

研究简报

含有均二苯乙烯基的苯并二噁唑衍生物的合成及荧光特性

张田林, 马娟娟, 郁春辉, 熊建军
(淮海工学院化工系, 江苏 连云港 222005)

关键词: 苯并 [1-2, 4-5] 二噁唑; 有机合成; 荧光性质; Wittig-Horner 反应

中图分类号: TN 383.1

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 03-0665-05

Synthesis and photo-luminescent properties of six novel benzodioxazole derivatives containing stilbenyl

ZHANG Tianlin, MA Juanjuan, YU Chunhui, XIONG Jianjun

(Department of Chemical Technology, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, Jiangsu, China)

Abstract: Six novel benzo [1-2, 4-5] dioxazole derivatives containing stilbenyl were designed and synthesized from substituted aromatic aldehyde/ketone and 2, 6-bis (4-chloromethyl phenylene) benzo [1-2, 4-5] dioxazole through the Wittig-Horner reaction, and their chemical structures were determined by spectra and elemental analysis. The effects of their chemical structures on the fluorescent properties and fluorescence quantum yield were investigated, and analytical results showed that three target compounds had blue light emitting characteristics and two target compounds could give off green light.

Key words: benzo [1-2, 4-5] dioxazole; organic synthesis; photo-luminescence; Wittig-Horner reaction

引 言

目前人们已发现许多均二苯乙烯衍生物具有蓝色发光的特性^[1-2], 此类有机共轭小分子作为空穴型光电发光材料的共轭化学结构已确定并且发光色度纯, 两个苯环上引入取代基对其发光波长和光量子效率还有调节作用, 合成方法也比较简单^[3-4]。研究结果表明苯并 [1-2, 4-5] 二噁唑是具有电子传输性质的热稳定性比较高的一类芳杂环结构, 对聚对苯乙炔类的有机共轭体系发光特性有重要影响^[5]。所以本文在前人的研究成果基础上, 希望将

苯并 [1-2, 4-5] 二噁唑 (电子传输基团) 引入空穴型的均二苯乙烯分子结构中, 平衡均二苯乙烯发光材料的空穴/电子两种载流子的注入效率, 提高其发光强度和荧光量子产率。根据均二苯乙烯和苯并 [1-2, 4-5] 二噁唑环的化学结构特征, 本文设计了以 2, 6-二 (4-氯甲基苯基) 苯并 [1-2, 4-5] 二噁唑 (DCMBBO) 与取代芳醛和芳酮为原料, 经 Wittig-Horner 反应, 合成分子结构含有均二苯乙烯单元的新型苯并 [1-2, 4-5] 二噁唑的路线, 如图 1 所示。

2005-12-11 收到初稿, 2006-06-02 收到修改稿。

联系人及第一作者: 张田林 (1963—), 男, 教授。

项目基金: 江苏省教育厅自然科学基金项目 (JKB 2004135)。

Received date: 2005-12-11.

