

柔性链修饰三苯胺氨基衍生物的构建策略

李平安^{1,3}, 周雪琴^{1,3,4}, 谢佳轩^{1,3}, 刘东志^{1,3,4}, 李巍^{1,3,4}, 汪天洋^{1,2,3*}

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300350; 2. 天津市分子光电科学重点实验室, 天津大学 理学院, 天津 300072; 3. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072; 4. 天津市功能精细化学品技术工程中心, 天津 300350)

摘要: 以 4-{2-[4-*N*, *N*-二(4-甲基苯基)氨基苯基]乙烯基}苯甲醛为原料, 首先经过缩合反应, 得到系列带有含氮基团的还原底物, 再利用金属硼氢化试剂对极性双键的选择性还原特征, 合成了系列饱和柔性烷基链修饰的三苯胺氨基衍生物 (II b~d)。通过控制反应时间和加料顺序、梯度增强还原剂还原能力等方式对合成路线进行了优化。实验结果表明, 硼氢化钠在 -5 °C 下能够对硝基相邻双键进行高效还原, 而氰基相邻双键极性较小需要采用硼氢化锂在 80 °C 下回流 10 h 进行还原。最后将得到的氨基衍生物与均三嗪基团相连, 得到系列给体-受体 (D-A) 化合物 (III b~d), 利用核磁氢谱、碳谱、高分辨质谱以及红外吸收光谱对其进行了结构表征。通过分析紫外-可见吸收, 荧光发射光谱, 并结合相关电化学数据可知, 此系列化合物可产生光诱导长寿命电荷分离态, 在有机光电领域具有一定的应用前景。

关键词: 烷基柔性链; 三苯胺氨基衍生物; 分子内电荷转移; D-A 化合物; 功能材料

中图分类号: O621.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 11-1801-09

Construction Strategy of Flexible Chain Decorated Triphenylamine Amino Derivatives

LI Ping-an^{1,3}, ZHOU Xue-qin^{1,3,4}, XIE Jia-xuan^{1,3}, LIU Dong-zhi^{1,3,4},
LI Wei^{1,3,4}, WANG Tian-yang^{1,2,3*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Sciences, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 4. Tianjin Engineering Research Center of Functional Fine Chemicals, Tianjin 300350, China)

Abstract: A series of saturated alkyl chain decorated triphenylamine amino derivatives (II b~d) were constructed through condensation reaction and selective reduction of polar double bond with metal boron hydride reactants using 4-{2-[*N*, *N*-bis(4-methylphenyl) aminophenyl]ethenyl}-benzaldehyde as starting materials. The synthetic route was optimized by controlling reaction time and charging sequence, gradient strengthening reductive ability of reductant and so on. The results showed that the ortho double bond of nitro group can be efficiently reduced with sodium borohydride at -5 °C. However reduction of the ortho double bond of cyano group requires lithium borohydride at 80 °C for as long as 10 h. Finally, the triphenylamine amino derivatives were linked to electron-deficient nitrogen heterocyclic unit (1,3,5-triazine) to form the corresponding covalently linked donor-acceptor (D-A) dyads (III b~d). These products were characterized by ¹HNMR, ¹³CNMR, high resolution mass spectrometry and infrared absorption spectroscopy. The results of UV-vis absorption, fluorescence emission and electrochemical measurements reveal that these dyads can form long-lived charge-separated state and have certain application prospect in organic photovoltaic devices.

Key words: flexible alkyl chain; triphenylamine amino derivatives; intramolecular charge transfer; D-A dyad; functional materials

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (21506151, 21576195 and 21776207)

基于给体-受体 (D-A) 结构的有机光电功能材料具有高效分子内电子转移和能量转移、可以形成长寿命电荷分离态或三线态, 高载流子迁移率等特点, 展现出优异的光电性能, 在光电转化、电致发光等领域获得了重要应用。其已成为新型有机光电功能材料设计和研究的重点发展方向之一^[1-3]。

具有 D-A 结构的有机光电功能材料通常由电子给体 (D)、电子受体 (A)、桥连基团组成, 同时引入不同修饰基团来优化化合物的光电性能。一些性能优异的化合物是在 D-A 结构基础上引入新的砌块单元, 形成 D-A₁-A₂^[4-5], D-A₁- π -A₂^[6], D₁-D₂-A^[7-8] 等结构来构建获得。在新的砌块单元引入中, 连接桥链对化合物光电性质的影响十分关键, 通过桥链可以调控分子内电子传递距离以及传递方式, 进而提高化合物的光电性能。D-A 结构中桥链主要分为共轲与非共轲两种, 其中共轲链由于电子转移速率较快, 存在电荷容易复合的问题, 非共轲桥链能够通过空间作用抑制电荷回传, 进而提高 D-A 体系电荷分离效率, 近年来受到研究者的广泛关注, 但其电荷转移机理和影响因素还有待进一步研究^[9-11]。

在非共轲连接修饰 D-A 体系中, 氨基作为活性官能团, 是连接 D-A 结构衍生物中不同砌块单元最常见的连接基团之一, 如其在钙钛矿太阳能电池电子传输、卟啉多肽自组装以及非线性光学等材料的合成中都有着重要应用^[12-14]。氨基的构筑通常是通过含氮基团的还原来实现的, 然而 D-A 结构中普遍存在的分子内电荷转移 (ICT) 过程, 使得含氮基团附近域电子云密度增大, 直接影响到氨基的合成过程。而通过密度泛函计算可以对化合物的电子云分布进行研究, 对比得到不同基团的反应活性高低, 可对氨基化合物的合成路线提供理论基础, 在一定程度上指引还原方法的选择。

目前, 以三苯胺衍生物为给体的有机光电功能材料在染料敏化太阳能电池、磷光有机发光二极管、离子探针以及有机场效应晶体管等领域都取得了重要的研究进展^[15-18], 但是在三苯胺衍生物给体上引入不同长度饱和柔性链通过氨基连接的非共轲 D-A 结构有机光电材料还鲜有报道, 也缺乏相关文献对

