

Relationship between Thermal Properties and Their Chemical Structure in Phenanthroimidazole-Based Material

Jixin Li, Xiaohui Song, Zhiming Wang

School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang
Email: wangzhm1983@163.com

Received: Jun. 4th, 2013; revised: Jun. 8th, 2013; accepted: Jun. 21st, 2013

Copyright © 2013 Jixin Li et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Phenanthroimidazole and its derivatives have attracted more and more attention in preparing bipolar and high-efficiency saturated blue emitters due to their excellent thermal properties. To discuss the effect on the glass transition temperature and thermal decomposition temperature originating from the chemical structure change in phenanthroimidazole-based material, such as the linked position and different substituent groups, 1,2-diphenyl-phenanthro[9,10-d]-imidazole is chosen as a model compound based on the current results. By tuning the substituent structure and linked mode in the imidazole ring 1,2-position, some regularities are revealed. The analysis results show that the T_g decreases with the increase of the molecular steric and rises with the increase of conjugated degree and planarity, simultaneously, 2-position of imidazole ring plays a more important role in all substituent positions. The T_d is enhanced with the increase of molecular weight, conjugation and molecular planarity. All of these would provide some valuable suggestions for the design of phenanthroimidazole-based materials with excellent thermal properties.

Keywords: Phenanthroimidazole; Thermal Properties; Glass Transition Temperature; Thermal Decomposition Temperature

菲并咪唑衍生物的化学结构与其热学性质的关系

李继新, 宋晓慧, 王志明

沈阳工业大学, 石油化工学院, 辽阳
Email: wangzhm1983@163.com

收稿日期: 2013年6月4日; 修回日期: 2013年6月8日; 录用日期: 2013年6月21日

摘要: 菲并咪唑衍生物由于优异的热力学性能, 在制备深蓝光、双极性、高效率的蓝光材料方面逐渐受到关注。本文在本课题组和多个课题组的研究成果基础上, 以 1,2-二苯基-菲并咪唑作为菲并咪唑衍生物结构的模型化合物, 通过改变咪唑环的 1,2 号位取代基的位置、结构与链接方式, 来研究其对玻璃化转变温度和热分解温度的变化影响规律。分析结果显示, 玻璃化转变温度除了随分子空间位阻增大而降低, 随共轭程度、平面性的增大而升高外, 菲并咪唑的 2 号位取代对其影响更显著; 而热分解温度基本上随着分子质量、共轭程度、分子平面性的增大而增加。这些为高热学稳定的菲并咪唑材料设计提供一定参考。

关键词: 菲并咪唑; 热学性质; 玻璃化转变温度; 热分解温度

1. 引言

由于有机电致发光器件在全色平板显示领域的潜在应用^[1], 极大吸引了各国科研工作者和公司的注

意力, 竭力抢占未来显示领域的霸主地位。如, 韩国的三星公司通过自主研发和购买柯达公司 OLED 专利的办法, 从 2011 年开始, 先后推出了 Galaxy 系列的

手机和平板电脑, 将该项技术真正的实现商业化。但由于所用发光材料价格昂贵、成膜成本过高和成品率低等原因, 导致其价格居高不下。其中, 复杂的工艺主要是由于缺少各方面性能优异的发光材料, 必须通过各种修饰来完善器件或产品的功能, 所以材料才是未来有机光电功能器件商业化应用的物质基础。而随着光电转换的基本理论和材料体系的不断拓展, 综合性能优异的红光和绿光材料和器件已屡见不鲜, 而蓝光材料和器件相对较少^[2]。这是因为高效率的蓝色发光材料在解决宽带带与载流子注入平衡矛盾的同时, 要同时兼顾其效率、亮度、热性质和成膜性等因素, 特别是要考虑有机材料在升华时的蒸镀温度与热分解温度间的关系, 以及电场电流等产生的热效应对薄膜形貌稳定性的影响^[3]。

