

新型含 β 二酮取代基的噁二唑衍生物的合成与电化学性质

赵国欣 杜晨霞 冶保献*

(郑州大学化学系 郑州 450052)

摘 要 以 4-乙酰基苯甲酸甲酯和水合肼为原料, 通过脱水反应合成了 4-(5-甲基-噁二唑基)苯基-1,3-丁二酮, 并由 IR 和 ^1H NMR 测试技术得以确证。考察了该化合物的紫外-可见吸收光谱和电化学性质。另外, 由紫外-可见吸收光谱的起峰波长 λ_{onset} 确定所对应能级轨道差 (E_g) 能量值为 2.72 eV 而最高占有分子轨道 (HOMO) 和最低未占分子轨道 (LUMO) 的能量大小则由循环伏安法和紫外-可见吸收光谱法共同测得。测量结果表明, 该化合物具有较高的电子亲和势, 明显高于常用的电子传输材料 2-(4-联苯基)-5-(对叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PBD)。因而将其用作电子传输层时, 可以大大提高电致发光器件的效率。

关键词 噁二唑, β 二酮, 紫外-可见吸收光谱, 电化学, 能量轨道

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)07-0742-05

探索新型杂环化合物的合成方法并研究其性质已成为当今化学界非常热门的研究课题, 在现有的众多杂环化合物中, 噁二唑类化合物由于其广泛的生物活性, 在医药和农业方面有着重要的应用价值; 同时, 1,3,4-噁二唑 (OXD) 及其衍生物还有较强的电子亲和势, 具有电子传输功能, 是一类荧光性很强的化合物, 使人们产生了极大兴趣^[1]。因而把 OXD 环引入不同的高分子体系中, 制成电子传输、发光、空穴传输一体化的高分子发光材料将成为一个很有价值的研究课题。另一方面, β 二酮类化合物在分析化学领域特别在镧系、铜系元素及多种有色金属的分离、分析方面应用十分广泛^[2]。 β 二酮取代基引入噁二唑体系得到的 β 二酮取代基的噁二唑衍生物将会具有非常重要的研究和应用价值。该类化合物一般可通过 1,2-二酰肼脱水, 经电化学^[3] 或用毒性很大的醋酸铅氧化醛-N-酰基脒^[4] 制得, 最近又有研究报道采用有机高碘化合物氧化醛-N-酰基脒^[5] 合成此类化合物。本文通过二酰肼脱水反应合成了含噁二唑基团的 β 二酮化合物, 并对其进行了紫外-可见光谱及电化学性质的研究, 同时估测了其最高占有分子轨道 (HOMO) 和最低空分子轨道 (LUMO) 的能量大小, 这对于优化选择合成材料, 提高和完善器件的性能以及设计多层结构的电致发光器件等具有重要意义^[6]。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Bruker Vector 22 型红外光谱仪 (德国 Bruker 仪器公司); Bruker DPX 400 MHz 型超导核磁共振仪 (德国 Bruker 仪器公司); XT5 显微熔点测定仪 (北京科仪电光仪器厂); Unicam UV-2102 PC 型紫外可见分光光度计 (上海 Unicam 仪器公司); CHI 650 A 型电化学工作站 (美国 CH Instruments 公司); 工作电极为玻碳电极 (GC), 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为 Pt 丝电极。

高氯酸四丁基铵 (TBAP) 参照文献 [7] 方法合成; 实验所用其他试剂均为分析纯。

1.2 4-(5-甲基-噁二唑基)苯基-1,3-丁二酮的合成

1.2.1 4-乙酰基苯甲酰肼的合成 称取 4-乙酰基苯甲酸甲酯 (化合物 I) 1.78 g (0.01 mol) 加入到 10 mL 甲醇中, 并加热溶解, 将 10 mL 体积分数为 50% 水合肼溶液逐滴加入, 滴入后, 70 °C 回流 3 h 减压蒸去溶剂, 冷却, 抽滤得淡黄色固体, 用甲醇重结晶得 4-乙酰基苯甲酰肼 (化合物 II) 1.51 g, 产率为 84.8%。mp 171~174 °C, ^1H NMR δ 2.226 (s, 3H), 7.920 (d, 4H)。

