

• 研究论文 •

## *N,N'*-二(2-吡啶基)-1,6,7,12-四(4-叔丁基苯氧基)-3,4:9,10-萘酰亚胺的合成、表征及性能研究

王洪宇 彭波 韦玮\*

(复旦大学光科学与工程系 先进光子学材料与器件国家重点实验室 上海 200433)

**摘要** 优化了 *N,N'*-二(2-吡啶基)-1,6,7,12-四(4-叔丁基苯氧基)-3,4:9,10-萘酰亚胺的合成方法, 得到一种简单有效的在萘酰亚胺的酰胺和 bay 位置同时取代的方法. 对其结构进行了表征, 研究了其溶液态和薄膜态的光学性质和电化学性质. 并且对其能级结构和电荷分布进行了分子模拟.

**关键词** 萘酰亚胺; 合成; 光电特性; 分子模拟

## Synthesis, Characterization and Properties of *N,N'*-Bi(2-pyridyl)-1,6,7,12-terta(4-*tert*-butylphenoxy)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic Diimide

WANG, Hong-Yu PENG, Bo WEI, Wei\*

(State Key Laboratory for Advanced Photonic Materials & Devices, Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** The synthetic methods of *N,N'*-bi(2-pyridyl)-1,6,7,12-terta(4-*tert*-butylphenoxy)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic diimide were optimized. A simple and effective synthetic method to substitute at both imide and bay positions was gained. The structure was investigated. And its optical and electrochemical properties were studied in both solution and thin films. And the theoretical calculations were also carried out regarding the energy levels and electron distribution.

**Keywords** perylene diimide; synthesis; optoelectronic property; molecular simulation

萘酰亚胺及其衍生物由于具有良好的光、热和气候稳定性, 抗腐蚀性、化学惰性、光吸收特性以及较高的荧光量子产率等特点, 已经广泛应用于有机光导体、电致发光、激光染料以及生物荧光探针等领域<sup>[1-4]</sup>. 但是萘酰亚胺衍生物的稠环共轭体系具有较大的分子共平面性, 使得分子间的大  $\pi$  键相互作用大大增强, 晶格能也随之升高, 导致大多数萘酰亚胺衍生物的溶解性都很差. 为了提高溶解性, 常在萘酰亚胺的酰胺和 bay 位置(萘环上 1, 6, 7, 12 位)引入取代基来增加溶解性<sup>[5,6]</sup>. 在酰胺和 bay 位置同时引入取代基的合成方法是先在 bay 位置引入取代基, 然后在酰胺位置引入取代基团, 即在

酰胺处引入长链烷基, 增加溶解性; 其次在 bay 位置引入取代基, 再消除酰胺位置的烷基, 最后在酰胺位置引入需要的基团<sup>[7,8]</sup>. 整个过程要经历两次酰胺化反应, 一次加成反应和一次消除反应, 反应过程复杂, 最终副产物多, 分离困难, 产率低. 最近, 本课题组发现可以通过先在酰胺位置引入取代基, 然后在 bay 位置引入取代基的两步合成法直接得到目标产物. 该方法反应步骤少, 产率高, 分离简单. 本文以 *N,N'*-二(2-吡啶基)-1,6,7,12-四(4-叔丁基苯氧基)-3,4:9,10-萘酰亚胺为例, 对比两种不同的合成方法, 并对其进行了结构表征和光电特性分析.

\* E-mail: iamww@fudan.edu.cn

Received March 9, 2008; revised May 8, 2008; accepted May 23, 2008.

国家自然科学基金(No. 60578039)资助项目.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

所有合成材料的核磁谱均由 Varian Mercury Plus 400 型核磁共振仪(400 MHz)测得;紫外-可见吸收光谱由 Shimadzu UV-3150PC 型紫外-可见光谱仪测得;荧光发射光谱由 Shimadzu RF-5300PC 型荧光光谱仪测得;差热分析和热重分析分别由 Shimadzu DSC-60A 差热分析仪和 Shimadzu DTG-60H 热重分析仪测得,升温速率均为 10 °C/min,载气为氮气;循环伏安曲线由 Eco-chemie AUTOLAB.PGSTAT30 型电化学分析仪测得;元素分析由 Vario EL III(CHNOS)元素分析仪测得;傅立叶变换红外光谱测试是在 Shimadzu TR prestige-21 型红外光谱仪上测得.所用的试剂未经指出均为分析纯或者化学纯.