最近, 一类菲类衍生物——菲并咪唑, 在制备深蓝光、双极性、高效率的蓝光材料方面逐渐受到关注。菲并咪唑衍生物一般以化学一锅法一步制备, 合成方法如图 1 所示, 合成成本低廉、产率高、单体结构修饰灵活^[4]; 而两种不同杂化形式的氮原子能够在阴阳两极发生极化现象, 从而实现载流子注入与传输行为的调节; 另外, 菲并咪唑的刚性较强, 非辐射跃迁比例较小, 而光、电致发光效率高; 而更吸引人们关注的是它出色的热学性质, 在光氧等因素作用下, 依然可以保持较稳定的荧光性质。

但由于人们更醉心于优异蓝光材料和器件的制备, 而忽略对菲并咪唑衍生物化学结构变化对其热学性质影响的规律的研究, 导致分子设计和制备过程中缺乏相应指导。本文在本课题组和多个课题组的研究成果基础上, 系统比较了取代基的位置、结构与链接

方式对菲并咪唑衍生物热学行为的影响趋势, 从而为高热学稳定的材料设计提供一定参考。由于玻璃化转变温度(Tg)和热分解温度(Td)是光电领域比较关心的参数标准, 前者主要提下固体薄膜在电场电流作用下的耐受能力, 而后者则体现加工过程中材料的最大耐受温度, 所以本文以二者为主线展开相关规律的归纳。

2. 结果与讨论

2.1. 模型化合物的选择

为了论述的方便, 我们将 1,2-二苯基-菲并咪唑(PPI)作为菲并咪唑衍生物结构的模型化合物(如图 2 M1), 它的玻璃化转变温度为 82℃, 热分解温度为 343℃^[5]。而对于菲并咪唑衍生结构的化学修饰, 除了本课题组于近期报道的结构外, 目前大部分集中在咪唑环的 1,2 号位上, 所以, 在这里仅对这两个位点的化学结构进行比对, 来增加横纵比较的可信性。

2.2. 结构对玻璃化转变温度的影响

甲基是对 1,2 号位苯环修饰最简单的取代基团, Yuan 等人^[5]通过采用对甲基苯甲醛和对甲基苯胺的替换苯甲醛和苯胺的方式, 分别的到如图 2 中的 3 种结构(M2-M4)。通常情况下, 当分子质量增加, 它的玻璃化转变温度会有所升高。但当咪唑环 1,2 号位的苯环在对位分别引入甲基时, 其玻璃化转变温度反而明显降低至 74℃。尽管甲基可能在相对分子质量上对热学行为贡献不大, 但这个温度的降低仍然是让人出乎意料的。推测可能是甲基的类四面体的空间结构, 导致分子在堆积过程中空间位阻增大, 分子间自由体

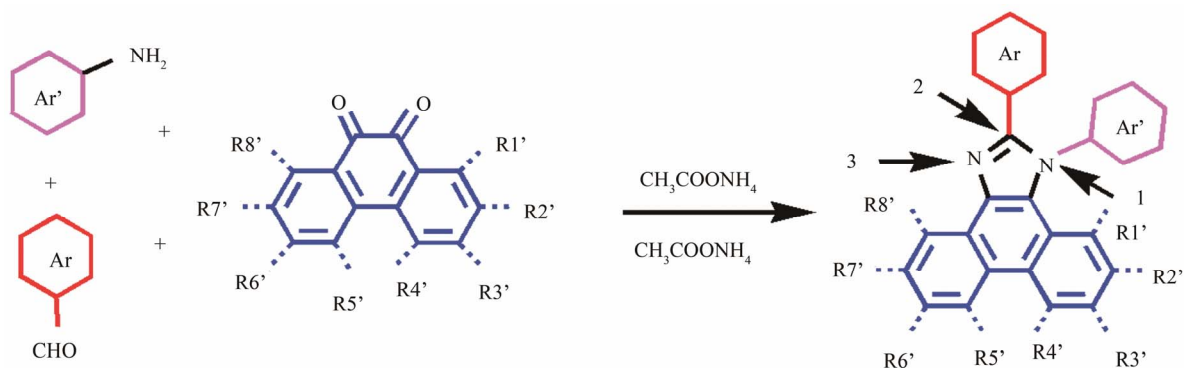


Figure 1. Synthesis and chemical structure of phenanthroimidazole-based materials
图 1. 菲并咪唑主要合成方法及结构

