

含磷烯有机共轭发光材料研究进展

吴姗姗 苏 凯 唐茂伟

(安徽理工大学化学工程学院, 淮南 232001)

摘 要 有机 π -共轭材料在光学、电学、磁性、催化和化学传感等领域有着广泛的应用,是当今材料科学研究的前沿之一。将磷原子引入有机共轭体系,能够显著地改变分子的电子结构从而达到调控其光学与电子性能的目的,因此有机磷功能材料的开发备受关注。近年来,含有磷烯特征单元的共轭体系,因其展现出显著的发光性能而引起了较多的研究。综述了含磷烯有机 π -共轭发光材料的研究工作,并展望了此类功能材料的发展及应用趋势。

关键词 发光材料,有机磷,磷烯,共轭

Research progress on phosphalkene-containing organic conjugated luminescent material

Wu Shanshan Su Kai Tang Maowei

(College of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001)

Abstract Organic π -conjugated materials have broad applications in fields of optics, electricity, magnetism, catalysis and chemical sensors, etc. Introduction of phosphorus into conjugated systems can significantly affect the electronic structure of molecules that improve the optical and electronic nature, thus the research of organophosphorus functional materials has become an active area. Recently, conjugated system featuring phosphalkene units have inspired many studies due to their noteworthy luminescence. Representative research in the field of luminescent organic π -conjugated materials with phosphalkene units was summarized, and the development and application trends were also prospected.

Key words luminescent material, organophosphorus, phosphalkene, conjugation

在当今国内外,有机 π -共轭材料的设计、合成与光电性能的研究十分活跃,特别是在有机发光二极管、化学传感器、非线性光学器件和有机光伏电池等领域有着广阔的应用前景^[1-2]。作为一类性能优异的功能材料,有机 π -共轭分子不仅表现出柔韧轻巧、加工简便、成本低廉等优势,更主要的是其可通过合理的分子结构设计及修饰,对材料的光电性能进行有效地改善与调节^[3]。现阶段的研究,主要集中在设计合成新型分子材料以及开发有效地改性修饰方法,从而实现对体系的能隙、HOMO/LUMO 能级、有效共轭长度等电子性质的调控,进而获得理想的光电性能。

将杂原子引入共轭骨架是调节材料光电性能的一种有效方法。据报道,掺杂硅、磷、硫、硼、氮等杂原子的有机共轭体系,不仅显示出独特的光电性能,而且易于通过官能团化调节体系的电子效应^[4-6]。

与含氮以及含硫的有机共轭体系相比较,有机磷共轭材料的发展则较为缓慢。但随着合成技术和表征手段的不断进步,有机磷化学逐渐成为活跃的研究领域。目前,含磷的有机 π -共轭体系已有较多报道,这些有机磷材料展现出新颖的电子和光学性质,在光电功能材料的研究开发中备受关注^[7-8]。将磷原子引入有机 π -共轭体系,一方面能够显著改变分子的电子结构从而达到改善其光电性能的目的;另一方面,可采用多种化学方法对磷中心进行修饰,为有效调节材料光电性能提供了更大的空间。其中,磷杂环戊二烯类光电材料的研究较多,并已成功应用于电致发光器件、导电高分子和非线性光学等领域^[9-10]。

近年来,含磷烯特征单元的有机 π -共轭材料表现出显著的光致发光性能,并已成为构筑新型有机磷功能材料的重要组成部分。笔者综述了含磷烯单

基金项目:安徽省自然科学基金(1608085QB42);安徽省留学人员科技活动择优资助项目(2015);国家级大学生创新创业计划项目(201710361071)

作者简介:吴姗姗(1984-),女,博士,讲师,主要研究方向为有机-无机功能材料。

元的有机 π -共轭发光材料的研究进展,总结了材料结构与发光性能的内在关系,并展望了其应用与发展趋势。

1 磷烯的化学性质

三价态低配位有机磷化合物能够表现出与其相应的全碳化合物相似的化学性质,因此有称“Phosphorus-the Carbon Copy”^[11]。磷和碳具有相似的电负性,因此 $P=C$ 键可近为非极性。理论计算表明, $P=C$ 的 π 键强度要弱于 $C=C$ 的 π 键强度^[12-13]。紫外光电子能谱研究显示, $HP=CH_2$ 和 $CH_2=CH_2$ 具有相似的前线分子轨道: π 和 π^* 。其中, $P=C$ 的 HOMO 能量稍高于 $C=C$ 的 HOMO 能量,且两者均高于磷上孤对电子对应的 σ 轨道能量,但 $HP=CH_2$ 具有更小的 HOMO-LUMO 能隙^[14-15]。

