芳香族腙类空穴传输材料的合成及其光电性能研究

何莉莉 李祥高* 吴安树
(天津大学化工学院精细化工系 天津 300072)

摘 要 通过取代芳醛与1,1-二苯肼反应,合成了2-甲基-4-(*N*,*N*-二苄基)氨基苯甲醛-1,1-二苯基腙(a)、2-甲基-4-(*N*-乙基-*N*-苄基)氨基苯甲醛-1,1-二苯基腙(b)、4-(*N*-乙基-*N*-苄基)氨基苯甲醛-1,1-二苯基腙(c)和4-(*N*,*N*-二对甲基苯基)氨基苯甲醛-1,1-二苯基腙(d),其合成收率为82% ~98%。通过紫外光谱、红外光谱、质谱及元素分析等测试手段对合成产物的组成和结构进行了分析鉴定,HPLC纯度均大于99.4%。用合成的化合物作为空穴传输材料制成功能分离型有机光导器件,测试数据表明,腙a和腙d具有优良的空穴传输特性。

关键词 腙,合成,芳醛,空穴传输材料
中图分类号:O641 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2005)09-0946-04

由于芳香族腙类化合物的电离势为6 ~7 eV,有利于功能器件中空穴的传输,已发展成为一类重要的空穴传输材料,在国外有机光导体的生产中得到广泛应用[1,2]。与其它空穴传输材料相比,腙类化合物的合成收率高、较易提纯、价格相对较低,由它制成的光导体具有无毒、残余电位较低、光敏性好、暗衰率低及价格低廉、使用寿命长和成像质量高等特点。文献[3 ~5]报道这类化合物一般是由*N*,*N*-二取代的苯甲醛与二苯肼缩合而成,收率低于70%。本文试图通过对反应温度、原料配比、反应时间等合成条件的研究,提高芳香族腙类空穴传输材料的收率,用重结晶提纯方法使产物纯度达到99.4%以上,满足制备光电器件对其性能的要求。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二苯胺、亚硝酸钠、锌粉、无水乙醇和冰醋酸,均为分析纯试剂。2-甲基-4-(*N*,*N*-二苄基)氨基苯甲醛、2-甲基-4-(*N*-乙基-*N*-苄基)氨基苯甲醛、4-(*N*-乙基-*N*-苄基)氨基苯甲醛和4-(*N*,*N*-二对甲基苯基)氨基苯甲醛由本实验室合成,HPLC纯度均大于99.0%。

HeλIosγ型紫外光谱仪(美国Thermo Spectronic公司);1100型高效液相色谱仪(美国Agilent公司);FIS3000型红外光谱仪,KBr压片(美国BIO-RAD公司);2400C元素分析仪(美国Perkin-Elmer公司);LCQ Advantage MAX型质谱仪(美国Finnigan公司);SP-428静电纸分析仪(日本川口株式会社)。

1.2 1,1-二苯肼的合成

1.2.1 *N*-亚硝基二苯胺的合成 在0 ~5 ℃下,将15.0 g(0.09 mol)二苯胺溶于200 mL乙醇中,搅拌下缓慢滴加含有6.9 g(0.10 mol)亚硝酸钠的水溶液17 mL,在搅拌下滴加质量分数为36.5%的浓盐酸8.5 mL,反应1 h后,过滤,滤饼用无水乙醇重结晶,得12.3 g黄色晶体,收率为70.0%,熔点为65 ℃。

1.2.2 1,1-二苯肼的合成 在100 mL四口瓶中加入4.0 g(0.02 mol)*N*-亚硝基二苯胺和25 mL无水乙醇,控制温度不高于35 ℃下加入4.5 g(0.07 mol)锌粉和6.0 mL冰醋酸,反应1 h。过滤反应后的混合物,收集含有二苯肼的滤液,并直接用于下一步反应。

1.3 2-甲基-4-(*N*,*N*-二苄基)氨基苯甲醛-1,1-二苯基腙(a)的合成

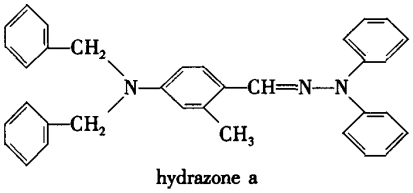
称取3.0 g(0.01 mol)2-甲基-4-(*N*,*N*-二苄基)氨基苯甲醛,加入到前面得到的二苯肼溶液中,升温至回流,反应2 h,过滤,用无水乙醇洗涤滤饼,干燥后得到产物4.5 g,收率为98.3%。乙酸乙酯重结晶,