### 1.2 合成路线一

#### 1.2.1 *N,N'*-二环己基-1,6,7,12-四氯-3,4:9,10-萘酰亚胺(2)

在 250 mL 双颈瓶中加入 1,6,7,12-四氯-3,4:9,10-萘二酸酐 **1** (5.0 g, 9.45 mmol), 环己胺(10.8 mL, 95 mmol) 和异丙醇(100 mL), 在氮气保护下加热回流 8 h, 冷却到室温, 倒入 200 mL 水, 搅拌 1 h, 有红色固体析出, 抽滤, 用大量的水冲洗滤饼后, 干燥, 柱层析分离提纯(SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)得到橙色粉末, 产率 70%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.62 (s, 4H), 4.98~5.08 (m, 2H), 2.4~2.6 (m, 4H), 1.70~1.75 (m, 8H), 1.3~1.6 (m, 8H); IR (KBr)  $\nu$ : 1702, 1660 (C=O) cm<sup>-1</sup>.

#### 1.2.2 *N,N'*-二环己基-1,6,7,12-四(4-叔丁基苯氧基)-3,4:9,10-萘酰亚胺(3)

在 150 mL 双颈瓶中加入 *N,N'*-二环己基-1,6,7,12-四氯-3,4:9,10-萘酰亚胺 **2** (5.3 g, 7.6 mmol), 对叔丁基苯酚(9.75 g, 65 mmol)和 9 g 无水 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 然后再加入 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP) (80 mL), 氮气保护下, 加热到 130 °C 反应 8 h. 冷却到室温, 然后缓缓倒入 500 mL 10% ( $\varphi$ )的盐酸溶液中, 抽滤, 滤饼洗涤至中性, 干燥, 柱层析分离提纯(SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)得到红色粉末, 产率 75%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.18 (s, 4H), 7.18 (d,  $J$ =8.8 Hz, 8H), 6.82 (d,  $J$ =8.4 Hz, 8H), 4.90~5.02 (m, 2H), 2.4~2.6 (m, 4H), 1.82~1.87 (m, 6H), 1.3~1.6 (m, 6H); IR (KBr)  $\nu$ : 1702, 1660 (C=O) cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd for C<sub>76</sub>H<sub>78</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: C 79.55, H 6.85, N 2.44, O 11.15; found C 79.61, H 6.95, N 2.37, O 11.04.

#### 1.2.3 1,6,7,12-四(4-叔丁基苯氧基)-3,4:9,10-萘二酸酐(4)

在 500 mL 双颈瓶中加入 *N,N'*-二环己基-1,6,7,12-四(4-叔丁基苯氧基)-3,4:9,10-萘酰亚胺 **3** (5 g, 4.4 mmol), KOH (30 g), 然后再加入 15 mL 水和 350 mL 异丙醇, 在

氮气保护下回流 3 d, 反应液颜色由红色变为绿色, 冷却到室温, 倒入 400 mL 10% ( $\varphi$ )的盐酸溶液中, 然后加热到 80 °C 搅拌 30 min, 冷却静置, 过滤, 水洗至中性, 干燥, 柱层析分离提纯(SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和石油醚)得到深红色粉末, 产率 50%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.23 (s, 4H), 7.29 (d,  $J$ =8.8 Hz, 8H), 6.85 (d,  $J$ =8.8 Hz, 8H), 1.32 (s, 36H); IR (KBr)  $\nu$ : 1780, 1740 (C=O) cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd for C<sub>64</sub>H<sub>56</sub>O<sub>10</sub>: C 78.03, H 5.73, O 16.24; found C 78.09, H 5.72, O 16.19.

