

新型含噁二唑环双元席夫碱的合成与光谱特性

陈桐滨^{1,2}, 张熊禄^{1*}, 范小林¹, 李 勋¹

1. 赣南师范学院江西省有机药物化学重点实验室, 江西 赣州 341000

2. 韩山师范学院化学系, 广东 潮州 521041

摘 要 4 硝基苯甲酸与硫酸联氨在 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}_2\text{O}_5$ 作用下脱水环化生成 2, 5 二(4 硝基苯基)-1, 3, 4 噁二唑(1), (1) 被 Zn/CaCl_2 还原为 2, 5 二(4 氨基苯基)-1, 3, 4 噁二唑(2), (2) 与芳香醛反应合成 8 个含噁二唑环的新型双元席夫碱, 产率为 65% ~ 81%, 用 ^1H NMR, FTIR, MS 对其结构进行了验证。研究了它们的 UV-Vis 光谱和荧光光谱, 并用循环伏安法测定了其电化学性能。UV-Vis 光谱表明: 标题化合物没有出现噁二唑环和席夫碱单元所对应的特征吸收峰, 共轭效应使两个结构的能带发生了部分杂化而形成新的能带结构, 在 345~357 nm 出现最大吸收峰。荧光光谱表明: 目标化合物发射强的紫蓝色荧光, 在 390~407 nm 出现最大发射峰。电化学性能表明: 电子亲合势为 2.36~3.04 eV, 离子势为 5.35~6.06 eV, 除了 3a, 3h 外, 它们的电子传输性比常用的电子传输材料 PBD ($E_A = 2.82$ eV) 优越。此研究为进一步研究其在有机电致发光器件中的应用提供了参考。

关键词 1, 3, 4 噁二唑; 双席夫碱; 合成; 光谱

中图分类号: O626.2 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2908-04

引 言

自 1987 年 Tang^[1] 和 1990 年剑桥大学卡文迪许实验室^[2] 分别推出有机和高分子电致发光 (Electroluminescence) 材料及器件以来, 有机/聚合物电致发光取得长足的发展^[3-5]。高效的载流子传输材料的研发对提高有机电致发光器件性能非常重要。目前电子传输材料的研究落后于空穴传输材料的研究^[6-10], 所以高效电子传输材料的研制被认为是进一步提高器件性能的关键技术之一。1, 3, 4 噁二唑^[11-14] 类化合物具有很好的耐热性、抗氧化性以及高的电子亲和势, 同时发射强的蓝色或紫色荧光, 是目前应用最广泛的电子传输材料之一。本文合成了一系列含噁二唑环双元席夫碱类化合物, 利用 ^1H NMR, FTIR, MS 对其结构进行了验证, 并且研究了它们的紫外-可见吸收光谱、荧光光谱和电化学性能。计算出各化合物的电子亲和势 (E_A) 和电离势 (P_i)。本研究为此类化合物的进一步应用于电致发光器件提供实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4 硝基苯甲酸、硫酸联氨、磷酸、五氧化二磷、 CaCl_2 、Zn 粉、苯甲醛、水杨醛、3 羟基苯甲醛、2 吡啶醛、3 吡啶醛、糠醛、邻位甲氧基苯甲醛、对位甲基苯甲醛、四丁基高氯酸铵。所用试剂为分析纯或化学纯。

WRS-2 型熔点测定仪, AVATAR36 型傅里叶变换红外光谱仪, Cintra10 型紫外-可见吸收光谱仪, MAT95XP 型高分辨率质谱仪, AVANCE 型核磁共振波谱仪 (400 MHz, TMS, CDCl_3 , DMSO), RF5301PC 型荧光光谱仪, CHI660A 电化学工作站。

