

科研与开发

电荷传输材料 1-(4-甲氧基)苯基-2-[4'-(4''-甲氧基)三苯胺基]-乙烯的合成

李海华, 文利斌

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要:在氮气保护下,以二苯胺、对碘苯甲醚和对甲氧基氯苄为原料,经过改良的 Ullmann 反应、Vilsmeier-Haack 反应和 Wittig 反应,最终合成了电荷传输材料 1-(4-甲氧基)苯基-2-[4'-(4''-甲氧基)三苯胺基]-乙烯,并优化了反应条件。该合成工艺具有反应温度低、反应时间短、操作简单的优点。

关键词:三苯胺; Ullmann 反应; Vilsmeier-Haack 反应; Wittig 反应; 电荷传输材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)05-0029-02

Synthesis of 1-(4-methoxyphenyl)-2-[4'-(4''-methoxy)-triphenylamine]-ethylene, a charge transfer material

LI Hai-hua, WEN Li-bin

(School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

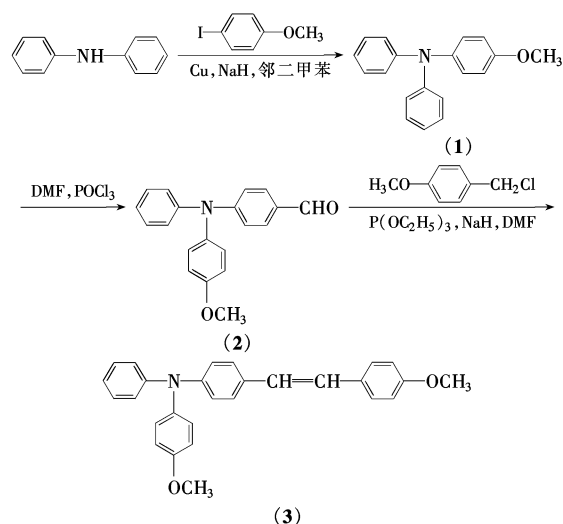
Abstract: Under the protection of N₂, the compound 1-(4-methoxyphenyl)-2-[4'-(4''-methoxy)-triphenylamine]-ethylene was synthesized from diphenylamine, 1-iodo-4-methoxybenzene and 1-(chloromethyl)-4-methoxybenzene via Ullmann reaction, Vilsmeier-Haack reaction and Wittig reaction. The optimal reaction conditions were gotten. This techniques had the advantages of lower reaction temperature, short reaction time and easy operation.

Key words: triphenylamine; Ullmann reaction; Vilsmeier-Haack reaction; Wittig reaction; charge transfer material

电荷传输材料是组成有机电致发光显示屏(OLED)、有机光电导鼓(OPC)、有机太阳能电池(OPE)等器件的关键材料,其性能大大影响相关技术的发展^[1-3],现已成为研究热点。目前应用最广泛的有机小分子类电致发光材料有八羟基喹啉(Alq₃)、三苯胺类衍生物、胺类、■唑类化合物等^[4]。由于三苯胺类材料能够在电场作用下形成胺离子自由基,使其具有较高的空穴迁移率和良好的空穴传输性能,近年来引起研究者的关注^[5]。研究证实,化合物 1-(4-甲氧基)苯基-2-[4'-(4''-甲氧基)三苯胺基]-乙烯具有独特的电化学性质,应用范围广泛,用作电荷传输材料时性能优良^[6]。传统的合成方法中都使用冠醚作相转移催化剂,但其毒性大、价格高、来源少而不适合产物的规模化或生产性制备。笔者对其传统合成工艺进行了改进,该改进工艺具有反应温度低、反应时间短、制备简单的优点。

1 实验部分

1.1 合成路线



1.2 主要仪器与试剂

多口圆底烧瓶,电磁搅拌器,氮气保护装置,滴液漏斗,分液漏斗,干燥管,温控加热器等。

二苯胺、铜粉、氢氧化钠(纯度 60%)、邻二甲苯、无水乙醇、苯、甲苯、无水硫酸镁、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、三氯氧磷(POCl₃)、二氯甲烷、亚磷酸三乙