其构筑合成方法选择进行理论指导。本文在课题组前期工作基础上, 将不同长度氨基烷基链引入到苯乙烯基三苯胺衍生物的乙烯基苯环对位, 系统考察了该系列氨基衍生物的合成方法, 通过计算化学方法考察了 ICT 作用对氨基烷基链构筑过程中还原方法选择的影响, 并将得到的三苯胺氨基衍生物与缺电子受体基团均三嗪相连获得了不同长度饱和烷基链柔性连接的 D-A 结构化合物 III b、III c、III d, 对其基本光电性能进行了测试, 初步证实这是一类具有分子内电荷转移的 D-A 结构有机光电功能材料, 这将为构筑氨基烷基链连接修饰的有机光电材料提供一定的理论与实验指导, 并为之后系统研究应用此类非共轲柔性连接 D-A 体系化合物奠定一定基础。

1 实验部分

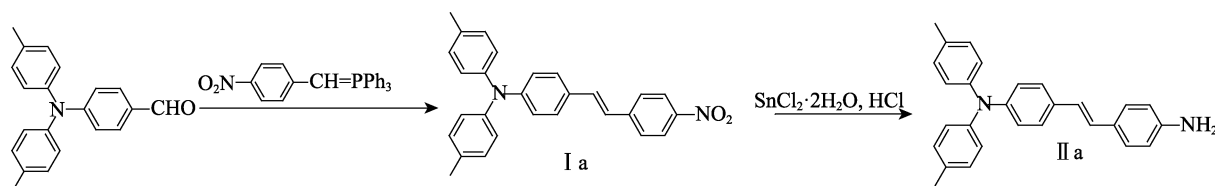
1.1 主要试剂和仪器

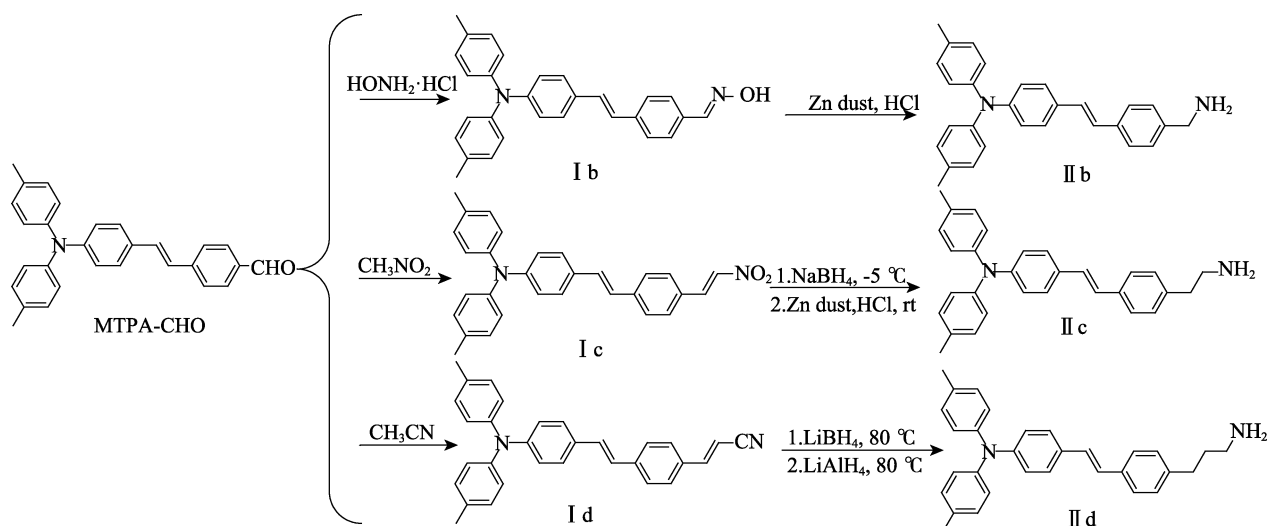
4-[*N,N*-二(4-甲基苯基)]氨基苯甲醛 (天津都创科技有限公司); 二水合氯化亚锡、对溴溴苄 (北京偶合科技有限公司); 三乙胺、冰乙酸、四氢呋喃、乙腈、异丙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺 (天津市康科德科技有限公司); 对硝基溴苄、甲基三苯基溴化磷、硼氢化锂溶液 (上海迈瑞尔科技有限公司); 对溴苯甲醛、硝基甲烷、氯化铝锂 (上海阿拉丁科技有限公司); 四正丁基溴化铵、无水氯化锂 (天津希恩思生化科技有限公司); 醋酸钡、醋酸锂 (上海笛柏化学品有限公司); 盐酸羟胺、醋酸铵、硼氢化钠、锌粉 (天津元立化工有限公司); 柱层析硅胶 (烟台新诺化工有限公司); 以上试剂乙腈、异丙醇为色谱纯, 其余均为分析纯, 四氢呋喃、*N,N*-二甲基甲酰胺经过干燥和重蒸处理。

VARIAN INOVA 500 MHz 核磁共振波谱仪 (美国 Varian 公司); Bruker AVANCE III 400 MHz 核磁共振波谱仪、MiorOTOF-Q II 液相色谱-质谱联用仪 (德国 Bruker 公司); Thermo Nicolet 380 傅里叶变换红外光谱仪、LCQ advantage MAX 液相色谱-ESI 质谱联用仪 (美国 Thermo Fisher 科技公司)。

1.2 合成方法

II a、II b、II c、II d 的合成路线如下所示。





1.2.1 4-{2-[4-*N,N*-二(4-甲基苯基)氨基苯基]乙烯基}苯甲醛 (MTPA-CHO) 的合成

MTPA-CHO 根据文献[19]方法合成, 收率 75%, 核磁氢谱、高分辨质谱以及红外吸收光谱数据如下: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 9.98 (s, 1H), 7.85 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=16.5$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 7.03~6.97 (m, 7H), 2.33 (s, 6H); HRMS(ESI), calculated for $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{NO}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 404.2009, found: 404.2009; IR(KBr), ν/cm^{-1} : 3440, 3023, 2917, 2833, 1692, 1587, 1503, 1419, 1320, 1275, 1165, 1108, 962, 818, 710。

