

新型 D- π -D 芴配体的合成及表征^①

王翔^② 杨绪红^a

(凯里学院应用化学研究所 贵州省凯里市经济开发区开元大道 3 号 556011)

^a(咸宁学院化学与生命科学学院 湖北省咸宁市咸安区永安大道 2 号 437100)

摘要 以芴、对甲氧基苯硼酸为原料,通过 Friedel-Crafts 烷基化、溴代、Suzuki 偶联反应合成了一种新型电子给体- π -电子给体(Donor- π -Donor, 简称为 D- π -D) 含芴功能基的有机双光子吸收材料(TPA)单体 9-(4-溴代丁基)-9-丁基-2,7-二(4-甲氧基苯基)-9-氢芴(BBBBMOPF, I),其结构已被核磁共振氢谱(¹H NMR)、核磁共振碳谱(¹³C NMR)和高分辨质谱(HRMS)进行了表征和分析;并进行了光学性质的初步研究,结果发现,在 5.0×10^{-6} mmol/L 二氯甲烷(DCM)溶剂中,(I)紫外最大吸收波长为 334nm,而荧光发射峰是明显的双峰,波长为 372nm 和 390nm,是典型的蓝紫光材料。

关键词 芴; 9-(4-溴代丁基)-9-丁基-2,7-二(4-甲氧基苯基)-9-氢芴; Suzuki 偶联反应

中图分类号: O657.61 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2011)06-3158-05

1 引言

有机电致发光材料(Organic Light-Emitting Materials, OLEM)集成的有机发光器件,具有与集成电路相匹配的直流低电压驱动、高亮度、低能耗、反应时间快、视角好的特性,是一种更具优势的新材料。在人们已发现的有机薄层电致发光现象的众多有机发光材料之中,因芴具有较高的光热稳定性、多活性位点(2、7、9)可以引入不同的基团进行结构调整、固态芴的荧光量子效率高可达 60%—80% 及带隙能大于 2.90eV 等特点,而成为最具发展前景的一类蓝光光致材料之一^[1],通常用于制备有机电致发光二极管的材料^[2]。为获得理想的光致发光性能,目前主要基于 Suzuki、Yamamoto、Wittig 以及 Stille 等经典人名反应的有机合成策略制备小分子芴发光材料,通常在芴的 2、7、9 位引入不同的侧基后与其他单体共聚或是与金属配位形成金属配合物而改变其电子传输方式获得性能高、颜色丰富的光致发光材料。本文首先以芴为原料,通过 9-位 Friedel-Crafts 烷基化、2,7-位溴代、Suzuki 偶联反应生成一种新型的 D- π -D 型含芴功能基的 TPA 单体 BBBBMOPF,并初步研究了光学性能,为寻找新的芴类有机发光材料和电子传输材料提供新的配体。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

Bruker AM-300 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); ¹H NMR: 300MHz, ¹³C NMR: 75.5MHz,

① 贵州省教育厅自然科学基金青年项目(20090079);凯里学院教授项目(JS201004);贵州省特色重点学科资助项目(黔教高发[2011]208号)

② 联系人,手机:(0)18786750916;E-mail:gzhwx0828@126.com

作者简介:王翔(1972—),女,教授,在读博士,主要从事有机功能材料及新农药合成工作。

CDCl_3 为溶剂, 四甲基硅烷 [TMS: $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$] 作内标; Finnigan MAT8430 型高分辨质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); Shimadzu UV-265 型紫外光吸收光谱仪(日本 Shimadzu 公司); RF-4500 PC 型荧光光谱仪(日本 Shimadzu 公司); SHZ-D(III) 型循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂), Vario EL III 型元素分析仪(美国 Vario 公司); 硅胶(200—300 目, 青岛海洋化工厂); 氙气(99.99%, 贵州天和气体发展有限公司凯里分公司)。

芴、单质溴、碘、1, 4-二溴丁烷、氢氧化钠、十六烷基溴化铵(TABA)、正丁醇、钠氢(60%)、4-甲氧基苯硼酸、四三苯基磷钼、二氯甲烷(DCM)、甲苯、碳酸钠等均为市售分析纯直接用于反应, 溶剂均纯化处理后使用, 溶剂纯化方法参照文献[3], 所用试剂均购于 Aladdin 试剂(上海)或鑫思贝试剂(贵州凯里)。实验用水为当地自来水。

