

• 研究论文 •

一类含氟芳基噁二唑化合物的合成及其光物理和电化学性质研究

朱万强* 唐国风 勾 华

(遵义师范学院化学系 遵义 563002)

摘要 合成和表征了一类苯环上含 F 和 CF₃ 基团的 1,3,4-噁二唑类化合物, 研究了它们的紫外-可见光谱、荧光光谱和电化学性质。结果表明, 与不含氟的噁二唑化合物相比, 三氟甲基苯单元可降低化合物的 LUMO 能级, 而四氟苯单元则对化合物的光学和电化学性质无显著影响。

关键词 噁二唑衍生物; 有机氟化合物; 合成; 光电性质

Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties of Fluorine-containing Aryl-1,3,4-oxadiazole

ZHU, Wan-Qiang* TANG, Guo-Feng GOU, Hua

(Department of Chemistry, Zunyi Normal College, Zunyi 563002)

Abstract A series of novel 1,3,4-oxadiazole derivatives containing F and CF₃ groups were synthesized and their optical and electrochemical properties were studied. The result showed that the compounds containing CF₃ had lower LUMO levels than those containing no fluoro group, but the phenyl unit containing four F groups in 1,3,4-oxadiazole compound had no significant effect on its photo-electric properties.

Keywords oxadiazole derivative; fluorine-containing organic compound; synthesis; photo-electric property

噁二唑类衍生物具有广泛的用途, 可作为农药、医药中间体和荧光增白剂等^[1]。近年来, 芳基取代的噁二唑衍生物受到了重视。这类衍生物因其缺电子性、高的热稳定性和化学稳定性等, 已作为电子注入和传输材料, 在新一代平板显示器——有机电致发光二极管(OLEDs)中得到了应用^[2~4]。但是, 由于现有的OLED器件中, 作为空穴传递层的三元芳胺和作为电子传递层的噁二唑之间存在较大的空穴-电子传递能力的差异, 主要表现在噁二唑的电子传递能力小于三元芳胺的空穴传递能力, 导致空穴-电子传递的不平衡, 进而影响器件的发光效率^[5]。因此, 提高噁二唑类衍生物的电子传递能力, 成为 OLED 研究领域的一个热点。

提高噁二唑类衍生物的电子传递能力的主要方法是在化合物中引入强的吸电子基^[6]。已经尝试的工作有, 将吸电子的吡啶基引入芳基取代的噁二唑化合物中^[4,7], 以及合成分子骨架上含多个芳基取代的噁二唑化合物^[7,9]。

还有文献^[10]专门考查了噁二唑类单元应用于树枝状的电致发光材料中的情况, 研究它们对化合物的光电性质的影响。虽然这些尝试获得了较好的器件发光效率, 但是无论在噁二唑化合物的品种上, 还是在所获器件的性能方面, 仍需要进一步的研究。

氟原子是具有强吸电子能力的稳定基团, 已有报道全氟稠环芳烃和全氟多联苯具有优异的电子传输能力^[11]。但是这些化合物的合成及纯化工艺复杂, 应用受限。由于芳基取代噁二唑合成工艺已经成熟^[4,7,9,12], 研究其电子传递能力可望获得具有应用前景的材料。本文设计并合成了一类新型的含 F 和 CF₃ 基团的芳基噁二唑化合物, 初步研究了它们的光学和电化学性质, 为进一步研究它们的电子传递能力和应用研究打下了基础。结果表明, 与不含吸电子基团的芳基噁二唑化合物或分子中仅含 2,3,5,6-四氟苯单元的芳基噁二唑化合物相比, 含 CF₃ 基团的芳基噁二唑化合物具有较低的 LUMO 能

* E-mail: zwq6653@sina.com

Received December 30, 2006; revised March 19, 2007; accepted April 24, 2007.