2 含磷烯的直链共轭发光体系

从早前关于合成稳定的磷烯小分子的方法学研究,到开发以磷烯单元为骨架的共轭高分子的聚合方法,再到近些年含磷烯特征单元的有机磷材料的设计合成和光电性能研究,这充分表明了具有光电性能的低配位有机磷功能材料受到了特别的青睐。

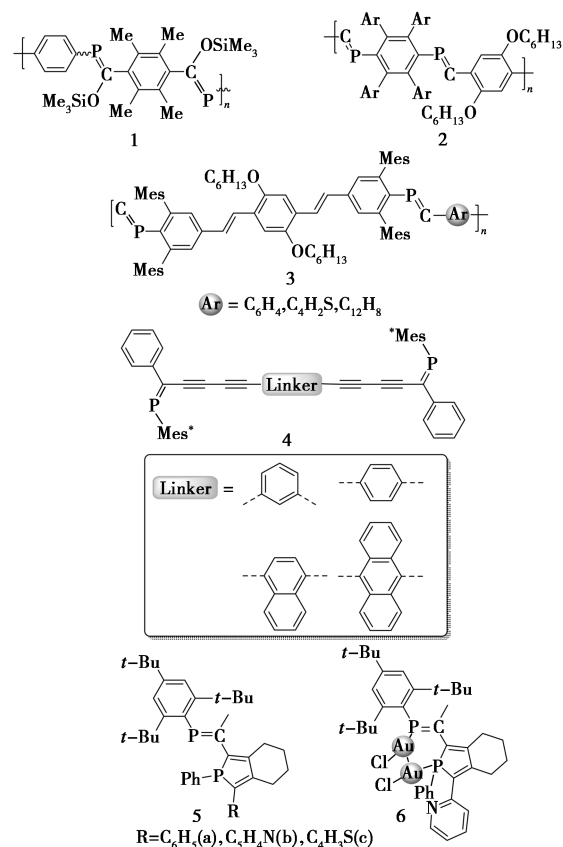


图 1 含磷烯的直链共轭化合物结构图

Gates 小组^[16]采用 Becker 反应合成了磷杂聚苯撑乙烯 1(见图 1),这是首例含磷烯的共轭聚合物。此聚合物存在顺反异构体(Z/E 为 1.05),分子量为 2900~10500g/mol,聚合度为 5~21。紫外吸收光谱中在 328~338nm 之间呈一宽峰,表明共轭是可以通过 $P=C$ 键进行传递。

Protasiewicz 小组^[17]采用 *phospha*-Wittig 反应合成了具有荧光性的磷杂聚苯撑乙烯 2(见图 1),此聚合物为顺式构型,分子量为 6500g/mol,聚合度约为 12。最大吸收峰位于 445nm,属于 $\pi-\pi^*$ 跃迁,荧光发射峰位于 530nm。随后,该小组报道了一系列“第二代”磷杂聚苯撑乙烯 3(见图 1),均为顺式构型,分子量为 5000~7300g/mol,聚合度为 18~26。此类共聚物均显荧光性,最大吸收峰位于 416~435nm($\pi-\pi^*$ 跃迁),荧光发射峰位于 481nm^[18]。该小组还深入研究了位阻基团对低配位有机磷共轭体系的影响作用,结果发现大的位阻基团会迫使 $P=C$ 键偏离共轭平面,从而减弱了有效的共轭效应^[19]。

Ott 小组^[20]采用 Sonogashira 偶联反应合成了一系列长链炔基桥联的磷烯衍生物 4(见图 1),最大吸收峰为 379~512nm,属于 $\pi-\pi^*$ 跃迁,体系拥有相对较窄的能隙,表征结果揭示磷烯单元的引入可以使分子产生独特的光电性质。之后,该小组合成并研究了磷杂环戊二烯-磷烯衍生物 5(见图 1)以及氯化金配位的磷烯络合物 6(见图 1)。在二氯甲烷中,磷杂环戊二烯-磷烯衍生物 5 的最大吸收峰为 407~435nm,属于 $\pi-\pi^*$ 跃迁。通过电化学表征和 DFT 计算分析,体系的 HOMO 和 LUMO 轨道分别集中在 $P=C$ 键和磷杂环戊二烯上。金配位的磷烯络合物 6 的最大吸收峰为 415nm,这与磷杂环戊二烯-磷烯衍生物 5b(R=C₅H₄N)的最大吸收峰相同,原因可能是 Au-Au 之间的相互作用阻碍了磷烯单元参与磷杂环戊二烯发色团的共轭^[21]。

