

芳香亲核取代反应合成4,4'-双(3,6-二叔丁基咔唑基)二苯甲酮及其结构和热活化延迟荧光性质表征

段霁洋, 齐荃, 娄晖林, 韩春苗*, 许辉*

黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080

摘要: 有机功能材料的制备已经成为现代有机化学的重要研究方向之一, 并逐步形成了与其相关的中间体和终产物合成产业链。目前, 基础有机化学实验主要涵盖单元操作和简单精细化学品合成。将国际前沿的先进有机功能材料合成方法及其性质表征引入到基础有机化学实验, 有望进一步扩展教学内容, 促进课程与新兴产业之间的衔接。基于此目的, 本项目选择有机热活化延迟荧光材料这一有机发光材料的国际前沿热点, 将材料合成与有机单元反应教学相结合, 丰富有机反应教学手段的同时, 指导学生认识合成反应在构建有机功能材料中的关键作用, 进一步将知识体系延伸至现代荧光光谱技术, 展示有机化合物结构与有机功能材料性质之间的科学联系, 从而完成对“合成-分子结构-材料功能”这一知识链条的系统教学。通过本项目, 学生不仅可以强化基础实验操作, 完成传统有机化学实验学习, 而且可以掌握核磁共振谱及荧光光谱技术, 让学生体验完整的科研过程, 形成有梯度、复合型的知识体系。

关键词: 热活化延迟荧光材料; 芳香亲核取代反应; 单元操作; 结构表征; 荧光光谱学

中图分类号: G64; O6

4,4'-Bis (3,6-di-tert-butylphthalosazole) Benzophenone: Synthesis via Nucleophilic Aromatic Substitution Reaction, Structural Characterization, and Thermally Activated Delayed Fluorescence Analysis

Jiyang Duan, Quan Qi, Huilin Lou, Chunmiao Han *, Hui Xu *

Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry Ministry of Education, School of Chemistry and Materials, Heilongjiang University, Harbin 150080, China.

Abstract: The preparation of organic functional materials has become one of the most important research areas in modern organic chemistry and allows the industrial manufacture of relative intermediates and products. At present, a basic organic experimental course mainly includes study of unit operations and synthesis of simple fine chemicals; extension of teaching content and promotion of engagement between education and emerging industries offer considerable strengthening the knowledge system. To this end, this project selected one of the research frontiers in organic chemistry—development of organic thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials. This project can simultaneously supplement the existing types of organic reactions and guide students in understanding the key role of synthetic reactions in constructing organic functional materials. Furthermore, in addition to the elucidation of modern fluorescence spectroscopy technology, this project can reveal the scientific connection between organic molecular structures and the properties of organic functional materials to complete the systematic teaching of the “synthesis—molecular structure—photoelectric properties” knowledge chain. Through material preparation, structure

收稿: 2022-02-24; 录用: 2022-04-20; 网络发表: 2022-04-27

*通讯作者, Emails: hanchunmiao@hlju.edu.cn (韩春苗); hxiu@hlju.edu.cn (许辉)

基金资助: 黑龙江省高等教育教学改革项目(SJGY20200566, SJGY20200549); 国家级大学生创新创业训练项目(202110212019)

determination, and TADF property measurement, students can not only strengthen their basic knowledge of experimental operations but also understand nuclear magnetic resonance spectrometry and fluorescence spectroscopy techniques. This experiment enriches the course of undergraduate organic experiments and allows students to experience the complete scientific research process, thus facilitating the formation of a gradient, multi-disciplinary knowledge system.

Key Words: Thermally activated delayed fluorescence material; Nucleophilic aromatic substitution; Unit operation; Structural characterization; Fluorescence spectroscopy

1 引言

2018年,教育部发布了《化学类专业教学质量国家标准》,文件中培养目标一栏明确指出:化学类专业培养能够在化学及相关学科领域从事科学研究、技术开发、教育教学等工作的人才。同年,国务院发布的《国务院关于全面加强基础科学研究的若干意见》中谈到加强基础研究顶层设计和统筹协调。加强统筹规划,集中资源要素,瞄准世界科技发展前沿,突出原始创新,推动基础研究与应用研究融通。这两个文件的出台,对高校化学专业学生人才的培养及实验教学提出了更高的要求。在此背景下,本科化学实验教学与化学前沿知识的结合势在必行。