1.2 2, 5 二(4 硝基苯基)-1, 3, 4 噁二唑合成

按文献^[15]类似方法合成, 得 2.4 g 浅黄色固体, 熔点为 309~310 °C, 产率 76.9%。IR (KBr) (cm^{-1}): 3107 (Ar-H), 1705 ($\text{C}=\text{N}$), 1607, 1531 (Ph ring $\text{C}=\text{C}$), 1109 ($\text{C}=\text{O}-\text{C}=\text{O}$); MS (m/z) 312 (M^+); ^1H NMR (DMSO, 400 MHz) (δ): 8.32~8.34 (d, 4H, Ar-H), 8.16~8.18 (d, 4H, Ar-H)。

收稿日期: 2007-05-16, 修订日期: 2007-08-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (56508001) 资助

作者简介: 陈桐滨, 1982 年生, 赣南师范学院江西省有机药物化学重点实验室硕士研究生 e-mail: wutongshu2008@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zhangxionglu@sina.com

1.3 2, 5 二(4 氨基苯基)-1, 3, 4 噁二唑的合成

在 250 mL 的烧瓶中, 将氯化钙溶液(8 g/50 mL 水) 50 mL 和 3.0 g(9.6 mmol) 2, 5 二(4 硝基苯基)-1, 3, 4 噁二唑加入到 150 mL DMF 中, 搅拌下加入 15 g(230 mmol) 锌粉, 在 100 °C 温度下反应 12 h, 趁热抽滤, 除去未反应的锌粉, 滤液倒入 200 mL 水中, 析出絮状的黄色沉淀, 抽滤得粗产物, 用 DMF/C₂H₅OH 重结晶, 得 1.79 g 黄色固体, 熔点为 257~257.4 °C, 产率 72%。IR(KBr)($\nu_{\text{cm}^{-1}}$): 3 321, 3 204(—NH₂), 3 075(Ar—H), 1 609(C=N), 1 600, 1 493(Ph ring C=C), 1 178(=C—O—C=); MS(m/z): 252(M⁺); ¹H NMR(DMSO, 400 MHz)(δ): 7.70~7.72(d, 4H, Ar—H), 6.67~6.69(d, 4H, Ar—H), 5.90(s, 4H, —NH₂)。

1.4 含噁二唑环二元席夫碱的合成

在 50 mL 的烧瓶中, 将 0.252 g(1 mmol) 的 2, 5 二(4 氨基苯基)-1, 3, 4 噁二唑和 2 mmol 的芳香醛加入到 10 mL 的甲醇中, 加热回流 4~6 h, 停止反应, 冷却过滤, 用二氯甲烷/乙酸乙酯重结晶。

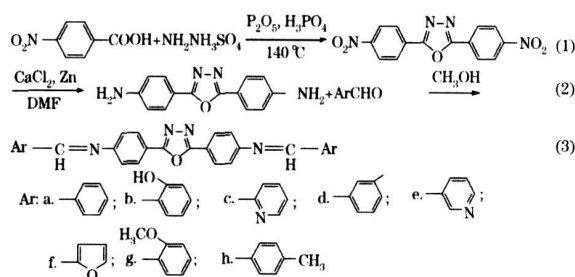


Fig 1 Synthetic route of the target compounds

(1) 3a mp: 223~225 °C, 浅黄色固体, 产率 68%。IR(KBr)($\nu_{\text{cm}^{-1}}$): 3 058(Ar—H), 1 626(C=N), 1 598, 1 483(Ph ring C=C), 1 099(=C—O—C=); MS(m/z): 428(M⁺); ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz)(δ): 8.51(s, 2H, —CH=N—), 8.18~8.20(d, 4H, Ar—H), 7.93~7.95(d, 4H, Ar—H), 7.20~7.52(m, 6H, Ar—H), 7.26~7.34(d, 4H, Ar—H)。

(2) 3b mp: > 300 °C, 黄色固体, 产率 81%。IR(KBr)($\nu_{\text{cm}^{-1}}$): 3 358(—OH), 3 056(Ar—H), 1 602(C=N), 1 569, 1 490(Ph ring C=C), 1 065(=C—O—C=); MS(m/z): 460(M⁺); ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz)(δ): 8.69(s, 2H, —CH=N—), 8.17~8.19(d, 4H, Ar—H), 7.93~7.95(d, 4H, Ar—H), 7.40~7.44(d, 2H, Ar—H), 7.04~7.06(m, 2H, Ar—H), 6.78~6.97(m, 2H, Ar—H), 6.76~6.78(d, 2H, Ar—H), 7.51(s, 2H, —OH)。