Corresponding author: Prof. ZHANG Tianlin. E-mail: ldm654123@163.com

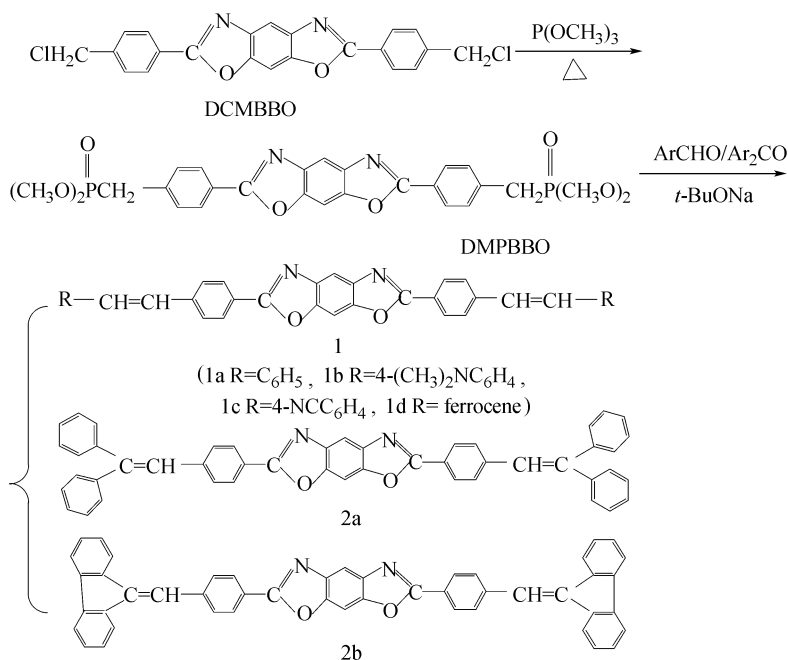


图 1 标题化合物的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of target compound

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二茂铁甲醛 (FEA, m. p. 119.5~121.0°C, 按文献 [6] 方法自制); 茚酮 FL (分析纯, 美国 Aldrich 公司); 苯甲醛和对二甲氨基苯甲醛等其他试剂均为天津市化学试剂公司的分析纯试剂。UV-240 紫外可见分光光度计, FTIR-435 型红外光谱仪 (KBr 压片), TEOL-90Q 型核磁共振仪 (¹H NMR, 内标为 TMS, 溶剂为 DMSO-d₆), PE-240C 元素分析仪, X_i 型显微熔点测定仪 (温度计未校正), Shimadizu RF-540 荧光光谱仪。

1.2 DMPBBO 的合成

2,6-二 [4-(二甲氧基磷酰甲基)苯基] 苯并 [1-2, 4-5] 二噁唑 (DMPBBO) 通过以下方法合成: 将由文献 [7] 方法制得的 10 g (0.025 mol) DCMBBO 投入过量的亚磷酸三甲酯中, 缓慢升温至回流, 待无气体逸出结束反应, 冷却后加入甲醇 30 ml, 倒入 200 ml 水中, 过滤出粗产品, 用氯苯/乙醇 (体积比 4:1) 重结晶, 制得 9.7 g DMPBBO, 产率 74%, m. p. 201~206°C。IR ν : 3154~3032 cm⁻¹ (苯环 C—H), 2931、2889 cm⁻¹ (甲基和亚甲基 C—H), 1618、1566、1453 cm⁻¹ (苯环 C=C), 1637、1343 cm⁻¹ (苯并二噁唑环

C=N), 1224 cm⁻¹ (P=O), 1183、1083 (苯并二噁唑环 C—O—C); ¹H NMR δ : 3.22 (s, 12H, OCH₃), 3.87 (s, 4H, CH₂), 7.03~7.54 (m, 8H, 苯环 C—H), 7.87 (s, 1H, 苯并二噁唑的苯环 C—H¹), 8.03 (s, 1H, 苯并二噁唑的苯环 C—H⁸)。

1.3 标题化合物的合成

以标题化合物 1a 为例, 将 16.3 g (0.03 mol) 中间体 DMPBBO 和 6.2 g (0.065 mol) 苯甲醛溶解在 *N*-甲基吡咯烷酮中, 在表压为 0.095 MPa 条件下滴入过量的 30% 甲醇钠溶液。滴料完毕, 在 35~40°C 继续搅拌反应 4 h, 结束反应。加入 60 ml 乙醇, 静置过滤出粗产品, 用 *N*-甲基吡咯烷酮/乙醇 (体积比 4/6) 重结晶, 制得标题化合物 1a 的亮黄色结晶 13.3 g, 收率 83%。物性分析数据和其他标题化合物的合成结果分别见表 1 和表 2。

1.4 标题化合物的 UV-vis/PL 光谱分析和荧光量子产率计算

罗丹明 B 是一种稳定性极高的荧光物质, 具有较大的摩尔吸光系数和荧光量子产率, 可作为荧光量子产率标准物^[8]。为此本文采用罗丹明 B 作为参照物, 配制浓度为 1×10⁻⁴ mol·L⁻¹ 标题化合物的四氢呋喃 (THF) 溶液, 测定波长范围在 200~