早在1961年, Parker等人发现了有机分子曙红具有热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)现象^[1]。1980年, Blasse等人第一次报道了Cu配合物的TADF性质^[2]。1996年, Berberan-Santos等人发现富勒烯也具有TADF现象^[3]。2009年, Endo等人用TADF型Sn配合物制备了有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)^[4]。2012年, Adachi等人以纯有机TADF分子制备了外量子效率达 $19.3\% \pm 1.5\%$ 的TADF-OLED^[5]。TADF分子可以通过反向系间窜跃过程将非辐射的三重态激子转化为可辐射的单重态激子,实现100%的激子利用率^[5],从根本上弥补荧光材料激子利用率低(25%)的缺陷。同时,基于纯有机分子的TADF体系还可以有效解决磷光材料的高成本、高污染问题。TADF材料的独特优势使其迅速发展成为第三代OLED技术,并开启了TADF材料研发及其器件制备的新篇章^[6]。近几年来, TADF材料在三重态湮灭上转换、生物成像等领域也有应用。TADF的相关研究呈现出逐年增长的趋势(如图1所示),已成为国际前沿研究热点^[7,8]。

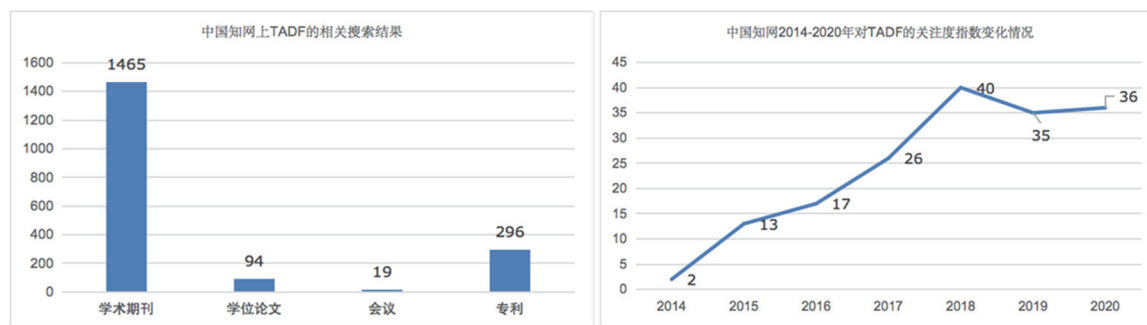


图1 中国知网上TADF相关搜索结果及对TADF关注度指数变化情况

TADF材料一般为具有给受体结构的纯有机化合物,易于通过简单的有机合成方法制备。因此,在基础有机化学实验中引入TADF材料的合成及表征,对于加强本科生认识理解有机化学在功能材料领域的基础性作用具有重要意义。

芳香族亲核取代反应(nucleophilic aromatic substitution reaction, $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$)是亲核取代反应的一类,在有机共轭分子制备中具有广泛的应用。此反应具有条件温和、收率适中、底物易得和操作简便等特点,非常适于培养和锻炼本科生有机合成的基本技能技巧,加深学生对亲核取代反应机理的理解^[9,10]。本项目选择4,4'-双氟二苯甲酮和3,6-二叔丁基咔唑作为反应物,通过一步亲核取代反应制备

TADF材料4,4'-双(3,6-二叔丁基咪唑基)二苯甲酮^[11]。本实验包含加热回流、抽滤、重结晶等重要单元操作, 教学内容连贯系统, 利于强化学生的动手能力。通过对目标产物的结构和性质表征, 可以帮助学生掌握核磁共振谱图解析及荧光光谱技术。本项目为本科生提供了涉及完整研究流程的基础有机实验教学课程, 有助于全面培养学生的综合素质和能力。

2 实验部分

2.1 实验原理

(1) 芳香亲核取代反应原理。

卤代芳香族亲核取代最重要的机理分为两步(图2): 第一步为亲核试剂进攻底物成键形成 δ -中间体, 此过程一般较慢为决速步骤; 第二步为C-X的断裂, 离去基团X的离去, 此步速度较快^[12]。与其他卤素相比, 氟原子电负性最大, 是良好的离去基团^[13], 氟苯的相对亲核取代反应速率达到3300。