1.2.2 1-氨基-1-(4-{2-[4-*N,N*-二(4-甲基苯基)氨基苯基]乙烯基}苯基)甲烷 (II b) 的合成

化合物 I a、II a 的制备过程参照文献[5]方法。化合物 I b、II b 的合成方法如下: 氩气保护下, 将盐酸羟胺 (0.42 g, 6.00 mmol) 溶解于无水乙醇 (10 mL) 中, 滴加 3 滴三乙胺, 缓慢滴加 MTPA-CHO (0.50 g, 1.24 mmol) 的四氢呋喃 (25 mL) 溶液, 室温下搅拌反应 3 h。反应结束后用稀盐酸调节体系 pH 至中性, 然后用乙酸乙酯萃取, 有机相用无水硫酸镁干燥。硅胶柱色谱分离, 淋洗剂 V (石油醚): V (乙酸乙酯) = 4 : 1, 旋蒸后得黄色固体化合物 I b (0.51 g, 收率 99%)。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 11.23 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 7.59~7.55 (m, 4H), 7.46 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 7.08 (d, $J=16.5$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 6.87 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 2.26 (s, 6H); HRMS(ESI), calculated for $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 419.2118, found: 419.2118; IR(KBr), ν/cm^{-1} : 3417, 3291, 3025, 2915, 2861, 1900, 1634, 1590, 1504, 1417, 1320, 1280, 1172, 1111, 964, 816, 708。

将化合物 I b (150 mg, 0.36 mmol) 加入 100 mL 三口瓶中, 氩气保护下依次加入锌粉 (110 mg, 1.70 mmol), 四氢呋喃 (10 mL) 和乙醇 (5 mL), 室温下缓慢滴加 2 mol/L 盐酸水溶液 (15 mL)。1 h 后向反应体系加入质量分数 25% 的氨水 (2 mL),

再缓慢滴加质量分数 10% 的氢氧化钠水溶液调节体系 pH 至 10。乙酸乙酯萃取, 有机相用无水硫酸镁干燥, 硅胶柱色谱分离, 淋洗剂 V (二氯甲烷): V (甲醇) = 4 : 1, 旋蒸后得到绿色化合物 II b。

1.2.3 1-氨基-2-(4-{2-[4-*N,N*-二(4-甲基苯基)氨基苯基]乙烯基}苯基)乙烷 (II c) 的合成

氩气保护下, 在 100 mL 反应管中依次加入化合物 MTPA-CHO (1.20 g, 2.98 mmol), 冰乙酸 (20 mL), 醋酸铵 (0.92 g, 12 mmol), 硝基甲烷 (0.75 mL, 14.40 mmol), 100 °C 反应 12 h。冷却至室温后, 加入蒸馏水, 二氯甲烷萃取。有机相用无水硫酸镁干燥, 硅胶柱色谱分离, 淋洗剂 V (石油醚): V (二氯甲烷) = 2 : 1, 旋蒸后得深红色固体化合物 I c (1.08 g, 收率 81%)。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 8.00 (d, $J=13.5$ Hz, 1H), 7.60 (d, $J=13.5$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J=16.5$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.02 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 6.99 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J=16.5$ Hz, 1H), 2.33 (s, 6H); HRMS(ESI), calculated for $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 447.2067, found: 447.2068; IR(KBr), ν/cm^{-1} : 3440, 3102, 3024, 2917, 1625, 1586, 1502, 1419, 1325, 1271, 1171, 1111, 958, 814, 711。

氩气保护, 250 mL 三口瓶中依次加入 NaBH_4 (210 mg, 5.6 mmol), 1,4-二氧六环 (30 mL) 和乙醇 (10 mL), -5 °C 下缓慢滴加化合物 I c (500 mg, 1.12 mmol) 的 1,4-二氧六环 (40 mL) 溶液。1 h 后快速滴加 60 mL 蒸馏水, 乙酸乙酯萃取。有机相用无水硫酸镁干燥, 硅胶柱色谱分离, 淋洗剂 V (石油醚): V (二氯甲烷) = 1 : 1, 旋蒸后得到淡黄色固体化合物 I c-1 (结构见 2.4 节反应式) (350 mg, 收率 70%)。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.44 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.08 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.01~6.98 (m, 7H), 6.93 (d, $J=16.4$ Hz, 1H), 4.61 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.32 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.32 (s, 6H); HRMS(APCI), calculated for $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2^+$ $[\text{M}]^+$: 448.2145, found:

448.2145; IR(KBr), ν/cm^{-1} : 3430, 3026, 2918, 2860, 1596, 1549, 1505, 1426, 1376, 1318, 1274, 1175, 1110, 961, 813, 712。

将化合物 I c-1 (200 mg, 0.45 mmol) 加入 100 mL 三口瓶, 氩气保护下依次加入锌粉 (290 mg, 4.46 mmol), 四氢呋喃 (10 mL) 和乙醇 (10 mL), 室温下向体系中缓慢滴加 2 mol/L 盐酸水溶液 (20 mL)。2 h 后反应结束, 二氯甲烷萃取。有机相用无水硫酸镁干燥, 硅胶柱分离, 淋洗剂 V (二氯甲烷) : V (甲醇) = 4 : 1, 旋蒸后得到绿色化合物 II c。

1.2.4 1-氨基-3-(4-{2-[4-*N,N*-二(4-甲基苯基)氨基苯基]乙烯基}苯基)丙烷 (II d) 的合成

氩气保护下, 在 100 mL 三口瓶中依次加入 KOH 粉末 (49 mg, 0.86 mmol), 乙腈 (10 mL), 磁力搅拌升温至 80 °C 回流, 快速滴加化合物 MTPA-CHO (180 mg, 0.45 mmol) 的四氢呋喃 (10 mL) 溶液。15 min 后迅速将反应液倒入 50 mL 冰水溶液中, 搅拌淬灭, 乙酸乙酯萃取。有机相用无水硫酸镁干燥, 硅胶柱色谱分离, 淋洗剂 V (二氯甲烷) : V (石油醚) = 2 : 1, 旋蒸后得到黄色固体化合物 I d, I d 存在顺、反两种构型, 其中 (*Z*)-I d 20 mg, (*E*)-I d 123 mg, 总收率 75%。*Z*-isomer: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.80 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.15~7.08 (m, 6H), 7.03~6.94 (m, 7H), 5.39 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 2.33 (s, 6H); HRMS(APCI), calculated for $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2^+[\text{M}]^+$: 426.2090, found: 426.2098; IR(KBr), ν/cm^{-1} : 3425, 3025, 2921, 2856, 2210, 1588, 1505, 1416, 1321, 1271, 1171, 1079, 961, 812, 713。*E*-isomer: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.50 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.39~7.34 (m, 3H), 7.13~7.08 (m, 5H),