3 含磷烯的杂环共轭发光体系

对于直链型含磷烯有机共轭体系,虽然位阻基团在动力学上有助于稳定 $P=C$ 键,但是会严重限制其参与共轭作用。针对直链体系中位阻基团对共轭的影响,通过分子设计将 $P=C$ 单元“锁入”共轭平面以期达到分子共平面的最大化。在分子构筑上,含有磷烯单元的杂环化合物能够很好地解决这一问题。目前,含有磷烯的五元杂环化合物已有不少报道,下面主要介绍近年来与其相关的

研究报告。

3.1 氮磷杂茂类化合物

1,3-氮磷杂茂具有芳香性,环内有孤对电子、磷碳双键和碳碳双键,故常作为金属配体及用于取代和加成反应。苯并氮磷杂茂化合物 7(见图 2)已有较多的研究,但是关于其发光性能的报道较少^[22]。Protasiewicz 小组^[23]报道了咪唑基氮磷杂茂化合物 8(见图 2),此化合物在溶液中呈现出蓝绿荧光,最大吸收波长为 365nm,最大发射波长为 475nm,荧光量子产率为 13%。Mullar 小组合成了 2-吡啶取代的氮磷杂茂衍生物 9(见图 2),此分子具有荧光性,最大发射波长为 370nm,荧光量子产率为 12%。另外,该小组发现此类化合物的荧光性能取决于吡啶环内氮原子所处的位置。例如,3-吡啶取代的氮磷杂茂化合物 10(见图 2)则显示弱荧光性。理论计算表明,分子的刚性和共平面性也直接影响其发光性能^[24-25]。

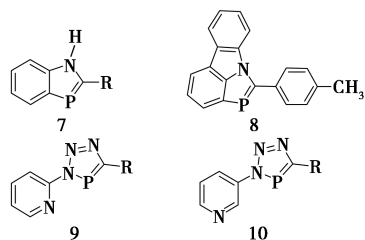


图 2 氮磷杂茂类化合物结构图

3.2 氧磷杂茂类化合物

与氮磷杂茂化合物相比,氧磷杂茂化合物的研究还处于初级阶段。Protasiewicz 小组将 2-磷基苯酚与酰亚胺氯进行环缩合反应,合成了一系列苯并氧磷杂茂化合物 11(见图 3),并系统研究了取代基对光学性质的影响。在溶液中,苯并氧磷杂茂化合物均显蓝色荧光,最大吸收峰位于 337~348nm,最大荧光发射峰位于 425~437nm,拥有较高的量子产率 57%~65%。激发态寿命为 7~13.5ns,属于荧光发射。综合以上表征结果,可证明 P=C 单元能充分地参与 π 共轭,引入芳香取代基有助于扩大共轭体系,从而能够减小能隙^[26-27]。

Protasiewicz 小组^[26,28-29]继续拓展了这类共轭体系,制备了一系列结构新颖且具有荧光特性的氧磷杂茂衍生物。其中苯并二氧磷杂茂 12(见图 3)、萘并氧磷杂茂 13(见图 3)和萘并苯并二氧磷杂茂 14(见图 3)均显示出较强的蓝色荧光。单晶结构分析证实分子具有共平面性。在二氯甲烷中,萘并氧磷杂茂 13 的最大吸收波长在 353~360nm,最大发

射波长在 461~470nm。苯并二氧磷杂茂 12 的最大吸收波长在 336~337nm,最大发射波长在 432~436nm^[26]。与苯并氧磷杂茂 12 相比,萘并氧磷杂茂 13 发生了明显的红移,说明其共轭长度增加且拥有较小的能隙^[28]。萘并苯并二氧磷杂茂 14 的量子产率高达 63%,且拥有更小的轨道能隙和增加的共轭长度^[29]。