2.2 实验方法

设计具有骨架两端连接强的电子给体- π 给体(D- π -D)的结构特点, 改变有机分子共轭键桥的密度或掺入极化程度更高的键桥, 从而提高分子共平面性及可极化性, 使分子产生极性、电荷趋于离域化, 降低体系内能, 易于激发而发生电子跃迁的分子。目标化合物的合成路线见图 1。

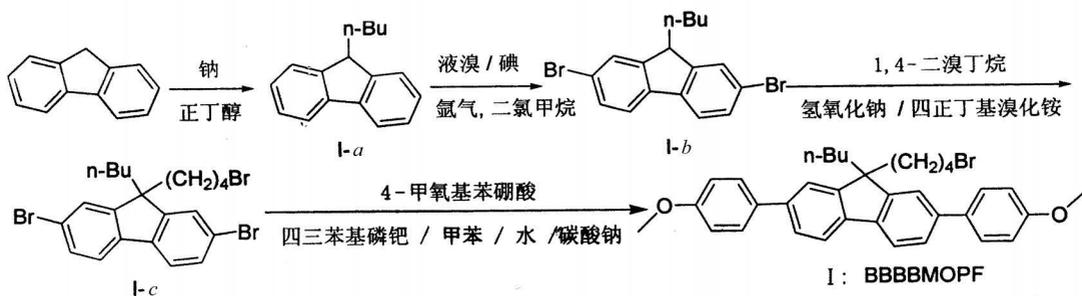


图 1 目标化合物的合成路线

2.2.1 中间体的合成

2.2.1.1 丁基-9-H-芴(I-a)的合成^[4,5]

化学式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$, 无色液体, 产率 93%。 ^1H NMR 谱图数据(CDCl_3 , 300MHz): 7.67(d, $J=1.8\text{Hz}$, 1H), 7.64(s, 1H), 7.42(d, $J=0.9\text{Hz}$, 1H), 7.40(s, 1H), 7.28—7.17(m, 4H), 3.87(t, $J=5.7\text{Hz}$, 1H), 1.94—1.87(m, 2H), 1.20—1.04(m, 4H), 0.76—0.70(m, 3H); ^{13}C NMR 谱图数据(CDCl_3 , 75.5MHz): 147.76、141.30、126.96、124.47、119.93、47.64、32.97、27.98、23.20、14.08。

2.2.1.2 2,7-二溴-9-丁基-9-H-芴(I-b)的合成^[6]

把 1g (4.5mmol) 化合物丁基-9-H-芴(I-a) 溶于 5mL 二氯甲烷, 氙气保护下, 加入用锡箔纸包好的 25mL 两颈烧瓶中, 控制温度 0°C 下缓慢滴加 0.5mL (13mmol) 的液溴, 恒温反应 2h。待反应结束后, 把反应混合液倒入盛有 5mL 饱和亚硫酸钠的 50mL 烧杯中, 以除去未反应完的液溴。再用二氯甲烷萃取 3 次, 经无水硫酸钠干燥、浓缩, 粗产物先用纯石油醚洗去杂质后用二氯甲烷柱层析纯化得白色固体, 收率 90%, 化学式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Br}_2$, ^1H NMR 谱图数据(CDCl_3 , 300MHz): 7.58(d, $J=0.9\text{Hz}$, 2H), 7.45(d, $J=1.8\text{Hz}$, 2H), 7.42(d, $J=1.2\text{Hz}$, 2H), 3.87(t, $J=6.3\text{Hz}$, 1H), 1.99—1.89(m, 2H), 1.10—1.05(m, 4H), 0.81(t, $J=7.2\text{Hz}$, 3H); ^{13}C NMR 谱图数据(CDCl_3 , 75MHz): 149.33、139.13、130.27、127.69、121.20、47.53、32.50、27.65、22.97、13.95; HRMS 计算值 377.9619; 实测值 377.9613。