#### 1.2.4 *N,N'*-二(2-吡啶基)-1,6,7,12-四(4-叔丁基苯氧基)-3,4:9,10-萘酰亚胺(5)

在 100 mL 双颈瓶中加入 1,6,7,12-四(4-叔丁基苯氧基)-3,4:9,10-萘二酸酐 **4** (1 g, 1 mmol), 2-氨基吡啶(376 mg, 4 mmol)和 Zn(OAc)<sub>2</sub> (100 mg), 然后加入 30 mL 喹啉, 在氮气保护下加热到 180 °C 反应 8 h, 反应结束后冷却到室温, 倒入 100 mL 稀盐酸中, 过滤, 分别用水和乙醇反复冲洗滤饼, 干燥, 柱层析分离(SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)得到红色粉末, 产率 85%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.65 (d,  $J$ =1.6 Hz, 2H), 8.23 (s, 4H), 7.9 (dd,  $J$ =2.8, 7.2 Hz, 2H), 7.4 (dd,  $J$ =2.6, 5.2 Hz, 2H), 7.35 (d,  $J$ =7.6 Hz, 2H), 7.29 (d,  $J$ =8.0 Hz, 8H), 6.85 (d,  $J$ =8.4 Hz, 8H), 1.32 (s, 36H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 163.69, 156.33, 153.06, 150.20, 149.51, 147.59, 138.71, 133.39, 126.87, 124.36, 124.33, 122.66, 121.14, 120.44, 120.11, 119.58, 34.57, 31.05; IR (KBr)  $\nu$ : 1710, 1671 (C=O), 1589, 1504, 1435 cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd for C<sub>74</sub>H<sub>64</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>: C 78.15, H 5.67, N 4.93, O 11.25; found C 78.17, H 5.64, N 4.90, O 11.29.

### 1.3 合成路线二

#### 1.3.1 *N,N'*-二-(2-吡啶基)-1,6,7,12-四氯-3,4:9,10-萘酰亚胺(6)

在 100 mL 双颈瓶中加入四氯萘酐(2.65 g, 5 mmol), 2-氨基吡啶(3.76 g, 40 mmol), Zn(OAc)<sub>2</sub> (0.92 g, 5 mmol) 和 50 mL 喹啉, 在氮气保护下加热到 180 °C 反应 24 h, 反应结束后冷却到室温, 倒入 100 mL 稀盐酸中, 过滤, 分别用水和乙醇反复冲洗滤饼, 干燥, 得到黑色的粗产物. 粗产物不溶于常见的有机溶剂中, 不用处理直接进行后面反应<sup>[7,8]</sup>.

#### 1.3.2 *N,N'*-二(2-吡啶基)-1,6,7,12-四(4-叔丁基苯氧基)-3,4:9,10-萘酰亚胺(5)

在 250 mL 双颈瓶中加入 *N,N'*-二-(2-吡啶基)-1,6,7,12-四氯-3,4:9,10-萘酰亚胺粗产物 **6** (3 g, 4.4 mmol), 4-叔丁基苯酚(7.2 g, 48 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.6 g, 33 mmol)和 120 mL *N*-甲基吡咯烷酮, 在氮气保护下加热到 100 °C 反应 24 h, 反应结束后冷却到室温, 倒入稀盐酸中, 过滤, 分别用水和乙醇反复冲洗滤饼, 干燥, 柱层析分离(SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)得到红色粉末, 产率 60%. <sup>1</sup>H

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.65 (d,  $J=1.6$  Hz, 2H), 8.23 (s, 4H), 7.9 (dd,  $J=2.8, 7.2$  Hz, 2H), 7.4 (dd,  $J=2.6, 5.2$  Hz, 2H), 7.35 (d,  $J=7.6$  Hz, 2H), 7.29 (d,  $J=8.0$  Hz, 8H), 6.85 (d,  $J=8.4$  Hz, 8H), 1.32 (s, 36H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 163.69, 156.33, 153.06, 150.21, 149.51, 147.59, 138.71, 133.39, 126.87, 124.35, 124.33, 122.66, 121.14, 120.44, 120.12, 119.58, 34.58, 31.05; IR (KBr)  $\nu$ : 1710, 1671 (C=O), 1588, 1504, 1434 cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd for C<sub>74</sub>H<sub>64</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>: C 78.15, H 5.67, N 4.93, O 11.25; found C 78.18, H 5.61, N 4.89, O 11.32.