(3) 3c mp: 241~243 °C, 黄色固体, 产率 65%。IR(KBr)($\nu_{\text{cm}^{-1}}$): 3 060(Ar—H), 1 631(C=N), 1 598, 1 487(Ph ring C=C), 1 078(=C—O—C=); MS(m/z): 430(M⁺); ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz)(δ): 10.09~10.10(d, 2H, 吡啶环上的 H), 8.80~8.81(d, 2H, 吡啶

环上的 H), 8.18~8.20(d, 4H, Ar—H), 7.93~7.95(d, 4H, Ar—H), 7.97~7.99(m, 2H, 吡啶环上的 H), 7.89~7.91(m, 2H, 吡啶环上的 H), 7.60(s, 2H, =CH=N)。

(4) 3d mp: 195~196 °C, 黄色固体, 产率 71%。IR(KBr)($\nu_{\text{cm}^{-1}}$): 3 452(—OH), 3 043(Ar—H), 1 627(C=N), 1 596, 1 488(Ph ring C=C), 1 073(=C—O—C=); MS(m/z): 460(M⁺); ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz)(δ): 8.47(s, 2H, —CH=N—), 8.17~8.19(d, 4H, Ar—H), 7.79~7.89(d, 4H, Ar—H), 7.79(s, 2H, —OH), 7.69~7.71(d, 2H, Ar—H), 7.38~7.41(m, 2H, Ar—H), 7.35~7.37(d, 2H, Ar—H), 7.33(s, 2H, Ar—H)。

(5) 3e mp: > 300 °C, 黄色固体, 产率 67%。IR(KBr)($\nu_{\text{cm}^{-1}}$): 3 051(Ar—H), 1 712(C=N), 1 599, 1 490(Ph ring C=C), 1 067(=C—O—C=); MS(m/z): 430(M⁺); ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz)(δ): 10.13(s, 2H, 吡啶环上的 H), 9.08~9.09(d, 2H, 吡啶环上的 H), 8.85~8.86(d, 2H, 吡啶环上的 H), 8.17~8.19(m, 2H, 吡啶环上的 H), 8.16~8.17(d, 4H, Ar—H), 7.89~7.91(d, 4H, Ar—H), 7.51(s, 2H, —C=N)。

(6) 3f mp: 204~205 °C, 深黄色固体, 产率 70%。IR(KBr)($\nu_{\text{cm}^{-1}}$): 3 099(Ar—H), 1 628(C=N), 1 592, 1 470(Ph ring C=C), 1 070(=C—O—C=); MS(m/z): 408(M⁺); ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz): 8.34(s, 2H, —CH=N—), 8.12~8.18(d, 4H, Ar—H), 7.88~7.94(d, 4H, Ar—H), 7.66~7.69(d, 2H, 呋喃环上的 H), 6.61~6.77(d, 2H, 呋喃环上的 H), 6.60~6.61(m, 2H, 呋喃环上的 H)。

(7) 3g 210~210.5 °C, 黄色固体, 产率 78%。IR(KBr)($\nu_{\text{cm}^{-1}}$): 3 055(Ar—H), 2 924(CH₃—H), 1 603(C=N), 1 569, 1 492(Ph ring C=C), 1 074(=C—O—C=); MS(m/z): 487.9(M⁺); ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz)(δ): 8.97(s, 2H, —CH=N—), 8.18~8.19(d, 4H, Ar—H), 8.16~8.16(d, 2H, Ar—H), 8.17~8.17(d, 4H, Ar—H), 7.48~7.50(m, 2H, Ar—H), 7.34~7.36(m, 2H, Ar—H), 7.05~7.07(d, 2H, Ar—H), 3.93(s, 6H, —OCH₃)。