1.2.2 N-(4-乙酰基-4-乙酰基苯甲酰肼)的合成 称取化合物 (II) 1.78 g (0.01 mol) 分批加入到乙酸酐中,

2006-08-16 收稿, 2006-11-02 修回

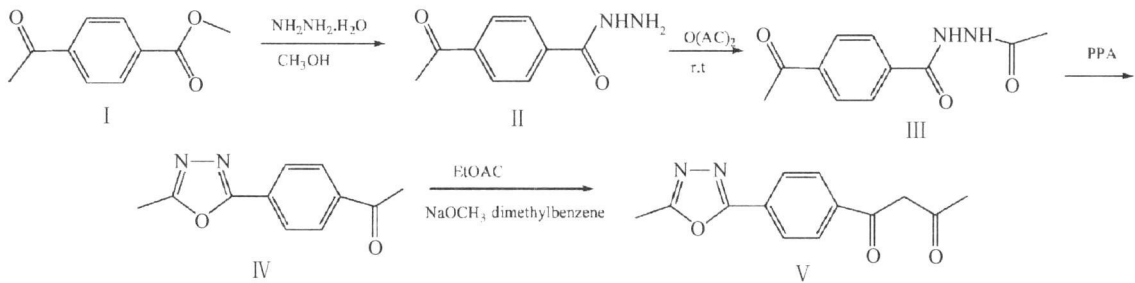
国家自然科学基金资助项目 (20475050)

通讯联系人: 冶保献, 男, 教授, 博士生导师; E-mail: yebx@zzu.edu.cn 研究方向: 电分析化学与生物电分析化学

保持室温搅拌 3 h 抽滤, 得浅黄白色固体, 将其加入水中水解重结晶, 得淡黄白色固体 N-乙酰基-4-乙酰基苯甲酰肼 (化合物 III) 1.86 g 产率为 84.5%, mp 143 ~ 145 °C, $^1\text{H NMR}$ δ 1.921 (s, 3H), 2.251 (s, 3H), 7.882 (d, 4H).

1.2.3 2-(4-乙酰基苯基)-5-甲基-(1,3,4)-噁二唑的合成 称取化合物 (III) 2.20 g (0.01 mol) 加入到 70 g 多聚磷酸 (PPA) 中, 机械搅拌下加热到 130 °C, 反应 3 h 用 10 mol/L NaOH 溶液中和到 pH=6.5 抽滤, 滤液用氯仿萃取 3 次, 用无水 Na_2SO_4 干燥溶液 3 h 滤出 Na_2SO_4 固体, 将氯仿蒸出, 将所得固体与抽滤固体合并, 用乙醇重结晶得 2-(4-乙酰基苯基)-5-甲基-(1,3,4)-噁二唑 (化合物 IV) 1.85 g 产率为 91.5%, mp 140 ~ 143 °C, $^1\text{H NMR}$ δ 2.662 (s, 3H), 2.671 (s, 3H), 8.099 (m, 4H).

1.2.4 4-(5-甲基噁二唑基)-苯基-1,3-二酮的合成 称取化合物 (IV) 2.02 g (0.01 mol) 加入到 50 mL 二甲苯中, 搅拌下将 50 mL 乙酸乙酯加入到反应体系中, 升温至 100 °C 时, 分 3 次将 1.5 g NaOCH₃ 加入^[8]. 当 1.5 g NaOCH₃ 加入完毕后, 溶液颜色由黄浊变为红褐色, 升温到 130 °C, 反应 3 h 然后减压将二甲苯蒸出, 用体积比 1:24 稀硫酸水溶液将反应溶液中和至 pH=7.0 有沉淀析出, 抽滤, 滤液用乙醚萃取 3 次, 用无水 Na_2SO_4 干燥萃取液 3 h 滤出 Na_2SO_4 固体, 然后蒸馏出萃取液中乙醚, 得固体, 与抽滤固体合并, 然后一并用氯仿溶解, 滤出不溶固体, 最后蒸馏出氯仿即得 4-(5-甲基噁二唑基)-苯基-1,3-二酮 (化合物 V) 1.19 g 产率为 48.7%, mp 165 ~ 167 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl₃/TMS), δ 2.241 (s, 3H), 2.632 (s, 3H), 6.573 (s, 1H), 8.150 (s, 4H); IR (KBr), σ/cm^{-1} : 1 684.4 1 578.7 1 495.9 1 415.2 1 263.1 843.2 705.2 合成路线见 Scheme 1.



