

一锅法合成可印刷室温磷光 二氟化硼衍生物

张兴红[#], 耿鹏[#], 向娟娟, 晏佳莹, 毛妙付, 肖述章

(三峡大学材料与化工学院, 宜昌 443002)

摘要 纯有机室温磷光(RTP)材料因其潜在的应用价值而备受关注. 迄今, 多数已报道的有机 RTP 材料在晶态下发射出较强的 RTP, 但在溶液加工过程中易生成无定形态, 从而失去 RTP 性能. 本文通过一锅法两步反应, 合成了含有多个甲氧基的二氟化硼衍生物(BF_2 -*t*PMO). 晶体结构分析表明, 多个甲氧基的存在构建了有效的分子间非共价相互作用. 这些非共价键作用可抑制分子运动, 保持较高的发光效率. 此外, 这些非共价键作用能够使其在溶剂处理后依然保持晶态性质, 进而保持 RTP 性能. 实验结果表明, BF_2 -*t*PMO 可溶解在不同溶剂中且在溶剂蒸发后仍能保持相同的 RTP 特性, 为易加工型 RTP 材料的设计提供了有效的策略.

关键词 二氟化硼; 室温磷光; 一锅法合成; 分子间相互作用

中图分类号 O625.43

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230432

One-pot Synthesis of Room Temperature Phosphorescent Boron-difluoride Derivative for Printing

ZHANG Xinghong[#], GENG Peng[#], XIANG Juanjuan, YAN Jiaying,
MAO Miaofu, XIAO Shuzhang^{*}

(College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract Pure organic room-temperature phosphorescent (RTP) materials have been under wide investigation due to their various potential applications. Till now, most reported organic RTP materials emit robust RTP in crystalline state, but lose RTP properties during the solution processing. Here, a boron-difluoride derivative bearing multiple methoxy group (BF_2 -*t*PMO) was synthesized through a one-pot two-step reaction. The existence of multiple methoxy groups helped to construct effective intermolecular non-covalent interactions, as revealed by X-ray single crystal structure. These intermolecular non-covalent interactions might help to alleviate molecular motions to increase emission efficiency, and also help to maintain its crystalline nature during the evaporation of organic solutions to keep its RTP character. Our experimental results indicate that BF_2 -*t*PMO maintained its RTP properties after solution processing, providing an effective strategy for designing RTP materials with convenient manipulation.

Keywords Boron-difluoride; Room temperature phosphorescence; One-pot synthesis; Intermolecular interaction

有机室温磷光(RTP)材料因其在发光器件、传感、防伪和生物成像等方面的潜在应用而备受关

收稿日期: 2023-09-28. 网络首发日期: 2023-11-23.

联系人简介: 肖述章, 男, 博士, 教授, 主要从事有机荧(磷)光染料的设计、合成及超分子自组装方面的研究.

E-mail: shuzhangxiao@ctgu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22171163)、三峡大学“111”创新引智基地计划项目(批准号: D20015)和宜昌市自然科学基金项目(批准号: A23-2-025)资助.

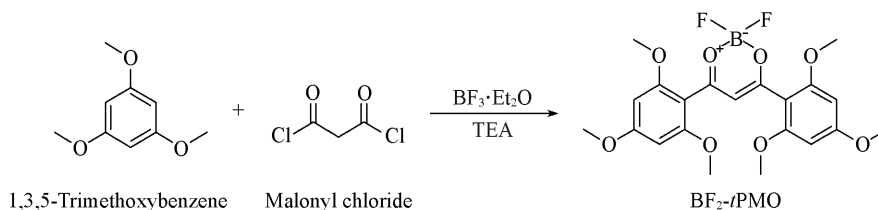
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 22171163), the “111” Intellectual Attraction Base Project in CTGU, China (No. D20015) and the Yichang Natural Science Research Program, China(No. A23-2-025).

[#] 共同第一作者.