(8) 3h 231~232 °C, 黄色固体, 产率 74%。IR(KBr)($\nu_{\text{cm}^{-1}}$): 3 016(Ar—H), 2 915(CH₃—H), 1 597(C=N), 1 571, 1 482(Ph ring C=C), 1 074(=C—O—C=); MS(m/z): 456(M⁺); ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz)(δ): 8.47(s, 2H, —CH=N—), 8.16~8.18(d, 4H, Ar—H), 7.92~7.94(d, 4H, Ar—H), 7.76~7.78(d, 4H, Ar—H), 7.30~7.32(d, 4H, Ar—H), 2.44(s, 6H, —CH₃)。

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 光谱和 PL 光谱

图 2 列出了 8 个席夫碱在 CH₂Cl₂ 溶液中的 UV-Vis 光

谱和 PL 光谱。吸收光谱曲线基本相似, 在 350 nm 附近有一个明显的最大吸收峰, 是共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 没出现噁二唑环和席夫碱单元所对应的特征吸收峰, 主要是共轭效应使两个共轭结构的能带发生了部分杂化, 形成新的能带结构。端基为给电子基团使吸收光谱发生红移, 而端基为吸电子基团对吸收光谱影响不大, 相对 3a(345 nm), 3b, 3d, 3f, 3g, 3h 分别红移了 11, 2, 10, 12 和 12 nm。荧光光谱图中, 发射光谱曲线也基本相似, 在 395 nm 左右出现最大发射峰, 发射强的紫蓝色荧光, 端基为给电子基团同样出现最大发光波长红移现象, 而吸电子基团对其影响不大, 相对 3a(390 nm), 3b, 3d, 3f, 3g, 3h 分别红移了 7, 12, 5, 16 和 17 nm。

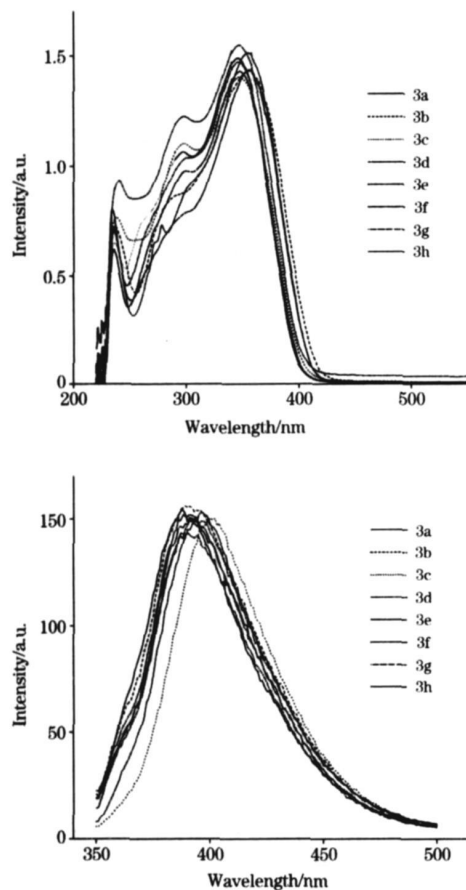


Fig 2 Absorption and photoluminescence spectra of target compounds

2.2 席夫碱的电化学行为与能级结构

循环伏安法^[16] (CV) 是测定前线轨道能级的最重要的电化学测试手段, 通过 CV 可以计算出有机分子的 HOMO 和 LUMO 能级, 从而可以实现电极材料、发光材料和载流子传输材料之间的能带匹配, 为优化器件结构及提高效率提供理论依据。

循环伏安实验采用三电极体系(铂电极为研究电极, 铂丝为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 扫描速度为 50 mV · s⁻¹, 0.1 mol · L⁻¹ 四丁基高氯酸铵(TBAP)为支持电解质, 灵敏度为 1 × 10⁻⁵, 溶剂为 DMF, 负向扫描。