2004-11-08 收稿,2005-01-10 修回
国家"八六三"计划资助项目(2002AA325050)
通讯联系人:李祥高,男,1962年生,硕士,教授; E-mail:lixianggao@hotmail.com; 研究方向:精细有机合成、有机光导材料及器件

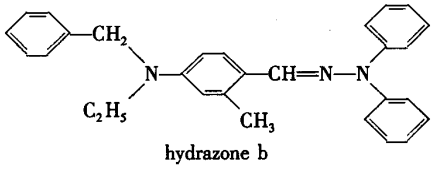
得到精制的目的产物(a),熔点为148～150 ℃。

用上述方法,分别以2-甲基-4-(*N*-乙基-*N*-苄基)氨基苯甲醛,4-(*N*-乙基-*N*-苄基)氨基苯甲醛及4-(*N*,*N*-二对甲基苯基)氨基苯甲醛为原料,与1,1-二苯肼缩合,得到2-甲基-4-(*N*-乙基-*N*-苄基)氨基苯甲醛-1,1-二苯基腙(b),4-(*N*-乙基-*N*-苄基)氨基苯甲醛-1,1-二苯基腙(c)和4-(*N*,*N*-二对甲基苯基)氨基苯甲醛-1,1-二苯基腙(d),收率分别为92.3%、82.8%和94.2%。

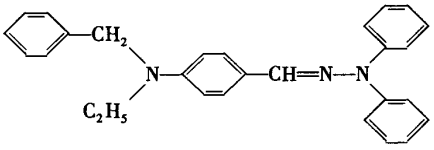
4种腙的结构式如下:



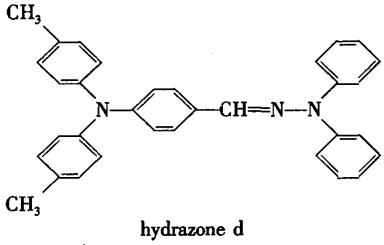
hydrazone a



hydrazone b



hydrazone c



hydrazone d

2　结果与讨论

2.1　化合物的合成

以腙a为例,研究4种化合物的合成。在还原*N*-亚硝基二苯胺时,采用Zn粉、冰醋酸及无水乙醇体系。用薄层色谱跟踪反应温度对反应的影响,发现当反应温度超过35 ℃时,反应液色谱产生2个杂质点。故反应应控制在35 ℃以下进行。得到的1,1-二苯肼的乙醇溶液应是无色透明的,由于生成的*N*,*N*-二取代肼在酸和空气中的稳定性较差,易被氧化,制得后最好马上进行下一步反应。*N*,*N*-二取代苯甲醛与二苯肼的缩合是快速反应,升温至50 ℃左右立即产生大量沉淀,生成的产物析出太快会包裹未反应的原料,导致提纯困难和收率下降,应控制升温速度。反应最终升至回流温度保持2 h。

原料配比(即*n*(*N*-亚硝基二苯胺):*n*(2-甲基-4-(*N*,*N*-二苄基)氨基苯甲醛))对产物收率有较明显影响。从图1可见,当原料配比较小时,收率会随原料配比增加而有明显提高。但当*N*-亚硝基二苯胺与2-甲基-4-(*N*,*N*-二苄基)氨基苯甲醛摩尔比达到2后,产物收率随原料配比增加基本不再提高,可得到理想收率。

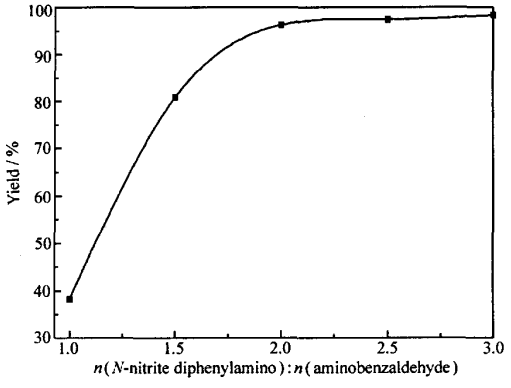


图1　原料配比对收率的影响

Fig. 1　The effect of molar ratio of raw materials on the yield of product

用薄层色谱跟踪25～30 ℃之间还原反应进程,当反应1 h时,反应液中的*N*-亚硝基二苯胺完全消失,表明此时反应已完成。肼与醛的缩合速度较快,反应一旦发生即产生大量沉淀,为保证反应完全,保持回流2 h,可使反应液中2-甲基-4-(*N*,*N*-二苄基)氨基苯甲醛基本全部转化。