注^[1-4]. RTP是从激发单重态 S_1 经系间窜越(ISC)到激发三重态 T_1 ,而后到基态的辐射跃迁过程. 由于有机分子的 S_1 态到 T_1 态是自旋禁止的过程,因此需要通过混合不同分子轨道的单重态和三重态,以促进有效的ISC^[5-9]. 根据El-Sayed规则, $S_1(n, \pi^*)$ 到 $T_1(\pi, \pi^*)$ 及 $S_1(\pi, \pi^*)$ 到 $T_1(n, \pi^*)$ 的跃迁可促使发生有效的ISC,因此可通过引入芳香族羰基^[10-15]和重原子^[16-21]形成电荷转移态^[22]或自由基阴离子对^[23]的方法构建纯有机RTP材料.

由于磷光发射是一个缓慢的过程,无法与快速的分子运动竞争,抑制非辐射跃迁也至关重要. 为此,研究人员通常采用结晶、将磷光材料嵌入刚性基质及单体聚合形成聚合物等方法构建刚性的外围环境. 然而,以上方法需要复杂的操作过程以确保磷光特性和可重复性. 在多数情况下,一旦刚性环境被外界作用力(如机械力、热等)破坏,磷光就会消失^[24-27]. 目前,易于合成及加工的有机RTP材料的设计仍是该研究领域具有挑战性的难题^[28].

本文采用一锅法,合成了一种无重原子的二氟化硼衍生物(BF_2 -*t*PMO, Scheme 1). β -二酮基二氟化硼衍生物是一种经典的荧光染料,如果处于晶态或嵌入到聚合物中,则能够发射RTP^[29-32]. 由于引入 sp^3 氧桥电子给体可能会促进激发单重态至激发三重态的跃迁^[33],故在 β -二酮基二氟化硼骨架上引入了带有多个甲氧基的苯环以进一步促进自旋轨道耦合(SOC). 此外,多个甲氧基单元中的氧原子可能与其它分子中的氢、硼及氟等原子相互作用,可促进分子紧密堆积,并抑制非辐射弛豫^[34]. 实验结果表明, BF_2 -*t*PMO可溶于常规的有机溶剂(如二氯甲烷、乙酸乙酯等),溶剂蒸发后其依然可保持晶态和RTP性能,为一种易加工的有机RTP材料.



Scheme 1 Synthetic route of the designed boron-difluoride derivative

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,3,5-三甲氧基苯、丙二酰氯、三氟化硼乙醚和三乙胺,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;氘代氯仿,纯度99.8%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯仿,分析纯,成都市科隆化学制品有限公司.

Bruker AV 400 MHz型核磁共振波谱仪(NMR),瑞士Bruker公司;LC5090型高效液相色谱仪(HPLC),台州市福立公司;CHI660E型电化学工作站,上海辰华公司;Shimadzu UV-2600型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),日本Shimadzu公司;Hitachi F-4600型荧光光谱仪,日本Hitachi公司;Ultima IV型X射线衍射仪(XRD),日本理学公司;FS5型一体化荧光光谱仪,英国Edinburgh公司.

1.2 实验过程

在 N_2 气氛下,将1.68 g(10.0 mmol)1,3,5-三甲氧基苯溶解于10.0 mL无水二氯甲烷中;于冰水浴冷却条件下,将0.72 g(5.0 mmol)丙二酰氯和4.16 g(30.0 mmol)三氟化硼乙醚缓慢滴加至上述溶液中;室温下搅拌4 h后加入3.07 g(30.0 mmol)三乙胺,再搅拌反应2 h. 加入水淬灭反应,以二氯甲烷萃取,有机相用饱和碳酸氢钠溶液洗涤后用无水硫酸钠干燥. 经减压浓缩除去溶剂后,将得到的粗产物进行柱层析($V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{石油醚}}=2:1$)提纯,再用乙醇重结晶,得到 BF_2 -*t*PMO黄绿色结晶状粉末0.95 g,收率42.0%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 6.57(s, 1H), 6.12(s, 4H), 3.85(s, 6H), 3.83(s, 12H); $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3), δ : -138.20, -138.27; $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ : 181.68, 164.55, 161.26, 108.54, 106.70, 91.04, 56.26, 55.53, 29.74; HRMS($\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{BO}_8\text{F}_2\text{Na}$ 理论值), m/z : 475.1360 (475.1346)[$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

2 结果与讨论

2.1 光物理性质

BF₂-tPMO可由简单的一锅法合成,包括傅-克酰基化及配位两步反应. 1,3,5-三甲氧基苯与丙二酰二氯首先在路易斯酸BF₃·Et₂O的催化下发生傅-克酰基化反应;随后,生成的β-二酮基化合物与BF₃配位生成目标化合物. 在此反应中,BF₃·Et₂O既充当催化剂又充当反应试剂. 采用¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR, 高分辨率质谱以及单晶结构分析表征了目标化合物的结构.