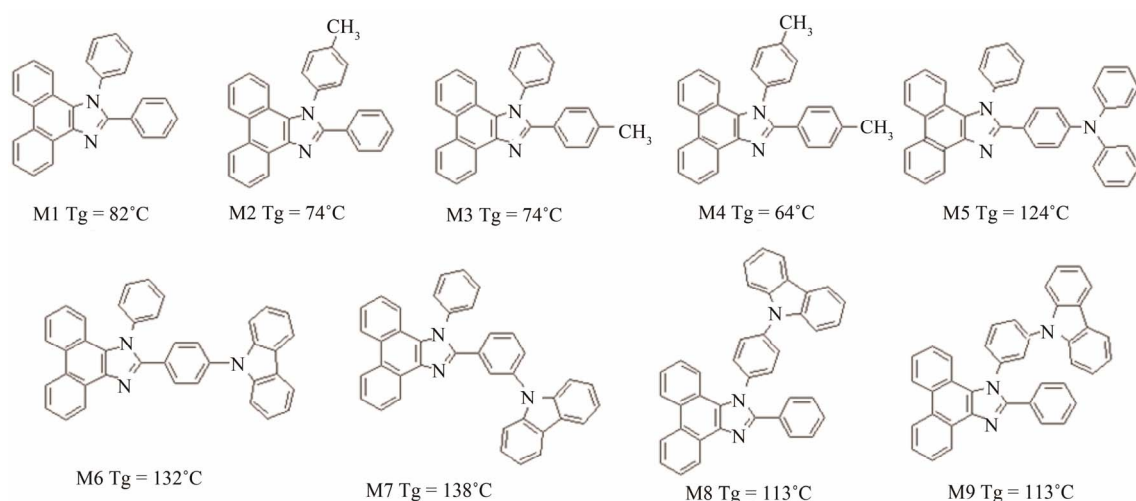


Figure 2. Chemical structure of phenanthroimidazole derivatives
图 2. 菲并咪唑衍生物结构

积较大, 受热震动更容易, 从而表现为 T_g 的降低。当 1,2 号位的苯环同时引入甲基时, 分子间更难彼此靠近, 堆积更加疏松, 所以 M4 的 T_g 仅有 64°C , 而且作者提供的晶体数据也验证了我们的推测。其中 PPI 苯环间的距离为 2.66 \AA , 而在 M4 中则变为 2.89 \AA , 晶体结构解析图上也显示出后者更为疏松的堆积结构。这个结论也可以通过图 2 中分子 M5 与 M6 的 T_g 测量结果来验证, 二者在相对分子质量上相当, 但前者由于氮原子采用 Sp^3 的杂化形式, 相对空间位阻较大, 分子间不易形成紧密堆积, 而后者咪唑中的单键链接限制了原本可以自由振动的苯环结构, 限制了分子的自由体积, 导致分子平面性的增加, 进一步形成有序的平面堆积, 所以 M6 的 T_g 率高于 M5^[6,7]。

由于菲并咪唑 1,2 号位苯环联入其平面结构方式的不同, 导致二者取代基的效应存在明显差异。Huang 等人^[8]选用咪唑基团分别取代菲并咪唑环 1, 2 号位所联苯环的间、对位, 制备了合成如图 2 所示的四种结构(M6-M9)。通过比较发现, 2 号位取代热学性能好于 1 号位, 说明菲并咪唑合成过程中所选用的醛基结构对其热学性能影响较大。同时, 在 2 号位中的间位取代的 T_g 略高于对位取代的结构, 而 1 号位的间、对位取代对热学性能没有影响。这个结论也和 Tong 小组^[6]对图 3 中分子 M12 与 M10 的比较来验证。

另外, Zhang 等人^[9]还对 PPI 这个模型化合物结构进行了结构上的修改, 即: 在菲并咪唑环 1 号位引入叔丁苯基, 2 号位换成噻吩基及其衍生物。由于噻