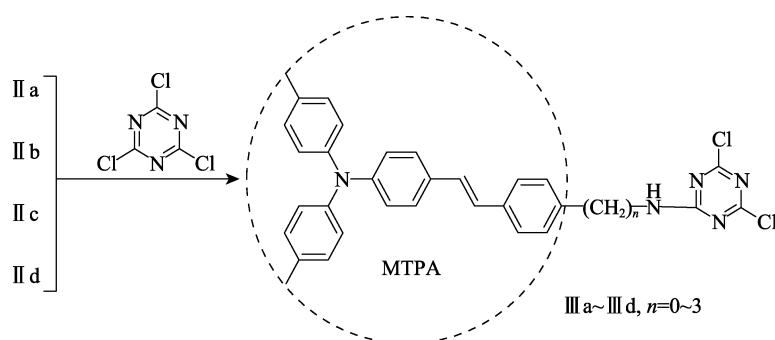
7.02~6.98 (m, 6H), 6.94 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 5.85 (d, $J=17.0$ Hz, 1H), 2.33 (s, 6H); HRMS(APCI), calculated for $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2^+[\text{M}]^+$: 426.2090, found: 426.2093; IR(KBr), ν/cm^{-1} : 3435, 3024, 2919, 2857, 2208, 1584, 1503, 1417, 1321, 1280, 1171, 1110, 963, 818, 709。

将化合物 (*Z/E*)-I d (150 mg, 0.35 mmol) 加入 100 mL 反应管中, 氩气保护下依次加入 2 mol/L LiBH_4 四氢呋喃溶液 (0.76 mL, 3.5 mmol), 四氢呋喃 (4 mL) 和异丙醇 (6 mL), 80 °C 回流 10 h。冷却至室温, 加入 50 mL 蒸馏水搅拌 30 min, 乙酸乙酯萃取。有机相用无水硫酸镁干燥, 硅胶柱色谱分离, 淋洗剂 V (石油醚) : V (乙酸乙酯) = 4 : 1, 旋蒸后得到绿色固体化合物 I d-1 (结构见 2.4 节反应式) (125 mg, 收率 83%)。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.45 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.08 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.02~6.98 (m, 7H), 6.94 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 2.96 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.62 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.32 (s, 6H); HRMS(APCI), calculated for $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2^+[\text{M}]^+$: 428.2247, found: 428.2276; IR(KBr), ν/cm^{-1} : 3431, 3024, 2921, 2857, 2244, 1900, 1595, 1505, 1421, 1320, 1282, 1172, 1108, 960, 814, 712。

将化合物 I d-1 (60 mg, 0.14 mmol) 加入 100 mL 三口瓶中, 氩气保护下依次加入四氢呋喃 (10 mL), 氯化铝锂 (69 mg, 1.85 mmol), 80 °C 回流反应 5 h。冷却至室温, 缓慢滴加 0.1 mol/L NaOH 水溶液 (50 mL), 搅拌 30 min, 乙酸乙酯萃取。有机相用无水硫酸镁干燥, 硅胶柱色谱分离, 淋洗剂 V (二氯甲烷) : V (甲醇) = 4 : 1, 旋蒸后得到绿色化合物 II d。

1.2.5 III a、III b、III c、III d 的合成

III a、III b、III c、III d 的合成路线如下所示。



化合物 III a 依据本课题组之前报道的方法合成^[5], III b 的合成方法如下: 氩气保护下, 在 100 mL 鸡心瓶中依次加入三聚氯氰 (TRC) (63 mg, 0.34 mmol), 四氢呋喃 (2 mL), *N,N*-二异丙基乙胺 3 滴, 冰浴, 将 1.2.2 节中得到的氨基化合物 II b 的四氢呋喃 (10 mL) 溶液缓慢滴加到鸡心瓶中, 搅拌反应 1 h, 加入蒸馏水, 乙酸乙酯萃取。有机相用无

水硫酸镁干燥, 硅胶柱色谱分离, 淋洗剂 V (二氯甲烷) : V (石油醚) = 3 : 1, 旋蒸后得到淡黄色固体化合物 III b (65 mg, 收率 33%)。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 9.62 (t, $J=6.0$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J=16.5$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.06 (d, $J=16.5$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 6.87 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 4.52 (d, $J=6.0$ Hz, 2H), 2.27 (s, 6H);

^{13}C NMR (100.6 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 170.0, 169.1, 166.0, 147.7, 145.0, 137.0, 136.8, 133.0, 130.7, 130.6, 128.4, 128.2, 127.9, 126.7, 126.3, 125.0, 122.1, 44.3, 20.8; HRMS(ESI), calculated for $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_5\text{N}_5^+ [\text{M}+\text{H}]^+$: 552.1716, found: 552.1717; IR(KBr), ν/cm^{-1} : 3430, 3256, 3027, 2921, 2855, 1621, 1598, 1549, 1509, 1427, 1405, 1322, 1283, 1240, 1171, 1102, 967, 848, 820, 714。