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成与表征

分别采用两种不同的方法制备了目标化合物 **5**. 首先, 采用了传统的反应路线一(见图 1), 四氯萘酐和环己胺进行酰化反应改善萘单体的溶解性; 然后, 用对叔丁基苯酚对 bay 位置进行修饰; 其次, 酰胺进行消除反应得到 bay 位置修饰后的萘酸酐 **4**; 最后, 与 4-氨基吡啶进行酰化反应得到目标产物 **5**. 该反应路线步骤多, 反应时间长, 产物分离提纯比较困难. 特别是酰胺消除

反应时间长, 并且得到的消除产物为萘单酐和萘双酐的混合物, 很难分离<sup>[7,8]</sup>. 所以我们采用改进后的反应路线二(见图 2), 该路线就是将 4-氨基吡啶与四氯萘酐直接进行酰化反应, 由于萘酸酐的溶解性很差, 所以采用提高反应温度、延长反应时间来增加产率. 得到的 *N,N'*-二-(2-吡啶基)-1,6,7,12-四氯-3,4:9,10-萘酰亚胺(**6**)在常见的有机溶剂中溶解性差, 但是化合物 **6** 的粗产物可以直接与 4-叔丁基苯酚在 bay 位置反应得到目标产物 **5**, **5** 在二氯甲烷和四氢呋喃等常见的有机溶剂中都有很好的溶解性. 该路线反应步骤少, 产率高, 分离简单.

对化合物 **5** 进行了氢谱、碳谱、元素分析和红外光谱表征. 氢谱  $\delta$  8.23 对应于萘环上氢的化学位移,  $\delta$  8.65, 7.9, 7.4, 7.35 处的峰归属于吡啶环上氢的化学位移. 红外光谱表征结果中 1710, 1671 cm<sup>-1</sup> 属于萘环的吸收峰; 1589, 1504, 1435 cm<sup>-1</sup> 对应于吡啶的吸收峰. 通过热重分析(TGA)和差热分析(DSC)研究了化合物 **5** 的热性能(N<sub>2</sub> 氛围下, 扫描速率 10 °C/min). TGA 测试结果表明, 重量损失 10% 的热分解温度在 462 °C; DSC 二次升温曲线均显示化合物 **5** 无明显的玻璃化温度转变; 表明该化合物具有优良的热稳定性.