2.2.1.3 2,7-二溴-9-(4-溴丁基)-9-丁基-9-H-芴(I-c)的合成

在氩气保护下,依次将化合物(Ib) 2.09g (6.03mmol), 1,4-二溴丁烷 7.05mL (60.3mmol), 20mL 30% 的氢氧化钠溶液和 0.2g (0.6mmol) 季铵盐(C₄H₉)₄NBr(TABA) 加入 50mL 的单口烧瓶中,80℃下反应 24h。反应结束后,浓盐酸调至中性,二氯甲烷(50mL×3) 萃取,干燥浓缩。洗脱剂(二氯甲烷:石油醚= 1/4, V/V) 柱层析纯化得白色固体,化学式为 C₂₁H₂₃Br₃, 收率 81%, m. p.: 90—91℃。¹H NMR 谱图数据(CDCl₃, 300MHz): 7.54(d, J = 1.2Hz, 1H), 7.51(d, J = 1.2Hz, 1H), 7.47(d, J = 2.1Hz, 2H), 7.45(d, J = 1.8Hz, 2H), 3.16(t, J = 7.1Hz, 2H), 1.98—1.90(m, 4H), 1.65—1.60(m, 2H), 1.12—1.05(m, 2H), 0.75—1.53(m, 7H); ¹³C NMR 谱图数据(CDCl₃, 75MHz): 152.02、139.10、130.44、121.64、121.29、55.45、39.97、39.23、32.93、25.81、22.93、22.49、13.78。HRMS 计算值 511.9350, 实测值 511.9367。

2.2.2 9-(4-溴代基)-9-基-2,7-二(4-甲氧基苯基)-9-苄基的合成^[7]

在氩气保护下,依次加入化合物 200mg (0.39mmol, Iτ)、297mg (1.96mmol) 4-甲氧基苯基硼酸、331mg (3.13mmol) Na₂CO₃、45mg (0.0391mmol) Pd(PPh₃)₄, 再加入去氧混合溶剂(6mL 甲苯+ 2mL 水), 加料完毕后,在室温下回流搅拌反应 24h。TLC 跟踪反应,待反应结束时,加入水和二氯甲烷(20mL×3) 萃取,合并有机相,用无水硫酸钠干燥,脱溶,柱层析(乙酸乙酯:石油醚= 1:30, V/V) 纯化得白色固体产物。(产率见 BBBMOPF 分子的表征部分)

2.2.3 光学性能实验

样品浓度: 5.0×10^{-6} mmol/L 二氯甲烷稀溶液;紫外-可见吸收光谱在 Shimadzu UV-265 型紫外吸收光谱仪上测定;单光子荧光发射光谱用 RF-4500 PC 荧光光谱仪测定;探测器采用的是时间相关的单光子计数;数据分析采用 F900 数据分析程序包。

3 结果与讨论

3.1 BBBMOPF 分子的表征

参照文献[7],进行条件优化,在优化条件下制得一白色固体化合物 150mg,产率 62%, m. p.: 119—120℃;¹H NMR 谱图数据(300MHz, CDCl₃): 7.75(s, 1H), 7.73(s, 1H), 7.63—7.51(m, 8H), 7.02(d, J = 8.7Hz, 4H), 3.88(s, 6H), 3.18(t, J = 6.6Hz, 2H), 2.08—2.01(m, 4H), 1.69—1.59(m, 2H), 1.34—1.06(m, 2H), 0.86(s, 2H), 0.68(t, J = 7.2Hz, 5H); ¹³C NMR 谱图数据(75.5MHz, CDCl₃): 159.11、151.00、139.70、139.55、134.14、128.18、125.77、120.98、119.96、114.25、55.39、40.25、39.49、33.18、33.16、25.96、23.04、22.66、13.80; HRMS 计算值 568.1977, 实测值 568.1987; 元素分析(C₃₅H₃₇O₂Br) 计算值: C 73.81, H 6.55, Br 14.03, O 5.61; 实测值: C 73.76, H 6.48, Br 14.09, O 5.67。

3.2 BBBMOPF 分子的光学性质

合成的目标分子是在苄基的 2,7-位引入 4-甲氧基苯基的电子供体,9-位引入直链烷基,构成 D-π-D 结构的新型苄基化合物。

3.2.1 紫外-可见吸收光谱

将配体 BBBMOPF 溶于 5.0×10^{-6} mmol/L 的二氯甲烷稀溶液中,测得的紫外-可见光谱如图 2。从图中可知:配体在 334nm 出现了明显的特征吸收峰,因结构中含有 O、Br 极性原子而具有多对

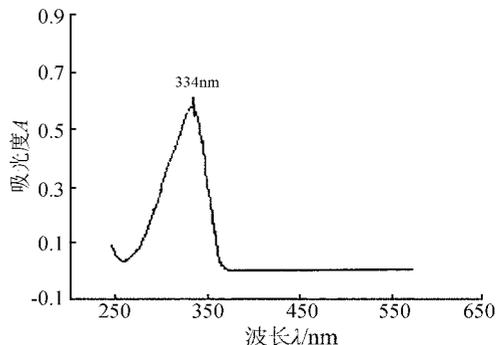


图 2 紫外-可见吸收光谱(5.0×10^{-6} mmol/L)