酯、石油醚等,均为分析纯。对碘苯甲醚、对甲氧基氯苄,工业品,纯度 $\geq 98\%$ 。

1.3 4-甲氧基三苯胺(1)的合成

向 500 mL 四口烧瓶中加入二苯胺 16.9 g(0.1 mol)、对碘苯甲醚 17.6 g(0.075 mol)、铜粉 6.4 g(0.1 mol)、氯化钠 6.0 g(60% NaH, 0.15 mol)及二甲苯 200 mL。在通氮气氛下,反应混合物在 80~90℃ 搅拌 1 h,然后温度升高到 140~148℃ 回流 16~18 h。停止加热,体系冷却到 60~70℃ 时过滤,滤饼用适量苯洗涤、过滤 3 次,合并滤液。滤液用适量水洗 3 次,分离出有机相,用无水硫酸镁干燥。干燥后的有机相先通过常压蒸发除去低沸点溶剂,再通过减压蒸馏除去较高沸点溶剂。减压蒸馏时要留有少量溶剂,温度降到 60~70℃ 时,冲入大量无水乙醇,放置 4 h 以上,得大量沉淀。粗产物用苯-乙醇混合溶剂(体积比 1:20)结晶,得到无色块状晶体,产率 61%,熔点 103~105℃; IR(KBr 压片): 3 029, 2 826, 1 585, 1 552, 1 489, 1 450, 1 245 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD): $\delta = 3.84$ (s, 3H), 7.15 (m, 14H); MS: 276 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。

1.4 甲氧基取代三苯胺醛基类衍生物(2)的合成

在装有滴液漏斗的 100 mL 三口烧瓶中加入 1.5 g(0.021 mol) DMF 和 15 mL CH_2Cl_2 , 强烈搅拌,冰浴冷却下滴加 1.9 g(0.012 mol) POCl_3 (约 10 min), 控制温度在 5~10℃, 滴加完毕后,在常温下搅拌 1 h。把溶有 2.8 g(0.01 mol) 4-甲氧基-三苯胺的 10 mL CH_2Cl_2 在常温下滴入烧瓶中(约 10 min), 搅拌 18 h, 然后回流(86℃) 2 h。冷却后,将反应混合物呈细流状倒入 50 mL 冰水中,并加入 50 mL 甲苯,在 60~65℃ 用 20% (溶质质量分数)的 NaOH 调节 pH = 7, 搅拌 1 h。分离有机相,水洗 3 次,用无水硫酸镁干燥数小时,浓缩得到固体,用无水乙醇重结晶,得黄色晶体,产率 85%,熔点 67~69℃。IR(KBr 压片): 2 826, 2 732, 1 680, 1 585, 1 500, 1 340, 1 244, 1 224 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD): $\delta = 3.80$ (s, 3H), 6.93(m, 4H), 7.15 (m, 5H), 7.35 (m, 2H), 7.65 (m, 2H), 9.69(s, 1H); MS: 304 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。

1.5 1-(4-甲氧基)苯基-2-[4'-(4"-甲氧基)三苯胺基]-乙烯(3)的合成

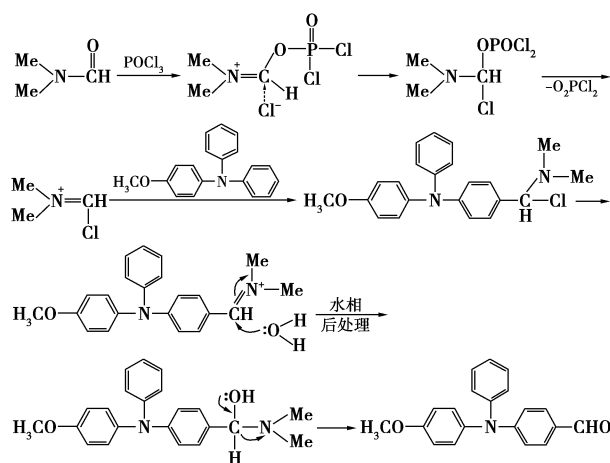
向 250 mL 三口烧瓶中加入 2.2 mL 对甲氧基氯苄, 2.6 mL 亚磷酸三乙酯, 加热回流 2 h, 冷却至 5℃, 加入 50 mL DMF 和 0.8 g(33.4 mmol) NaH, 滴加 50 mL 溶有 5.0 g(16.6 mmol) 产物 2 的 DMF 溶液, 室温下搅拌 24 h。停止搅拌, 混合物倒入 80 g 冰水中,