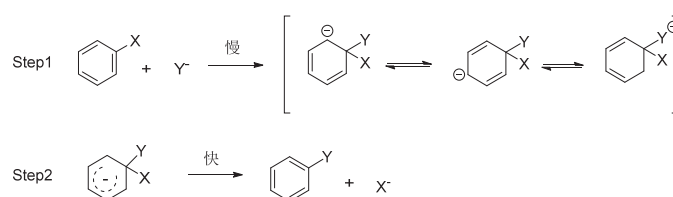


图2 卤代芳香族亲核取代反应机理

本实验中, 以4,4'-双氟二苯甲酮作为卤代芳香烃, 3,6-二叔丁基咪唑作为亲核试剂。羰基的引入降低了苯环的电子云密度, 更利于亲核试剂的进攻。在碱条件下, 叔丁基咪唑可失去N-H活泼氢, 形成氮负离子, 再进攻与氟相连的碳原子, 先形成 δ -中间体, 最后脱去离去基团氟离子, 得到目标产物。反应方程式如图3所示。

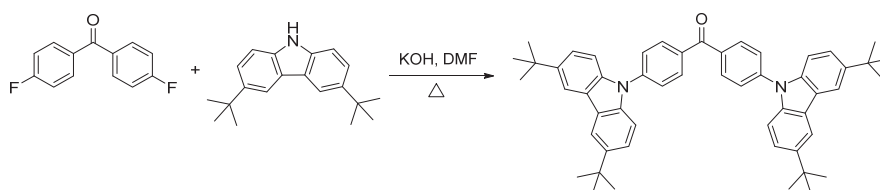


图3 本实验的卤代芳香族亲核取代反应方程式

(2) TADF原理。

TADF材料的发光机理如图4所示, 当最低单重态(S_1)与最低三重态(T_1)的能级差足够小, 三重态激子可以吸收周围环境的热量通过反向系间窜越到单重态, 再发生辐射跃迁, 产生延迟荧光。因此,

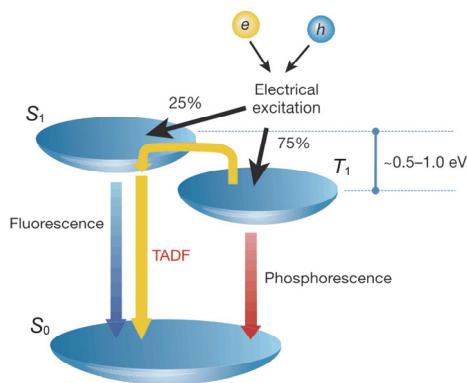


图4 热活化延迟荧光发光机理图^[5]

TADF材料的发光包含两种组分,一种为自激荧光,寿命一般在100 ns范围内;另一种为延迟荧光,寿命一般在百纳秒到毫秒范围内。

2.2 试剂或材料

本实验所使用的试剂名称、来源及纯度如表1。

表1 所用试剂名称、来源及其纯度

实验试剂	厂家	纯度
4,4'-双氟二苯甲酮	国药集团化学试剂有限公司	99%
3,6-叔丁基咔唑	国药集团化学试剂有限公司	98%
氢氧化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR
丙酮	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR
二氯甲烷	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR

2.3 仪器和表征方法

(1) 玻璃仪器。

100 mL三颈烧瓶、10 mL和50 mL量筒、加料漏斗、25 mL和500 mL烧杯、胶头滴管、冷凝管、抽滤漏斗、250 mL单颈圆底烧瓶、玻璃塞、玻璃棒、250 mL锥形瓶、展开缸、毛细点样管。

(2) 其他仪器。

铁架台、铁夹、十字夹、镊子。

(3) 实验及测试仪器。

电磁加热搅拌器(巩义华予公司)、循环水真空泵(河南巩义实验仪器厂)、ZF-6型三用紫外灯(上海嘉鹏科技有限公司巩义华予)、400 MHz核磁共振波谱仪(德国布鲁克400 M)、稳态/瞬态荧光光谱仪(英国爱丁堡FLS1000)。