吩基团中的硫原子能够和所连接的方向结构形成分子内氢键, 会导致整个分子共轭程度的增加, 而这种平面性的增加通常会导致分子堆积的紧密, 其玻璃化转变温度也会随之升高; 但在 PPI 衍生结构中, 2 号位采用苯环链接的结构玻璃化转变温度却更加高, 如图 3 中 M12 的 T_g 为 201°C , 而 M11 的 T_g 仅为 121°C 。这主要是由于噻吩的五元环结构导致其 α 位的两个取代基不在一条直线上, 所以其形成有序堆积的空间位阻要大得多, 分子堆积疏松。

但是, 含有单个菲并咪唑结构单元的蓝光材料很难满足人们对其性能的要求, 含有多支 PPI 结构的材料被合成出来。例如, 本课题组报道了一系列双菲并咪唑, 如图 3 中 M13、M14 和 M15 所示的三种菲并咪唑结构的化合物, 并对其热学性能规律进行了探究。比较几类结构发现, 双支 PPI 结构相对于单支有了明显的提高, 如 M13、M14 和 M15 的玻璃化转变温度都接近 200°C , 完全满足电致发光器件对材料性能的要求^[7,10,11]。而三支 PPI 结构的材料在热学性能上的表现更为优异, 但是其相对较高的分子质量导致其真空蒸镀成膜温度接近其热分解温度, 其可利用价值不大^[10]。所以, 从合成与应用的角度来讲, 含有双支 PPI 结构的蓝光材料更有潜力。