级, 能加强分子的亲电性和电子传输性能, 初步显示出它是一种具有较好应用前景的电子传递材料; 同时研究证明, 分子中的 2,3,5,6-四氟苯单元对芳基噁二唑化合物的光学和电化学性质无显著影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

熔点采用毛细管法, 在 WRS-1A 自动熔点测定仪上测定; ^1H 、 ^{13}C 和 ^{19}F NMR 谱于 Bruker DRX 300 (300 MHz) 核磁共振仪上测定; 紫外和荧光光谱分别使用 Hitachi UV 2810 和 Hitachi F-4500 仪测试。电化学性能采用循环伏安法, 以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四丁基高氯酸铵的乙腈溶液为支持电解质, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3/Ag 为参比电极, Pt 圆盘电极为工作电极, Pt 丝为对电极, 氩气氛中于 CHI 600 电化学工作站上测试。红外光谱(IR)仪为 Nicolet spectrometer (KBr 压片); 元素分析仪是 Carlo Erba 1106 elemental analyzer; HPLC 于 Perkin Elmer LC 上进行; 质谱分析数据在 HP5989A 质谱仪上获得。

所用原料 2,3,5,6-四氟-1,4-对苯二甲酰氯为工业品, 使用前经如下程序纯化: (1)用 THF 溶解并过滤除去残渣; (2)滤液经减压浓缩后加入 SOCl_2 , 混合物回流 3 h 后蒸馏除去过量 SOCl_2 . 4-叔丁基苯甲酰肼、3-三氟甲基苯甲酰肼和 1,4-对苯二甲酰氯依文献方法^[8]制备。

二氯甲烷、甲苯、THF、 Et_3N 和 DMF 均用氢化钙干燥后, 经过重蒸处理。其他溶剂为分析纯, 未作任何处理直接使用。

1.2 合成

以芳基苯甲酰肼和对-芳基二甲酰氯为起始原料, 通过酰肼化、脱水成环反应, 以及重结晶等步骤得到目标产物(**M1**, **M2**, **M3** 和 **M4**), 具体合成路线如图式 1 所示。合成过程及所得化合物的表征数据如下。

M1: 将 2.7 g (14 mmol) 对叔丁基苯甲酰肼溶解在 20 mL DMF 溶剂中, 再加入 1.5 g (14 mmol) Et_3N , 搅拌均匀; 另在一个已放入 2 g (7.2 mmol) 2,3,5,6-四氟-1,4-对二苯甲酰氯的 100 mL 的单口反应瓶中, 再加入 20 mL CH_2Cl_2 溶液; 在 0~5 °C 条件下, 将含有对叔丁基苯甲酰肼和 Et_3N 的混合溶液, 慢慢滴加到 2,3,5,6-四氟-1,4-对二苯甲酰氯的溶液中, 恢复室温反应 8 h 后, 将反应物倒入蒸馏水中, 搅拌 30 min, 将生成的白色沉淀{二[2-(4-叔丁基苯基)]-(2,3,5,6)-四氟-1,4-对苯二酰肼}过滤, 并用水洗到中性, 再于真空条件下干燥 8 h, 将沉淀用 THF 重结晶, 得 2.3 g 白色固体, 产率 55%。

将上面所得到的固体{二[2-(4-叔丁基苯基)]-

(2,3,5,6)-四氟-1,4-对苯二酰肼}2 g (3.4 mmol) 和 25 mL (42 g, 272 mmol) POCl_3 混合, 回流 8 h 后, 冷却到室温, 再将反应混合物倒入水中, 搅拌 20 min, 得到褐色沉淀; 沉淀经过滤、水洗到中性、真空干燥, 再于 THF 中重结晶两次, 得白色晶体 0.67 g **M1**, 产率 36%, m.p.>300 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 8.06 (d, $J=8.7$ Hz, 4H), 7.66 (d, $J=9.0$ Hz, 4H), 1.39 (s, 18H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 166.2, 156.5, 154.7, 146.1, 144.5, 127.3, 126.3, 120.2, 35.2, 31.1; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 134.87 (s, 4F); MS m/z (%): 551 ($\text{M}^+ + 1$, 100). Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4\text{F}_4$: C 65.45, H 4.76, N 10.18, F 13.80; found C 65.11, H 4.73, N 10.02, F 13.69; HPLC: 99.6%.

M2 同 **M1** 的合成方法, 得到 0.8 g 略带黄色的晶体 **M2**, 产率 40.6%, m.p. 252~253 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 8.44 (s, 2H), 8.40 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.77 (t, $J=8.1$ Hz, 2H); ^{19}F NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 134.19 (s, 4F), 63.42 (s, 6F); IR (KBr) ν : 3080, 1614, 1414, 1548, 1315, 1171, 1070, 706 cm^{-1} ; MS m/z (%): 575 ($\text{M}^+ + 1$, 100). Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{8}\text{O}_2\text{N}_4\text{F}_{10}$: C 50.19, H 1.40, N 9.76, F 33.08; found C 50.26, H 1.41, N 9.66, F 33.08; HPLC: 98.3%.