表1 标题化合物的物性数据

Table 1 Physical properties data of target compounds

No.	Appearance	Yield/%	m. p. / °C	Elemental analysis[found(calc.)]/%		
				C	H	N
1a	bright yellowish crystal	83	333—335	83.63(83.69)	4.65(4.69)	5.44(5.42)
1b	bright yellow-green crystal	69	344—345	80.23(80.24)	4.99(5.05)	9.42(9.36)
1c	bright green-yellow powder	86	332—333	80.63(80.54)	3.90(3.92)	9.91(9.89)
1d	reddish brown powder	76	273—274	71.93(71.94)	4.66(4.67)	3.80(3.81)
2a	bright green crystal	92	345—346	86.21(86.19)	4.82(4.83)	4.16(4.19)
2b	light green powder	92	325—326	86.73(86.72)	4.24(4.25)	4.23(4.22)

表2 标题化合物的 IR 和 ¹H NMR 分析数据Table 2 IR and ¹H NMR data of target compounds

No.	ν/cm^{-1}	δ
1a	3058, 3031, 1643, 1603, 1538, 1480, 1332, 1140, 1080, 962	6.46 (d, $J = 16.4\text{Hz}$, 2H), 7.23 ~ 7.54 (m, 18H), 7.87 (s, 1H), 8.03 (s, 2H)
1b	3053, 3029, 2933, 2983, 1640, 1574, 1438, 1344, 1107, 960	2.78 (s, 12H), 6.24 (d, $J = 16.0\text{Hz}$, 2H), 7.03 ~ 7.46 (m, 16H), 7.73 (s, 1H), 8.10 (s, 1H)
1c	3064, 3011, 1644, 1607, 1545, 1447, 1342, 1037, 964	6.40 (d, $J = 15.8\text{Hz}$, 2H), 7.32 ~ 7.66 (m, 16H), 7.86 (s, 1H), 8.05 (s, 1H)
1d	3044, 1607, 1538, 1456, 1342, 1120, 1103, 958	4.55 ~ 4.68 (m, 10H), 6.44 (d, $J = 15.7\text{Hz}$, 2H), 7.25 ~ 7.58 (m, 18H), 7.95 (s, 1H), 8.04 (s, 1H)
2a	3061, 3027, 1626, 1548, 1536, 1456, 1345, 1121, 1103	6.37 (s, 1H), 7.08 ~ 7.54 (m, 28H), 7.98 (s, 1H), 8.31 (s, 1H)
2b	3062, 3031, 1644, 1546, 1457, 1345, 1119, 1103	6.46 (s, 1H), 7.33 ~ 7.60 (m, 24H), 7.93 (s, 1H), 8.05 (s, 1H)

表3 标题化合物的 UV-vis/PL 及荧光量子产率数据

Table 3 UV-vis/PL data and fluorescence quantum yield of target compounds in THF solvent

No.	UV-vis		PL emitting		Stoke's shift / nm	η_U
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon \times 10^3/\text{mol}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$I_{(\text{n.u})} \times 10^3/\text{mol}$		
1a	334	3.5	414	3.4	80	0.87
1b	379	5.7	494	6.6	115	0.97
1c	388	5.2	489	6.5	101	0.98
1d	637	5.4				
2a	432	5.8	517	6.3	85	0.91
2b	421	5.2	508	6.5	87	0.93

