

新型硅杂环戊二烯化合物的合成和聚集态发光

汪 锋^{1,2}, 李显达¹, 汪 磊¹, 陈军武²

(1. 武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 华南理工大学高分子光电材料与器件研究所特种功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

摘 要:实验合成了一种新型硅杂环戊二烯化合物:1,1-二甲基-3,4-二苯基-2,5-双(2'-噻吩基) silole (TST), 利用紫外可见分光光度法和荧光分光光度法对化合物的性能进行研究. TST 小分子在稀溶液中基本没有荧光,而在聚集态下呈现非常明亮的荧光发射(聚集诱导发光). TST 溶液降低至低温同样能使荧光强度增强到与聚集态相当的程度. 实验现象表明:抑制 silole 分子内 2,3,4,5 官能团的旋动可有效禁止无辐射跃迁而使荧光增强. 由于 TST 具有固态强发光的优点,可作为发光材料应用于有机电致发光器件中.

关键词:硅杂环戊二烯; 荧光; 聚集诱导发光

中图分类号: O627.41

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.05.002

0 引言

许多有机小分子和聚合物在溶液态荧光量子效率高,但在固态薄膜状态下发光减弱,从而导致固态荧光量子效率降低^[1]. 产生这一现象的原因是:分子在固态聚集而形成激子发射即 excimer 发射,降低了化合物的发光效率. 分子形态差异所引起的分子间相互作用的改变,不仅影响材料的发光效率,而且也影响材料的荧光光谱和荧光寿命.

硅杂环戊二烯(Silole)是一类含 Si 的五元环二烯,由于 Si 原子环外两个 σ 键的 σ^* 轨道和环上丁二烯部分的 π^* 轨道形成 $\sigma^*-\pi^*$ 共轭,使得 Silole 具有比其他的五元环都要低的 LUMO 能级,从而赋予 Silole 很好的电子接受能力^[2-3]. 香港科技大学唐本忠研究小组发现 2,3,4,5-四苯基 silole 化合物及其衍生物具有独特聚集态诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)性质,比如 Silole 在溶液中几乎不发光,但具有固态强发光^[4-6]特性. 首次提出 Silole 分子内四苯基旋转受阻是产生聚集态诱导发光的根本原因^[5],同时 2,3,4,5-四苯基 silole 由于聚集态诱导发光效应而具有很好的固态发光效率. 由此可见 Silole 类化合物是一类很有潜力的发光材料,使其用作结构单元以构筑新的 π -共轭分子受到研究者的关注,一系列具有新型的含 Silole 结构单元的小分子或聚合物相继被报道.

本研究中,在 Silole 分子的 2,5 位引入噻吩官

能团,合成了新型 Silole 化合物:1,1-二甲基-3,4-二苯基-2,5-双(2'-噻吩) silole (TST),研究化合物的紫外可见吸收光谱、聚集态诱导荧光增强以及低温荧光增强现象.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

萘、锂、氯化锌、2-溴噻吩、二(三苯基磷)二氯化钼为 TCI 公司试剂,直接使用. 二甲基二苯乙炔硅烷见参考文献[7].

四氢呋喃(THF)由广州化学试剂厂生产,用金属钠除水,二苯甲酮作为指示剂,蒸馏制得.

1.2 材料的表征设备与仪器

¹H NMR 谱和 ¹³C NMR 谱是用 Bruker DRX-400 核磁共振仪分别在 400 MHz 和 100 MHz 下测试,氘代氯仿为溶剂.

元素分析是用德国 ELEMENTAR 公司生产的 vario EL 元素分析仪测试.

UV-vis 吸收光谱是用 HP 8453 紫外可见光谱仪测试.

溶液的光致发光光谱(PL)是用 Jobin-Yvon 荧光光谱仪测试.

1.3 材料的合成

1,1-二甲基-3,4-二苯基-2,5-双(2'-噻吩基) silole (TST)的合成路线如图 1 所示. 将萘(1.58 g, 12.1 mmol)溶于干燥的 THF (12 mL)中,在氮气保护下将金属锂(84 mg, 12 mmol)剪成小颗粒加

收稿日期:2012-04-04

基金项目:国家自然科学基金项目(51103111);武汉工程大学科学研究基金项目(237124)

作者简介:汪 锋(1978-),男,湖北洪湖人,副教授,博士.研究方向:有机光电材料、纳米材料.