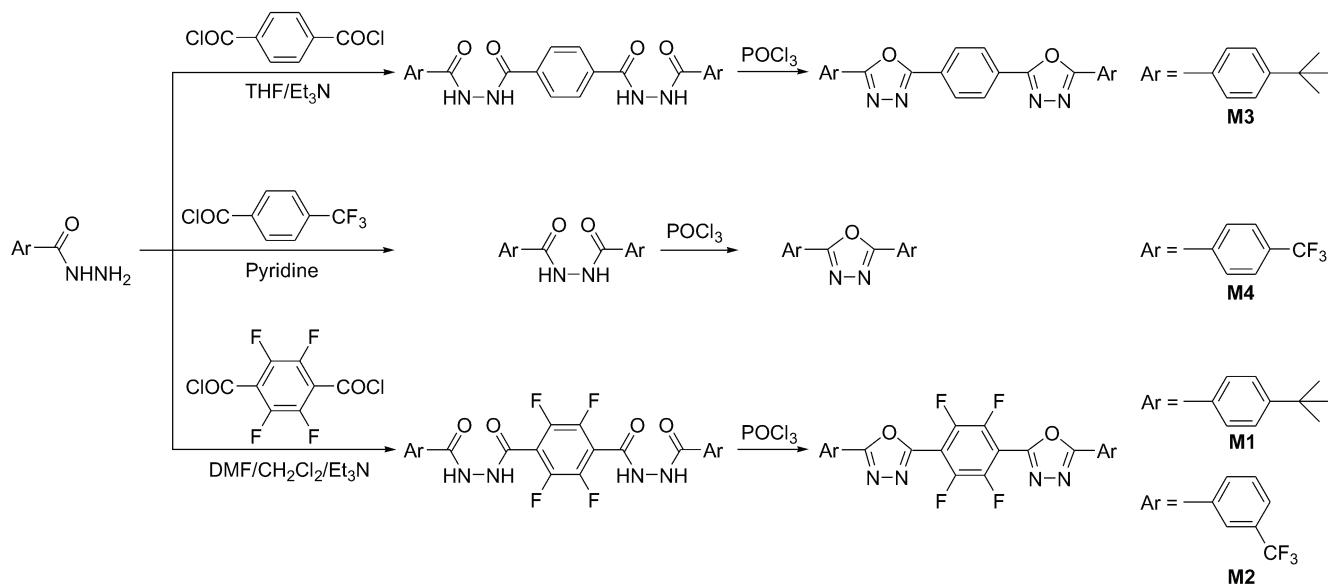
M3 同 **M1** 的合成方法, 得到 1.0 g 白色晶体 **M3**, 产率 51.5%, m.p.>300 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 8.33 (s, 4H), 8.10 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.58 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 1.39 (s, 18H); IR (KBr) ν : 3061, 1614, 1410, 1549, 1362, 1076, 718 cm^{-1} ; MS m/z (%): 480 ($\text{M}^+ + 2$, 100). Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4$: C 75.29, H 6.32, N 11.71; found C 75.25, H 6.28, N 11.65.

M4 按文献[8]方法合成, 得到 0.618 g 白色晶体 **M4**, 产率 50%, m.p. 172~173 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 8.29 (d, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.84 (d, $J=8.1$ Hz, 4H); ^{19}F NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 63.55 (s, 6F); IR (KBr) ν : 3082, 1623, 1427, 1554, 1323, 1063, 714 cm^{-1} ; MS m/z (%): 357 ($\text{M}^+ - 1$, 57). Anal. calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{ON}_2\text{F}_6$: C 53.64, H 2.25, N 7.82, F 31.82; found C 53.59, H 2.51, N 7.85, F 31.82; HPLC: 99.6%.

