结构不对称三芳胺类化合物的合成、表征及性质研究

李英俊* 赵楠 李丽娜 李春燕 孙淑琴 周晓霞

(辽宁师范大学化学化工学院 大连 116029)

摘要 以二芳胺和 3,5-二甲基碘苯为原料, 利用乌尔曼(Ullmann)反应, 合成出了 4 个结构不对称三芳胺衍生物 **1~4**, 除了化合物 **1** 之外均为新化合物. 利用 IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, HRMS 和元素分析对其结构进行了表征. 考察了它们的光学、电化学和热稳定性. 实验结果表明, 所合成的 4 个目标化合物在氯仿稀溶液中发出绿色荧光, 具有良好的电化学和热稳定性. 所合成的目标化合物是潜在的空穴传输材料及发绿光的材料.

关键词 三芳胺; 空穴传输材料; 合成; 性质研究

Synthesis, Characterization and Properties of Some Novel Structural Asymmetric Triarylamines

Li, Yingjun* Zhao, Nan Li, Lina Li, Chunyan Sun, Shuqin Zhou, Xiaoxia

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029)

Abstract Four structural asymmetric triarylamines were synthesized by diarylamines and 3,5-dimethyl-iodobenzene as the starting materials using Ullmann reaction. They are new compounds except the compound **1**. The structures of the target compounds were characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, HRMS and elemental analysis. The optical, electrochemical, and thermal properties were examined. The results indicated that the synthesized compounds emitted green fluorescence in chloroform, and exhibited a good electrochemical and thermal stability. The synthesized triarylamines are potential hole-transporting materials and green-light-emitting materials.

Keywords triaryamine; hole-transporting material; synthesis; property research

空穴传输分子已被用于有机电子设备中, 如有机发光二极管(OLEDs)、场效应晶体管 (OFETs)和光电电池, 所以已被广泛研究^[1]. 例如化合物 TPA(三苯胺), TPD [N,N' -二苯基- N,N' -二(3-甲基苯)-1,1'-联苯-4,4'-二胺]^[2]和 NPB [N,N' -二苯基- N,N' -二(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺]^[3]已被应用于有机发光二极管(OLEDs)领域. 空穴传输材料(HTMs)是有机电致发光器件的重要组成部分^[4], 三芳胺类化合物由于其具有高的空穴迁移率和可逆的氧化还原性能^[5,6]已成为目前最常用小分子空穴传输材料之一, 并且已引起人们极大的兴趣. 目前的研究结果表明, 三苯胺类化合物具有较好的给电子性、较低的离子化电位、较高的空穴迁移率(一般在 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)、较好的溶解性与无定形成膜性、较强的荧光性能与光稳定性. 但三苯胺(TPA)其相对分子量小、溶解度差、易析晶, 作为空穴传输材料时, 有易造成材料发脆

等一系列缺点. 此外, 根据文献[7]还可知, 在三苯胺的苯环上吸电子取代基的存在, 将强烈地阻碍三芳胺作为 HTMs 的性能. 因此, 我们设计在 TPA 的苯环上引入供电子取代基, 以降低分子的对称性, 从而改善材料性质, 并利用 Ullmann 反应, 合成出一系列新的结构不对称三芳胺类化合物, 期望新化合物具有较好的作为 HTMs 的性能和特性. 目标化合物 **1~4** 的合成路线见 Scheme 1.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: X-5 显微熔点测定仪(温度计未经校正); WGH-30 型双光束红外分光光度计, 液膜或 KBr 压片; 德国 BRUKER 500 MHz 核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; Waters 公司生产的 GCT CA156 型质谱仪; 德国 Elementar 公司 Vario EL 型元素分析仪; 美国 TA

* E-mail: chemlab.lnnu@163.com

Received May 12, 2011; revised October 9, 2011; accepted January 6, 2012.

Project supported by the Natural Science Foundation of Liaoning Province (No. 20102126).

辽宁省自然科学基金(No. 20102126)资助项目.

Scheme 1

公司 SDT Q600 DSC/TGA 同步热分析仪; 日本岛津 UV-240 紫外-可见分光光度计; HITACHI F-4600 荧光光谱仪; LK2005 型电化学工作站. 所用试剂均为分析纯试剂.