用 100 mL 甲苯提取。提取物水洗 3 次, 用无水硫酸钠干燥数小时。浓缩有机相得粗产物, 用无水乙醇重结晶, 得黄色晶体。收率 86%, 熔点 125~129℃ (文献值 120~126℃); IR: 2 913, 1 685, 1 606, 1 588, 1 507, 1 240 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.75$ (s, 6H), 6.88 (m, 13H), 7.22 (m, 2H), 7.51 (m, 4H); MS: 408 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。

2 结果与讨论

常规的三苯胺化合物合成方法是以金属氢氧化物或碳酸盐作碱, 以铜粉或铜盐作催化剂, 硝基苯为溶剂, 由芳胺和芳卤进行的 Ullmann 反应。反应通常需要 200℃ 以上高温、30 h 以上反应时间才能保证中等以上的产率, 同时后处理困难, 成本高。笔者用了一种改进的 Ullmann 反应: 以氯化钠在反应中起碱和助催化剂作用, 铜粉作催化剂, 邻二甲苯为溶剂, 在 145℃ 左右条件下反应 16~18 h 即可合成化合物 1, 其副产物极少, 后处理简单, 成本低。但该方法产率较低, 有待进一步改进。

由于 $-\text{OCH}_3$ 为给电子基团, 对亲电取代反应起活化作用, 因此采用 Vilsmeier-Haack 反应对化合物 1 进行甲酰化是可行的, 其反应机理如下^[8-9]:



但还存在一个问题, 由于甲氧基的活化作用, 化合物 1 醛基化反应时可能引入 2 个醛基, 因此反应条件的控制极为重要。投料比 $n(\text{产物 } 1): n(\text{POCl}_3) = 1:1.2$, 就能得到化合物 2, 多余的 DMF 可作为溶剂。利用石油醚和苯的混合溶剂进行重结晶, 效果较好。

化合物 2 经 Wittig 反应即可制得最终产物 3。对甲氧基氯苄与亚磷酸三乙酯反应, 经重排很容易得到磷酸酯。磷酸酯与适当的碱反应, 生成相应的碳负离子, 由于该负离子的负电荷离域在相邻的带正电荷的磷原子的 d 轨道中, 负电荷不再减少, 所

(下转第 32 页)

氟硼酸, AR, 天津双船化学试剂厂; 乙酸乙酯, AR, 天津化学试剂六厂; 乙腈, 天津科密欧科技有限公司; 亚油酸, 工业品 (含量 > 60%), 哈尔滨轻工化学总厂; 月桂酸, AR, 天津博迪化工有限公司; 柠檬酸, AR, 天津东丽区东大化工厂。

1.2 离子液体的制备

于 250 mL 圆底烧瓶中加入 35 mL (0.44 mol) 1-甲基咪唑和 66 mL (0.88 mol) 溴乙烷, 在 40℃ 下搅拌反应 4 h, 静置溶液分层, 取下层静置过夜, 析出白色固体, 用乙腈和乙酸乙酯的混合溶液进行重结晶, 70℃ 下旋转蒸发仪上真空干燥 2 h, 得白色固体产物 1-乙基-3-甲基咪唑溴化物 [emim]Br 76.2 g, 收率 90.2%。

搅拌下将 37.7 g (0.172 mol) 40% HBF₄ 缓慢加入到 30 g (0.172 mol) 上述方法制备的离子液体前体 ([emim]Br) 中, 40℃ 下电磁搅拌 2 h 以上, 所得液体用 30 mL CH₂Cl₂ 萃取 3 次。将上层有机相于 70℃ 真空下旋转蒸发 2 h, 得到亮黄色的澄清液体, 即 [emim]BF₄。

1.3 离子液体的表征

1-甲基-3-乙基咪唑样品的元素分析在 EA1112 型元素分析仪上进行。吡啶吸附红外光谱分析在德国 Bruker 公司 Vector 22 型 FT-IR 谱仪上进行。将吡啶与离子液体样品按一定的体积比充分混合均