2 结果与讨论

2.1 合成

合成噁二唑类衍生物已有多种方法^[4,7,9,12], 但在用这些方法合成 **M1**, **M2** 时, 多次试验以及 ^1H NMR 分析、元素分析结果都显示, 在最终产物中, 处于苯环上的 F



图式 1 化合物的合成路线
Scheme 1 Synthetic route of the compounds

原子都有部分或全部被其它亲核基团取代。经分析, 这是由于在合成 2,3,5,6-四氟对苯二甲酰肼时, 是在吡啶、三乙胺等碱性溶剂中进行的, 这些过量溶剂中的亲核基团, 将苯环上的 F 原子取代。我们将合成反应改进为用其它溶剂(DMF/CH₂Cl₂)作为反应介质, 将原来的碱性溶剂(Pyridine)换为 Et₃N, 并按与苯甲酰肼等物质的量加入, 解决了这一问题。另外, 得到的二酰肼脱水关环后, 过量的 POCl₃ 不能用文献报道的方法(NaOH 溶液中)处理, 只能用(减压)蒸馏除去, 所得产物用水洗涤至中性, 才可避免 F 原子被取代, 并得到了最终产物。

2.2 化合物的光电性质

2.2.1 化合物的紫外-可见(UV-visible)吸收光谱和荧光(photoluminescence)发射光谱

化合物的 UV-PL 测定都是在 CH₂Cl₂ 溶液中进行的。在紫外-可见吸收光谱中, 与作为对比的化合物 M3(最大吸收在 320 nm)相比, M1 最大吸收峰的位置在 320 nm, 未产生红、蓝移现象; M2 在 307 nm, 产生了 13 nm 的蓝移; M4 在 283 nm, 产生了 37 nm 的蓝移。M4 产生的蓝移程度最大, 主要是由它的分子中共轭体系的长度相对要短得多。通常来讲, 共轭有机化合物的紫外吸收光谱, 随着共轭双键数目的增加, 共轭体系越长, 相应吸收带要向长波方向移动而产生红移; 反之, 将向短波方向移动而产生蓝移。因此, M4 产生了蓝移。M1 与 M3 相比, 未产生最大吸收峰的移动, 这可能是由于取代的 F 原子在 M1 中是处于分子中中间苯环的对称位置, 对分子的偶极矩虽没有影响, 但分子中苯环上 C—F 键取代了 C—H 键, F 原子的强吸电子能力使 M1 分子的 LUMO 还是稍为降低, 而 HOMO 有少许增加, 导致 M1

分子的光学带宽(369 nm, onset)比 M3 分子的光学带宽(359 nm, onset)红移近 10 nm, 这与以下电化学测试所得结果是一致的。同样, M1 与 M3 分子的最大 PL(荧光)发射值比较也有类似的红移(20 nm)。M2 分子母体化合物(二噁二唑)两侧的苯基间位上引入的吸电子基团(CF₃), 相对于 M3 分子它的最大紫外吸收产生了蓝移(13 nm)。所得紫外吸收曲线的起始值(onset), 根据公式 $E_g^{\text{opt}} \text{ (eV)} = 1240/\lambda \text{ (nm)}$, 计算出 M1, M2, M3 和 M4 的光学带宽分别为 3.35, 3.52, 3.45, 3.90 eV。另外在 M2 的固体荧光发射光谱中, 378 nm 处有一个明显的“肩峰”, 这也是由于 M2 分子中两侧的苯基间位上引入的吸电子基团(CF₃)造成的。因为在有机共轭化合物的固体状态, 分子间常常形成所谓的“链堆积”而引起光学性质(紫外吸收光谱或荧光发射光谱)红移现象。如果这种“链堆积”在形成时由于分子的对称性降低而受到阻碍, 将会影响分子间的能量传递, 从而在所得到的光谱中有肩峰出现。在溶液中的有机发光分子之间由于存在溶剂分子而阻断了这种堆积, 也就不会发生分子间能量的转移而在它们的光谱中出现“肩峰”, M2 在溶液中的荧光发射光谱验证了这种分析; 在对称性高的分子中也不会出现这种情况, 或有这种现象但不很明显, 如在 M4 分子中, 基本没有这种情况出现。

2.2.2 化合物的电化学性能

化合物 M1, M2, M3 和 M4 的电化学性能测试, 在以(*n*-Bu)₄NClO₄ (0.1 mol·L⁻¹)为支持电解质的 CH₂Cl₂/CH₃CN 的混合溶液(*V*: *V*=3:1)中进行, 每种化合物的浓度均为 0.001 mol·L⁻¹, 以 Ag/AgNO₃ (0.001 mol·L⁻¹)为参比电极, Pt 片圆盘电极作为工作电极, Pt 丝为对比电极,