1.2 目标化合物的合成

在氮气保护下向配有分水器、电动搅拌器、回流冷凝器的 100 mL 干燥的三口瓶中, 依次加入 6.22 mmol 未取代(取代的)二苯胺, 3.66 mmol 3,5-二甲基碘苯, 0.366 mmol 1,10-邻菲啰啉, 0.366 mmol 氯化亚铜, 36.61 mmol 片状 KOH 和 20 mL 甲苯, 加热回流反应 20 h. 反应结束后, 向反应瓶中加入 20 mL 甲苯和 20 mL 水搅拌 30 min, 然后将反应液进行抽滤, 将滤液转移至分液漏斗中, 分出有机相, 水洗有机相至 pH=7, 用无水 MgSO₄ 干燥, 活性炭脱色后, 减压蒸出溶剂. 将所得粗产物经硅胶柱层析分离提纯后即得到纯品目标化合物 1~4.

目标化合物 2~4 为新化合物, 化合物 1 虽然为已知物, 但有关其性质的研究尚未见报道. 目标化合物 1~4 和 TPA 的热、光、电化学性质的物理学测定结果见表 1.

DMTPA [*N*-(3,5-二甲基苯基)二苯胺, 1]: 白色针状晶体, 产率 55.3%, *R*_f 0.27 [石油醚(60~90 °C)]. m.p. 134.7~135.2 °C (文献值^[8] 136.5 °C); ¹H NMR (CDCl₃,

500 MHz) δ : 7.22 (t, *J*=8.0 Hz, 4H, ArH), 7.06 (dd, *J*=8.6, 1.0 Hz, 4H, ArH), 6.98 (tt, *J*=7.3, 1.1 Hz, 2H, ArH), 6.71 (s, 2H, ArH), 6.67 (s, 1H, ArH), 2.21 (s, 6H, 2×CH₃); IR (KBr) ν : 3032, 2916, 2856, 1590, 1494, 1380, 1308 cm⁻¹.

m-CH₃-DMTPA [*N*-(3-甲基苯基)-*N*-(3,5-二甲基苯基)苯胺, 2]: 白色固体, 产率 33.2%, *R*_f 0.74 [V(石油醚, 60~90 °C)]: *V*(EtOAc)=25:1]. m.p. 78.5~80.4 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.21 (t, *J*=7.9 Hz, 2H, ArH), 7.12 (t, *J*=7.8 Hz, 1H, ArH), 7.04 (dd, *J*=8.1, 0.9 Hz, 2H, ArH), 6.97 (t, *J*=7.3 Hz, 1H, ArH), 6.89 (s, 1H, ArH), 6.86 (dd, *J*=7.8, 2.2 Hz, 1H, ArH), 6.81 (d, *J*=7.6 Hz, 1H, ArH), 6.70 (s, 2H, ArH), 6.67 (s, 1H, ArH), 2.25 (s, 3H, CH₃), 2.21 (s, 6H, 2×CH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 147.5, 147.4, 147.2, 138.6, 138.4, 129.3, 129.2, 124.7, 124.2, 123.5, 123.3, 122.3, 121.8, 121.0, 20.9, 20.8; IR (film) ν : 3032, 2916, 2868, 1590, 1492, 1378, 1318 cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₁H₂₁N: C 87.76, H 7.36, N 4.87; found C 87.92, H 7.15, N 4.99. HRMS calcd for C₂₁H₂₁N 287.1674, found 287.1674.

p-CH₃-DMTPA [*N*-(4-甲基苯基)-*N*-(3,5-二甲基苯基)苯胺, 3]: 白色固体, 产率 60.7%, *R*_f 0.77 [V(石油醚, 60~90 °C)]: *V*(EtOAc)=25:1]. m.p. 96~97.5 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.20 (t, *J*=7.8 Hz, 2H, ArH), 7.04 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH), 7.03 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, ArH), 6.98 (d, *J*=8.3 Hz, 2H, ArH), 6.94 (t, *J*=7.3 Hz, 1H, ArH), 6.69 (s, 2H, ArH), 6.64 (s, 1H, ArH), 2.31 (s, 3H, CH₃), 2.20 (s, 6H, 2×CH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 147.6, 147.4, 144.8, 138.4, 132.2, 129.9, 129.2, 124.4, 124.3, 122.8, 122.0, 121.2, 20.9, 20.3; IR (KBr) ν : 3036, 2916, 2860, 1590, 1506, 1488, 1472, 1378, 1300 cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₁H₂₁N: C 87.76, H 7.36, N 4.87; found C 87.55, H 7.62, N 5.12. HRMS calcd for C₂₁H₂₁N 287.1674, found 287.1675.