Protasiewicz 小组通过二步法分子内关环反应合成了双苯并氧磷杂茂化合物 15(见图 3)。在固体和溶液中,分别显示蓝绿色(15a,15b)或红色荧光(15c)。在二氯甲烷溶液中,最大吸收峰位于 412~457nm,最大荧光发射峰位于 473~533nm,荧光量子产率为 12%~31%;在己烷溶液中,最大吸收峰位于 407~452nm,最大荧光发射峰位于 465~537nm,荧光量子产率为 18%~85%^[30]。与双苯并氧磷杂茂结构相似的碳或氮类衍生物(如苯并咪唑、苯并呋喃等)相比较,含磷化合物表现出更为优良的荧光性质。之后,该小组合成并研究了三苯并氧磷杂茂化合物 16(见图 3),在固体和溶液中均显示蓝光荧光。在二氯甲烷中,其最大吸收峰位于 362nm,最大荧光发射峰位于 437nm,荧光量子效率为 14%;其相比于苯并氧磷杂茂 11 有一定的红移,但相比于双苯并氧磷杂茂 15a 有较大的蓝移^[26,30]。

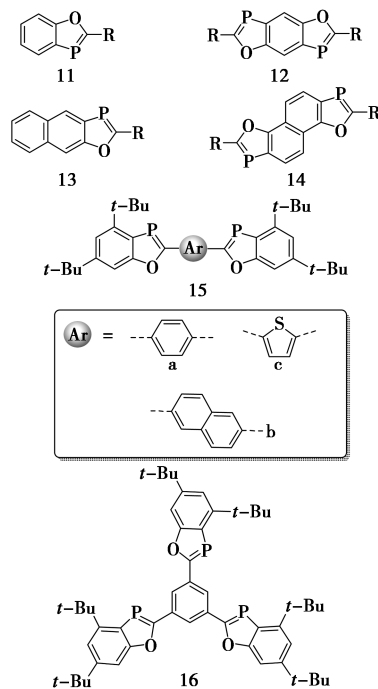


图 3 氧磷杂茂类化合物结构图

3.3 硫磷杂茂类化合物

硫磷杂茂类化合物是将氧磷杂茂化合物中的氧原子被同族的硫原子替代,光电性质变化较为显著。

硫磷杂茂具有芳香性且活性高,它的最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 为 274nm,属于 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[31]。Noonan 小组采用 1-巯基-2-磷基苯与酞氯环缩合制备了一系列苯并硫磷杂茂化合物 17(见图 4)。在固态和溶液中,苯并硫磷杂茂均为黄色荧光材料。在乙腈溶液中,最大吸收峰为 324~330nm,最大荧光发射峰为 430~445nm,荧光量子产率为 1.5%~5.4%。循环伏安法测量了体系的氧化还原电势,发现取代基能显著改变体系的氧化和还原电势,部分分子表现出 1 电子可逆还原电势,可将其作为 n 型电子传输材料^[32]。随后,该小组延展了此共轭体系,合成了一系列双体系 18(见图 4),共轭长度的增加造成了吸收和发射光谱的红移,最大吸收峰位于 337~471nm,最大荧光发射峰位于 500~580nm,但量子产率下降明显(0.3%~1.5%),循环伏安法表征显示其更易发生可逆的还原电势^[33]。

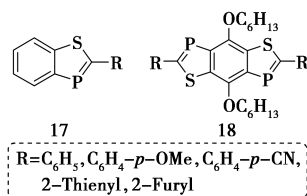


图 4 硫磷杂茂类化合物结构图

4 结语

迄今为止,已有多种含磷单元模块成功地用于构建有机 π -共轭体系,并建立了共轭结构与性能之间的构效关系。含磷烯单元的有机 π -共轭材料,由于其结构新颖、性能优异且具有广阔的应用前景,将磷烯特征单元引入有机 π -共轭骨架为调节材料的光电性能开拓了一个全新的发展方向。这激发着研究者们不断地设计与合成新的扩展体系,使其拥有更小的能级和易调节的光电性质,推动低配位有机磷共轭化合物在功能材料中的应用。