化合物 III c、III d 的合成步骤与化合物 III b 相同, 仅原料用量不同, 反应得到淡黄色固体化合物 III c (50 mg, 收率 20%), ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3), δ : 7.44 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.07 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 7.04~6.99 (m, 7H), 6.94 (d, $J=16.5$ Hz, 1H), 5.85 (br s, 1H), 3.78~3.75 (m, 2H), 2.91 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 2.32 (s, 6H); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3), δ : 171.1, 169.7, 165.7, 147.9, 145.1, 136.6, 136.5, 132.8, 130.5, 130.0, 129.1, 128.4, 127.3, 126.6, 125.8, 124.8, 122.3, 42.6, 34.9, 20.9; HRMS(ESI), calculated for $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_5^+ [\text{M}+\text{H}]^+$: 566.1873, found: 566.1873; IR(KBr), ν/cm^{-1} : 3430, 3264, 3025, 2920, 2857, 1628, 1598, 1550, 1509, 1444, 1406, 1354, 1322, 1283, 1238, 1166, 1041, 1108, 963, 845, 819, 714。反应得到淡黄色固体化合物 III d (35 mg, 收率 43%), ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.42 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.15 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.07 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.04~6.98 (m, 7H), 6.94 (d, $J=16.4$ Hz, 1H), 5.86 (br s, 1H), 3.54~3.49 (m, 2H), 2.70 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.32 (s, 6H), 2.00~1.92(m, 2H); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3), δ : 171.1, 169.9, 166.0, 147.8, 145.2, 139.7, 136.0, 132.8, 130.7, 130.0, 128.7, 128.0, 127.2, 126.5, 126.2, 124.8, 122.4, 41.1, 32.7, 30.4, 20.9; HRMS(ESI), calculated for $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_5^+ [\text{M}+\text{H}]^+$: 580.2029, found: 580.2025; IR(KBr), ν/cm^{-1} : 3434, 3259, 3021, 2923, 2854, 1626, 1599, 1549, 1508, 1441, 1403, 1354, 1322, 1282, 1237, 1158, 1102, 1030, 965, 842, 805, 715。

1.3 测试方法

循环伏安测试: 测试仪器为 CHI600E 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司), 采用三电极测试体系, 以玻碳电极作为工作电极, 铂丝作为辅助电极, Ag/AgNO_3 电极作为参比电极。将待测化合物配制成 5×10^{-4} mol/L 二氯甲烷溶液, 并加入四丁基六氟磷酸铵作为电解质, 其浓度为 0.1 mol/L。测试前向待测液中通入氮气 15 min 除氧, 室温下进行测试, 扫描速率为 30 mV/s。紫外-可见吸收光谱测试: 测试仪器为 EVOLUTION 300BB 型紫外分光光度计 (美国 Thermo Fisher 科技公司), 将待测化合物配制成 5×10^{-6} mol/L 二氯甲烷溶液, 室温下进行测试, 扫描范围 200~800 nm。稳态荧光测试: 稳态荧光测试仪器为 Varian CARY ECLIPSE 型荧光分光光度计 (美国 Varian 公司), 将待测化合物配制成 5×10^{-6} mol/L 二氯甲烷溶液, 室温下进行测试, 狭缝宽度为 5 nm, 测试电压为 510 V。

2 结果与讨论

2.1 反应路线的确定

对于氨基系列化合物, 可以通过两条路线合成: 路线一是分别构筑三苯胺醛和对卤苄硝基烷基衍生物, 通过 Wittig 反应直接相连得到带烷基链的硝基衍生物, 然后再进一步还原得到氨基化合物; 路线二是先构筑双键连接的三苯胺苯乙烯醛化合物, 再在苯乙烯基上引入其他合适的含氮基团, 最后通过还原得到对应的氨基衍生物。

其中化合物 II a 由于原料易得, 可以直接采用路线一的方法, 通过一步还原反应得到目标化合物。然而, 对于氨基化合物 II b、II c、II d, 因为原料对卤苄硝基烷基化合物不易购得, 且硝基烷基基团由于硝基邻位氢在 Wittig 反应碱性加热的条件下易发生解离而变质^[20], 使得目标产物收率很低, 因此化合物 II b、II c、II d 只能采用路线二进行合成。

上述两条路线, 氨基系列化合物都是通过对相应的含氮化合物还原而得。其中, 由于 II b、II c、II d 中氨基是通过亚甲基连接到苯乙烯基团的苯环对位, 亚甲基个数不同使得还原底物也不同。而还原底物的结构对还原反应的影响很大。因此, 还原底物的结构设计非常关键。

2.2 还原底物的设计与合成

化合物 II a 按照路线一合成, 其还原底物为硝基化合物 I a, 直接采用 4-[*N,N*-二(4-甲基苯基)]氨基苯甲醛与对硝基苄基三苯基溴化膦经过 Wittig 反应得到^[5]; 化合物 II b 中氨基通过一个亚甲基连接到苯环上, 可以采用脞基化合物 I b 为还原底物。通过 MTPA-CHO 与盐酸羟胺进行脞化反应制得 I b, 收率达 99%; 化合物 II c 和 II d 中氨基与苯环之间的亚甲基数目分别为 2 和 3, 可以分别考虑硝基衍生物和氰基衍生物作为还原底物。因此, 选择化合物 I c、I d 作为还原底物。

还原底物 I c、I d 的合成参考了经典人名反应 Henry 反应与 Knoevenagel 缩合反应的反应条件^[21-23]。综合考虑硝基甲烷以及乙腈中硝基和氰基 α -H 的酸性强弱确定具体反应条件。在二甲基亚砜溶液中, 硝基甲烷的 pKa 为 17.2, 乙腈的 pKa 为 31.3, 甲烷的 pKa 约为 56^[24-25], 可以看出, 强吸电基硝基和氰基使得邻位 α -H 的酸性明显增强, 同时乙腈的酸性要比硝基甲烷弱。因此, 在缩合反应中需要用到比醋酸铵碱性更强的氢氧化钾才能使得反应顺利进行。硝基和氰基的吸电强弱不同对双键还原也存在明显影响, 将在下面的章节详细讨论。

在乙腈与化合物 MTPA-CHO 进行缩合的过程

中, 还原底物 I d 可以进一步与乙腈在氢氧化钾的作用下发生迈克尔加成, 因此在该反应中需要控制反应时间在 15 min 内, 反应完后立即将反应液倒入冰水溶液中淬灭, I d 最终收率达到 75%。

2.3 还原底物的电子结构

还原底物 I a、I b、I c、I d 的最高占据轨道 (HOMO) 和最低非占据轨道 (LUMO) 的能级和电子云分布见图 1, 通过 Gaussian09 软件采用密度泛函方法进行计算^[26-29], 采用 Multiwfn 对计算结果进行分析^[30], 得到的轨道参数列于表 1。