入溶液中,室温下反应 5 h. 将二甲基二苯乙炔硅烷(780 mg, 3 mmol)溶于 THF(5 mL)中,滴加入上一步萘锂溶液,搅拌 30 min 后,降温至 0 °C,加入 ZnCl_2 (3 g, 12 mmol)和 THF(20 mL),反应 1 h 后,加入 2-溴噻吩(1.0 g, 6 mmol)和二(三苯基磷)氯化钯(100 mg, 0.15 mmol),升温至 78 °C,

保持温度,反应过夜. 将盐酸(1 mol/L)加入反应物中,二氯甲烷萃取 3 次. 有机层用饱和食盐水洗涤,然后用无水 MgSO_4 干燥,除去溶剂,用三氯甲烷/石油醚(1:6)混合溶剂柱层析,得到 672 mg 黄色固体,产率为 52.6%,产物命名为 TST.

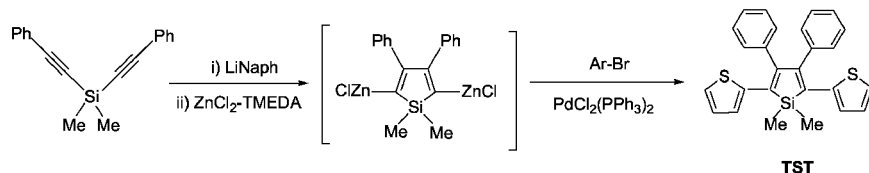


图 1 化合物 TST 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of TST

表征结果: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.14(m, 6H), 6.89 (m, 4H), 6.80 (d, 2H), 6.59 (m, 4H), 0.61 (s, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ : 153.10, 144.5, 138.54, 131.57, 129.3, 128.9, 128.7, 127.7, 126.9, 113.3, -3.1.

元素分析: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{Si}$, 计算值:C, 73.19%; H, 5.20%; S, 15.03%; 测试值:C, 73.23%; H, 5.25%; S, 15.21%; 可知,元素分析的测试值与计算值非常接近,说明产物的纯度较高.

2 结果与讨论

2.1 TST 的吸收光谱

分别配制 THF 与 H_2O 的体积比例为 100:0, 70:30, 50:50, 20:80, 10:90 的混合溶液,将 TST 溶于这些溶液中,同时保持溶液中 TST 的浓度均为 $10 \mu\text{mol/L}$. 当水的比例较小(<50%)时,溶液是澄清透明的液体. 当混合溶剂中水的含量增到一定程度后(>50%),TST 分子在混合溶剂中就会聚集,形成微小的纳米颗粒悬浮在溶剂中并出现轻微的浑浊. 随着混合溶液中不良溶剂水的比例逐渐增大,浑浊情况更加明显. 当混合溶液避光静置 48 h 后,会发现水的体积分数达到 80% 以上的溶液中的浑浊现象非常明显,已经有黄色絮状固体颗粒生成.

图 2 为 TST 在不同比例的 THF 和水溶液中的紫外可见吸收光谱. 从吸收光谱可知,化合物 TST 的 THF 溶液在 413 nm 处有吸收峰. 当混合溶液中水体积比增加到 50% 时,荧光吸收峰出现红移,由 413 nm 红移至 416 nm,这是由分子间发生 $\pi-\pi$ 作用引起的,说明溶液中出现 TST 聚集体,从而导致溶液吸收峰的红移^[5].