参考文献

- [1] Zhao X, Zhan X. Electron transporting semiconducting polymers in organic electronics[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(7): 3728-3743.
- [2] Mullen K, Wegner G. Electronic materials: the oligomer approach[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 1998, 516-558.
- [3] Skotheim T A, Reynold J. Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization[M]. New York: CRC Press, 2007, 1-46.
- [4] 陈润锋, 范曲立, 郑超, 等. 含硅共轭聚合物电致发光材料研究进展[J]. 科学通报, 2006, 51(2): 121-128.
- [5] 张胜兰, 陈润锋, 姜鸿基, 等. 含磷有机电致发光材料[J]. 化学进展, 2010, 22(5): 898-904.
- [6] Manners I. Polymer science with transition metals and main group elements: towards functional, supramolecular inorganic polymeric materials[J]. Journal Polymer Science A Polymer Chemistry, 2002, 40(2): 179-191.
- [7] Baumgartner T. Insights on the design and electron-acceptor properties of conjugated organophosphorus materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(5): 1613-1622.
- [8] Baumgartner T, Reau R. Organophosphorus π -conjugated materials[J]. Chemical Reviews, 2006, 106(11): 4681-4727.
- [9] 阎石磊, 陈军武, 曹铺. 含磷杂环二烯的分子/聚合物材料的光电性质[J]. 分子科学学报, 2008, 24(6): 371-380.
- [10] Stolar M, Baumgartner T. Phosphorus-containing materials for organic electronics[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2014, 9(5): 1212-1225.
- [11] Dillon K, Mathy F, Nixon J F. Phosphorus: the carbon copy[M]. New York: Wiley, 1998, 1-14.
- [12] Schleyer P R, Kost D. A comparison of the energies of double bonds of second-row elements with carbon and silicon[J]. Journal of the American Chemical Society, 1988, 110(7): 2105-2109.
- [13] Schmidt M, Truong P N, Gordon M S. π Bond strengths in the second and third periods[J]. Journal of the American Chemical Society, 1987, 109(17): 5217-5227.
- [14] Lacombe S, Gonbeau D, Cabioch J L, et al. Phosphaethene. Synthesis by vacuum gas-solid reaction (VGSR) and characterization by photoelectron spectroscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 1988, 110(21): 6964-6967.
- [15] Simpson M C, Protasiewicz J D. Phosphorus as a carbon copy and as a photocopy: new conjugated materials featuring multiply bonded phosphorus[J]. Pure and Applied Chemistry, 2013, 85(4): 801-815.
- [16] Wright V A, Gates D P. Poly(*p*-phenylenephosphaalkene): a π -conjugated macromolecule containing P=C bonds in the main chain[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2002, 41(13): 2389-2392.
- [17] Smith R C, Chen X, Protasiewicz J D. A fluorescent (*E*)-poly(*p*-phenylenephosphaalkene) prepared by a *phospha*-wittig reaction[J]. Inorganic Chemistry, 2003, 42(18): 5468-5470.
- [18] Smith R C, Protasiewicz J D. Systematic investigation of PPV analogue oligomers incorporating low-coordinate phosphorus centres[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 2004(5): 998-1006.
- [19] Shah S, Concoino T, Rheingold A L, et al. Sterically encumbered systems for two low-coordinate phosphorus centers[J]. Inorganic Chemistry, 2000, 39(17): 3860-3867.
- [20] Geng X L, Hu Q, Schafer B, et al. Phosphaalkenes in π -conjugation with acetylenic arenes[J]. Organic Letter, 2010, 12(4): 692-695.
- [21] Geng X L, Ott S. Acetylene-expanded dendralene segments with exotopic phosphaalkene units[J]. Chemistry-A European