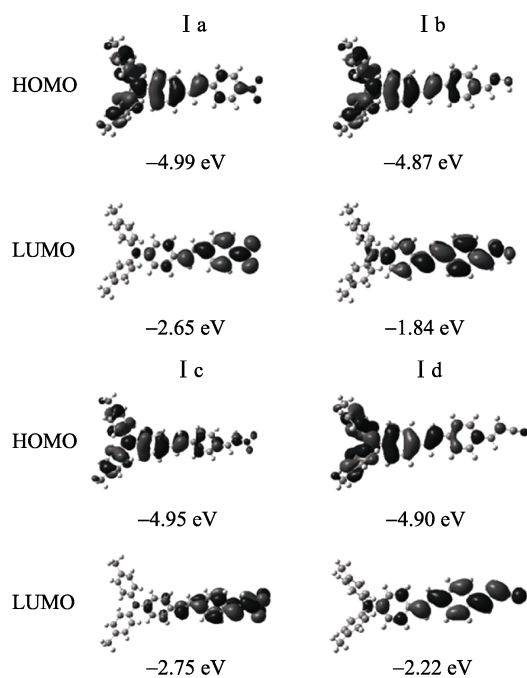


图 1 I a、I b、I c、I d 的 HOMO 和 LUMO 电子云分布
Fig. 1 HOMO and LUMO orbitals of compounds I a, I b, I c and I d

表 1 I a、I b、I c、I d 的 HOMO 与 LUMO 的能隙、电子云密度质心距离以及波函数模的积分

Table 1 Energy gap, centroid distance and overlap integral of norm of HOMO, LUMO of compounds I a, I b, I c, I d

	E_g/eV	$R(\text{HOMO}, \text{LUMO})/\text{nm}$	$\int \varphi(\text{HOMO}) \varphi(\text{LUMO}) dr / \text{a.u.}$
I a	2.34	1.61	0.42
I b	3.03	1.12	0.59
I c	2.20	1.86	0.39
I d	2.68	1.47	0.50

注: E_g 为分子 HOMO 与 LUMO 之间的能隙; $R(\text{HOMO}, \text{LUMO})$ 为分子 HOMO 与 LUMO 电子云密度质心之间的距离; $\int |\varphi(\text{HOMO})| |\varphi(\text{LUMO})| dr$ 为分子 HOMO 与 LUMO 电子云重叠积分, 量纲为 1, 其中 φ 表示对应的轨道波函数; r 表示空间变量。

通过计算得到还原底物 I a、I b、I c、I d 的 HOMO 与 LUMO 的能隙、电子云密度质心距离以

及电子云重叠积分, 能隙越小、电子云密度质心距离越大、电子云重叠积分越小, 化合物的 ICT 作用越强, 这是还原底物的三苯胺基团给电子效应和含氮基团拉电子效应共同作用的结果。由图 1 和表 1 可知, 以化合物 I a 作为对照, 化合物 I b 由于羟基的给电子性, HOMO 与 LUMO 轨道能隙较大, 质心距离较小, 轨道相互交盖程度较大, 因此化合物 I b 的 ICT 作用要弱于化合物 I a; 化合物 I c 与化合物 I a 相比, 吸电基相同, 但由于共轭结构扩大, 其 ICT 作用略强于化合物 I a; 而化合物 I d 与化合物 I a 相比, 由于氰基吸电能力明显弱于硝基, 其 ICT 作用要弱于化合物 I a, 同理, 化合物 I d 的 ICT 作用要明显弱于化合物 I c。综上所述, 4 种还原底物的 ICT 作用强弱顺序为: I c > I a > I d > I b。ICT 作用强弱将会直接影响还原底物分子内的电子云密度分布, 改变含氮基团的还原活性, 因而对化合物的还原方法选择十分关键, 通过紫外-可见吸收光谱进一步确认了 4 种还原底物的 ICT 作用强弱, 结果见图 2。

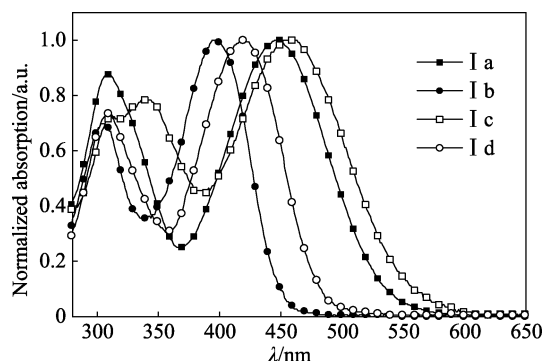


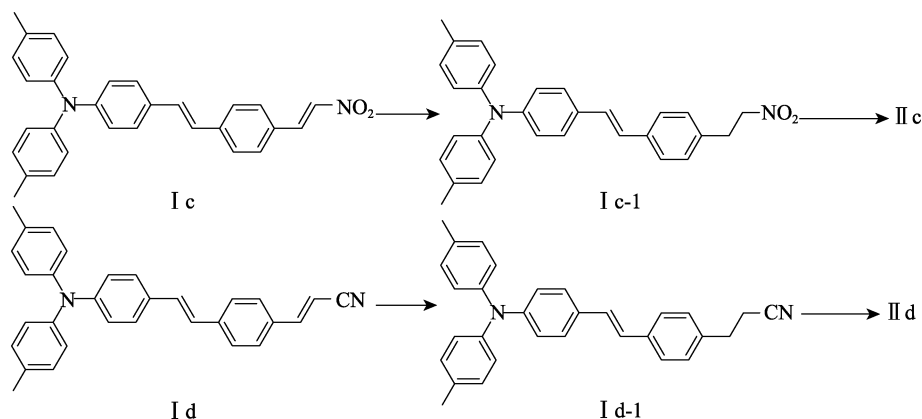
图 2 I a、I b、I c、I d 的归一化紫外-可见吸收光谱
Fig. 2 Normalized absorbance spectra of compounds I a, I b, I c, I d in dichloromethane