2.2 化合物 TST 聚集态诱导荧光增强效应

化合物 TST 能够较好的溶解于 THF 中,但在 THF 中的荧光强度极弱,只能观察到微弱荧光. 图

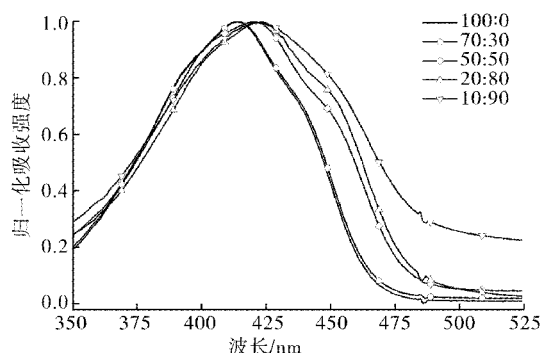


图 2 TST 在四氢呋喃/水混合溶剂中的 UV 吸收光谱

Fig. 2 UV absorption spectra of TST in THF/water mixture 3 中显示的是 TST 在不同比例的 THF 和 H_2O 混合溶液中的荧光光谱,化合物 TST 的发射峰位于 520 nm 左右. 当混合溶液中 H_2O 的体积比低于 50% 时,荧光量子效率几乎保持不变且发射峰的强度很弱;当 H_2O 的体积比超过 50% 时,荧光量子效率升高. 当混合溶液中 H_2O 的体积比达到 80% 及以上时,此时溶液的荧光量子效率急剧上升,而当 H_2O 的体积比达到 90% 时,溶液的荧光量子效率达到最大. 由此可见,化合物 TST 存在聚集态诱导发光增强效应,是一种新型的聚集态发光材料. 产生这一现象的原因是:当 TST 以分子状态溶解在良溶剂 THF 时,单个分子中 Silole 环上 3,4 位的苯基官能团和 2,5 位的噻吩基团在溶剂分子的作用下可以发生自由协同旋转,从而产生非辐射的去活化过程,淬灭 TST 分子发光. 水是 TST 的不良溶剂,混合溶剂中水的体积比超过 50%,部分 TST 分子开始聚集成纳米颗粒,这些 TST 分子 Silole 环上 2,3,4,5 位的基团自由协同旋转受到限制,即分子内旋转受阻,导致非辐射衰减渠道被抑制,引起辐射衰减增强,进而发出荧光. 随着混合溶剂中水的比例逐步增加,TST 分子的聚集程度增大,基团自由旋转受到限制的程度逐步增加,非辐射衰减的比率减小,所以分子的发光强度也就逐步增强.

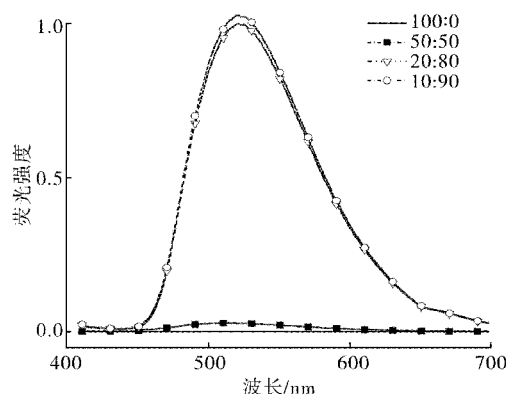


图3 TST在四氢呋喃/水混合溶剂中的PL光谱

Fig. 3 PL spectra of TST in water/ THF mixture

注:激发波长 390 nm.

用9,10-二苯基蒽做为参比,测算了TST在不同比例的H₂O与THF混合溶剂中的荧光量子效率(Φ_F),见图4.在THF中, Φ_F 仅为0.004.逐渐增加H₂O的体积分数,在H₂O体积分数小于50%时, Φ_F 基本保持不变.当H₂O体积分数高于50%时, Φ_F 急剧增大,H₂O体积分数为90%时的 Φ_F 为0.16,是在THF中的40倍以上.

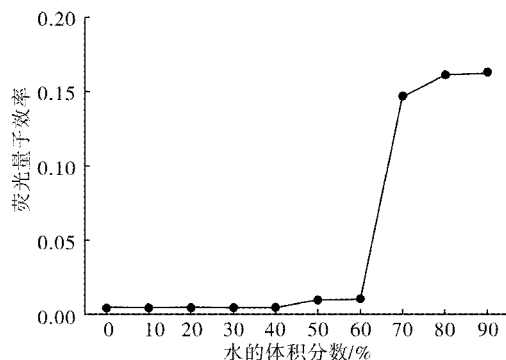


图4 TST溶液在水/THF混合溶液中的PL量子效率

Fig. 4 PL quantum yield of TST vs. solvent composition of the water/THF mixture

2.3 化合物TST低温荧光增强效应

研究指出,温度对于聚集态荧光增强效应会产生一定的影响^[5].笔者选用1,4-二氧六环做为溶剂来做低温光致发光实验.将TST分别溶于1,4-二氧六环中,配成10 $\mu\text{mol/L}$ 的稀溶液.图5是TST的1,4-二氧六环溶液的荧光光谱随温度变化情况.