2.2　化合物的组成、物理性质与HPLC纯度

4种化合物的元素分析结果见表1。元素分析结果与化合物组成的计算值吻合较好。

腙a、腙c和腙d用乙酸乙酯重结晶后,分别得浅绿色、淡黄色和黄绿色晶体,熔点分别为148～150 ℃(文献值[1]148 ℃)、143～145 ℃和162～164 ℃;腙b用乙腈重结晶得白色晶体,熔点为117～

119 ℃。它们均不溶于水,微溶于无水乙醇、甲醇,易溶于乙酸乙酯、丙酮、乙腈、卤代烷烃等有机溶剂。

表1 4种化合物的元素分析

Table 1 The elemental analyses of hydrazones a ~ d

Compound	Calcd. (found)/%		
	C	H	N
hydrazone a($C_{34}H_{31}N_3$)	84.78(85.02)	6.49(6.86)	8.73(8.66)
hydrazone b($C_{29}H_{29}N_3$)	83.01(82.75)	6.97(6.88)	10.02(10.01)
hydrazone c($C_{28}H_{27}N_3$)	82.92(82.69)	6.71(6.56)	10.36(10.48)
hydrazone d($C_{33}H_{29}N_3$)	84.76(84.85)	6.25(6.28)	8.99(8.86)

以 V(甲醇):V(乙腈) =80:20 的混合液作流动相,流速为 1.0 mL/min,柱压为 5 MPa,腙 a、腙 b 和腙 c 在 363 nm 紫外光,腙 d 在 377 nm 紫外光检测,得到腙 a、腙 b、腙 c 和腙 d 的 HPLC 纯度分别为 99.62%、99.65%、99.80%和 99.42%,完全能满足光导器件的纯度要求。

2.3 4种腙的结构表征

4 种腙的红外吸收光谱见图 2。由谱图可知,芳环的骨架振动在1 600 cm^{-1}左右的吸收峰均较宽,腙 a 和腙 d 在此处吸收峰的顶端裂分成 2 个小峰;在 1 500 cm^{-1}附近的吸收峰也较宽,且腙 b、腙 c 和腙 d 在此处的吸收峰的顶端也裂分成 2 个小峰。这可能是由于C═N 与苯环形成了一个大共轭体系,C═N 伸缩振动产生的吸收峰与苯环骨架振动吸收峰产生差异而致。原料中的醛基在 2 820、2 720 及 1 670 cm^{-1}附近的特征吸收峰[6]在 4 种腙的红外吸收光谱中均未出现,表明产物中不含未反应的醛。

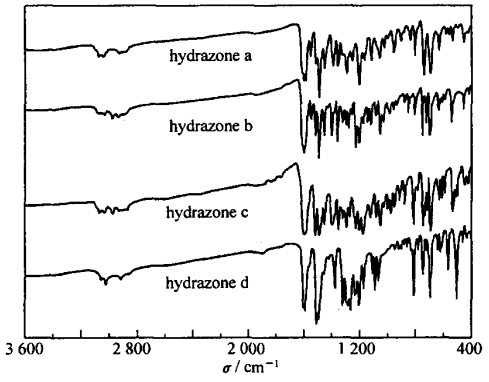


图2 4种化合物的红外吸收光谱

Fig. 2 The IR spectra of hydrazones a ~ d

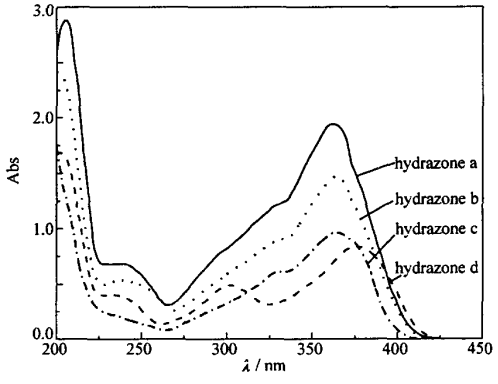


图3 4种化合物的紫外可见吸收光谱

Fig. 3 The UV-Vis absorption spectra of hydrazones a ~ d

以甲醇和乙腈的混合液为溶剂,4 种化合物的紫外可见吸收光谱见图 3。由谱图可知,4 种腙在 200 nm附近均有 1 较强的吸收带,腙 a、腙 b 和腙 c 在 362.5、363.5 和 364.0 nm 附近各有 1 中等强度的吸收带,腙 d 在 302.5 nm 附近有 1 较弱的吸收带和在 377.0 nm 附近有 1 中等强度的吸收带。4 种化合物的 E_2吸收带的吸收位置基本一致。它们的 B 吸收带均不明显。腙 a、腙 b 和腙 c 的 K 吸收带的吸收位置基本一致,腙 d 的吸收带与它们相比略有红移。从吸收光谱可以判断 4 种化合物在溶剂中的颜色均较浅,化合物结晶态的颜色也较浅。