BF₂-tPMO在常规有机溶剂(二氯甲烷、乙酸乙酯和四氢呋喃等)中均具有良好的溶解性,首先测试了BF₂-tPMO在不同极性溶剂中的光物理性质. 在非极性溶剂正己烷中,BF₂-tPMO的紫外-可见吸收光谱的最大吸收峰位于370 nm处;在中等极性极强极性溶剂中,紫外-可见吸收光谱变化较小,最大吸收紫外-可见吸收光谱位于约380 nm处(见本文支持信息图S1);但荧光发射随着溶剂极性的增加持续红移(除氯仿外),说明BF₂-tPMO在激发态的分子内电荷转移效应(ICT)比较显著. 对BF₂-tPMO进行了激发态的含时密度泛函理论(TD-DFT)计算,结果表明,最高能级占据轨道(HOMO)电子云主要分布在富电子的三甲氧基苯单元,而最低能级未占轨道(LUMO)轨道电子云主要分布在硼氟单元及另一端的苯环上,进一步证实了激发态的ICT效应(见本文支持信息图S2). 随着氯仿溶液中BF₂-tPMO浓度的增加,其荧光发射峰也存在微弱的红移(见本文支持信息图S3),表明分子间存在较弱的π-π相互作用,或分子间π-π相互作用对其发光影响较小.

为研究BF₂-tPMO分子间的相互作用,通过缓慢挥发法在氯仿溶液中获得了BF₂-tPMO的单晶. 该晶体在365 nm紫外光照射下呈蓝色发光(λ_{em}=487 nm),总光致发光量子产率(Φ_{pl})为21.8%,荧光寿命(τ_f)为3.41 ns. 在延迟0.01 ms的条件下,BF₂-tPMO晶体在545 nm处出现了较强的延迟发射[图1(A)],室温下寿命为0.98 ms,而延迟发光的量子效率达到4.0%. 当温度低至77 K时,寿命增加至196.0 ms[图1(B)]. 这些结果说明,545 nm处的延迟发射为RTP,且具有较高的磷光量子效率. 相对于常规的小分子β-二酮基硼氟化合物^[29],BF₂-tPMO晶体具有类似的磷光寿命,且效率更高.

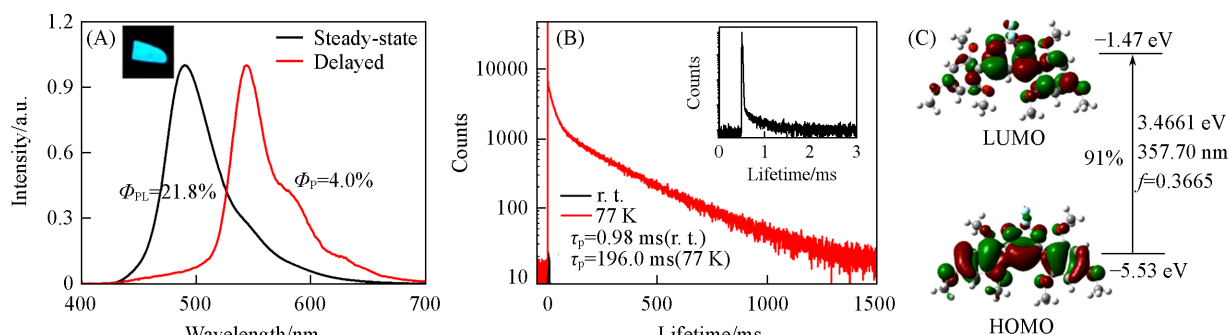


Fig. 1 Steady-state photoluminescent and delayed emission spectra of the BF₂-tPMO crystal(A), phosphorescence decay profiles of the crystal at different temperatures(B) and energy diagram and frontier orbitals contributions in the ground state(C)

(A) Delayed time 0.01 ms; inset: photographs for the crystal under 365 nm light;

(B) inset: phosphorescence decay profiles of the crystal at room temperature.