当温度从25 $^{\circ}\text{C}$ 逐渐降到-78 $^{\circ}\text{C}$,PL强度逐渐增强.这是由于温度降低导致基团热运动减缓,限制了TST分子2,5位内苯基和3,4位噻吩的旋转与振动.然而,从-78 $^{\circ}\text{C}$ 进一步降温至-196 $^{\circ}\text{C}$,PL强度没有显著变化.这说明在-78 $^{\circ}\text{C}$ 时,TST的2,3,4,5位官能团旋转振动几乎已经完全冻结了,荧光强度接近饱和.

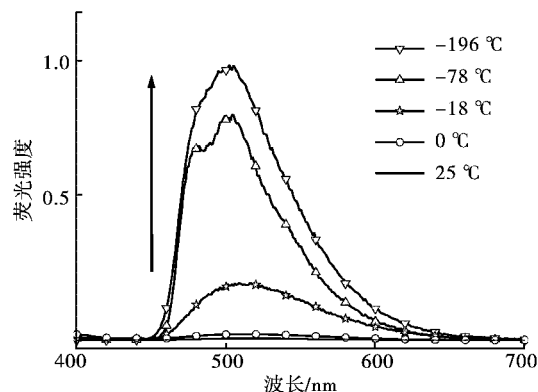


图5 TST的1,4-二氧六环溶液在不同温度下的PL光谱

Fig. 5 Photoluminescence spectra of TST in 1,4-dioxane at different temperatures

注:激发波长 390 nm.

3 结 语

本研究合成了新型具有聚集态诱导发光效应的化合物1,1-二甲基-3,4-二苯基-2,5-双(2'-噻吩基)silole(TST),并对其进行结构表征.TST在413 nm处有吸收峰,发射波长位于520 nm处.测试发现目标化合物显示良好的聚集诱导发光增强效应以及低温荧光增强效应.这些实验现象都支持这样的机理,抑制silole分子内2,3,4,5官能团的旋动可有效禁止无辐射跃迁而使荧光增强;活化silole分子内官能团旋动扩大非辐射衰减渠道而使荧光淬灭.

参考文献:

- [1] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, et al. Electroluminescence in conjugated polymers [J]. Nature, 1999, 397: 121 - 128.
- [2] Yamaguchi S, Tamao K. Silole-containing sigma- and pi-conjugated compound [J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 1998(22): 3693 - 3702.
- [3] Ohshita J, Nodono M, Kai H, et al. Synthesis and optical, electrochemical, and electron-transporting properties of silicon-bridged bithiophene [J]. Organometallics, 1999, 18(8): 1453 - 1459.
- [4] Luo J D, Xie Z L, Lam J W Y, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole [J]. Chem Commun, 2001(18): 1740 - 1741.
- [5] Chen J W, Law C C W, Lam J W Y, et al. Synthesis, light emission, nanoaggregation and restricted intramolecular rotation of 1,1-substituted 2,3,4,5-tetraphenylsiloles [J]. Chem Mater, 2003, 15(7): 1535 - 1546.
- [6] Chen J W, Xu B, Yang K X, et al. Photoluminescence spectral reliance on aggregation order of 1,1-bis(2'-thienyl)-2,3,4,5-tetraphenylsilole [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(36): 17086 - 17093.