孤对电子结构特点,与芴基发生 $\pi \rightarrow \pi_p \rightarrow \pi$ 共轭,增加了电子流动性。在光和溶剂作用下,易发生分子极化现象,从而发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁,产生诱导效应和共轭效应。其结果使分子电荷密度分布发生变化,共轭体系趋于离域化,而降低分子内能,发生电子跃迁,导致波长发生红移。

3.2.2 单光子荧光光谱

从图 3 的单光子荧光光谱初步分析如下:将配体溶于 5.0×10^{-6} mol/L 二氯甲烷稀溶液中,进行荧光检测,发现单光子荧光在 372nm、390nm 处出现很强的荧光发射峰,与三联(9,9-二苯基芴)(394—398nm)相似,其中 4'-氟-9,9',9'',9''-四苯基-9,9''-二(五氟苯基)-9H,9'H,9'H-[2,2';7',2'']三联芴是通过改变分子结构来调节荧光发射峰(456nm)制成的蓝色有机电致发光器件。同理可以推测通过调节目标分子结构使其成为一种有效的蓝紫光有机电致发光材料。

3.3 合成 BBBMOPF 分子的溶剂选择

在合成目标分子时,本文对溶剂进行了筛选,发现使用甲苯:水=3:1(V/V)时效果最好,可能是混合溶剂的使用产生溶剂化效应刚好能适应此时体系反应的活化能所需要的能量,能有效提高催化剂 TABA 的反应活性而推进反应的发生。

4 结论

通过 Suzuki 偶联反应选择性合成了 D- π -D 型 BBBMOPF 新型芴类分子单体,其结构经核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、质谱表征及元素分析进行了确证,收率为 62%。其光学性能研究表明:通过对芴分子 2,7,9-位的调节,即引入不同类型的取代基,使其电子云在分子中的分布及离域程度发生有效的改变,从而调节分子的光学性质;由单光子荧光发射峰可推知,该类分子是一种典型的蓝紫光材料。因此,可以作为蓝光分子的能量给体,发生单体均聚或是与金属螯合得到改性的有机光致发光材料,有望用作掺杂型蓝光发光器件中的主体材料。

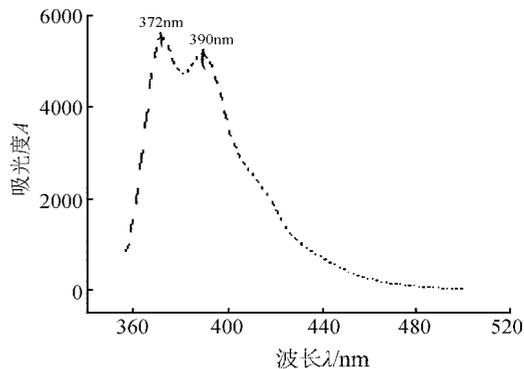


图 3 单光子荧光光谱 (5.0×10^{-6} mol/L)

参考文献

- [1] 姜鸿基, 冯嘉春, 温贵安等. 芴类电致发光材料研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(5): 818—825.
- [2] Joshi M. P., Swiatkiewicz J., Xu F. M. *et al.* Energy Transfer Coupling of Two-Photon Absorption and Reverse Saturable Absorption for Enhanced Optical Power Limiting[J]. *Opt. Lett.*, 1998, 23(22): 1742—1744.
- [3] Perrin D. D., Farnham W. L., Perin D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*[M]. New York: Pergamon Press, 1980.
- [4] Kurt L. S., Ernest I. B. The Base-catalyzed Alkylation of Fluorene with Alcohols[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77(22): 6030—6034.
- [5] 林原斌, 刘展鹏, 陈红飏. 有机中间体的制备与合成[M]. 北京: 科学出版社, 2006, 20—31.
- [6] Ego C., Marsitzky D., Becker S. *et al.* Attaching Perylene Dyes to Polyfluorene: Three Simple Efficient Methods for Facile Color Tuning of Light-Emitting Polymers[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(2): 437—443.
- [7] Urawa Y., Ogura K. A Convenient Method for Preparing Aromatic Ketones From Acyl Chlorides and Arylboronic Acids Via Suzuki-Miyaura-Type Coupling Reaction[J]. *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44(2): 271—275.