化合物的 ICT 作用越强, 其紫外吸收峰红移越大。图 2 中, 350~500 nm 内吸收峰归属为还原底物 ICT 过程吸收^[31], 结果表明, 4 种化合物最大紫外吸收波长的大小顺序为: I c > I a > I d > I b, 这与上述计算分析得到的结果一致。

2.4 ICT 作用对还原反应的影响

对于化合物 I a、I b 的还原, 不涉及双键的选择性还原, 分子内 ICT 作用有利于含氮基团的还原, 可以直接采用二水合氯化亚锡以及锌粉/稀盐酸分别进行还原。

对于化合物 I c、I d, 只能先对含氮基团相邻双键进行还原, 再对含氮基团进行还原, 分子内 ICT 作用会降低含氮基团的还原稳定性, 不利于双键选择性还原, 本文采取的两步还原路线见下式:



KELSO 等的研究表明, 硝基乙烯基苯衍生物中双键可以在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下用氢化铝锂进行还原, 然后升温还原硝基得到最终的氨基衍生物^[32]。但是在 ICT 的影响下, 化合物 Ic 的还原采用氢化铝锂并不可行, 硝基在低温下也会被还原, 所以只宜采取还原能力相对较弱的硼氢化钠在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下对双键进行还原。

化合物 Id 的 ICT 作用要明显弱于化合物 Ic, 因此氰基在金属硼氢化试剂还原过程中的稳定性要高于硝基, 但其邻位双键的极性也相应降低, 这两方面的因素共同决定了化合物 Id 需要采取还原性更强的还原剂来进行还原。本文梯度选用具有不同还原能力的金属硼氢化试剂: 当采用硼氢化钠作为还原剂时, Id-1 收率只有 30%; 通过加入金属盐卤化物逐步提升硼氢化钠的还原能力, 其与无水氯化锂协同作用时正好适用于化合物 Id 的还原, 而与无水氯化铝协同作用时还原能力过强, 会导致氰基被优先还原而无法得到目标产物。最终, 本文采用硼氢化锂对化合物 Id 中的双键进行选择性的还原, 得到了目标中间体化合物 Id-1, 收率达到 83%。

2.5 III b、III c、III d 的合成与光物理性质

在化合物 II b、II c、II d 中, 由于氨基直接与烷基相连, 活性较高, 不易存放, 应直接用于后续化合物的合成。前期工作中, 由氨基化合物 II a 与 TRC 合成的 III a 已经表现出优异的光致电子转移特性, 其电荷分离态寿命长达 80 ns, 并在有机太阳能电池中获得应用^[5]。因此, 本文将化合物 II b、II c、II d 分别与 TRC 进行取代反应, 得到以三苯胺衍生物为电子给体 (D), TRC 作为电子受体 (A) 的系列柔性连接 D-A 结构化合物 III b、III c、III d, 并对其进行了基本的光物理性能表征。

化合物 III b、III c、III d 的循环伏安曲线见图 3, III b、III c、III d 的前线轨道能级列于表 2, 结合图 4 中的紫外-可见吸收光谱 (图 4a) 可以看出, III b、III c、III d 与其给体部分 MTPA 具有相似的吸收峰形及吸收带边, 通过紫外-可见吸收带边计算得到,

III b、III c、III d 的光学能隙 ($E_{g,op}$) 比通过循环伏安测得的电化学能隙 ($E_{g,el}$) 高出约 1 eV, 这之前文献报道的 III a 性质相似^[5]。

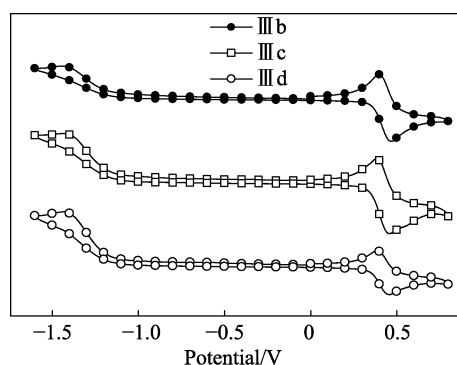


图 3 III b、III c、III d 在二氯甲烷中的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammety curves of compounds III b、III c and III d in dichloromethane

表 2 III b、III c、III d 的电化学数据
Table 2 Electrochemical data of compounds III b、III c and III d

	$E_{1/2}^{0/-}$ /eV	$E_{1/2}^{+/0}$ /eV	$E_{HOMO}^{\text{①}}$ /eV	$E_{LUMO}^{\text{①}}$ /eV	$E_{g,op}^{\text{②}}$ /eV	$E_{g,el}^{\text{③}}$ /eV
III b	-1.42	0.43	-5.36	-3.51	2.84	1.85
III c	-1.38	0.43	-5.36	-3.55	2.85	1.81
III d	-1.39	0.42	-5.35	-3.54	2.89	1.81

注: $E_{1/2}^{0/-}$ 为第一还原半波电位; $E_{1/2}^{+/0}$ 为第一氧化半波电位; E_{HOMO} 为 HOMO 能级; E_{LUMO} 为 LUMO 能级; $E_{g,op}$ 为光学能隙; $E_{g,el}$ 为电化学能隙。① $E_{HOMO} = -E_{1/2}^{+/0} - 4.93\text{ eV}$, $E_{LUMO} = -E_{1/2}^{0/-} - 4.93\text{ eV}$ ^[29]; ② $E_{g,op} = 1241/\lambda_{onset}$ (紫外-可见吸收带边); ③ $E_{g,el} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ 。

前期研究已经证实 III a 为典型的 D-A 结构化合物, 即其 HOMO 和 LUMO 轨道分别离域在给体 MTPA 部分和受体 TRC 部分且无交盖, LUMO+1 轨道则在给体和受体部分都有离域, 光激发下电子跃迁首先发生在给体部分的 HOMO 到 LUMO+1 轨道, 再转移到受体部分的 LUMO 轨道, 从而能够发生从 MTPA 向 TRC 的光诱导电子转移过程, 并形成