2.2 晶体结构分析

对BF₂-tPMO晶体的结构进行了解析. 结果表明所得单晶为单斜晶系,空间群为C2/c(见本文支持信息表S1). BF₂-tPMO具有非平面型结构,F—B—F基团中三原子之间的夹角为110.81°(图2);而O—B—O所在平面与苯环之间的二面角分别为63.16°和39.21°. 此外,晶体中还存在较多的分子间非共价键,如C—H···O, C—H···B, C—H···F, C—H···π以及芳环间的π-π堆积作用等.

为探讨分子构型对PL发射及量子产率的影响,从单晶结构中提取出单个分子,并对其S₀-S₁跃迁进行TD-DFT计算. 由图1(C)可见,BF₂-tPMO分子的HOMO和LUMO轨道均分布在整个分子上,且

HOMO和LUMO之间有较大的重叠, 振子强度(f)达到0.37, 使其具有较高的荧光量子效率. 除了构型外, 分子堆积也对其光致发光行为起着重要作用. 由于晶体结构中存在多种较强的非共价键作用力[图2(B)], BF_2 - t PMO分子处于刚性的环境中, 能够有效地阻碍分子运动并抑制激发态的非辐射衰减, 因此 BF_2 - t PMO具有较高的发光量子效率.

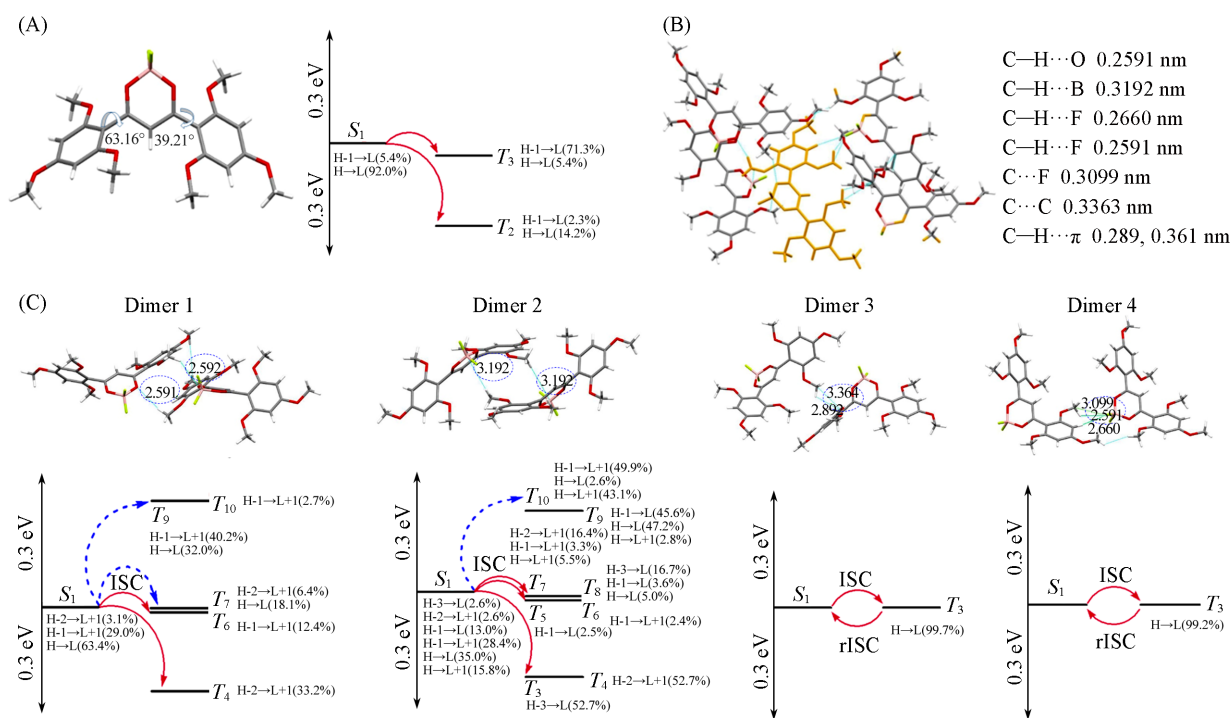


Fig. 2 Conformation and the energy level diagram for the monomer(A), intermolecular interactions(B) and molecular packing and the energy level diagram(C) for the dimers