图 3 给出了 3a 与空白的循环伏安曲线, 空白出现一对

氧化还原峰, 主要是实验过程中没有除氧而产生的结果, 3a 出现两对氧化还原峰, 在较负电势的一对是物质的电化行为, 还原峰电位为 -2.44 V, 氧化峰电位为 -2.30 V, 起峰位置在 -2.18 V, 在正向没有出现氧化峰。由以上数据可以得出, 3a 容易得到电子而形成稳定的阴离子, 具有良好的电子传输性能。

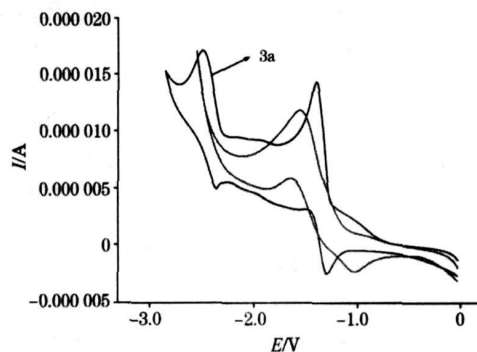


Fig 3 The cyclic voltammetry curve of compound 3a

表 1 给出了 8 个化合物的起始还原电位 $E_{\text{onset(re d)}}$ ($E_{\text{onset(re d)}}$ 是化合物相对于 Ag/AgCl 电极的还原电位)、 $E_A = E_{\text{onset(re d)}} + 4.67$, $E_g = hc/\lambda_{\text{max}}$, $P_1 = E_A + E_g$ ^[17], 其中带隙宽度由紫外-可见吸收光谱的起峰波长 λ_{onset} 来确定, 即把 λ_{onset} 对应的能量值作为 E_g 。表 1 数据表明, 8 个化合物的电子亲和势和离子势都比较高, 除了 3a 和 3h 以外, 其他几个合成的化合物都比常见的电子传输材料 PBD($E_A = 2.82$ eV)^[18] 容易被还原, 具有高的电子亲和势, 有利于电子的注入与传输, 对孔穴有很好的阻挡作用, 使其在有机电致发光中的应用具有可能性。

Table 1 Electrochemical data of target compounds

Compd	λ_{onset}	$E_{\text{onset(re d)}}$ / eV	$E_{\text{onset(ox)}}$ / eV	E_A / eV	P_1 / eV	E_g / eV
3a	419	-2.18	-	2.49	5.45	2.96
3b	410	-1.80	-	2.87	5.89	3.02
3c	420	-1.75	-	2.92	5.87	2.95
3d	418	-1.80	-	2.87	5.84	2.97
3e	411	-1.63	-	3.04	6.06	3.02
3f	427	-1.74	-	2.93	5.83	2.90
3g	411	-1.68	-	2.99	6.01	3.02
3h	415	-2.31	-	2.36	5.35	2.99

3 结 论

以对硝基苯甲酸为原料, 通过 3 步反应合成 8 个新型含噁二唑环二元席夫碱, 用 ¹H NMR, FTIR, MS 对其结构进行了验证, 研究了它们的光谱特性, 结果表明: 在 350 nm 左右出现最大紫外吸收峰; 在 395 nm 左右出现最大发射峰; 由于分子的共轭效应以及噁二唑环的强吸电子效应, 使得化合物的能带宽度变窄, 高的电子亲和势和离子势有效地降低了电子的注入能垒, 同时提高了对孔穴的阻挡作用, 比传统使用的 PBD($E_A = 2.82$ eV) 明显优越, 是一类同时具有发光性能的电子传输材料。