m-CH₃O-DMTPADMTA [*N*-(3-甲氧基苯基)-*N*-(3,5-二甲基苯基)苯胺, 5]: 浅棕色粘稠液体, 产率

表 1 目标化合物 1~4 的物理学测定结果

Table 1 Summary of the physical measurements of target compounds 1~4

Compd.	<i>T</i> _m ^a /°C	<i>T</i> _{5d} ^a /°C	<i>T</i> _g ^a /°C	$\lambda_{\max}$ ^b /nm	λ_{em} ^c /nm	<i>E</i> _g ^d /eV	<i>E</i> _{HOMO} /eV	<i>E</i> _{LUMO} /eV
TPA	127.2 (125~127) ^[9]	183.0	55	296	501	3.48	-5.508	-2.028
1	135.5 (136.5) ^[8]	198.7	55	298	502	3.43	-5.364	-1.934
2	84.6	191.9	55	299	502	3.38	-5.374	-1.994
3	100.2	192.0	55	300	511	3.42	-5.430	-2.010
4	—	—	—	300	507	3.45	-5.404	-1.954

^a由 DSC/TGA 同步分析测定获得, 加热速率 10 °C/min, N₂ 保护; ^b在稀的 CHCl₃ 溶液中测试; ^c激发波长: TPA, 364 nm; DMTPA, 370 nm; *m*-CH₃-DMTPA, 373 nm; *p*-CH₃-DMTPA, 371 nm; *m*-OCH₃-DMTPA, 375 nm; ^d由吸收开始点估算($E_g = 1240/\lambda_{\text{onset}}$ eV)^[10].

55.0%, R_f 0.73 [V (石油醚), (60~90 °C): V (EtOAc)=25:1]. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.22 (t, $J=7.3$ Hz, 2H, ArH), 7.12 (td, $J=8.1, 0.8$ Hz, 1H, ArH), 7.07 (d, $J=8.6$ Hz, 2H, ArH), 6.98 (td, $J=7.3, 1.0$ Hz, 1H, ArH), 6.72 (s, 2H, ArH), 6.67 (s, 1H, ArH), 6.63 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, ArH), 6.61 (dd, $J=3.7, 2.1$ Hz, 1H, ArH), 6.53 (ddd, $J=8.2, 2.4, 1.1$ Hz, 1H, ArH), 3.70 (s, 3H, OCH_3), 2.21 (s, 6H, $2\times\text{CH}_3$); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 125 MHz) δ : 160.0, 148.6, 147.2, 147.0, 138.5, 130.0, 129.3, 125.0, 123.8, 122.7, 122.1, 115.6, 109.1, 107.6, 54.9, 20.8; IR (film) ν : 3032, 2916, 2860, 1590, 1490, 1470, 1456, 1378, 1318, 1204 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}$: C 83.13, H 6.98, N 4.62; found C 83.36, H 7.15, N 4.48. HRMS calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}$ 303.1623, found 303.1616.

1.3 性质测试

利用 DSC/TGA 同步分析仪, 在扫描条件为 25~600 °C, 氮气保护, 升温速度为 10 °C/min 条件下, 考察了 3 个固体目标化合物 DMTPA, *m*- CH_3 -DMTPA, *p*- CH_3 -DMTPA 的分解温度(T_{5d} , 为失去 5% 质量的温度)、玻璃化转化温度(T_g)和熔点(T_m). 利用 UV-vis 光谱和荧光光谱研究了 4 个目标化合物在稀的 CHCl_3 溶液中的光学性质; 利用循环伏安法(CV)研究了目标化合物的氧化还原性质, 样品的浓度为 5×10^{-4} mol/L 的乙腈溶液, 支持电解质为 0.05 mol/L 四丁基高氯酸铵(TBAP)的乙腈溶液, 采用三电极体系, 工作电极为玻碳电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂丝电极, 扫描速率为 50 mV/s, 扫描电位 0~1.6 V, 扫描 3 次, 计算了 HOMO 和 LUMO 的能级. 将所测定数据与三苯胺(TPA, 空穴传输材料)进行比较.