匀, 涂在 KBr 窗片上制成液膜样品后测定红外吸收光谱, 测试温度 20℃。

1.4 酯化反应

将无水乙醇和脂肪酸按一定比例加入到 250 mL 三口瓶中, 加入一定量按 1.2 方法合成的 [emim]BF₄ 离子液体, 在氮气保护下于回流温度进行反应, 定时取样分析, 测定反应体系的酸值, 计算酯化率 = (起始酸值 - 某时刻酸值) / 起始酸值 × 100%。在循环实验中, 反应后分离出的离子液体不经任何处理直接用于下一次反应。

2 结果与讨论

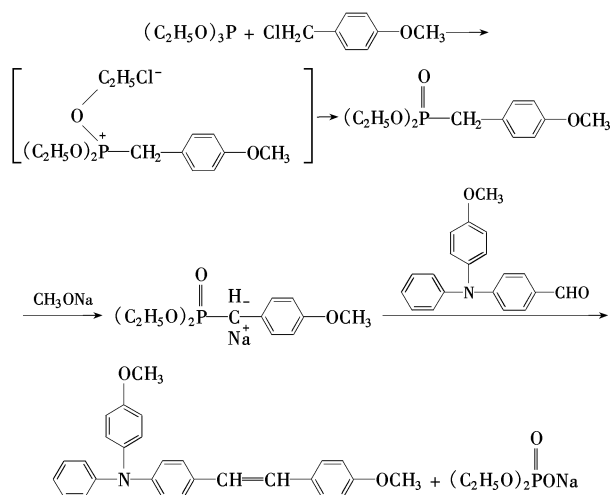
2.1 [emim]BF₄ 离子液体的制备及其酸性测定

合成高质量的离子液体前体是制备酸性离子液体的前提。对提纯后的 [emim]Br 作元素分析, 测量值 (括号内为计算值) 为: C 37.22% (37.74%), H 5.67% (5.76%), N 14.51% (14.66%), Br 42.60% (41.84%), 实际测量值与文献值相符。

用吡啶红外光谱探针法测定了 [emim]BF₄ 离子液体的酸性, 如图 1 所示。在 1 444、1 487、1 572 cm⁻¹ 处显示纯的吡啶吸收峰, 与文献的结果相符^[8]。但是与文献^[8-9] 中报道的中性液体离子 [bmim]BF₄ 性质不同的是, 在 1 543 cm⁻¹ 处出现 Brönsted 酸中心的特征吸收峰, 这是由于在合成离子

(上接第 30 页)

以亲核性较大, 很容易与羰基反应, 生成烯烃和水溶性的磷酸酯^[10]。其反应机理如下:



参考文献

[1] Horowitz G. Tunnel current in organic field-effect transistors[J]. Syn-

thetic Metals, 2003, 138(1/2): 101 - 105.

[2] 曹小丹, 周雪琴, 董庆敏, 等. *N,N*-二(4-甲基苯基)-4-[2-(4-甲基苯基)苯胺]苯胺的合成及光电导性能研究[J]. 精细化工, 2003, 20(8): 452 - 454.

[3] Takayoshi Mori, Strzelec K, Hisaya Sato. Synthesis of charge transporting polymer containing TPD units using Friedel-Crafts reaction[J]. Synthetic Metals, 2002, 126(2/3): 165 - 171.

[4] Malagoli M, Bredas J L. Density functional theory study of the geometric structure and energetics of triphenylamine-based hole-transporting molecules[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 327(1/2): 13 - 17.

[5] 薛金强, 王世荣, 李祥高. 二芳胺类化合物的合成及其在光电功能材料中的应用[J]. 化学工业与工程, 2005, 22(2): 122.

[6] 李薇, 苏媛, 叶英植, 等. 一种新型电致发光材料的合成研究[J]. 郑州大学学报: 自然科学版, 1999, 31(3): 79 - 83.

[7] 王金芳, 孙亚丽, 邵科峰, 等. 二苯胺和碘苯反应合成三苯胺[J]. 化学试剂, 2004, 26(1): 35 - 36.

[8] 王守凯, 赵得丰. 6-甲基-2,3,4-三甲氧基苯甲醛的制备[J]. 染料与染色, 2003, 40(3): 163 - 165.

[9] Rivero I A, Espinoza K A, Ochoa A. The use of solid-phase supported 1-*N*-piperazine-4-*N*-carboxaldehyde in vilsmeier reactions[J]. Journal of Combinatorial Chemistry, 2004, 6(2): 271 - 275.

[10] 徐家业. 高等有机合成[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 29. ■