

⑦
490-494

2,5-二苄基-TCNQ 衍生物的合成 及电化学性质的研究[†]

0625.461

王建华 雍莉[✓] 杨更新 王小刚 迟兴宝

(西北大学化学系, 710069, 西安; 第一作者 59 岁, 教授)

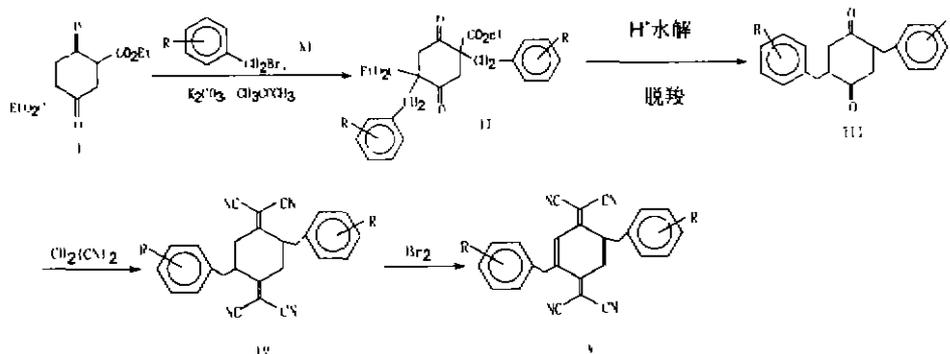
摘要 合成了 8 种 2,5-二苄基-TCNQ 衍生物(V_{1-8}), 其中 5 种为未见文献报道的化合物。研究了这些化合物的循环伏安行为及有关电化学性质。UV/VIS 光谱研究表明, 它们的电子跃迁与 TCNQ 有显著不同, 其电子是由苯环的 π -型 HOMO 满价带跃迁到 TCNQ 的 π -型 LUMO。这些化合物有形成导电的分子内授-受络合物的趋势, 其电荷转移程度可由 IR 谱中 $\nu_{C=N}$ 来测定, 但因电荷转移较少, 而且 $\nu_{C=N}$ 值彼此非常接近, 这些化合物在溶液中的行为与中性取代的 TCNQ 衍生物类似。

关键词 2,5-二苄基-TCNQ 衍生物; 循环伏安图; UV/VIS 光谱; 电化学性质

分类号 O62

合成

自 1973 年报道了四硫富瓦烯(TTF)和 7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷(TCNQ)形成的电荷转移络合物具有导电性^[1]后, 20 多年来人们制得了许多有机导体和超导体。科学家普遍认为 TTF-TCNQ 电荷转移络合物的高电导率得自于给体和受体分子等距离分列成柱堆砌和发生在给体和受体堆砌间的不完全电荷转移^[2]。有机金属的不稳定性是由于准一维堆砌引起的, 为了稳定有机金属态, 就必须设法提高体系维数, 但多维的优化排列堆砌却很不易实现。有鉴于此, Becker J Y 等提出了制备分子内电荷授-受络合物的新构思^[3]。本文设计合成了 5 种 2,5-二取代苄基 TCNQ 衍生物, 试图对分子内电荷授-受络合物进行研究。这 5 种化合物合成路线如下:



V_1 R=H; V_2 R=2-d; V_3 R=4-d; V_4 R=4-Br; V_5 R=2-CH₃; V_6 R=4-CH₃; V_7 R=4-NO₂; V_8 R=4-OCH₃
(其中 V_{6-8} 为未见文献报道的化合物)

1 实验

1.1 仪器

北京 X-4 型显微熔点测定仪; PE-2400 型元素分析仪; 日本岛津 IR-450 红外光谱仪; 日本电器集团公司 XF-100 型核磁共振仪; PE-17UV/VIS 光谱仪。

[†] 陕西省自然科学基金资助课题(96H07)

收稿日期: 1998-02-20

1.2 2,5-二乙氧酰基-1,4-环己二酮(I)

按文献[4]制备, m. p. 194 C~195 C(文献值 194 C~195 C)。

1.3 2,5-二乙氧酰基-2,5-二邻氯苄基环己二酮(II^b)的制备

在 250 mL 的三颈瓶中,加入 6.2 g(0.024 mol)的(I),5 g K₂CO₃ 粉末,0.5 g KI,11 g(0.07 mol)邻氯苄基溴和 150 mL 干燥丙酮及数滴 DMF,加热回流 72 h,得粘稠固体,加入乙醚析出大量沉淀,过滤得固体。再将滤液浓缩,加入甲醇得另一固体,分别用甲醇重结晶,得到针状和棒状晶体重量为 1.2 g 和 1.8 g,熔点分别为 144 C~146 C 和 148 C~150 C,两种晶体元素分析值相近,其分析值分别为(%): C 61.75(61.78),H 5.20(5.14);C 61.81(61.78),H 5.13(5.14)。IR 吸收相同,其主要吸收峰(cm⁻¹): 3 100,3 000,2 900,1 720,1 610,760,730。NMR 证明为顺、反异构体。