2.4 实验步骤/方法

(1) 粗产品制备。

a. 称量5.3 g (19.0 mmol) 3,6-二叔丁基咔唑和1.5 g (2.7 mmol)氢氧化钾加入到100 mL三颈圆底烧瓶中,再加入25 mL干燥的*N,N*-二甲基甲酰胺,搅拌溶解。

b. 如图5a搭建反应装置,加热至100 °C反应10 min,溶液变为淡黄色。称取1.3 g (6 mmol) 4,4'-二氟二苯甲酮加入到三颈瓶中,溶液立即变为橙色。

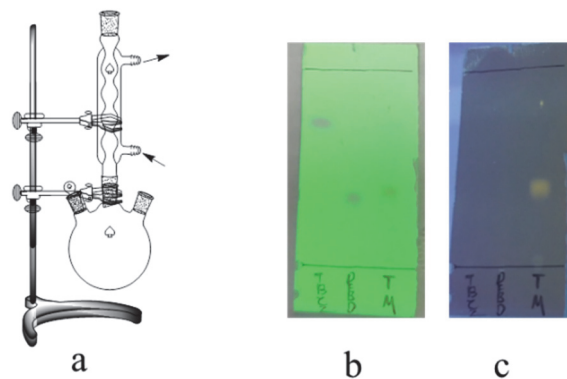


图5 (a) 反应装置图; (b, c) 反应2 h的薄层色板照片

b为254 nm照射, c为365 nm照射

c. 以石油醚和二氯甲烷(3:1, *V/V*)为展开剂, 通过薄层色谱监测反应进度。反应2 h后, 可以监测到4,4'-二氟二苯甲酮已反应完全, 溶液呈黄色粘稠。图5b, c所示为薄层板照片。

d. 停止反应, 将混合物倒入150 mL冰水中, 搅拌均匀, 待固体完全析出后, 抽滤, 冷水洗涤, 收集黄色滤饼。干燥称重, 计算粗产品收率。

(2) 重结晶。

a. 在50 mL单颈圆底烧瓶中加入1 g粗产品和5 mL丙酮, 加热回流。若粗产品未完全溶解, 则从冷凝管上端继续补加少量丙酮, 至固体全部溶解, 溶液澄清透明。

b. 停止加热, 冷却析晶。抽滤, 滤饼用少量丙酮洗涤。干燥, 称重并计算回收率。

3 结果与讨论

3.1 实验收率

本实验以4,4'-二氟二苯甲酮和过量的3,6-二叔丁基咔唑, 在氢氧化钾作用下反应合成目标分子, 反应2 h后, 抽滤洗涤得到淡黄色固体4.85 g。取其中1 g粗产品, 用丙酮重结晶, 得到白色纯产品0.86 g (图6), 重结晶收率为86%。据此, 计算得出4.85 g粗产品通过重结晶可以得到4.17 g纯产品。本实验的理论产量为4.42 g, 因此实际的产率为94%。

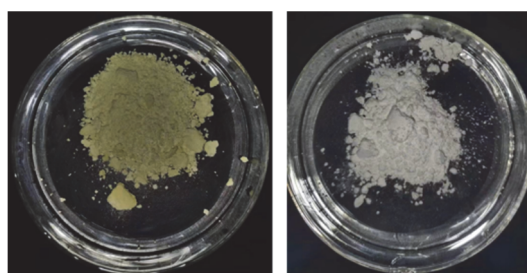


图6 重结晶前后产品外观

左侧为重结晶前, 右侧为重结晶后

3.2 结构表征

(1) 核磁氢谱表征。

称10 mg样品, 用氘代氯仿溶解, 测试核磁共振氢谱。4,4'-双(3,6-二叔丁基咔唑基)二苯甲酮的结构及核磁氢谱如图7所示。因分子结构对称, 故只标注一侧的氢位置。根据谱图, 分析数据如下:
 $^1\text{H NMR}$ (TMS, CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.13 (m, 8H), 7.77 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.50 (m, 8H), 1.48 (s, 36H)。