为了考察 BF_2 - t PMO分子构型和分子堆积对其RTP的影响, 从单晶结构中提取出单分子和二聚体, 并对其能级和可能的ISC通道进行了TD-DFT计算. 在从激发单重态至激发三重态的跃迁中, 主要的ISC通道应根据两个要素来确定: T_n 与 S_1 具有较小的能隙(0.3 eV以内), 并且与 S_1 具有相同的跃迁轨道组成^[35]. 对于 BF_2 - t PMO单体, 存在两个主要的ISC通道[图2(A)]. 众所周知, 分子的堆积方式对其发光特性(包括RTP)发挥着重要作用. 因此, 从单晶结构中提取了具有强分子间相互作用的双分子聚集体, 并对这些聚集体进行能级计算. 由图2(C)可见, 与单分子相比, 双分子聚集体中存在着更多的跃迁轨道. 与孤立的单分子相比, π -二聚体中 S_1 和 T_1 态之间的能隙通常会减小. 但对于 BF_2 - t PMO的二聚体, S_1 和 T_1 之间的能隙均为0.80 eV(单体的能隙为0.83 eV), 说明分子间的 π - π 堆积对其发射波长无明显影响, 与浓度依赖的荧光光谱结果一致. 对于常规的荧光染料, 分子间的 π - π 堆积通常会导致发射波长红移或蓝移, 而 BF_2 - t PMO的 π -二聚体并未导致能级的变化, 应该是缘于分子的非平面性结构导致的弱共轭效应.

由于 BF_2 - t PMO分子中存在二氟化硼及多个甲氧基单元, 与相邻的分子形成了较强的多重非共价键, 有望使 BF_2 - t PMO在溶剂快速挥发过程中也能保持晶态特性, 进而保持RTP性质. 为验证此推测, 将 BF_2 - t PMO粉末溶解在常规的二氯甲烷及乙酸乙酯有机溶剂中, 然后通过旋转蒸发除去溶剂, 得到相应的粉末样品. 通过旋转蒸发获得的粉末表现出与单晶样品相似的荧光发射及RTP(见本文支持信息图S5), 与推测相符. XRD测试结果证实, 所有聚集体样品中都能观察到尖锐的衍射峰, 表明均呈晶态. 此外, 这些衍射峰与单晶结构的XRD谱图相匹配, 证明旋转蒸发所得样品的分子构型及分子间的堆积方式与单晶一致. 以上结果表明, BF_2 - t PMO的加工方法并未引起其分子堆积和光致发光性能的变化, 具有良好的易加工特性, 且稳定性较高(见本文支持信息图S6), 适合大面积印刷.

2.3 印刷应用

为展现BF₂-tPMO在大面积印刷中的应用,将BF₂-tPMO溶解在乙酸乙酯中,并以其作为墨水,采用毛笔在牛皮纸上画苹果图案[图3(A)].在365 nm光照射下,苹果呈蓝色;停止光照后,余辉在低温(77 K)下呈绿色.为了将其应用于防伪印刷,采用商用喷墨打印机进行图案打印.由于蓝色发光染料硫酸奎宁的荧光与BF₂-tPMO非常相似,因此使用硫酸奎宁进行对比.由图3(B)可见,以BF₂-tPMO为油墨印刷了一系列星星和月亮图案,以硫酸奎宁溶液作为油墨印刷房屋图案.在365 nm光照射下,所有物体都会发出蓝光;但在低温条件下,只显现星星和月亮的余辉图案.