1.4 2,5-二邻氯苄基-1,4-环己二酮(III_b)的制备

将 3 g(7.5 mmol)(II_b)两种晶体混合物,15 mL 乙醇,35 mL 4 mol/L H₂SO₄ 混合,加热回流 72 h,有晶体析出,过滤得产物 2.5 g,产率 78%,m. p. 218 C~220 C,IR(cm⁻¹): 3 050,2 950,1 700,750,728。

1.5 2,5-邻氯苄基-1,4-二(二氟亚甲基)环乙烷(IV_b)制备

将 0.8 g(0.5 mmol)(II_b),1.0 g(15 mmol)丙二腈,0.02 g β-氨基丙酸,8 mL 四氢呋喃和 3 mL 水的混合物加热回流 16 h,冷却析出固体,用乙醚重结晶,得黄色晶体 0.9 g,产率 92%,m. p. 272 C~274 C、元素分析(%):C 68.10(68.27),H 3.82(3.94),N 12.13(12.25)。IR(cm⁻¹): 3 045,2 250,1 600,760。

1.6 2,5-二邻氯苄基 TCNQ(V_b)的制备

在 50 mL 的三颈瓶中,加入 0.8 g(1.9 mmol)(IV_b),10 mL 乙腈,将混合液冷却到 0 C 以下,在搅拌下慢慢滴加 0.6 mL 溴和 4 mL 乙腈的混合液,再滴加 1 mL 吡啶和 2 mL 乙腈混合液和 15 mL 冰水,继续搅拌 3 h 有固体析出,重结晶后得肉色晶体 0.4 g,产率 51%,m. p. 239 C~241 C。

用类似方法制得 V_a 和 V_{c-h},其产率和熔点如下:V_a 橙色晶体,产率 82%,m. p. 272 C~274 C;V_c 粉红色固体,产率 37%,m. p. 251 C~253 C;V_d 棕色晶体,产率 34%,m. p. 247 C~249 C;V_e 黄色晶体,产率 41%,m. p. 252 C~254 C;V_f 浅黄色晶体,m. p. 275 C~276 C;V_h 蓝紫色固体,产率 40%,m. p. 227 C~229 C。

化合物 V_{a-h} 的元素分析、HNMR、IR 数据见表 1。

表 1 V_{a-h} 的元素分析、核磁共振氢谱和红外光谱数据
Tab. 1 Elementary Analysis, HNMR and IR Data of V_{a-h}

化合物	元素分析值(理论值/%)			HNMR, δ
V _a	81.21(81.25)	4.21(4.17)	14.60(14.58)	7.25(m, 10H, 2XC ₆ H ₅) 4.15(s, 4H, 2XCH ₂) 2.50(s, 2H, 2X=CH)
V _b	68.80(68.87)	3.12(3.09)	12.31(12.36)	7.46(m, 8H, 2XC ₆ H ₄) 4.22(s, 4H, 2XCH ₂) 2.50(s, 2H, 2X=CH)
V _c	68.80(68.87)	3.13(3.09)	12.40(12.36)	7.42(m, 8H, 2XC ₆ H ₄) 4.20(s, 4H, 2XCH ₂) 2.50(s, 2H, 2X=CH)
V _d	57.50(57.59)	2.62(2.58)	10.29(10.34)	7.25(m, 8H, 2XC ₆ H ₄) 4.32(s, 4H, 2XCH ₂) 2.50(s, 2H, 2X=CH)
V _e	81.47(81.55)	4.71(4.85)	13.61(13.59)	7.26(m, 8H, 2XC ₆ H ₄) 4.21(s, 4H, 2XCH ₂) 2.50(s, 2H, 2X=CH) 2.39(s, 6H, 2XCH ₃)
V _f	81.42(81.55)	4.63(4.85)	13.60(13.59)	7.28(m, 8H, 2XC ₆ H ₄) 4.23(s, 4H, 2XCH ₂) 2.50(s, 2H, 2X=CH) 2.34(s, 6H, 2XCH ₃)
V _g	65.80(65.82)	3.01(2.95)	17.70(17.72)	已知化合物
V _h	75.64(75.66)	4.56(4.50)	12.65(12.61)	已知化合物