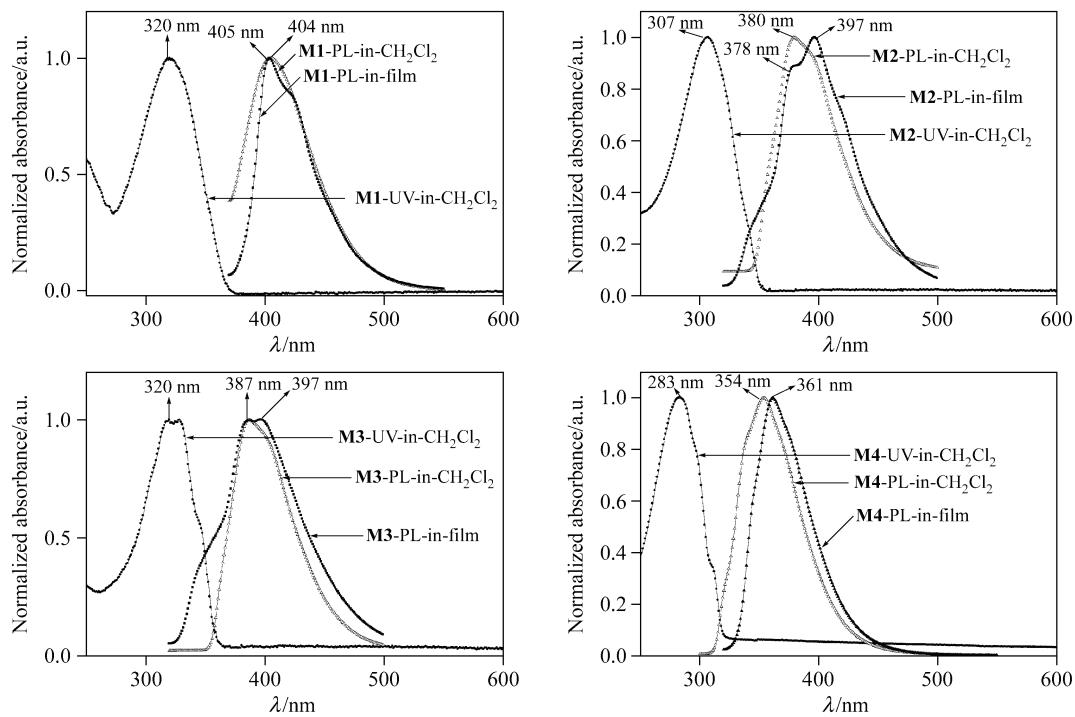


图 1 化合物的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱

Figure 1 UV-visible absorption and photoluminescence spectra of compounds

扫描速率为 100 mV/s, 分正、负区分别扫描。为了与 **M3** 的电化学性能比较, 将 **M1**, **M2** 的 CV 曲线与其同描于一张图上, 其它化合物的电化学数据列在表 1 中。

从图 2 的 CV 曲线上可看出, 这个系列化合物的氧化-还原性质并没有呈现出很好的可逆性, 几个化合物都显示出不可逆的氧化-还原性质, 并且在正区的图形还有相似性。在正区的 CV 曲线上, **M1**, **M2**, **M3**, **M4** 开始氧化的电位(onset)分别在 1.15, 1.15, 1.22, 1.14 V; 氧化的最大峰值电位分别在 1.38, 1.41, 1.41, 1.36 V。根据公式 $E_{(\text{HOMO})} = -e(E_{\text{peak}}^{\text{ox}} + 4.4V) \text{ eV}$ 可以依次得出它们的 HOMO 值分别是 -5.78, -5.81, -5.81, -5.76 eV。同样从负区的 CV 曲线上可以得到它们的还原峰值电位(peak)依次为 -1.88, -1.70, -1.90, -1.91 V; 化合物的 LUMO 值, $E_{(\text{LUMO})} = -e(E_{\text{peak}}^{\text{red}} + 4.4V) \text{ eV}$, 分别为 -2.52, -2.70, -2.50, -2.49 eV。在上面的 HOMO 值中与化合物 **M3** 比较, 其它几个化合物的 HOMO 值基本相同, 这是因为结构相似的化合物中已占据电子的