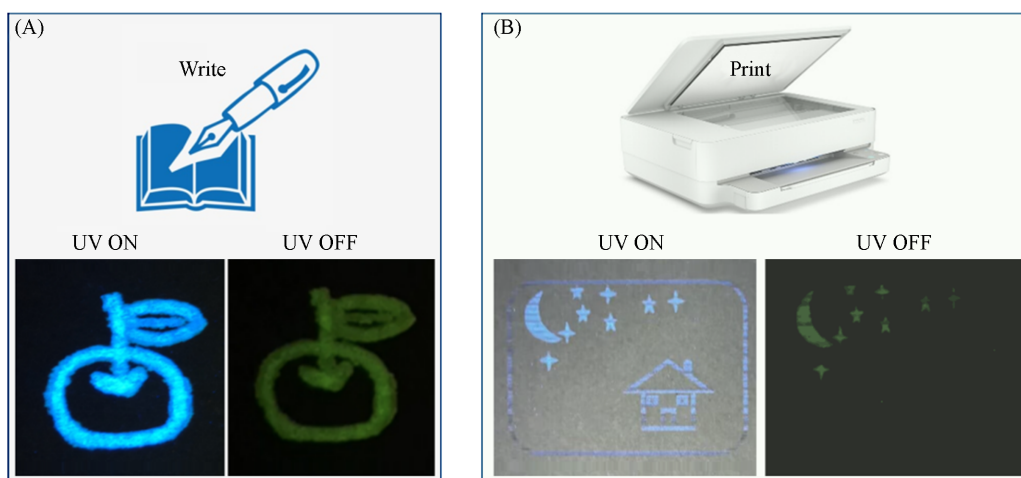


Fig. 3 Photographs of an apple drawn manually on brown paper(A) and stars and a house printed on brown paper(B) using different inks under UV light and ceasing UV irradiation

(B) Stars: BF₂-tPMO; house: quinoline sulfate; the afterglow images were taken after switching off UV light at 77 K.

3 结 论

利用简便的一锅法合成了一种含有多个甲氧基的RTP材料β-二酮基二氟化硼(BF₂-tPMO).多个甲氧基的存在有助于建立有效的分子间非共价相互作用,经简单的溶剂挥发即可得到具有RTP的晶态材料,可作为大面积印刷的防伪油墨.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20230432>.

参 考 文 献

- [1] Zhang K. Y., Yu Q., Wei H. J., Liu S. J., Zhao Q., Huang W., *Chem. Rev.*, **2018**, *118*(4), 1770—1839
- [2] Tan H. X., Wang T. Y., Shao Y. R., Yu C. Y., Hu L. D., *Front. Chem.*, **2019**, *7*, 387
- [3] Zhan G., Liu Z. W., Bian Z. Q., Huang C. H., *Front. Chem.*, **2019**, *7*, 305
- [4] Geng P., Yu N., Macharia D. K., Meng R. R., Qiu P., Tao C., Li M. Q., Zhang H. J., Chen Z. G., Lian W. S., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *441*, 135964
- [5] Zhao W. J., He Z. K., Tang B. Z., *Nat. Rev. Mater.*, **2020**, *5*(12), 869—885
- [6] Ma H. L., Lv A. Q., Fu L. S., Wang S., An Z. F., Shi H. F., Huang W., *Ann. Phys. Berlin*, **2019**, *531*(7), 1800482
- [7] Zhao W. J., He Z. K., Lam J. W. Y., Peng Q., Ma H. L., Shuai Z. G., Bai G. X., Hao J. H., Tang B. Z., *Chem*, **2016**, *1*(4), 592—602
- [8] Kenry, Chen C. J., Liu B., *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 2111
- [9] Nidhankar A. D., Goudappagouda, Wakchaure V. C., Babu S. S., *Chem. Sci.*, **2021**, *12*(12), 4216—4236
- [10] Yuan W. Z., Shen X. Y., Zhao H., Lam J. W. Y., Tang L., Lu P., Wang C. L., Liu Y., Wang Z. M., Zheng Q., Sun J. Z., Ma Y. G., Tang B. Z., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*(13), 6090—6099
- [11] Yang Z. Y., Mao Z., Zhang X. P., Ou D. P., Mu Y. X., Zhang Y., Zhao C. Y., Liu S. W., Chi Z. G., Xu J. R., Wu Y. C., Lu P. Y., Lien A., Bryce M. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*(6), 2181—2185
- [12] He Z. K., Zhao W. J., Lam J. W. Y., Peng Q., Ma H. L., Liang G. D., Shuai Z. G., Tang B. Z., *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 416
- [13] Liu H., Bian Z. Y., Cheng Q. Y., Lan L. F., Wang Y., Zhang H. Y., *Chem. Sci.*, **2019**, *10*(1), 227—232

