

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

bis(amino)distyrylbenzene 衍生物的合成與純化

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNAC-95-08

執行期間：95年1月1日至95年12月31日

計畫主持人：劉常興

共同主持人：

計畫參與人員：李庭育

執行單位：醫藥化學系

中華民國 96 年 2 月 27 日

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

bis(amino)distyrylbenzene 衍生物的合成與純化

計畫編號：CNAC-95-08

執行期限：95 年 01 月 01 日至 95 年 12 月 31 日

主持人：劉常興

摘要

關鍵字：有機發光二極體

有機發光二極體¹ (OLED) 非

前言

常適合做為平面顯示器的元件。

顯示器在要求輕薄的趨勢

因此，如何開發出高亮度、高效

下，OLED 的研究成了不容趨緩

率及高穩定性的有機發光體材料

的課題。而其原理是將電子傳輸

為製作 OLED 元件的關鍵步驟。

層和電洞傳輸層加以結合並通以

本研究的目的是要合成出合

電流而發光。在一般廣為使用的

成一系列綠色發光材料且兼具電

電洞傳輸層是以苯胺的衍生物為

洞傳輸層之特性，因此我們以苯

主如 NPB；而電子傳輸層方面以

胺衍生物作為電洞傳輸層的主要

金屬螯合物最為常見如 Alq₃。在

架構，藉由提高分子結構之分子

共軛平面的芳香化合物部份，

量而改善玻璃轉換溫度。在此我

carbazole derivatives² 是個兼具電

們以 distyrylbenzene 為核心，

洞傳輸材料、發光材料的特性。

將 苯胺衍生物連結其上，合成出

在本篇論文中我們嘗試設計

bis(amino)distyrylbenzene 衍生物

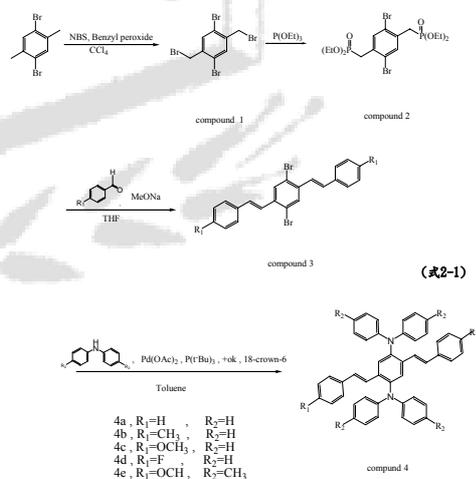
及合成一系列綠色發光材料且兼

具電洞傳輸層之特性，因此我們仍以 triarylamines 作為電洞傳輸層的主要架構，藉由提高分子量而改善玻璃轉換溫度。此系列化合物以 **distyrylbenzene** 為核心，將 diaryamine 衍生物連結其上。在文獻報告中一般電洞傳輸材料是以 triarylamine 一類化合物為主，因為多級胺上的氮原子具有很強的給電子能力，所以有高的電洞移動率，約 $10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ 。因此我們利用 diaryamine 連結在 distyrylbenzene 上，藉由中心架構 distyrylbenzene 的 π -共軛系統，使整個分子向 red-shift。並調整中心架構 distyrylbenzene 兩

端苯基上的取代基，探討其對放射光譜的影響。

結果與討論

本實驗主要利用 Wittig-Horner reaction³ and Heteroatom coupling reaction⁴ 等合成方法，成功地合成 bis(amino)distyrylbenzene 衍生物，其合成流程圖如式(式 2-1)：



各化合物的物理性質如表
2-6 所列， ^1H NMR 及 ^{13}C
NMR 資料均列於後文。

表 2-1 bis(amino)distyrylbenzene
衍生物的物理性質

- a. Obtained from DSC measurement, ND=not detected
- b. UV-Vis absorption measured in CH_2Cl_2 , solution concentration = $1 \times 10^{-5}\text{M}$
- c. Photoluminescence measured in CH_2Cl_2 , solution concentration = $1 \times 10^{-5}\text{M}$
Measured in a CH_2Cl_2 solution by using coumarin 1 as a reference

Compound	M. W	^a T _m /T _g /T _c (°C)	^b λ max ^{Abs} (nm)	^c λ max ^{Em} (nm)	Q. Y. ^d (%)	HOMO/LUMO (eV)
DASB	616.2877	274/91/70	297, 341	520	31.8	5.2/2.5
DATB	644.3189	282/94/139	297, 345	514	26.8	5.2/2.5
DAMB	676.3092	283/93/161	297, 363	508	25.6	5.2/2.5
DAFB	652.2690	246/93/149	296, 338	524	31.1	5.2/2.5
DTMB	待測	286/104/ND	待測	待測	待測	待測