2 结果与讨论

2.1 目标化合物的合成

经典的 Ullmann 偶联反应合成方法是以铜粉或铜盐作催化剂、金属氢氧化物或碳酸盐作碱, 硝基苯为溶剂, 由芳卤(常用芳碘)和芳胺进行反应. 但这种方法存在着需要催化剂、高温、反应时间长、强碱、副反应多、产率低、后处理困难等不足, 因此, 改进乌尔曼反应条件的研究仍是目前研究的热点课题. 本文参考文献[8]报道的合成方法, 成功地合成出了 4 个目标化合物, 除 DMPTA 之外, 均为新化合物.

2.2 目标化合物的谱图解析

2.2.1 IR 光谱

目标化合物在 3032~3036 cm^{-1} 处出现的中等强度的吸收峰为苯环 C—H 的伸缩振动吸收峰; 在 2916~

2856 cm^{-1} 处出现的吸收峰为饱和 C—H 的反对称和对称伸缩振动吸收峰; 在 1590~1470 cm^{-1} 处出现的强吸收峰为苯环骨架振动吸收峰; 在 1380~1378 cm^{-1} 处出现的强吸收峰为 C—H 的弯曲振动吸收峰; 在 1318~1300 cm^{-1} 处出现的强吸收峰为 C—N 键的伸缩振动吸收峰.

2.2.2 NMR 谱

目标化合物的 ^1H NMR 中, 在 δ 2.20~3.70 处出现的单峰为 CH_3 或 OCH_3 中的质子吸收峰, 在 δ 6.53~7.22 处出现的峰为苯环上的质子吸收峰.

目标化合物的 ^{13}C NMR 中, 在 δ 107.6~160.0 处出现的峰为芳环中碳的吸收峰, 在 δ 20.3~20.9 处出现的峰为甲基碳的吸收峰, 在 δ 54.9 处出现的峰为甲氧基中碳的吸收峰.

2.3 热稳定性

由表 1 结果表明, (1)供电子取代基的引入使 T_{5d} 提高, 所合成的化合物的热稳定性较 TPA 高. (2)由 DSC 测定可知, T_g (玻璃化转化温度)与 TPA 相同, 这说明所合成的目标化合物形成分子玻璃及成膜能力与 TPA 相当, 有望应用于 OLEDs 之中.

2.4 光学性质

由表 1 可以看出, 目标化合物在 298~300 nm 处出现了一个强吸收峰, 这是 N—Ar 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所致, 并且由于 CH_3 的 $\sigma-\pi$ 超共轭和 OCH_3 的 $p-\pi$ 共轭作用, 使其谱带相对于 TPA 的谱带向红移动, 从而导致能隙(E_g)降低. 它们都是良好的发光体, 在可见光区发射波长为 502~511 nm, 像吸收光谱一样, Ar_2N 上对位基团对发射的影响是敏感的, Ar_2N 上取代基的电子性质对发射波长的影响顺序是: *p*- $\text{CH}_3 > m$ - $\text{OCH}_3 > m$ - $\text{CH}_3 > \text{H}$. 这一事实证明, 芳胺上取代基的位置将影响 HOMO 的性质, 供电子基团能够提高 HOMO 能级.

2.5 电化学性质

为了改善有机光电器和 OLED 设备的性能(如更长的寿命, 更高的效率等), 就必须严格控制构成这些设备的 HTMs 的性能和特性, 控制 HTMs 的 HOMO 能级, 通过测定 HTMs 的氧化电位即可知其 HOMO 能级^[7]. 本文利用循环伏安法(CV)研究了目标化合物的氧化还原性质, 计算了 HOMO 和 LUMO 的能级, 并将结果与 TPA 相应的值进行了比较(表 1).