650 nm 的 UV-vis 光谱; 采用 365 nm 激发光波, 也测定波长范围在 200 ~ 650 nm 的 PL (photoluminescence) 光谱, 分别记录罗丹明 B 和标题化合物的 UV-vis 最大吸收值 (A_R/A_U), 以及它们的 PL 强度积分值 (F_R/F_U), 依照文献 [8] 取罗丹明 B 得荧光量子产率 (η_R) 为 0.89, 可根据式 (1) 计算出标题化合物的荧光量子产率 η_U (参见表 3)。

$$\eta_U = \eta_R \frac{F_U A_R}{F_R A_U}$$

2 结果与讨论

2.1 标题化合物的合成与化学结构确认

相关各标题化合物的合成是采用经典的

Wittig-Horner 反应, 但是实验发现各标题化合物的外观和熔点测定结果总不令人满意, 原因可能是随着碱试剂甲醇钠的加入和 Wittig-Horner 反应的进行, 反应体系中的质子性溶剂甲醇比例愈来愈高, 极性小而熔点又高的反应产物夹带着原料分子和半成品分子在极性溶剂中沉淀析出, 造成 DMPBBO “两头” 的 Wittig-Horner 反应不能完全进行。为此本文采用了负压反应条件, 使甲醇钠在 “完成任务” 后, 甲醇挥发逸出反应体系, 维持 *N*-甲基吡咯烷酮溶液氛围, 保证了 Wittig-Horner 反应进行彻底, 获得了合成产物。

在本文设计的前 4 个 2,6-双苈取代的苯并

[1-2,4-5] 二噁唑化合物分子结构中都有两个均二苯乙烯结构单元, 所以从化合物 1a~1d 的 IR 谱中, 960 cm^{-1} 附近都出现一个中等强度的尖峰, 可认定是反式均二苯乙烯基的 C—H 面外振动特征峰^[9]。另外 $^1\text{H NMR}$ 谱中 δ 在 6.2 和 6.7 之间, 是乙烯基上两个氢质子的偶合峰, 偶合常数 J 分别为 16.4、16.0、15.8 和 15.7 Hz, 以上综合说明通过 Wittig-Horner 反应合成的 1a~1d 化合物分子具有反式“芪”结构特征。

2.2 标题化合物的 UV-vis 吸收光谱及 PL 特征

从表 3 得知, 当化合物 1a 的外侧苯基连上—NMe₂ 助色基和—CN 和二茂铁生色基时, 所形成的新化合物 1b、1c 和 1d UV-vis 吸收光谱特征峰 λ_{max} 分别由化合物 1a 的 334 nm 红移到 379、388 和 637 nm, 说明上述取代基分别以 p- π 和 π - π 共轭形式参与了均二苯乙烯的 π - π 共轭体系, 形成了新的更大的 π - π 共轭体系, 分子的 HOMO 和 LUMO 能级差变小, n- π^* 或 π - π^* 电子跃迁能级差相应减小, 所以其 λ_{max} 红移; 而化合物 2a 和 2b 分子中也存在比化合物 1a 更大的 π - π 共轭体系, 所以化合物 2a 和 2b 的 UV-vis 吸收光谱特征峰 λ_{max} 红移显著。

从化合物 1a、1b、1c、2a 和 2b 的 PL 发射光谱特征值 λ_{max} 的对比来看, 也出现了类似的 λ_{max} 红移现象。说明化合物 1a~2b 的 π - π 共轭体系愈大, PL 的 λ_{max} 值也红移, 发光波长从蓝色光区逐渐红移到绿色光区。从表 3 中的 PL 分析数据可以得知, 标题化合物 1b、1c、2a 和 2b 摩尔荧光强度比较高, 而化合物 1d PL 发光性能比较差, 可能是因为化合物 1d 的二茂铁与溶剂 THF 的溶剂笼络效应比较强烈, 激发态分子非辐射释放激发能量概率高, 从而造成其 PL 发光性能低。

其次, 相对化合物 1a 来说, 化合物 1b 外侧苯基引入供电子基—NMe₂, 其分子就形成了 D- π -A- π -D 的推-拉电子的共轭分子结构 (D 为推电子基团, π 为芪共轭体系, A 为受电子基团); 当化合物 1c 的外侧苯基连上强吸电子基—CN 后, 其分子就形成了 A- π -A- π -A 的拉-拉电子的共轭分子结构, 这些新共轭体系 LUMO 和 HOMO 的能级差, 共轭体系中电子云密度分布、分子内电荷转移和分子振动耦合效应等多重因素都受到显著影响, 可以说化合物 1a 外侧苯基引入适当的对拉电子基团, 可以有效提高其荧光量子产率。另外化合物 2a 和