分子内长寿命电荷分离态^[5]。Ⅲa 分子给受体之间同时存在共轭效应和电子效应,对于Ⅲb、Ⅲc、Ⅲd,共轭被打断,给受体之间电子效应成为影响分子内电荷转移分离的主要因素,这在 Higashino 等报道的以对二甲基亚苯基连接的 D-A 体系中已经得到一定体现^[9]。通过分析紫外-可见吸收光谱,以及循环伏安得到的 HOMO 与 LUMO 能级,结合荧光发射光谱(图 4b),Ⅲb、Ⅲc、Ⅲd 相较于其给体部分 MTPA 出现了明显的荧光淬灭,说明Ⅲb、Ⅲc、Ⅲd 具有与Ⅲa 类似的给体部分(MTPA)向受体部分(TRC)的光诱导电子转移特征,并可产生长寿命的电荷分离态,这点将通过后续工作进一步证实。

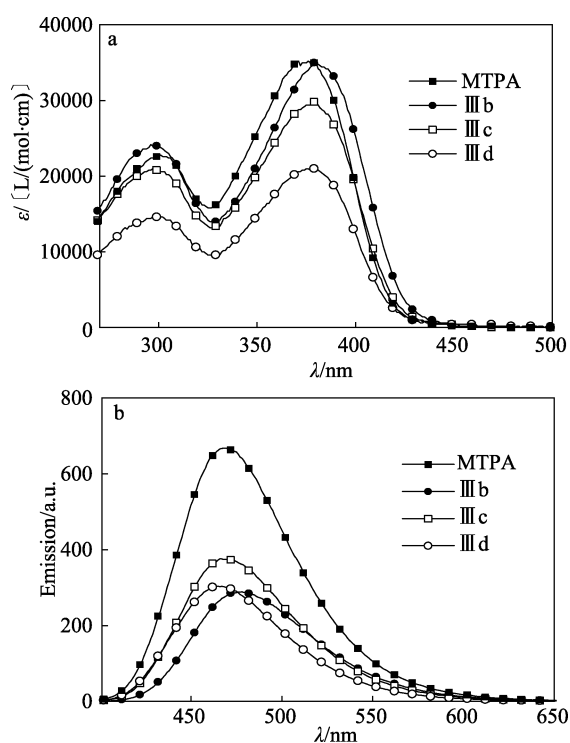


图 4 MTPA 和Ⅲb、Ⅲc、Ⅲd 在二氯甲烷中的紫外-可见吸收光谱 (a) 和荧光光谱 (b)

Fig. 4 UV-vis absorption spectra (a) and fluorescence emission spectra (b) of MTPA, Ⅲb, Ⅲc and Ⅲd in dichloromethane

3 结论

合成了系列饱和短烷基链修饰的苯乙烯基三苯胺氨基衍生物,并应用到柔性连接 D-A 结构化合物的合成中,得到系列化合物Ⅲb、Ⅲc、Ⅲd,通过结构表征证明了所得三苯胺氨基系列衍生物的结构正确。合理设计合成路线,并通过理论计算考察了不同基团修饰的还原底物的 ICT 作用强弱,以及 ICT 作用对还原方法选择的影响。对于硝基化合物 I a 和肟基化合物 I b,分子内 ICT 作用有利于含氮基团

的直接还原;然而对于硝基乙烯基化合物 I c 和氰基乙烯基化合物 I d,分子内 ICT 作用会降低受体含氮基团的还原稳定性,不利于双键选择性还原。对系列化合物Ⅲb、Ⅲc、Ⅲd 的基本光物理性质进行了表征,通过光物理过程分析,初步证实Ⅲb、Ⅲc、Ⅲd 为一类具有光诱导给受体之间电荷转移分离的 D-A 结构有机光电材料。本文对利用选择性还原反应构筑新型柔性连接 D-A 结构有机光电材料有着一定的理论指导意义。

参考文献:

- [1] Hu H W, Jiang K, Yang G F, *et al.* Terthiophene-based D-A polymer with an asymmetric arrangement of alkyl chains that enables efficient polymer solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(44): 14149-14157.
- [2] Naito H, Nishino K, Morisaki Y, *et al.* Solid-state emission of the anthracene-*O*-carborane dyad from the twisted-intramolecular charge transfer in the crystalline state[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(1): 254-259.
- [3] Liu S J, Zhang X L, Ou C J, *et al.* Structure-property study on two new D-A type materials comprising pyridazine moiety and the OLED application as host[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(31): 26242-26251.
- [4] Chiu S W, Lin L Y, Lin H W, *et al.* A donor-acceptor-acceptor molecule for vacuum-processed organic solar cells with a power conversion efficiency of 6.4%[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(13): 1857-1859.
- [5] Wang T Y, Weerasinghe K C, Liu D Z, *et al.* Ambipolar organic semiconductors with cascades of energy levels for generating long-lived charge separated states: a donor-acceptor1-acceptor2 architectural triarylamine dye[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(28): 5466-5470.
- [6] Gao Y T, Li X, Hu Y, *et al.* Effect of an auxiliary acceptor on D-A- π -A sensitizers for highly efficient and stable dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(33): 12865-12877.
- [7] Hisamatsu Y, Fukumi Y, Shirai N, *et al.* Five-membered heterocyclic ureas suitable for the donor-donor-acceptor hydrogen-bonding modules[J]. *Tetrahedron Letters*, 2008, 49(12): 2005-2009.
- [8] Miyazaki T, Shibahara M, Fujishige J, *et al.* Synthesis and electronic and photophysical properties of [2.2]- and [3.3]-paracyclophane-based donor-donor-acceptor triads[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2014, 79(23): 11440-11453.
- [9] Higashino T, Yamada T, Yamamoto M, *et al.* Remarkable dependence of the final charge separation efficiency on the donor-acceptor interaction in photoinduced electron transfer[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(2): 629-633.
- [10] Umeyama T, Hanaoka T, Baek J, *et al.* Remarkable dependence of exciplex decay rate on through-space separation distance between porphyrin and chemically converted graphene[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(49): 28337-28344.
- [11] Wang T Y, Zhao C W, Zhang L L, *et al.* Enhancing photoinduced charge separation through donor moiety in donor-acceptor organic semiconductors[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(44): 25263-25275.
- [12] Sun C, Wu Z, Yip H L, *et al.* Amino-functionalized conjugated polymer as an efficient electron transport layer for high-performance planar-heterojunction perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(5): 1501534.