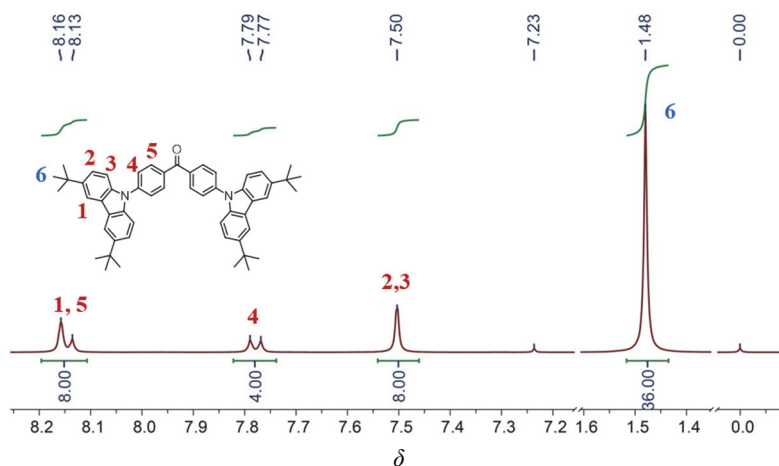


图7 4,4'-双(3,6-二叔丁基咔唑基)二苯甲酮的结构及核磁共振氢谱图

化学位移为8.13的多重峰共8个H, 由一个单峰和一个双重峰组成, 其中单峰(4个H)为叔丁基咪唑上1号位的氢, 由于邻位碳上没有质子, 未发生自旋偶合裂分; 另一个双重峰(4个H)为苯基上5号位的氢, 被4位的氢裂分成双峰。化学位移为7.77的双重峰共4个H, 为苯基上4号位的氢, 被5位的氢裂分成双峰。化学位移为7.50的8个H形成的多重峰, 是由化学位移接近的2位和3位的氢混合而成。化学位移为1.48的36个H形成的单峰, 对应于叔丁基6号位的甲基氢。

3.3 性质表征

配制浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二氯甲烷溶液。使用稳态/瞬态荧光光谱仪测试其发光性质。图8为4,4'-双(3,6-二叔丁基咪唑基)二苯甲酮的荧光发射光谱, 其最大发射峰位于514 nm, 半峰宽为117 nm, 光谱范围覆盖450–700 nm。从图8的插图也可以看出, 在日光照射下, 样品的溶液呈无色透明, 而在紫外灯(365 nm)照射下样品表现出较强的绿色荧光发射。

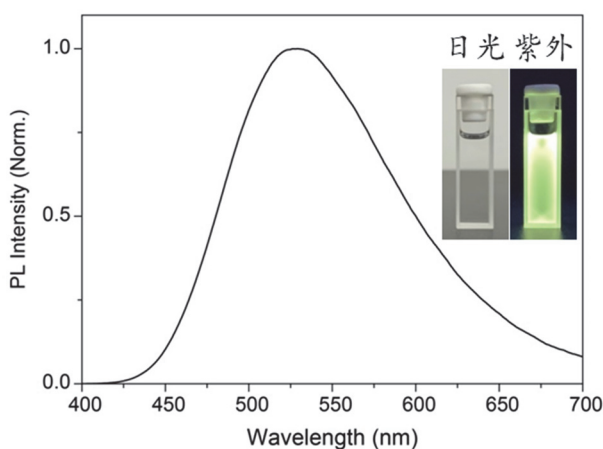


图8 4,4'-双(3,6-二叔丁基咪唑基)二苯甲酮的荧光发射光谱

插图为日光(左)和365 nm紫外灯(右)照射下样品照片

电子版为彩图

图9为4,4'-双(3,6-二叔丁基咪唑基)二苯甲酮的时间分辨发射光谱(time-resolved emission spectrum, TRES)。可以看出, 其发光包含两种组分, 即寿命较短(纳秒级)的自激荧光与寿命较长(微秒级)的延迟荧光, 证明4,4'-双(3,6-二叔丁基咪唑基)二苯甲酮具有TADF特性。