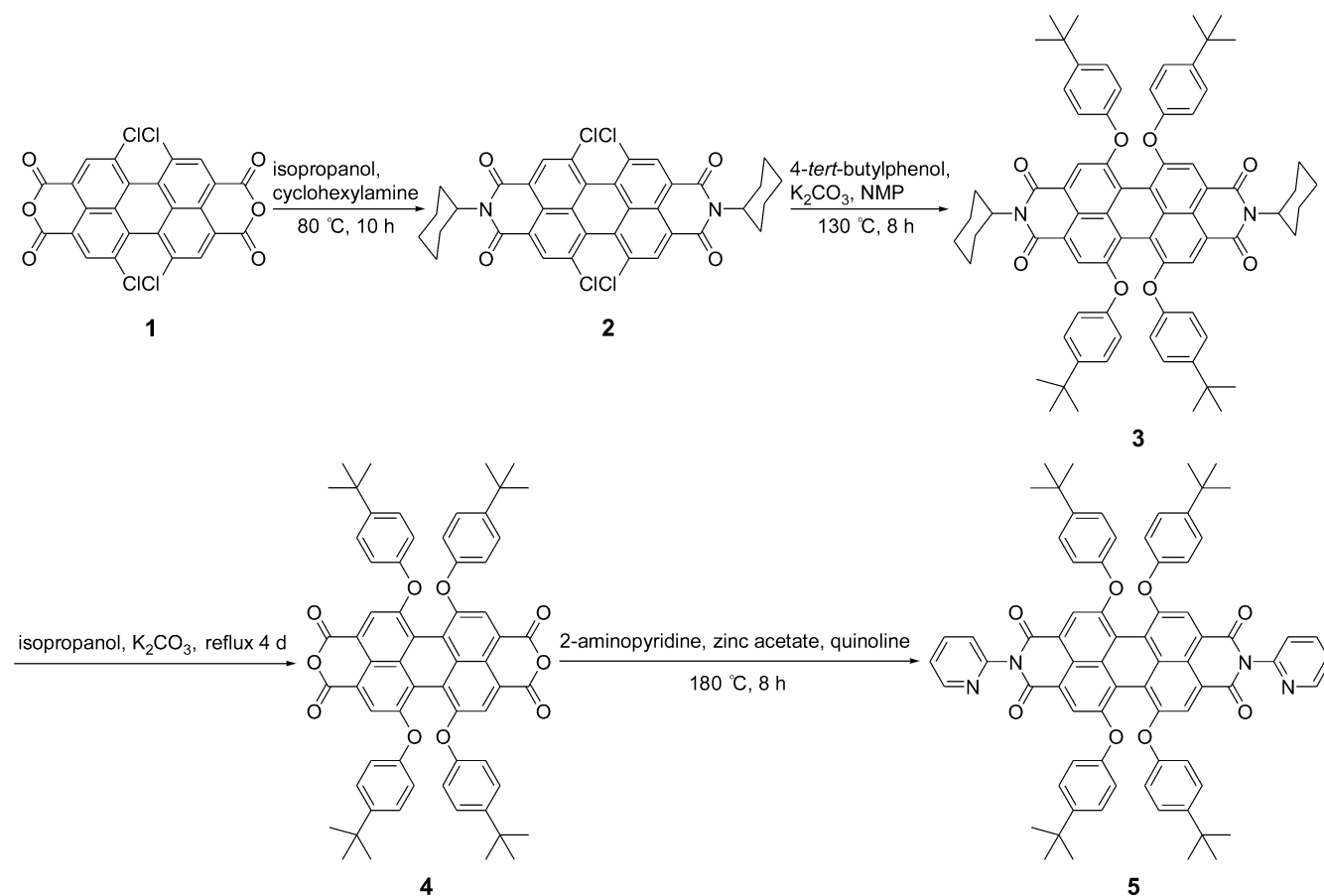


图 1 化合物 **5** 的合成路线一

Figure 1 The first synthetic route of compound **5**

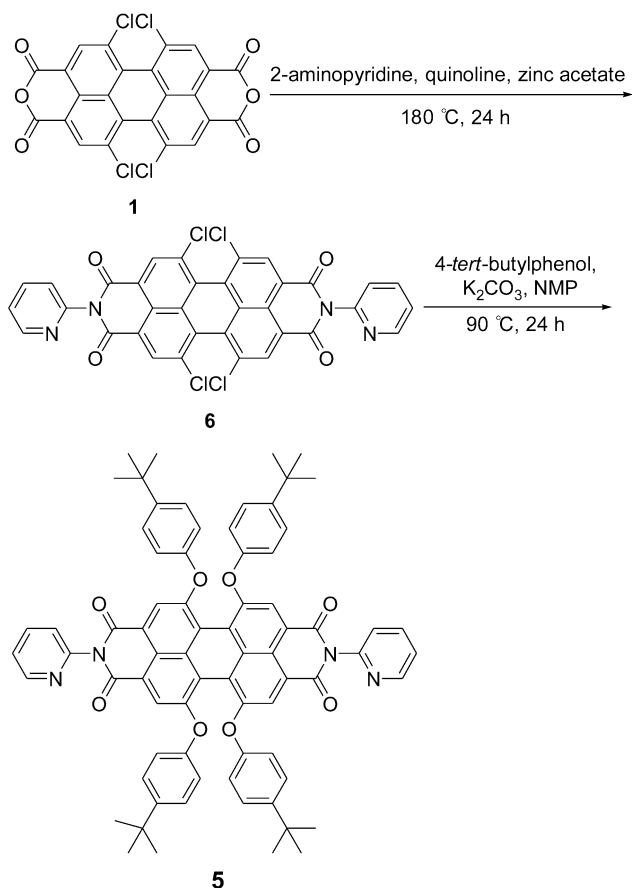


图2 化合物5的合成路线二

Figure 2 The second synthetic route of compound 5

## 2.2 光学特性

图3和4给出了化合物5在不同浓度二氯甲烷溶液中的紫外可见光吸收光谱和荧光光谱图。如图3所示,化合物5有三个特征吸收峰454, 541和586 nm, 分别对应于 $S_0 \rightarrow S_1$ 和 $S_0 \rightarrow S_2$ 的振动跃迁<sup>[9]</sup>。当溶液浓度从 $5 \times 10^{-7}$  mol/L增加到 $7 \times 10^{-5}$  mol/L时, 吸收强度增大, 并且吸收峰发生了几个纳米的红移。与溶液态相比, 薄膜态的吸收峰更宽, 这是由于固态下聚合物共轭结构离域程度增大所引起的<sup>[10]</sup>。从图4中可以看出, 随着浓度的增加, 化合物5的荧光强度先增加然后降低, 并且发生红移。这是由于浓度增大导致的荧光淬灭, 在薄膜态中完全检测不到荧光。在 $10^{-5}$  mol/L浓度条件下, 测得化合物5的荧光量子效率为0.85。

## 2.3 电化学特性

通过循环伏安法研究了化合物5的电化学性质。电化学测试是在0.1 mol/L的四丁基六氟磷酸铵( $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ )-乙腈溶液(实验前经高纯氮气除氧30 min)中进行的, 扫描速率为20 mV/s。