HOMO 和 LUMO 的能级可以根据氧化和还原的启动电位计算得到. 测定有机化合物的 HOMO 能级数值和 LUMO 数值一般通过先测定氧化电位 $E_{\text{on}}^{\text{OX}}$ 和带隙 E_g , 再进行计算得到. 公式为(1)和(2)^[11]:

$$I_p = E_{\text{on}}^{\text{OX}} + 4.74 \quad (1)$$

$$I_p = E_A + E_g \quad (2)$$

I_p 为离子化势, E_A 为电子亲和势. 氧化电位 $E_{\text{on}}^{\text{OX}}$ 通过循环伏安法^[12]测得, 标准氢电极电位相对于真空能级为 4.5 eV. 若选用饱和甘汞电极作参比电极, 因为它相对于标准氢电极电位为 0.24 eV, 所以在公式中使用 4.74. 又因为 $E_{\text{HOMO}} = -|I_p|$, $E_{\text{LUMO}} = -|E_A|$, 所以得到公式(3)和(4)^[13].

$$E_{\text{HOMO}} = -|E_{\text{on}}^{\text{OX}} + 4.74| \quad (3)$$

$$E_{\text{LUMO}} = E_g + E_{\text{HOMO}} \quad (4)$$

由表 1 可见, 在 TPA 上引入供电子的甲基和甲氧基使得 E_{HOMO} 变大, E_{HOMO} 的增大可以提高空穴的注入效率, 对于空穴的传输是有利的. 同时可以见到, 目标化合物 E_{LUMO} 减小, E_{LUMO} 会使电子传输更加容易.

作为空穴传输材料, 还需要具有电化学稳定性. 因此, 我们对 5 种化合物进行了多次的扫描, 发现它们均具有良好的电化学稳定性. 仅以化合物 $m\text{-OCH}_3\text{-DMTP}$ 为例, 经过 3 次扫描之后, 曲线基本吻合, 说明多次的氧化还原反应对其性能没有改变, 电化学稳定性良好.

References

- [1] Kurata, T.; Koshika, K.; Kato, F.; Kido, J.; Nishide, H. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1776.
- [2] Bellmann, E.; Shaheen, S. E.; Thayumanavan, S.; Barlow, S.; Grubbs, R. H.; Marder, S. R.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1668.
- [3] Kim, Y. K.; Hwang, S. H. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 1028.
- [4] Wang, Y.-G.; Ou, J.-B.; Xu, Q.-G.; Wu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, *26*(7), 992 (in Chinese). (王延广, 欧加保, 徐强国, 吴琳, 有机化学, **2006**, *26*(7), 992.)
- [5] Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75.
- [6] Thelakkat, M. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 442.
- [7] Bender, T. P.; Graham, J. F.; Duff, J. M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4105.
- [8] Goodbrand, H. B.; Hu, N. X. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 670.
- [9] J & K Chemical LTD *Acros Organics Reference Handbook of Fine Chemicals*, Beijing, **2006~2007**, p. 1845.
- [10] Promarak, V.; Ichikawa, M.; Meunmart, D.; Sudyoadsuk, T.; Saengsuwan, S.; Keawina, T. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8949.
- [11] Tan, C. X.; Feng, R. F.; Peng, X. X. *Chin. Chem. Lett.* **2007**, *18*, 505.
- [12] Ding, B.-D.; Zhang, J.-M.; Zhu, W.-Q.; Zheng, X.-Y.; Wu, Y.-Z.; Jiang, X.-Y.; Zhang, Z.-L.; Xu, S.-H. *Chin. J. Lumin.* **2003**, *24*, 606 (in Chinese). (丁邦东, 张积梅, 朱文清, 郑新友, 吴有智, 蒋雪茵, 张志林, 许少鸿, 发光学报, **2003**, *24*, 606.)
- [13] Tian, W.-J.; Wu, F.; Fan, Y.-G.; Shen, J.-C. *Chin. J. Lumin.* **2000**, *21*, 230 (in Chinese). (田文晶, 吴芳, 樊玉国, 沈家骢, 发光学报, **2000**, *21*, 230.)

(Qin, X.; Lu, Z.)