- Journal, 2011, 17(43):12153-12162.
- [22] Bansal R K, Heinicke J. Anellated heterophospholes and phospholides and analogies with related non-phosphorus systems [J]. Chemical Reviews, 2001, 101(11):3549-3578.
- [23] Wu S, Rheingold A L, Golen J A, et al. Synthesis of a luminescent azaphosphole [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 2016(5):768-773.
- [24] Sklorz J A W, Hoof S, Rades N, et al. Pyridyl-functionalised 3H-1, 2, 3, 4-triazaphospholes: synthesis, coordination chemistry and photophysical properties of low-coordinate phosphorus compounds [J]. Chemistry-A European Journal, 2015, 21(31):11096-11109.
- [25] Sklorz J A W, Muler C. Recent developments in the chemistry of 3H-1, 2, 3, 4-triazaphosphole derivatives [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 2016(5):595-606.
- [26] Washington M P, Gudimetla V B, Laughlin F L, et al. Phosphorus can also be a "photocopy" [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(13):4566-4567.
- [27] Wu S, Deligonal N, Protasiewicz J D. An unusually unstable *ortho*-phosphinophenol and its use to prepare benzoxaphospholes having enhanced air-stability [J]. Dalton Transactions, 2013, 42(41):14866-14874.
- [28] Laughlin F L, Rheingold A L, Deligonul N, et al. Naphthoxaphospholes as examples of fluorescent *phospha*-acenes [J]. Dalton Transactions, 2012, 41(39):12016-12022.
- [29] Laughlin F L, Deligonul N, Rheingold A L, et al. Fluorescent heteroacenes with multiply-bonded phosphorus [J]. Organometallics, 2013, 32(23):7116-7121.
- [30] Wu S, Rheingold A L, Protasiewicz J D. Luminescent materials containing multiple benzoxaphosphole units [J]. Chemical Communications, 2014, 50(75):11036-11038.
- [31] Ashe A J, Fang X. 1, 3-Thiaphosphole and 1, 3-thiarsole are aromatic [J]. Chemical Communications, 1999, 30(14):1283-1284.
- [32] Worch J C, Chirdon D N, Maurer A B, et al. Synthetic tuning of electronic and photophysical properties of 2-aryl-1, 3-benzothiaphospholes [J]. The Journal of Organic Chemistry, 2013, 78(15):7462-7469.
- [33] Qiu Y, Worch J C, Chirdon D N, et al. Tuning thiophene with phosphorus: synthesis and electronic properties of benzobisthiaphospholes [J]. Chemistry-A European Journal, 2014, 20(25):7746-7751.

收稿日期:2018-03-13

修稿日期:2018-07-27

(上接第 12 页)

- [24] Wu Z B, Luo J J, Sun N, et al. High-performance hybrid white organic light-emitting diodes with superior efficiency/color rendering index/color stability and low efficiency roll-off based on a blue thermally activated delayed fluorescent emitter [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(19):3306-3313.
- [25] Sun J W, Kim K H, Moon C K, et al. Highly efficient sky-blue fluorescent organic light emitting diode based on mixed cohost system for thermally activated delayed fluorescence emitter (2CzPN) [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(15):9806-9810.
- [26] Meng L Q, Wang H, Wei X F, et al. Highly efficient nondoped organic light emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence emitter with quantum-well structure [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(32):20955-20961.
- [27] Wang X L, Shi C S, Guo Q X, et al. Highly efficient inverted organic light-emitting diodes using composite organic heterojunctions as electrode-independent injectors [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(37):8731-8737.
- [28] Huang C C, Xie Y M, Wu S F, et al. Thermally activated delayed fluorescence-based tandem OLEDs with very high external quantum efficiency [J]. Physica Status Solidi A, 2017, 214(10):1700240-1700248.

收稿日期:2018-03-02

修稿日期:2019-04-12

(上接第 16 页)

- [32] Dimesso L, Spanheimer C, Jaegermann W. Investigation of graphitic carbon foams/LiNiPO₄ composites [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(12):3791-3798.
- [33] Shanmukaraj D, Murugan R. Synthesis and characterization of LiNi_yCo_{1-y}PO₄ (y = 0 - 1) cathode materials for lithium secondary batteries [J]. Ionics, 2004, 10(1/2):88-92.
- [34] Vadivel M A, Muraliganth T, Ferreira P J, et al. Dimensionally modulated, single-crystalline LiMPO₄ (M = Mn, Fe, Co, and Ni) with nano-thumblike shapes for high-power energy storage [J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48(3):946-952.
- [35] Ornek A. Influences of different reaction mediums on the properties of high-voltage LiNiPO₄@C cathode material in terms of dielectric heating efficiency [J]. Electrochimica Acta, 2017, 258(2):524-534.
- [36] Ornek A, Kazancioglu M Z. A novel and effective strategy for producing core-shell LiNiPO₄/C cathode material for excellent electrochemical stability using a long-time and low-level microwave approach [J]. Scripta Materialia, 2016, 122(2):45-49.
- [37] Vijayan L, Cheruku R, Govindaraj G. Electrical, optical and magnetic investigations on LiNiPO₄, based olivines synthesized by solution combustion technique [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 50(2):341-347.
- [38] 刘竞雅. 5V 高电压锂离子电池阴极材料研究进展 [J]. 电源世界, 2012(1):53-57.

收稿日期:2018-07-31

修稿日期:2019-03-06