铂丝为辅助电极,  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ 电极为参比电极, 涂有5的玻碳电极为工作电极(玻碳电极每次使用前, 分别用 $1 \mu\text{m}$ 和 $0.5 \mu\text{m}$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 抛光粉在绒布上抛光至镜面光滑, 超纯水淋洗备用)。

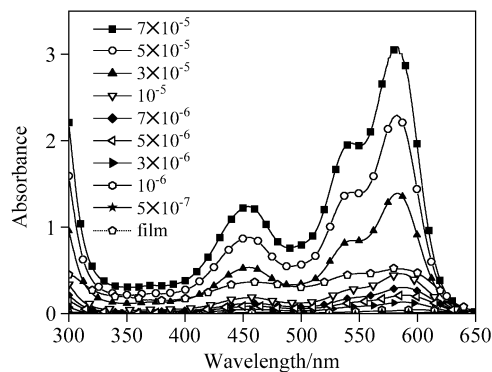


图3 化合物5在不同浓度(mol/L)的二氯甲烷溶液中的紫外可见光吸收光谱

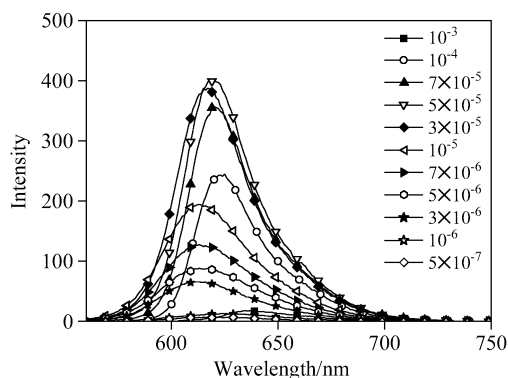
Figure 3 The UV-Vis absorption spectra of compound 5 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at different concentrations (mol/L)

图4 化合物5在不同浓度(mol/L)的二氯甲烷溶液中的荧光光谱

Figure 4 The EL spectra of compound 5 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at different concentrations (mol/L)

根据所测得的循环伏安曲线(见图5)发现5的氧化初始电位和还原初始电位分别为0.92和-1.09 V。参照经验公式 $E^{\text{HOMO}}/E^{\text{LUMO}} = [-(E^{\text{onset}} - 0.45) - 4.8] \text{ eV}$ <sup>[11]</sup>, 可以分别估算出化合物5的最高占有轨道(HOMO)与最低未占有轨道(LUMO)的能级分别为-5.27和-3.26 eV。并