2b 的荧光量子产率相对于化合物 1a 也有所提高, 可能的原因是两个反式“芪”结构的化合物 1a 受光能激发后, 可以部分转变为化合物 1a 的顺式“芪”结构, 一般来说顺式“芪”不产生荧光^[10]。特别是化合物 2b 的荧光量子产率比化合物 1a 和 2a 高, 可能因为苄基和乙烯基之间是以刚性双键结构相联, 减少了化合物 2b 激发态分子发生扭曲非辐射衰减, 保证了其激发态分子的辐射衰减概率。综合以上分析, 高稳定的刚性共轭分子结构以及引入适当的取代基是保证含有苯乙烯单元的苯并 [1-2, 4-5] 二噁唑类发光材料较强发光强度和较高荧光量子产率的重要条件。

3 结 论

利用 Wittig-Horner 反应合成了 4 个均二苯乙烯和两个苯乙烯取代的苯并 [1-2, 4-5] 二噁唑新化合物, 并通过改变不同取代基, 研究了化合物结构对其发光性能的影响。含有推-拉电子基团的化合物 1b 和 1c, 均二苯乙烯 π - π 共轭体系得到扩大, 引起了它们 UV-vis 吸收光谱和 PL 发射光谱特征峰 λ_{max} 红移; 刚性共轭结构的化合物 2b 可以实现更高的荧光发射强度和荧光量子产率。

References

- [1] Chen Shangan (陈尚安), Li Yaming (李亚明), Chen Hua (陈华). Influence of substituents on the photoelectricity in 4-N, N-diphenylaminostilbene-like electroluminescent materials. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2005, **63** (6): 460-464
- [2] Wang Xuemei (王雪梅), Wang Jingguo (王景国), Xu Weichang (胥维昌). Improvements of dgments in organic electroluminescence. *Dyestuffs & Coloration* (染料与染色), 2005, **42** (3): 8-10
- [3] Meng Suci (孟素慈), Huang Zonghao (黄宗浩), Xu Dong (徐栋). Influence of withdraw substituents on the photoelectricity of PPV-like derivatives. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2004, **62** (11): 1065-1070
- [4] Wang Xiaomei, Yang Ping, Xu Guibao. Two-photon absorption and two-photon excited fluorescence of triphenylamine-based multibranch chromophores. *Synthetic Metals*, 2005, **155**: 464-473
- [5] Heiner D, Ulf Stalmach, Sugiono E. Acidchromism of the luminescence of bis (4-pyridylethenyl) arenes. *Synthetic Metals*, 2004, **147**: 227-231
- [6] Guo Peiying, Wang Shanfeng, Lei Hui. Synthesis and

- photophysical properties of novel conjugated rigid-rod poly (benzobisoxazoles). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2005, **28** (1): 86-92
- [7] Zhang Tianlin, Ma Juanjuan, Xiong Jianjun. Synthesis and light-emitting characters of 2, 5-bis [4- (2-arylviny) phenyl] -1,3,4-oxadiazoles. *Chin. J. Org. Chem.*, 2005, **23** (6): 473-474
- [8] Yang Xi'an (杨洗安), Pan Zuting (潘祖廷), Ma Yong (马勇). Rhodamine B as standard substance to measure the fluorescence quantum yield of dichlorofluorescein. *Journal of Analytic Science* (分析科学学报), 2003, **19** (6): 588-591
- [9] Willard H H, Merritt L L, Dean J. *Instrumental Methods of Analysis*. 5th ed. New York: D. Van Nostrand Company, 1974: 92
- [10] Wu Shikang (吴世康). The problem on photophysics and photochemistry of organic compounds possessing ability of fluorescence emission. *Progress in Chemistry* (化学进展), 2005, **17** (1): 1-25