2.3. 结构对热分解温度的影响

而对于菲并咪唑衍生物的热分解温度基本上随着分子质量、共轭程度、分子平面性的增大而增加,

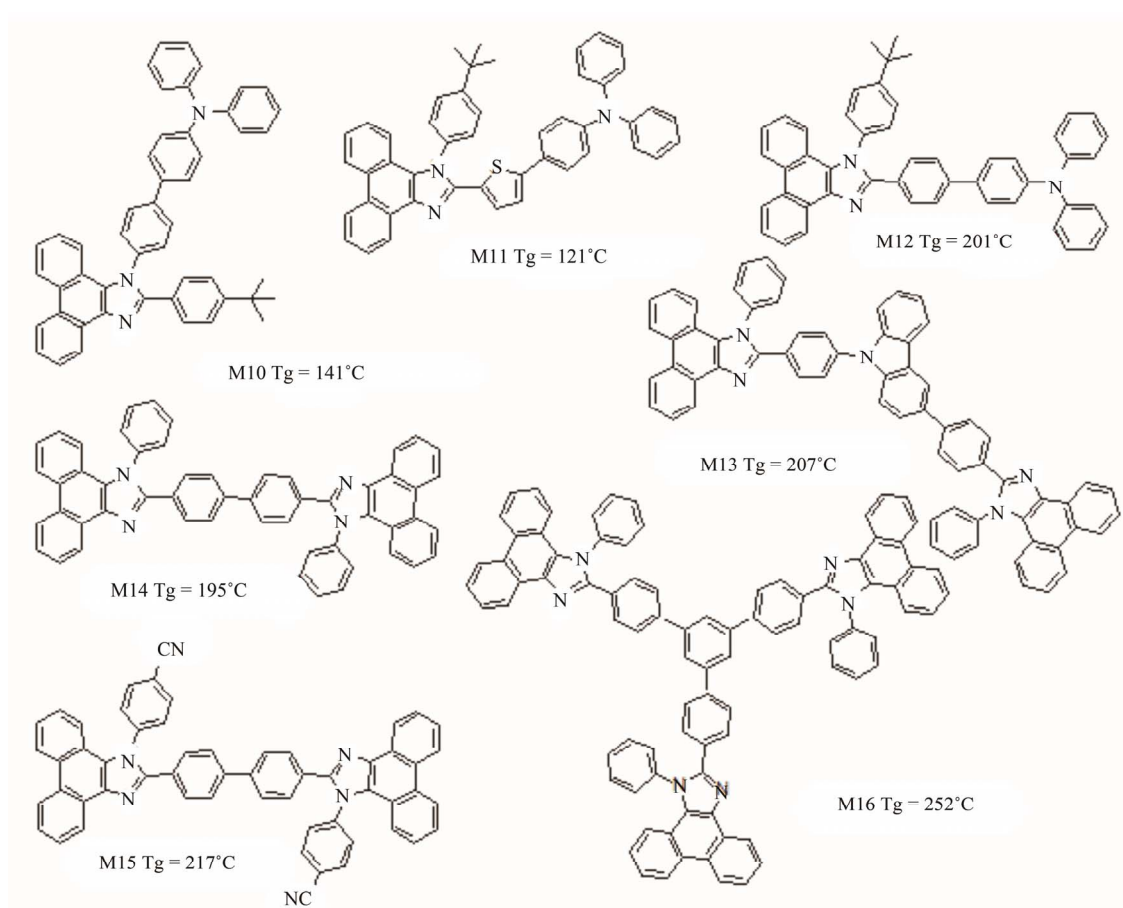


Figure 3. Chemical structure of phenanthroimidazole derivatives
图 3. 菲并咪唑衍生物结构

与分子取代基的位置无关。但菲并咪唑衍生物作为典型的芳杂环体系，其残炭量很高，多数材料可以达到60%(900°C)，是一类潜在高性能陶瓷体材料。

参考文献 (References)

- [1] C. J. Kuo, T. Y. Li and C. C. Lien. Bis (phenanthroimidazolyl) biphenyl derivatives as saturated blue emitters for electroluminescent devices. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(13): 1865-1871.
- [2] S. Q. Zhuang, R. G. Shangguan and J. J. Jin. Efficient nondoped blue organic light-emitting diodes based on phenanthroimidazole-substituted anthracene derivatives. *Organic Electronics*, 2012, 13(12): 3050-3059.
- [3] W. J. Li, D. D. Liu and F. Z. Shen. Twisting donor-acceptor molecule with intercrossed excited state for highly efficient deep-blue electro luminescence. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(13): 2797-2803.
- [4] Z. M. Wang, Z. Gao and S. F. Xue. Synthesis and characterization of new polyfluorene derivatives: Using phenanthro[9,10-d]imidazole group as a building block for deep blue light-emitting polymer. *Polymer Bulletin*, 2012, 69(3): 273-289.
- [5] Y. Yuan, D. Li and X. Q. Zhang. Phenanthroimidazole-derivative semiconductors as functional layer in high performance OLEDs. *New Journal of Chemistry*, 2011, 35(7): 1534-1540.
- [6] Y. Zhang, S. L. Lai and Q. X. Tong. High efficiency nondoped deep-blue organic light emitting devices based on imidazole- π -triphenylamine derivatives. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(1): 61-70.
- [7] Z. Gao, Y. L. Liu and Z. M. Wang. High-efficiency violet-light-emitting materials based on phenanthro [9,10-d]imidazole. *Chemistry A European Journal*, 2013, 19(8): 2602-2605.
- [8] H. Huang, Y. X. Wang and S. Q. Zhuang. Simple phenanthroimidazole/carbazole hybrid bipolar host materials for highly efficient green and yellow phosphorescent organic light-emitting diodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(36): 19458-19466.
- [9] Y. Zhang, S. L. Lai and Q. X. Tong. Synthesis and characterization of phenanthroimidazole derivatives for applications in organic electroluminescent devices. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(22), 8206-8214.
- [10] Z. M. Wang, P. Lu and S. M. Chen. Phenanthro[9,10-d]imidazole as a new building block for blue light emitting materials. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(4): 5451-5456.
- [11] Z. M. Wang, X. H. Song and Z. Gao. Tuning of the electronic and optical properties of 4,4'-bis(1-phenyl-phenanthro[9,10-d]imidazol-2-yl)biphenyl via cyano substitution in un-conjugated phenyl. *RSC Advances*, 2012, 2(25): 9635-9642.