续表 1

化合物	IR(cm ⁻¹)			
	ph-H	C-H	C≡N	C=C
V _a	3 050	2 950	2 213	1 600, 1 580, 1 500
V _b	3 052	2 920	2 219	1 600 1 500
V _c	3 052	2 930	2 218	1 605 1 500
V _d	3 050	2 920	2 216	1 600 1 500
V _e	3 051	2 928	2 224	1 600 1 500
V _f	3 050	2 931	2 213	1 605 1 500
V _g	3 050	2 941	2 220	1 600 1 510
V _h	3 055	2 930	2 212	1 600 1 500

2 结果与讨论

2.1 化合物 V_{a-h} 的循环伏安图及有关电化学性质

用 CH-666 电化学分析仪,以 Pt 电极为工作电极, Pt 片为辅助电极, Ag/AgCl 为参比电极。溶剂: DMF, 被测物浓度: 1 × 10⁻³ mol/L, 温度: 20 °C, 支持电介质: Et₄NClO₄/DMF 0.1 mol/L。循环伏安图见图 1, 循环伏安数据见表 2。

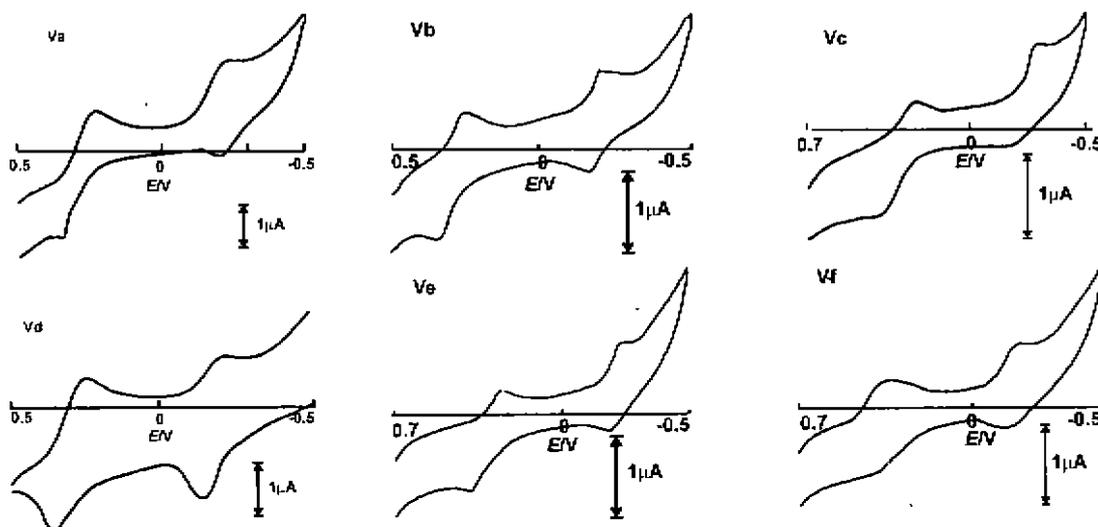


图 1 化合物 V_{a-h} 的循环伏安图

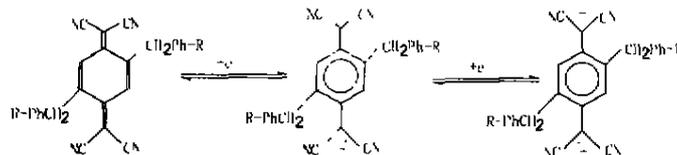
Fig. 1 Cyclic Voltammograms of Compounds V_{a-h}