Scheme 1 Synthetic route of 4-(5-methyl oxadiazole)-Phenyl-1,3-butyldiketone

2 结果与讨论

2.1 化合物的 UV-V 吸收光谱分析

化合物的紫外-可见吸收光谱如图 1 所示。图中可见, 谱线有 2 个吸收峰, 其吸收波长分别为 276.5 和 416 nm, 它们分别对应 β 二酮的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和 $n-\pi^*$ 跃迁。自由 β 二酮 $n-\pi^*$ 跃迁吸收峰一般在 200 ~ 300 nm, 由于噁二唑基团的引入, 使该化合物形成大的 π 电子共轭体系, 增加了 π 电子的离域范围, 同时降低了 $n-\pi^*$ 跃迁的禁带宽度, 因此使得该化合物的 $n-\pi^*$ 吸收向长波方向移动。根据分子轨道理论, 最高占有轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 之差定义为带隙 E_g , 通常情况下, 带隙由紫外-可见光谱的起峰波长 λ_{onset} 来确定, 即把 λ_{onset} 对应得能量值作为 E_g , 因此可以根据吸收光谱的起峰波长 $\lambda_{onset}=456.5\text{ nm}$ 确定 $E_g=2.72\text{ eV}$ ^[9].

2.2 化合物的循环伏安行为

在 -1.2 ~ -2.0 V (vs. SCE) 电位区间, 以 0.1 mol/L TBAP 为支持电解质, 测试了化合物在不

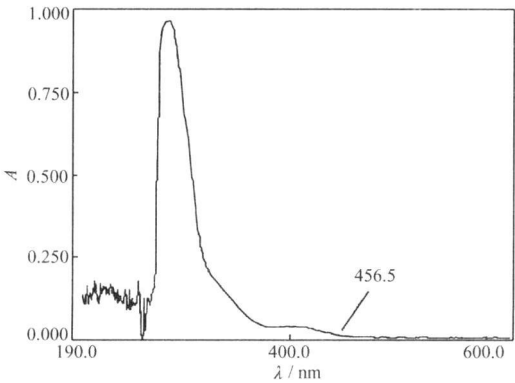
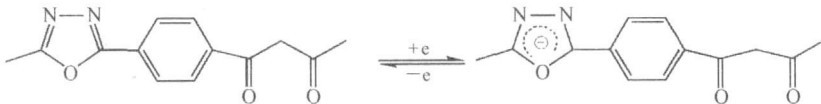


图 1 4-(5-甲基噁二唑基)-1,3-丁二酮的紫外-可见光谱

Fig. 1 UV-Vis spectrum of 4-(5-methyl oxadiazole)-Phenyl-1,3-butyldiketone

同扫描速度下的循环伏安曲线,结果如图 2 所示。图中可见,在扫描电位 $-1.2 \sim -2.0$ V 范围内,化合物有 1 对氧化还原峰,当扫描速度为 0.1 V/s 时,峰电位分别为 $E_{pa} = -1.462$ V(氧化峰)和 $E_{pc} = -1.566$ V(还原峰),峰电位差为 0.104 V 且随着扫描速度的增加,峰电位差略有增大。这说明它在玻碳电极上呈准可逆反应的电极过程。我们采用恒电位库仑电解法在 -1.2 V(vs SCE)电位下进行电解,待电流下降到接近零时记录电量,扣除相同条件下空白溶液的电解电量后得净电量 $\Delta Q = 4.6707$ C 根据法拉第电解定律 $n = \Delta Q / (FV)$ 可计算出 $n = 0.97$ (约为 1),式中, ΔQ 为实际消耗电量, F 为法拉第常数, c 为待测物浓度, V 为电解液体积。故该氧化还原过程中转移电子数为 1。另外,我们又在相同条件下研究了 2-氨基-5-苯基-(1,3,4)-噁二唑,发现它在 0.3 V 附近出现 1 对准可逆的氧化还原峰,且电子转移数也为 1。根据文献^[10]我们认为,该氧化还原峰可能是由噁二唑基团产生。其可能的反应机理为:



由于该化合物形成了大的 Π 电子共轭结构,因此其峰位置可能较其它噁二唑化合物^[10]的峰位置发生了移动。与此同时我们还发现,峰电流与扫描速度的平方根基本成正比(见图 3),这说明化合物在电极上的反应是受扩散控制的。

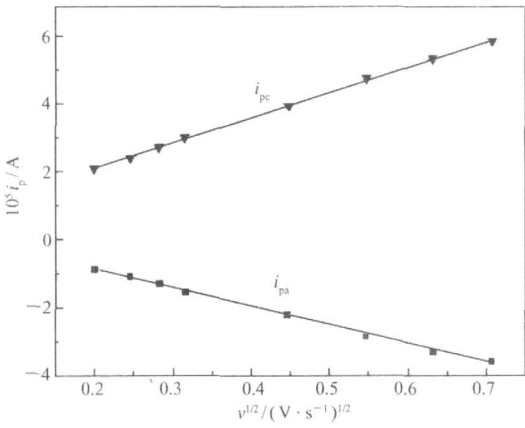
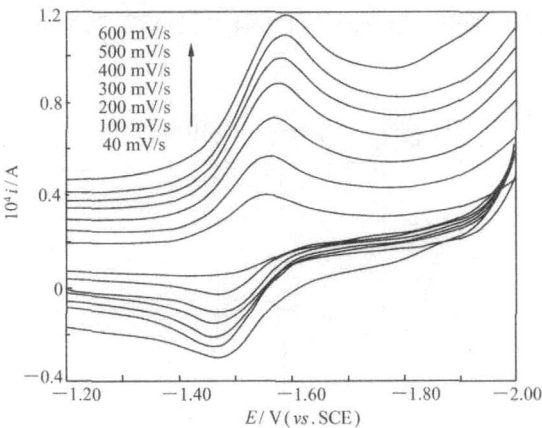


图 2 4-(5-甲基 噁二唑基) 苯基-1,3-丁二酮在 0.1 mol/L TBAP 为支持电解质的 DMF 溶液中不同扫描速度下的循环伏安图 ($c = 5 \times 10^{-3}$ mol/L)

Fig 2 Cyclic voltammograms of 5.0×10^{-3} mol/L 4-(5-methyl-oxadiazol-2-yl)-phenyl-1,3-butanedione in DMF with 0.1 mol/L TBAP at different scan rates

图 3 峰电流 i_p 与扫速的平方根 $v^{1/2}$ 的线性关系

Fig 3 Linear relation between the peak current and the square root of the scan rate

2.3 电极过程动力学参数的测定

2.3.1 电子传递系数 α 的测定 电子传递系数 α 是电极反应能量势垒的量度。对于准可逆反应,采用常规脉冲伏安法(NPV)测定 α , 根据常规脉冲伏安法的波方程^[11]:

$$E = E_{1/2} + 2.303 \frac{RT}{\alpha nF} \lg \frac{i - i_0}{i}$$

(1)

由 NPV 波方程,作 $E \sim \lg((i - i_0)/i)$ 关系曲线的斜率,测得氧化峰的 $(\alpha n) = 0.68$ 还原峰的 $(1 - \alpha)n = 0.46$ 二者之和几乎接近 1,这进一步验证了电子转移数 $n = 1$, 因此求得 $\alpha = 0.61$ 。另外,我们又采用线性扫描伏安法求算 α 值。线性扫描准可逆波峰电位和半峰电位之间具有如下关系^[11]:

$$E_p - E_{p/2} = \frac{1.857 RT}{\alpha nF}$$

(2)