参 考 文 献

- [1] Tang C W, van Slyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987, 51: 913.
- [2] Borroughes J H, Brandley D D C, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347: 539.
- [3] WANG Wei, DING Xiaoping, MENG Guangzheng(王 薇, 丁小平, 孟广政). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 219.
- [4] ZHANG Furjun, XU Zheng, HUANG Jirzhao, et al(张福俊, 徐 征, 黄金昭, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(8): 1403.
- [5] CHAI Chunpeng, FAN Xinghe, CHEN Xiaofang, et al(柴春鹏, 范星河, 陈小芳, 等). Progress in Chemistry(化学进展), 2006, 18(11): 1498.
- [6] Maging E H, Borsenberger P M. J. Appl. Phys., 1993, 73: 787.
- [7] Tokuhisa H, Era M, Tsutsui T, et al. Appl. Phys. Lett., 1995, 66: 3433.
- [8] Tokuhisa H, Era M, Tsutsui T, et al. Chem. Mater., 1998, 10: 404.
- [9] Thelakkat M Star Shaped. Macromol. Mater. Eng., 2002, 287: 442.
- [10] Kulkarni A P, Tonzola C J, Babel A, et al. Chem. Mater., 2004, 16: 4556.
- [11] CHANG Shengwang, GUN Youngtung, YU Lirhua. Chem. Mater., 2001, 13: 1167.
- [12] YA Dongzhang, Kim G Jespersen, Michael Kempe. Langmuir, 2003, 19: 6534.
- [13] Kim J H, Lee H. Synthetic Metals, 2004, 143(1): 13.
- [14] WANG Huan, ZHANG Ning, WEN Shai peng, et al(王 欢, 张 宁, 温善鹏). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2007, 28(2), 342.
- [15] CHEN Lingwu, LIU Tiandong, CHENG Yixiang(陈令武, 刘田东, 成义祥). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (4): 590.
- [16] Eckhardt H, Shacklette L W, Jenk Y. J. Chem. Phys., 1989, 91: 1303.
- [17] Ashwinik A, Samson A. Chem. Mater., 1996, 8: 579.
- [18] WU Fang, TIAN Weirjing, MA Yurguang, et al(吴 芳, 田文晶, 马於光, 等). Chinese J. Luminescence(发光学报), 1998, 19: 156.

Synthesis and Spectral Characteristics of Novel Di Schiff Base Derivatives Incorporating Oxadiazole Ring

CHEN Tongbin^{1,2}, ZHANG Xionglu^{1*}, FAN Xiaolin¹, LI Xun¹

1. Key Laboratory of Organopharmaceutical Chemistry of Jiangxi Province, Gannan Normal College, Ganzhou 341000, China

2. Department of Chemistry, Hanshan Normal College, Chaozhou 521041, China

Abstract 4-nitrobenzoic acid and hydrazine sulfate were cyclized with H_3PO_4/P_2O_5 to afford 2,5-bis(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazole(1), then(1) was reduced to 2,5-bis(4-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole using $Zn/CaCl_2$ as reduction reagent, and at last, a series of novel di-schiff base derivatives containing oxadiazole ring were obtained by the reaction of 2,5-bis(4-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole with aromatic aldehydes (yield:65%-81%). The structures of these compounds were confirmed by 1H NMR, FTIR and MS. Their UV-Vis spectra as well as fluorescence spectra were studied and the electrochemical properties were tested with cyclic voltammetry. The UV-Vis spectroscopy results show that the characteristic absorption peaks of 1,3,4-oxadiazole unit and di-schiff base unit disappeared. The maximum absorption wavelength was detected at 345-357 nm because conjugation effect made the two energy bands partially hybrid and form a new energy band structure. Fluorescence spectroscopy results show that they emit strong blue and purple fluorescence, and the emission maximum wavelengths of di-schiff base are from 390 to 407 nm. Electrochemical properties results show that they have higher affinity energy (2.36-3.04 eV) and ionic potential (5.35-6.06 eV), which indicated that they have better electron transporting properties than PBD except 3a and 3h. The results give a reference to further application to organic electroluminescent devices of the target compound.

Keywords 1,3,4-oxadiazole; Di-schiff base; Synthesis; Spectroscopy

(Received May 16, 2007; accepted Aug. 26, 2007)

* Corresponding author

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>