 1,3,5,9-tetraarylpyrenes: Synthesis, crystal structures, and photophysical properties [J]. Org Lett 2013, 15(6): 1318–1321.
- [9] GRIMSDALE A C, CHAN K L, MARTIN R E, et al. Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices [J]. Chem Rev 2009, 109(3): 897–1091.
- [10] SHIMIZU M, TATSUMI H, MOCHIDA K, et al. Synthesis, crystal structure, and photophysical properties of (1E,3E,5E)-1,3,4,6-tetraarylhexa-1,3,5-trienes: A new class of fluorophores exhibiting aggregation-induced emission [J]. Chem Asian J 2009, 4(8): 1289–1297.
- [11] LO M Y, ZHEN C G, LAUTERS M, et al. Organic-inorganic hybrids based on pyrene functionalized octavinylsilsequioxane cores for application in OLEDs [J]. J Am Chem Soc 2007, 129(18): 5808–5809.

- [12] WU K C , KU P J , LIN C S , et al. The photophysical properties of dipyrrenylbenzenes and their application as exceedingly efficient blue emitters for electroluminescent devices [J]. *Adv Funct Mater* 2008 ,18( 1) : 67 – 75.
- [13] ZHAO Z , CHEN S , LAM J W Y , et al. Pyrene-substituted ethenes: aggregation-enhanced excimer emission and highly efficient electroluminescence [J]. *J Mater Chem* 2011 ,21( 20) : 7210 – 7216.
- [14] ZHAO Z , YE S , GUO Y , et al. 1,3,6,8-Tetrakis ( triisopropylsilyl) ethynyl pyrene: A highly efficient solid-state emitter for non-doped yellow electroluminescence devices [J]. *Org Electron* 2011 ,12( 12) : 2236 – 2242.
- [15] YANG X H , GIOVENZANA T , FEILD B , et al. Solution processable organic – inorganic hybrids based on pyrene-functionalized mixed cubic silsesquioxanes as emitters in OLEDs [J]. *J Mater Chem* 2012 ,22( 25) : 12689 – 12694.
- [16] CHANG Z , YE S , HE B , et al. Efficient electroluminescence from excimers of 1,3,6,8-tetrakis(3,5-dimethylphenyl) pyrene [J]. *Chem Asian J* 2013 ,8( 2) : 444 – 449.

## Effect of methyl substitution on optoelectronic properties of 1,3,6,8-tetraphenyl pyrenes

LIU Yanling , DU Man , LIU Pengjun , HAN Lizhi , WANG Enju

( College of Chemistry and Chemical Engineering , Hainan Normal University , Haikou 571158 , China)

**Abstract:** Geometric structures of the ground states and excited states , frontier molecular orbitals , ionization potentials , electron affinities , reorganization energies , and absorption and emission spectra of three novel methyl-substituted 1,3,6,8-tetra-phenylpyrenes were studied theoretically by quantum-chemical methods , such as density functional theory ( DFT) . The results show that the position of methyl substituent on benzene ring has much effect on the optoelectronic properties of methyl-substituted 1,3,6,8-tetra-phenylpyrenes. Interestingly , the geometric structures and optoelectronic properties of the designed compound 1,3,6,8-tetra-p-tylpyrene ( TPPy) are similar to those of 1,3,6,8-tetrakis(3,5-dimethylphenyl) pyrene ( TDMPPy) , which is worthy of being further researched.

**Key words:** methyl-substituted 1,3,6,8-tetra-phenylpyrenes; optoelectronic properties; density functional theory ( DFT)

( 责任编辑: 郁 慧)