根据式 (2) 我们求得的 $\alpha = 0.65$ 与上述常规脉冲伏安法求得数值接近。我们取其平均值 0.63 作为电子传递系数 α 的测定值。

2.3.2 化合物在电极表面的扩散系数 D 由上所述,氧化还原峰电流均与扫描速率的二分之一次方呈

一次线性关系,说明化合物的电极反应过程是受扩散控制的,为此,我们分别用计时电流法(CA)和计时电量法(CC)考察了其扩散系数(D)。根据 Cottrell^[11] 方程:

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0}{(\pi t)^{1/2}} + i_{dl} \tag{3}$$

$$Q(t) = \frac{2nFAD_0^{1/2}C_0 t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} \tag{4}$$

由 Cottrell 方程可知,向体系施加一大的阶跃电位,测得的电流与时间的负二分之一次方($i \sim t^{-1/2}$)、电量与时间的正二分之一次方($Q \sim t^{1/2}$)均为一次线性关系,由关系曲线的斜率即可求得扩散系数 D。由此,我们用 2 种方法求得的扩散系数分别为 3.62×10^{-6} 和 $3.53 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,其结果相近,平均值为 $3.58 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。这与文献^[12]报道的其它含氮杂环的扩散系数 D 约为 $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 相比,其值大的多,其原因可能是文献^[12]所报道的含氮杂环化合物是在膜内反应的扩散系数,而本试验则是直接在电极表面进行研究,所以扩散系数值要远大于膜内的扩散系数值。

2.3.3 电极反应表观速率常数 k 的测定 根据文献^[11]线性扫描准可逆和不可逆峰电位方程为:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{\alpha nF} \left[0.780 + \ln \frac{D_k^{1/2}}{k} + \ln \left(\frac{\alpha nF v}{RT} \right)^{1/2} \right] \tag{5}$$

根据式(5)由峰电位 E_p 对 $\ln v^{1/2}$ 作直线,由截矩可求得 $k = 4.83 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$,这个结果较文献^[13]所报道的博莱霉素的 k 值大的多,其原因可能是该化合物是小分子体系,容易达到电极表面发生反应。另外,由于该试验选择的是非水体系,因此求得的结果也会有所不同。

2.4 循环伏安法对化合物能带结构的估测

由于有机物的特性和电极反应的复杂性,人们一般通过测定有机物的氧化峰的启动电位 $E_{OX, onset}$ 或者还原峰的启动电位 $E_{RED, onset}$ 直接推算 HOMO 或 LUMO 能级数值^[9]。公式(6)~(8)给出了建立在此理论下的由电化学方法计算 HOMO 和 LUMO 能量的关系式。

$$E_{HOMO} = -|P_I| = -|E_{OX, onset} + 4.74 \text{ eV}| \tag{6}$$

$$E_{LUMO} = -|E_A| = -|E_{RED, onset} + 4.74 \text{ eV}| \tag{7}$$

$$E_g = |P_I| - |E_A| = |E_{HOMO}| - |E_{LUMO}| = E_{LUMO} - E_{HOMO} \tag{8}$$

式中, P 表示电离势, E_A 表示电子亲和势, E_{HOMO} 表示分子的最高占有轨道的能量, E_{LUMO} 表示分子的最低空轨道的能量, $E_{OX, onset}$ 和 $E_{RED, onset}$ 分别对应饱和甘汞电极(SCE)的电势,标准氢电极(NHE)电位与真空能级差为 4.5 eV。SCE 相对与 NHE 的电位为 0.24 V。因此, SCE 电位相对与真空能级差为 4.74 eV。由图 3 可知,化合物的启动电位 $E_{RED, onset} = -1.29 \text{ V}$ 故得:

$$E_{LUMO} = -|E_{RED, onset} + 4.74 \text{ eV}| = -3.45 \text{ eV}$$

而由紫外-可见吸收光谱已经得到带隙 E_g 为 2.72 eV 因此:

$$E_{HOMO} = E_{LUMO} - E_g = -6.17 \text{ eV}$$

结果表明,该化合物具有较高的电子亲和势($E_A = 3.45 \text{ eV}$),明显高于常用的电子传输材料 2-(4-联苯基)-5-对叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)的电子亲和势($E_A = 2.82 \text{ eV}$)^[14]。因而将其用作电子传输层时,由于具有较高的电子亲和势,对空穴具有优良的阻挡作用,从而可以大大地提高电致发光器件的效率。