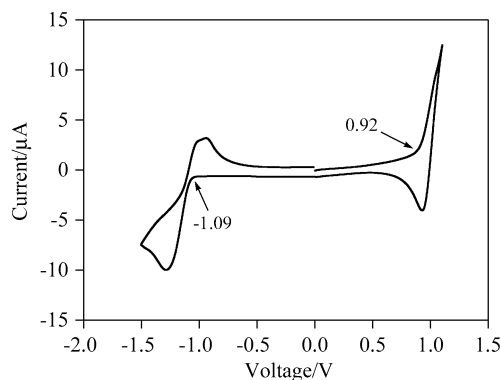


图5 化合物5的循环伏安图

Figure 5 Cyclic voltammetry of compound 5

根据公式  $E_g = E^{\text{LUMO}} - E^{\text{HOMO}}$  计算出电化学能带隙  $E_g$  为 2.01 eV.

## 2.4 分子模拟

为了能从理论上了解化合物 **5** 的分子内各片段的相互作用及其分子的电子结构, 采用半经验的计算方法 AM1 对其进行模拟计算. 最低能量优化构型和前线轨道如图 6. 可以看到, 在最稳定构象时, 吡啶环与萘环之间存在着一个扭曲角, 分子的电子云分布主要是集中在萘环上, 在酰胺的氮原子处出现了分布的节点, 这与其他文献报道的结果一致<sup>[12]</sup>.

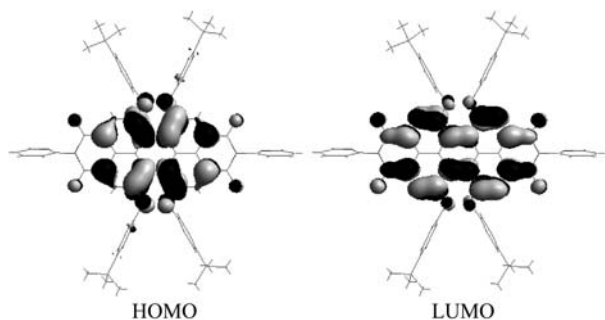


图 6 化合物 **5** 的 HOMO 和 LUMO 电子云分布图

Figure 6 The electron densities distribution of HOMO and LUMO of compound **5**

## 3 结论

采用两种不同的合成途径分别制备了一种新型的萘酰亚胺衍生物, 优化了合成方法, 得到一种简单有效的合成在酰胺和 bay 位置都含有取代基的萘酰亚胺衍生物的方法. 对其分子结构进行了分析表征, 并且研究了

其溶液态和薄膜态的光学性质和电化学性质. 结果显示, 该化合物具有较低的能隙、较宽的吸收光谱, 在有机太阳能电池中具有潜在的应用价值. 此外, 该材料在分子自组装和单分子光谱中也都有一定的研究价值.

## References

- Ego, C.; Marsitzky, D.; Becker, S.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Friend, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 437.
- Li, T.; Curtis, M. D.; Francis, A. H. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2134.
- Niu, H.-J.; Bai, X.-D.; Huang, Y.-D.; Wang, C. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1391 (in Chinese). (牛海军, 白续铎, 黄玉东, 汪成, 化学学报, **2005**, *63*, 1391.)
- Hippius, C.; Schlosser, F.; Vysotsky, M. O.; Wüthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3870.
- Langhals, H.; Demmig, S.; Potrawa, T. *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 733.
- Gvishi, R.; Reisfeld, R.; Burshtein, Z. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 338.
- Dotcheva, D.; Klapper, M.; Müllen, K. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1905.
- Quante, H.; Schlichting, P.; Rohr, U.; Geerts, Y.; Müllen, K. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 4029.
- Kaletas, B. K.; Dobrawa, R.; Sautter, A.; Wüthner, F.; Zimine, M.; Cola, L. D.; Williams, R. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1900.
- Zhu, Y.; Gibbons, K. M.; Kulkarni, A. P.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 804.
- Yu, W. L.; Meng, H.; Pei, J.; Huang, W.; Li, Y. F.; Heeger, A. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4838.
- Wüthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564.

(A0803097 PAN, B. F.; ZHENG, G. C.)