HOMO 轨道应有相近的能量, 说明吸电子基团对 HOMO 不会产生较大影响, 但会使 HOMO 值有所提高^[13], 因此 **M1** 的 HOMO 值比 **M3** 稍高。吸电子基团对化合物的 LUMO 值有显著影响^[6], 会使 LUMO 值降低; **M2** 与 **M3** 比较, 有 0.20 V 的降低值; 而 **M1** 与 **M3** 比只有 0.02 eV, 基本没有变化; **M1** 与 **M2** 比较, LUMO 值有 0.18 eV 的降低, 说明处于分子中间位置的 2,3,5,6-四氟苯单元对化合物的 LUMO 影响不大, 只有处于分子两侧间位上的吸电子的 CF₃ 基才是 LUMO 值产生变化的原因。根据公式 ($E_g^{\text{el}} = \text{LUMO} - \text{HOMO}$) 可以得出这几个化合物的电化学带宽分别是 3.26, 3.11, 3.31, 3.27 eV。

比较各个化合物的 E_g^{opt} 与 E_g^{el} , **M1**, **M3** 的光学带宽与各自的电化学带宽相对符合得好一些, **M2** 与 **M4** 符合得较差。总的来讲, E_g^{opt} 还是大于 E_g^{el} , 这在文献[13]中也有这种情况, 但没有很好的解释。而在文献[14]中, 也出现过两者不符的现象, 但却是 E_g^{opt} 明显小于 E_g^{el} , 对此也没有很好的解释, 还得进一步研究。

表 1 化合物 **M1**, **M2**, **M3** 和 **M4** 的电化学数据Table 1 Electrochemical data of **M1**, **M2**, **M3** and **M4**

化合物	$E_{\text{peak(red)}}/V$ (vs. Ag/AgNO ₃)	$E_{\text{peak(ox)}}/V$ (vs. Ag/AgNO ₃)	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_g^{\text{el}}/\text{eV}$	$E_g^{\text{opt}}/\text{eV}$
M1	-1.88	1.38	-2.52	-5.78	3.26	3.35
M2	-1.70	1.41	-2.70	-5.81	3.11	3.52
M3	-1.90	1.41	-2.50	-5.81	3.31	3.45
M4	-1.91	1.36	-2.49	-5.76	3.27	3.90