表 2 2,5-二苄基-TCNQ 衍生物的循环伏安图数据

Tab. 2 Cyclic Voltammetry Data for 2,5-Disubstituted TCNQ Derivatives

TCNQ 衍生物	第一氧化还原对			第二氧化还原对			E _{1/2} ¹ - E _{1/2} ²
	E ₁ ^{red}	E ₁ ^{ox}	E _{1/2} ¹	E ₂ ^{red}	E ₂ ^{ox}	E _{1/2} ²	
C ₆ H ₅ CH ₂	0.229	0.331	0.280	-0.238	-0.203	-0.221	0.501
O-ClC ₆ H ₄ CH ₂	0.271	0.349	0.310	-0.213	-0.182	-0.198	0.508
P-ClC ₆ H ₄ CH ₂	0.242	0.373	0.308	-0.279	-0.180	-0.230	0.538
P-BrC ₆ H ₄ CH ₂	0.252	0.347	0.300	-0.208	-0.119	-0.164	0.463
O-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	0.271	0.384	0.328	-0.222	-0.180	-0.201	0.529
P-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	0.361	0.379	0.370	-0.168	-0.140	-0.154	0.524
P-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂	0.290	0.370	0.330	-0.210	-0.110	-0.150	0.480
P-CH ₂ OC ₆ H ₄ CH ₂	0.221	0.300	0.260	-0.280	-0.150	-0.220	0.480

由循环伏安图可以看出,所有化合物均出现两组峰,说明电荷转移是分两步进行的,阳极峰电位和阴极峰电位之差 $\Delta E_p > 60$ mV,故笔者认为不是严格电化学可逆的。根据 Nernst 方程,在常温下 $\Delta E_p = [(0.057 \sim 0.063)/n]V$ 可知,上述化合物准可逆氧化还原波都是单电子转移的,其电荷转移机理为:



由表 2 可知,苄基苯环上取代基(R)吸电子能力越强,越易被还原,按 $E_{1/2}$ 其顺序为: $P-CH_3OC_6H_4CH_2 > P-ClC_6H_4CH_2 > P-ClC_6H_4CH_2 > P-BrC_6H_4CH_2 > C_6H_5CH_2 > P-CH_3C_6H_4CH_2$ 。这可用电子效应得到合理解释,因为苯环上取代基(R)吸电子能力强弱顺序为: $NO_2 > Cl > Br > H > CH_3O$,并且 O-Cl 吸电子诱导效应大于 P-Cl,所以有上述还原难易顺序。对 $O-CH_3C_6H_4CH_2$ 和 $P-CH_3C_6H_4CH_2$ 为什么 $E_{1/2}$ 较大,它们易还原程度几乎与 $P-NO_2C_6H_4CH_2$ 等同,这是出乎意料之外的。以上所描述的还原难易顺序不适用第二个电化学过程($E_{1/2}$)。

2.2 化合物 V_{a-h} 的 UV/VIS 光谱分析

化合物 V_{a-h} 的 UV/VIS 光谱数据见表 3。

表 3 V_{a-h} 的紫外光谱数据

Tab. 3 UV/VIS Spectres Data of V_{a-h}

Compd	λ_{max}/nm	Compd	λ_{max}/nm
V_a	488.6	V_f	484.3
V_b	430.8	V_g	496.1
V_c	429.6	V_h	489.2
V_d	437.6	TCNQ	421.2
V_e	488.2		343.8

溶液的 UV/VIS 吸收光谱反映分子中电子跃迁的难易程度和几率的大小。由表 3 中可以看出,化合物 V_{a-h} 的吸收与 TCNQ 相比明显发生红移,并且,苄基苯环上取代基对 UV/VIS 吸收有一定影响,因为在苄基取代的 TCNQ 中电子可由苯环的 π -型 HOMO 的满价带跃迁到 TCNQ 的 π -型 LUMO,由于 TCNQ 的 LUMO 能级基本保持不变,苯环的 π -型 HOMO 能级的变化与其上的取代基有关。苯环上带有给电子取代基时,可使苯环的 HOMO 能级升高,跃迁需要的能量减小,发生较大程度的红移,苯环上带有吸电子取代基时,它的 HOMO 能级降低,跃迁需要的能量增加,红移程度比 V_a 小,所以红移按下面顺序减小: $V_g > V_h > V_e > V_f > V_d > V_b > V_c$ 。 V_g 之所以出现偏差,这与 $-NO_2$ 有较红的红移效应有关^[5]。上述顺序表明,在 2,5-二苄基取代的 TCNQ 衍生物中存在着电子由苯环向 TCNQ 部分转移,有形成分子内授—受络合物的趋势。

2.3 化合物 V_{a-f} 在不同溶剂中的颜色变化

将化合物 V_{a-f} 溶于 DMF 或 DMSO 中,该溶液的颜色会随放置时间的延长而加深,除去溶剂后,化合物又恢复原来的颜色,但将其溶于 CH_2Cl_2 中,并未观察到此类化合物溶液变色现象。这可能是因 DMF 和 DMSO 能有效地使正离子溶剂化,而不易使负离子溶剂化,当加入 DMF 或 DMSO 后能够使带部分正电荷的苯环部分溶剂化而引起颜色变化,这也间接证明了二苄基 TCNQ 衍生物有部分电荷转移,当然这种变色原因还有待进一步研究。