- [14] Zhang Y. F., Gao L., Zheng X., Wang Z. H., Yang C. L., Tang H. L., Qu L. J., Li Y. B., Zhao Y. L., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*(1), 2297
- [15] Gong Y. Y., Tan Y. Q., Li H., Zhang Y. R., Yuan W. Z., Zhang Y. M., Sun J. Z., Tang B. Z., *Sci. China Chem.*, **2013**, *56*(9), 1183—1186
- [16] Li F. Y., Wang M. Z., Liu S. J., Zhao Q., *Chem. Sci.*, **2022**, *13*(8), 2184—2201
- [17] Xie Y. J., Ge Y. W., Peng Q., Li C. G., Li Q. Q., Li Z., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(17), 1606829
- [18] Bolton O., Lee K., Kim H. J., Lin K. Y., Kim J., *Nat. Chem.*, **2011**, *3*(3), 205—210
- [19] Shi H. F., An Z. F., Li P. Z., Yin J., Xing G. C., He T. C., Chen H. Z., Wang J. G., Sun H. D., Huang W., Zhao Y. L., *Cryst. Growth Des.*, **2016**, *16*(2), 808—813
- [20] Cai S. Z., Shi H. F., Tian D., Ma H. L., Cheng Z. C., Wu Q., Gu M. X., Huang L., An Z. F., Peng Q., Huang W., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*(9), 1705045
- [21] Kanosue K., Ando S., *ACS Macro Lett.*, **2016**, *5*(12), 1301—1305
- [22] Chen X. F., Xu C., Wang T., Zhou C., Du J. J., Wang Z. P., Xu H. X., Xie T. Q., Bi G. Q., Jiang J., Zhang X. P., Demas J. N., Trindle C. O., Luo Y., Zhang G. Q., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*(34), 9872—9876
- [23] Kuno S., Akeno H., Ohtani H., Yuasa H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*(24), 15989—15995
- [24] Zhang T., Ma X., Wu H. W., Zhu L. L., Zhao Y. L., Tian H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(28), 11206—11216
- [25] Zhang T. T., Wang X., An Z. F., Fang Z. W., Zhang Y. M., Yuan W. Z., *ChemPhysChem*, **2018**, *19*(18), 2389—2396
- [26] Bhatia H., Bhattacharjee I., Ray D., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, *9*(14), 3808—3813
- [27] Tian D., Zhu Z. C., Xu L., Cong H. J., Zhu J. T., *Mater. Horiz.*, **2019**, *6*(6), 1215—1221
- [28] He Z. H., Gao H. Q., Zhang S. T., Zheng S. Y., Wang Y. Z., Zhao Z. H., Ding D., Yang B., Zhang Y. M., Yuan W. Z., *Adv. Mater.*, **2019**, *31*(18), 1807222
- [29] Wang X. F., Guo W. J., Xiao H. Y., Yang Q. Z., Chen B., Chen Y. Z., Tung C. H., Wu L. Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*(13), 1907282
- [30] Zhang G. Q., Chen J. B., Payne S. J., Kooi S. E., Demas J. N., Fraser C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*(29), 8942—8943
- [31] Pfister A., Zhang G. Q., Zareno J., Horwitz A. F., Fraser C. L., *ACS Nano*, **2008**, *2*(6), 1252—1258
- [32] DeRosa C. A., Kerr C., Fan Z. Y., Kolpaczynska M., Mathew A. S., Evans R. E., Zhang G. Q., Fraser C. L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*(42), 23633—23643
- [33] Huang W. H., Zhang X. P., Chen B., Miao H., Trindle C. O., Wang Y. C., Luo Y., Zhang G. Q., *Chem. Commun.*, **2019**, *55*(1), 67—70
- [34] Zheng X., Huang Y. S., Lv W., Fan J. Z., Ling Q. D., Lin Z. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(35), e202207104
- [35] Yang J., Ren Z. C., Chen B., Fang M. M., Zhao Z. J., Tang B. Z., Peng Q., Li Z., *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*(36), 9242—9246

(Ed.: L, W, K)