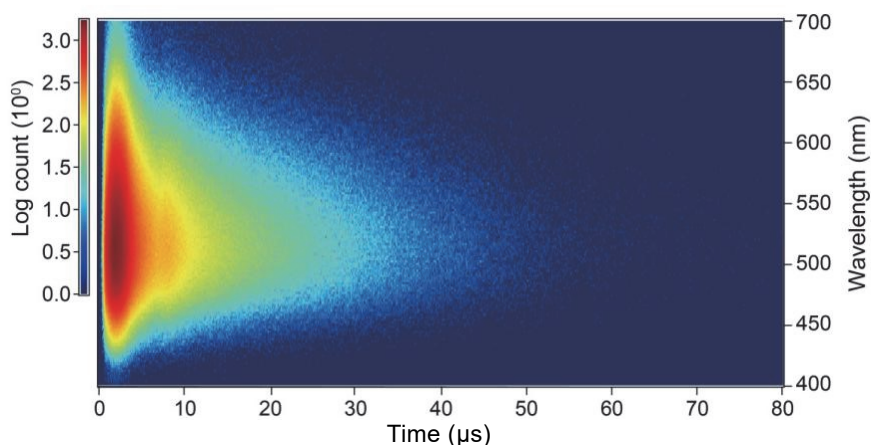


图9 4,4'-双(3,6-二叔丁基咪唑基)二苯甲酮的TRES光谱图

电子版为彩图

4 教学安排与实践结果

教学实验中, 本实验安排在正溴丁烷的制备之后, 有助于学生理解并区分脂肪族亲核取代反应和芳香族亲核取代反应。同时, 学生已掌握回流、重结晶等基本单元操作, 并且已修读有机化学理论课, 对核磁共振谱图等相关知识有了一定的了解和掌握, 更有利于本实验的教学, 达到更好的教学效果。

本实验教学时长为8学时, 每学时45分钟。其中, 芳香亲核取代反应为4学时, 重结晶提纯为2学时, 结构和性质表征为2学时。本实验在本校应用化学专业进行过教学实践, 有两个班级共50名同学参与。绝大部分学生在6–7学时内完成实验, 平均收率为86%。通过实践教学发现本实验的考查点较多, 教师需要结合学生的特点进行更全面的考核和评价, 应针对不同专业、不同能力的学生建立不同的评价打分体系。

5 结语

有机化学实验是化学相关专业必修的一门基础核心课程, 是化学实验教学的重要环节, 对于培养有机化学、材料化学等专业人才起着非常重要的作用。基础有机化学实验通过对单元反应和单元操作的教学, 训练学生的基本实验操作技能, 帮助学生深入理解有机化合物的合成路线、机理和影响因素, 注重培养学生的科研素养和实践能力。

围绕上述特点, 本项目设计了以芳香族亲核取代反应为基础、以有机功能材料为研究对象的有机合成及表征实验, 指导学生认识有机化学与有机功能材料的科学联系。通过材料制备、结构及性质表征的系统教学, 锻炼了学生的实验技能, 加深了学生对有机化学基础理论、基本知识的理解, 培养了学生独立思考和探索的精神, 提高了学生自主学习和独立研究的能力。本实验涵盖合成、结构和性质表征等多个基础教学环节, 利于学生综合能力的培养, 形成有梯度的、复合型的知识体系。本实验的创新设计实现了理论与应用、兴趣与知识的结合, 调动了学生主动研究的科学精神, 为后续课程学习及从事科研工作打下良好基础, 为培养复合型专业人才提供了有益的方案。

参 考 文 献

- [1] Parker, C. A.; Hatcha, C. G. *Trans. Faraday Soc.* **1961**, 57, 1894.
- [2] Blasse, G. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 70 (1), 1.
- [3] Berberan-Santos, M. N.; Garcia, J. M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (39), 9391.
- [4] Endo, A.; Ogasawara, M.; Takahashi, A.; Yokoyama, D.; Kato, Y.; Adachi, C. *Adv. Mater.* **2009**, 21 (47), 4802.
- [5] Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, 492 (7428), 234.
- [6] Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46 (3), 915.
- [7] Ni, F.; Li, N.; Zhan, L.; Yang, C. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, 8 (14), 1902187.
- [8] Chen, W.; Song, F. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, 30 (10), 1717.
- [9] 孙金鱼, 赵三虎, 赵明根. 海南师范大学学报(自然科学版), **2020**, 25 (1), 109.
- [10] 刘腾飞, 王亚权. 化学工业与工程, **2003**, 20 (5), 297.
- [11] Huang, B.; Ban, X.; Sun, K.; Ma, Z.; Mei, Y.; Jiang, W.; Lin, B.; Sun, Y. *Dyes Pigm.* **2016**, 133, 380.
- [12] 战长友. 昌潍师专学报, **2000**, No. 2, 61.
- [13] 战长友. 曲阜师范大学学报(自然科学版), **2000**, 26 (2), 75.