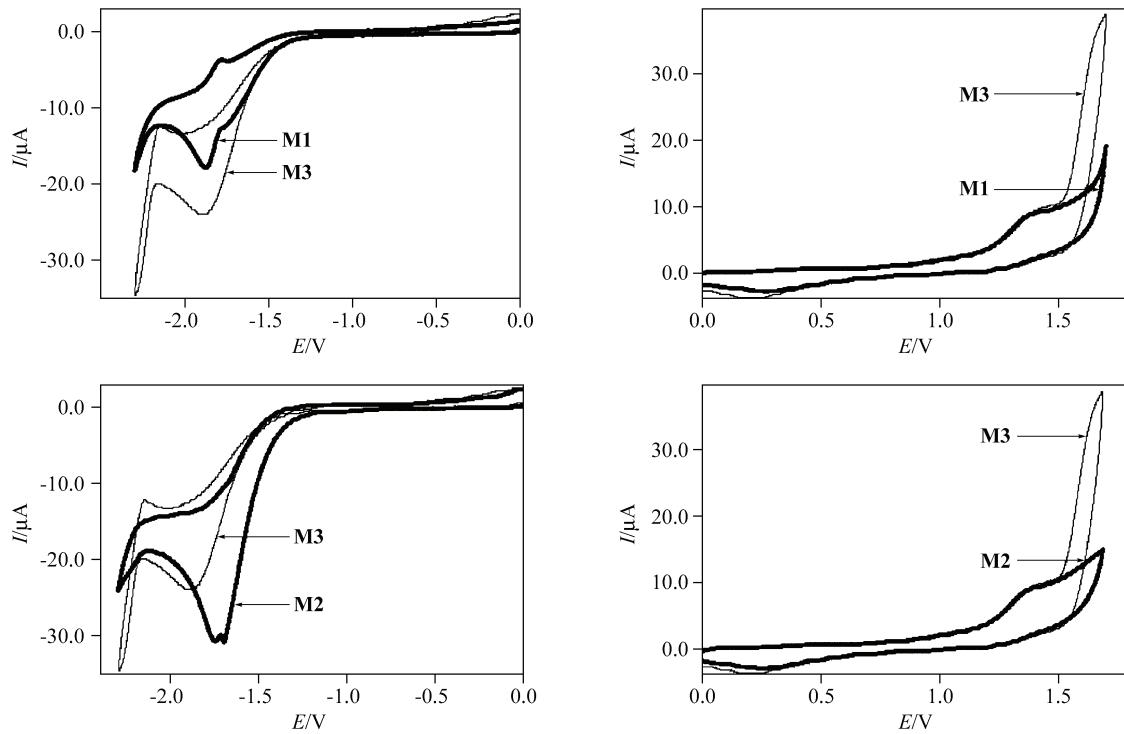


图 2 化合物的循环伏安图
Figure 2 Cyclic voltammograms of compounds

从图 2 和表 1 中数据可以说明, CF_3 基使化合物的还原电位向正值移动, LUMO 值降低; 但化合物在正区的电化学氧化图形所表现的氧化峰基本重合, 说明对 HOMO 值基本无影响.

3 结论

合成和表征了一系列含有吸电子基团(CF_3 或 F)的噁二唑衍生物, 比较了它们的光电性质, 结果表明在该类化合物中 CF_3 的吸电子作用对含有这种基团的噁二唑化合物的 LUMO 能级有显著影响, 能加强分子的亲电性和电子传输性质, 在光电材料中具有潜在的应用价值, 值得进一步研究; 但同时也证明, 双噁二唑分子中间苯环上的 H 原子被 F 原子全部取代所形成的 2,3,5,6-四氟苯基对分子本身的光电性质影响不大, 这在以前未曾见过报道.

References

- (a) Dirlars, A.; Schellhammer, C. W.; Schroeder, J. *Angew. Chem.* **1975**, *14*, 665.
(b) Chavan, V. P.; Sonawane, S. A.; Shingar, M. S.; Karale, B. K. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2006**, *42*, 625.
(c) Li, Q.-Z.; Song, B.-A.; Chen, J.; Liu, J.; Yang, S.; Hu, D.-Y.; Jin, L.-H. *Chin. J. Pesticides* **2005**, *44*, 538 (in Chinese).
- (李黔柱, 宋宝安, 陈江, 刘杰, 杨松, 胡德禹, 金林红, 农药, **2005**, *44*, 538.)
- (d) Zheng, X.; Li, Z.; Wang, Y.-L.; Chen, W.-D.; Huang, Q.-C.; Liu, C.-X.; Song, G.-H. *Fluorine Chem.* **2003**, *123*, 163.
- 2 Chan, L.; Yeh, H.; Che, C. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1637.
- 3 Cha, S. W.; Choi, S. H.; Kim, K.; Jin, J. I. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1900.
- 4 Ichikawa, M.; Kawaguchi, T.; Kobayashi, K.; Miki, T.; Furukawa, K.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 221.
- 5 Kamtekar, T.; Wang, C.; Bettington, S.; Batsanov, A. S.; Perepichka, L. F.; Bryce, M. R.; Ahn, J. H.; Rabinal, M.; Petty, M. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3823.
- 6 Yang, L.; Liao, Y.; Feng, J.-K.; Ren, A.-M. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7764.
- 7 Cha, S.; Choi, S.; Kim, K.; Jin, J. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1900.
- 8 Wang, C.; Jung, G.-Y.; Hua, Y.; Pearson, C.; Bryce, M. R.; Petty, M. C.; Batsanow, A. S.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1167.
- 9 Wang, C.; Palsson, L.; Batsanow, A. S.; Bryce, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3789.
- 10 (a) Pan, J.-F.; Zhu, W.-H.; Li, S.-F.; Xu, J.; Tian, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 986.
(b) Du, P.; Zhu, W.-H.; Xie, Y.-F.; Zhao, F.; K, C.-F.; Cao, Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4387.
- 11 (a) Heidenhain, S. B.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Miura, A.; Fujikawa, H.; Mori, T.; Tokito, S.; Taga, Y. *J. Am. Chem.*

- Soc. **2000**, *122*, 10240.
(b) Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Miura, A.; Fujikawa, H.;
Mori, T.; Tokito, S.; Taga, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*,
1832.
12 Vasvari, G.; Holly, S. *Acta Chim. Hung.* **1970**, *66*, 459.
13 (a) Chen, H.; Chen, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*
2004, *42*, 5900.
(b) Chen, H.; Chen, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*
2005, *43*, 5083.
14 Huang, F.; Wu, H.; Wang, D.; Yang, W.; Cao, Y. *Chem.*
Mater. **2004**, *16*, 708.

(A0612301 PAN, B. F.; ZHENG, G. C.)