2.4 由氰基伸缩振动波数的变化看化合物 V_{a-f} 分子内电荷转移的程度

Bloch 等^[6]报道了 2,5-二苄基 TCNQ 衍生物可看作是一类同时具有两个给体(芳基)和一个受体(TCNQ 母体)的分子内授—受络合物 $((ArCH_2)_2^+ TCNQ^-)$, ρ 值表示芳环电子转移给 TCNQ 程度的大小, ρ 值越大,表示电子由芳环转移到 TCNQ 程度越大,在极端情况下可变为离子态结构 $((ArCH_2)_2^+ TCNQ^-)$,这一变化可直接反映在 IR 图谱中,因为 $\nu_{C=N}$ 与 ρ 值相关,从我们所测得化合物

V_{a-n} 的 $\nu_{C\equiv N}$ 来看(见表 1), 确有一定规律, 但彼此相差很小, 而且与 TCNQ 和 2,5-二甲基 TCNQ 的 $\nu_{C\equiv N}$ 接近, 频率分析得出 ρ 值在 0.2 左右, 所以它们基本上仍属中性 TCNQ 衍生物, 但非零的 ρ 值与给体芳环和受体 TCNQ 间相互作用是一致的。

3 结 论

本文对化合物 V_{a-n} 通过循环伏安法、UV/VIS 光谱和 $\nu_{C\equiv N}$ 波数变化研究证明, 2,5-二苯基 TCNQ 衍生物苯环电子可向 TCNQ 转移, 有生成分子内授—受络合物的趋势, 但电荷转移值很小, 其行为与 TCNQ 一般衍生物相似, 本质上仍属中性 TCNQ 衍生物。我们认为要通过给苯基苯环引入强给电基的方法很难实现分子内授—受络合物的设想, 必须另寻途径。若能将 TTF 通过一个原子连结在 TCNQ 环上可能会实现分子内离子态结构, 这有待进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Ferraris J, Cowan D O, Walatka V, et al. Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 948~950
- 2 Engler E M, Scott B A, Etemad S, et al. Organic alloys; synthesis and properties of solid solutions of tetraselenafulvalene-tetracyano-P-quinodimethane (TSeF-TCNQ) and tetrathiafulvalene-tetracyano-P-quinodimethane (TTF-TCNQ). *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 5 909~5 916
- 3 Becker J Y, Barnstein J, Bittner S, et al. Synthesis and Properties of archetypical donor-acceptor-donor (D_2A) molecules. *J. Org. Chem.*, 1988, 53(8); 1 689~1 694
- 4 Arnold T N, Wayne R C. 1,4-cyclohexanedione. *Org. Synth. Coll.*, 1973, 5; 288~290
- 5 陈耀祖. 有机分析. 北京: 高等教育出版社, 1983. 562
- 6 Chappell J S, Bloch A N, Bryden W A, et al. Degree of charge transfer in organic conductors by infrared absorption spectroscopy. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103; 2 442~2 443

责任编辑 时亚丽

Study on Synthesis and Electrochemical Behaviour of 2,5-Bis benzyl-TCNQ Derivatives

Wang Jianhua Yong Li Yang Gengxin Wang Xiaogang Chi Xingbao

(Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract Eight 2,5-bis benzyl-TCNQ derivatives (V_{a-n}) were synthesised in the paper. Five (V_{b-f}) of them are new compounds. The electrochemical behaviour of the eight TCNQ derivatives was studied by cyclic voltammetry. The compounds exhibit two single electron transfer and irreversible redox waves in DMF. The UV/VIS spectrum shows that electron transition mode of V_{a-n} is different from that of TCNQ, the transition is from a filled valence band of π -type HOMO of the Ar moiety to π -type LUMO of the TCNQ moiety. These compounds possibly form conducting electron inner molecular donor-acceptor complexes. The degree of charge transfer from the Ar moiety to the TCNQ moiety was determined by IR spectroscopy vibrational frequency of the CN group. The IR Frequencies of the V_{a-n} are very close to each other (Table 1) and not far from the frequencies of TCNQ and 2,5-dimethyl-TCNQ. It indicates that all the compounds studied in solution to a large extent like neutral substituted TCNQ molecules.

Key words 2,5-bis benzyl-TCNQ derivatives; cyclic voltammogram; UV/VIS spectrums; electrochemical behaviour