(下转第15页)

文章编号:1674-2869(2012)05-0008-05

振动流化床中氢气还原分解磷石膏

陈升¹, 刘少文^{1,2*}, 贾辉¹, 吴元欣¹, 包传平¹

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 黄冈师范学院化工学院, 湖北 黄冈 438000)

摘要:在振动流化床中对氢气还原分解磷石膏反应进行了研究, 考察了氢气体积分数、反应温度、气体流量、床层高径比及反应时间对磷石膏分解反应的影响。结果表明:随着氢气浓度升高, 分解率有增大趋势, 但脱硫率先增加后减少; 反应温度越高以及物料高径比越小, 分解率与脱硫率越高; 过高或过低的气体流量都不利于磷石膏的分解, 当气体流量为 242 mL/min 时, 分解率与脱硫率最高; 并且反应时间越长, 磷石膏分解越充分, 但应设定范围。当还原分解温度 1 050 ℃, 氢气体积分数为 5%, 物料高径比为 1.2, 气体流量为 242 mL/min ($u = 20 u_{mf}$), 反应时间为 60 min, 磷石膏的分解率与脱硫率分别能达到 98.78% 和 84.24%, 能满足磷石膏制酸联产水泥的要求, 可用于指导磷石膏还原分解制酸联产水泥的新工艺研究。

关键词:磷石膏; 氢气; 还原; 振动流化床; 分解率

中图分类号: TQ172.9

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.05.003

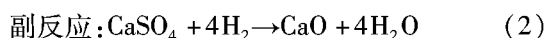
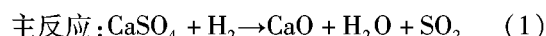
0 引言

磷石膏是硫酸分解磷矿制取磷酸过程中的副产物, 生产 1 t P_2O_5 磷酸约产生副产磷石膏 4 ~ 5 t。一般采取露天堆放^[1-2], 既占用大量土地, 又污染环境, 不仅如此, 还给生产企业带来较大的经济负担^[3]。由于磷石膏同时也是一种硫资源, 磷石膏制酸联产水泥技术是实现磷石膏资源化利用的有效途径之一。

传统磷石膏制酸联产水泥的工业过程通常采用焦炭还原磷石膏^[4], 其分解反应是在回转窑中进行的, 而回转窑是一种传质、传热效率较低的反应装置, 因此其过程能耗很高, 严重制约该工艺技术的推广使用, 所以流化床反应器成为磷石膏分解反应的较好选择, 因此国内外学者相继提出各种磷石膏流态化分解炉^[5-7]。但在流化床中固固反应会致使物料堆积, 不利于传热传质, 所以气体还原剂 CO 被用来分解磷石膏^[8-9], 但将 H_2 用于磷石膏还原的研究并不多见。我国西部地区天然气资源丰富, 将天然气部分氧化后可以得到一氧化碳与氢气, 此过程可以放出大量的热量供磷石膏分解所用, 一氧化碳和氢气可同时作为还原气分解磷石膏, 且在相同反应条件下, 甲烷、 H_2 或

CO 作为还原剂更具降低能耗优势, 较传统工艺可降低 30%^[10]。

根据 Geldart 分类可知^[11], 磷石膏颗粒属 C 类颗粒, 即难于流化的颗粒, 在普通流态化过程中容易出现团聚和沟流等现象^[12]。所以为改善磷石膏颗粒流态化质量, 本课题组前期已提出在振动流化床中利用 CO 分解磷石膏的新工艺构想。实验表明, 在振动流态化下磷石膏流化质量得到了较大的改善^[13]。因此, 有必要对流化床中 H_2 还原分解磷石膏这一方向进行研究, 为磷石膏的资源化利用拓展技术思路。其反应式如下:



本实验着重研究振动流化床中各动力学因素对磷石膏分解的影响, 对于指导振动流化床中氢气还原分解磷石膏的工艺研究有着重要的意义。

1 实验部分

1.1 原料

实验所使用的磷石膏由武汉中东化工有限公司提供, 其中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量分数为 86.54% (干基)。磷石膏经僵烧、过筛后, 按水泥熟料配方要求添加一定量的页岩、电炉渣, 形成磷石膏制酸

收稿日期: 2012-03-05

基金项目: 湖北省自然科学基金重点项目 (2011CDA036)

作者简介: 陈升 (1987-), 女, 湖北黄冈人, 硕士研究生。研究方向: 磷石膏资源化利用。

指导老师: 刘少文, 教授, 博士, 硕士研究生导师。研究方向: 催化剂制备及应用、磷石膏资源化利用。* 通信联系人