Synthesis and Characterization of Novel D- π -D Fluorene Ligand

WANG Xiang YANG Xu-Hong^a

(Institute of Applied Chemistry, Kaili University, Kaili, Guizhou 556011, P. R. China)

^a(Chemistry and Life Science Department, Xianning College, Xianning, Hubei 437100, P. R. China)

Abstract Using fluorene and p-methoxyphenylboronic acid as raw materials, through Friedel-Crafts alkylation, bromination and Suzuki coupling reaction, a novel with D- π -D fluorine functionalized monomer of organic two-photon absorption (TPA) materials 9-(4-bromobutyl)-9-butyl-2,7-bis(p-methoxyphenyl)-9-H-fluorene (BBBBMOPF, I) was synthesized for the first time and identified by ¹H NMR, ¹³C NMR and HRMS techniques. And the optical properties was preliminary investigated. When work in 5.0×10^{-6} mmol/L CH₂Cl₂ (DCM), it was single peak by UV absorption wavelength at 334 nm, and it was clearly bimodal by the fluorescence emission peak, at 372nm and 390nm, that is a typical blue-violet light material.

Key words Fluorene; 9-(4-bromobutyl)-9-butyl-2,7-bis(p-methoxyphenyl)-9-H-fluorene; Suzuki Coupling Reaction

欢迎参观《北京天科邮票展览馆》

《北京天科邮票展览馆》由《科学家纪念邮票展览馆》、《陆达纪念馆》和《卢嘉锡纪念馆》等 3 部分组成,是本刊兴办的公益性企业,免费参观。在北京市工商行政管理局注册号为:110229009367903;北京市质量技术监督局颁发的组织机构代码为:78616185X;北京市国家税务局和北京市地方税务局颁发的税务登记证号为:11022978616185X;中国人民银行颁发的开户许可证核准号为:J1000047864702;开户行为:北京市农商银行夏都支行,账号:1403000103000010416。国有土地使用证的证号为:京延国用(2002出)字第 283 号;房屋所有权的证号为:京房权证延私字第 09140 号;社会保险登记证号为社险京字 110229010052。

《科学家纪念邮票展览馆》展品内容:古今世界各国发行的、有关科学家或他们的发明创造的纪念邮票(复印件),大小为 210×297mm(A4 纸),共有 529 件。其中 190 位科学家为诺贝尔奖得主。每件展品均附有本馆编辑的有关科学家的简介,并如实叙述一些科学家的学术观点,仅供参考。

《陆达纪念馆》展品内容:1. 纪念陆达同志(代序,王鹤寿);2. 陆达传略;3. 《陆达纪念馆》照片目录;4. 《陆达纪念馆》照片(共 35 张);5. 《陆达纪念馆》(后语,周开亿)。

《卢嘉锡纪念馆》展品内容:1. 伟人已逝 风范长存——纪念卢嘉锡先生(章振乾);2. 卢嘉锡生平;3. 《卢嘉锡纪念馆》照片目录;4. 《卢嘉锡纪念馆》照片(共 65 张);5. 《卢嘉锡纪念馆》(后语)(《光谱实验室》编辑部)。

3 馆展品内容已分别在《光谱实验室》2007 年第 1 期、2008 年第 1 期和 2009 年第 1 期刊登并出有单行本。

参观须知:1. 参观者应当具有高中(含)以上文化程度;2. 地址:北京市延庆县刘斌堡乡刘斌堡村东,刘斌堡乡中心小学东侧;3. 展厅面积 300 平方米;绿化面积 3000 平方米;4. 馆内禁止吸烟,禁止触摸展品;保持清洁卫生,爱护花木和陈设;每人入馆时间不得超过 2 小时;5. 赴馆乘车路线:北京德胜门乘 919 路公交车到终点站(延庆站,快车 12 元,1 小时 30 分;慢车 8 元,有“一卡通”者 4 折),再乘 920 路公交车或小面包车到“刘斌堡东”站,下车即到(5 元,25 分钟);6. 参观者请 1-3 日前电话预约登记,联系电话:(010) 62183031; 52513126; 13716729706。

注:陆达,钢铁研究总院前院长;卢嘉锡,中国科学院前院长;王鹤寿,原冶金工业部部长,第一届中共中央纪律检查委员会副书记;章振乾,福建省民盟名誉主委、厦门大学原教务长。

《光谱实验室》编辑部