以色谱纯甲醇为溶剂,测得腙 a、腙 b、腙 c 和腙 d 的质谱,主要质荷比数据列于表 2。由于使用的是电喷雾型的离子源,4 种化合物的($M + H^+$)/z 峰分别为 482、420、406 和 468,他们分别有 3 个同位素

表2 4种化合物主要的质荷比

Table 2 The m/z ratios of hydrazones a ~ d

Compound	m/z	Compound	m/z
hydrazone a	168, 314, 480, 481, 482, 483, 484	hydrazone c	168, 238, 404, 405, 406, 407, 408
hydrazone b	168, 252, 418, 419, 420, 421, 422	hydrazone d	168, 300, 467, 468, 469, 470

峰。4种化合物的二级质谱均得到 m/z 为168的$[N(C_6H_5)_2]^+$碎片,在它们的质谱图中相应的互补碎片的质荷比分别为314、252、238和300。

通过以上物理性质分析、元素分析、紫外光谱、红外光谱及质谱分析,均表明合成的产物与目标产物的组成和结构相吻合,说明合成的4种化合物为目标化合物。

2.4 在有机光导器件中的应用

以TiOPc作为载流子发生材料。以合成的4种化合物作为载流子传输材料,制备成功能分离型光导器件,在充电电压为-5 000 V,照度为5.0 Lux,温度为20~24 ℃,相对湿度为50%条件下,测得其光电性能数据见表3。由表3可见,用腙b和腙c制备的器件的充电电位(V_0)虽然较高,但其残余电位(V_r)较高、暗衰率(R_d)较大、光敏性($E_{1/2}$)数值较低;而腙a和腙d的V_r、R_d和$E_{1/2}$值均较小,是性能优异的光导器件,表明所合成的化合物(a)和(d)具有优良的空穴传输特性。

表3 4种化合物的光电性能数据

Table 3 The xerographic data of hydroazones a ~ d

Compound	V_0/V	V_r/V	R_d/(V·s^{-1})	$t_{1/2}$/s	$E_{1/2}$/(lux·s)
hydrazone a	700	20	7.5	0.13	0.65
hydrazone b	900	60	15.8	0.2	1
hydrazone c	750	60	22.5	0.2	1
hydrazone d	620	10	10	0.1	0.5

参 考 文 献

1 Hagiwara Toshimitsu, Tsuruta Haruki. JP 61 023 154[P], 1986

2 Ehashi Shigeyuki, Suda Yasumasa. JP 61 177 460[P], 1986

3 Arita Tetsuo, Mabuchi Minoru, Umehara Shoji, *et al*. US 4 990 625[P], 1991

4 Sakai Kiyoshi, Nagabuchi Minoru. JP 58 065 261[P], 1983

5 Clark Jerry D, Ma Yinong, Shah Ajit S, *et al*. US 6 025 492[P], 2000

6 LI Run-Qing(李润卿) Chief-Edr(主编). Spectral Analysis of Organic Structures(有机结构波谱分析) Chapt. 3(第3章)[M]. Tianjing(天津): Tianjing University Press(天津大学出版社), 2002

Synthesis of Aromatic Hydrozone Hole Transport Material and Study of Photographic Performance

HE Li-Li, LI Xiang-Gao*, WU An-Shu

(*Department of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin* 300072)

Abstract Synthetic methods of tri-substituted aminobenzaldehyde hydrazones, used as hole transport materials (HTM), were studied. 2-Methyl-4-dibenzylaminobenzaldehyde-1, 1-diphenydrazone, 2-methyl-4-(*N*-ethyl-*N*-benzyl) aminobenzaldehyde-1, 1-diphenydrazone, 4-(*N*-ethyl-*N*-benzyl) aminobenzaldehyde-1, 1-diphenydrazone and 4-bis (*p*-methylphenyl) aminobenzaldehyde-1, 1-diphenydrazone were prepared by the reaction of substituted aromatic aldehydes with 1, 1-diphenylhydrazine, and their yields were from 82% to 98%. The compositions and structures of the products were characterized by means of UV, IR, MS and elemental analysis. The HPLC purity is higher than 99.4%. The double-layer organic photoconductors were fabricated with the above four compounds as HTM. The tested results of the photoconductors show that hydrazone a and hydrazone d have excellent photographic performance.

Keywords hydrazone, synthesis, aromatic aldehyde, hole transport material