参 考 文 献

1 Franco Q, Reck G, Orszall, I, Reck G, Stockhause S, Schulz B. J Phys Chem Sol J, 2005 66: 994
2 Brito H, F. Maia O L, Menezes J F S. J Alloys Compd J, 2000 304: 336
3 Chiba T, Mitsuhiro Q. J Org Chem J, 1992 57(5): 1375
4 Gledstone W A F, Ayivard J B, Norman R O C. J Chem Soc J, 1969 19: 2587
5 Yang R Y, Dai L X. J Org Chem J, 1993 58(12): 3381
6 SONG Wen-Bao(宋文波), CHEN Xu(陈旭), WU Fan(吴芳), TIAN Wen-Jin(田文晶), MA Yu-Guang(马淦光), XU

- Hong Ding(许宏鼎). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报) [J], 2000 21(9): 1 422
- 7 TENG DaoZhao(藤嶋昭), XIANG Ze-YiNan(相澤益男), JING Shang-Zhe(井上辙), CHEN Zhen(陈震), YAO JianNian(姚建年) Trans. CAI ShengMin(蔡生民) Proof. The Methods of Electrochemical Measurement (电化学测定方法) [M]. Beijing(北京): Beijing University Press(北京大学出版社), 1995: 115
- 8 Bakker B H, Goes M, Hoebe N, van Ramesdonk H J, Verhoeven J W, Werts M H V, Hofstadter J W. Coord Chem Rev [J], 2000 208(3): 115
- 9 Pei J Yu W L, Ni J Lai Y H, Huang W, Heeger A J. Macromolecules [J], 2001 34 7 241
- 10 XU ShenGang(徐慎刚). Doctoral Dissertation(博士学位论文). Zhejiang(浙江): Institute of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University(浙江大学高分子化学与物理研究所), 2003
- 11 LI QiLong(李启隆) Chief Editor(主编). Electroanalytical Chemistry(电分析化学) [M], Chapter 14 and 15(第 9 14 和 15 章). Beijing(北京): Beijing Normal University Press(北京师范大学出版社), 1995
- 12 Newcombe D T, Cardwell T J, Catrall R W, Koley S D. J Membr Sci [J], 1998 141 155
- 13 LI QiLong(李启隆), TAN XueCai(谭学才), HU JinBo(胡劲波). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报) [J], 1997 18(1): 37
- 14 WU Fang(吴芳), TIAN WenJing(田文晶), MA YuGuang(马於光), SHEN JiaSong(沈家骢), HUANG JinSong(黄劲松), YANG Yi(杨毅), JIANG HongJin(姜宏锦), LIU ShiYong(刘式墉), NI YanRu(倪燕如). Chinese J Lumin(发光学报) [J], 1998 19(2): 158

Synthesis and Electrochemical Characteristics of A New Oxadiazole Derivative with β -Diketone

ZHAO GuoXin, DU ChenXia, YE BaoXian*

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract 4-(5-Methyloxadiazole)-Phenyl-1,3-butyl diketone was synthesized via dehydration reaction of 4-acetylphenylformic ester and hydrazine hydrate and characterized by IR and ^1H NMR. UV-Vis spectra and electrochemical characteristics of the compound were investigated. In addition, the energy gap (E_g) was evaluated to be 2.72 eV from the onset absorption wavelength (λ_{onset} /nm) of the UV-Vis spectra and the energy levels of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) were calculated by cyclic voltammetry (CV) and UV-Vis spectrometry. The measurement results of the energy levels indicate that the electron affinity of the compound is higher than that of PBD which is the normal electron transporting material. Thus it could improve the efficiency of the electroluminescent device when it is used as electron transport layer.

Keywords oxadiazole β -diketone UV-Vis spectra electrochemistry energy levels