實驗部分

學位移以 CDCl_3 為標準定為

【儀器】：

77 ppm。

1. 熔點測定儀 (melting point apparatus) : Fargo MP-2D。
 2. 差示掃描卡計 (differential scanning calorimeter) : Seiko S II -EXSTAR 6000-DSC-6200。
 3. 吸收光譜儀 (absorption spectrophotometer) : Hitachi U-3300。
 4. 螢光光譜儀 (fluorescence spectrophotometer) : Hitachi F-4500。
 5. 核磁共振光譜儀 (NMR) BRUKER AVANCE 200 MHz, 氫核磁共振光譜 (^1H NMR) 之化學位移以 CDCl_3 為標準定為 7.25 ppm; 碳核磁共振光譜 (^{13}C NMR) 之化
 6. 霍氏轉換紅外光光譜儀 (FT-IR) PERKIN ELMER system 2000。
 7. 昇華設備 (高溫廬) : FU0525, 富臨科技股份有限公司。
- 【合成 1,4-Dibromo-2,5-bis-bromomethyl-benzene】
- 秤取 N-Bromosuccinimide (3g , 11.36m mol) , 1,4-Dibromo-2,5-dimethylbenzene (4.05g , 22.73m mol) , 與 benzoyl peroxide (0.01g , 0.04m mol) 於 30ml 四氯化碳與氮氣下迴流 1.5 小時後利用矽藻土趁熱過濾, 並將濾液置於室溫一個晚上後會有白色固體析出, 再利

用過濾分離出固體，並以四氯化碳清洗數次再乾燥。可得白色固體 1.6g，產率為 33.4%。

【合成磷酸酯類】

1,4-Dibromo-2,5-bis-bromomethyl-benzene (3g, 7.18mmol)，與 Phosphorous acid triethyl ester (2.86g, 17.23mmol)，加熱至 140°C 反應 3 小時後，冷卻至室溫，再抽真空至固體狀。可得米黃固體 3.8g，產率為 98%。

【合成

1,4-Dibromo-2,5-distyryl-benzene】

2,5-Dibromo-4-(diethoxyphosphorylmethyl)-benzyl-phosphonic acid diethyl ester (6.4g, 12mmole)，Benzaldehyde (3.05g, 28mmole) 及 MeONa (1.9, 36mmole)，於氮氣下，注

入 dry THF (25 ml)，在 0°C 下，將上步反應利用 THF 稀釋後並緩慢注入此反應瓶內。反應 3 小時後，整各呈現橘紅色混濁狀，直接過濾分離出固體，利用甲醇清洗固體部分並抽乾之，得到淡黃色固體 3.7g，產率 70%。

【合成

N1,N1,N4,N4-tetraphenyl-2,5-di(E)-styrylbenzene-1,4-diamin】

1,4-dibromo-2,5-di(E)-styrylbenzene (3g, 6.8mmol)，Diphenylamine (2.8g, 16.4mmol)，Palladium(II) acetate (0.076g, 0.3mmol)，Tri-t-butylphosphine (0.28g, 1.4mmol)，Potassium tert-butoxide (2.3g, 20.4mmol)，於 30ml 甲苯中加熱至 90°C 反應八個小時。待回至室溫後，將其至於冷

凍庫後會有固體產生，利用過濾
分離出固體，並用水洗固體最後
再用甲醇洗固體再乾燥。可得綠
色固體 1.5g，產率 36%。

***N1,N1,N4,N4-tetraphenyl-2,5-di
E)-styrylbenzene-1,4-diamine***

Yield: 36%. **Mp.** = 274 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz), δ
(ppm): 6.83 (d, *J* = 16.35 Hz, 2H),
6.91-7.00 (m, 4H), 7.15 (d, *J* =
16.38 Hz, 2H), 7.09-7.31 (m,
26H), 7.57 (s, 2H)

¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz), δ
(ppm): 121.76, 124.09, 126.49,
127.6, 128.09, 128.46, 129.26,
129.8, 136.33, 137.24, 142.71,
147.74.

***N,N,N',N'-Tetraphenyl-2,5-bis-(2-
p-tolyl-vinyl)-benzene-1,4-diamin
e***

Yield: 73.4%. **Mp.** = 283 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz), δ
(ppm): 2.27 (s, 6H), 6.80 (d, *J* =
16.31 Hz, 2H), 6.89-7.00 (m, 4H),
7.09-7.15 (m, 22H), 7.21-7.31 (m,
4H), 7.56 (s, 2H)

¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz), δ
(ppm): 30.93, 121.76, 123.14,
126.43, 128.02, 129.25, 129.67,
134.53, 136.37, 137.54, 142.61,
147.73.

***2,5-Bis-[2-(4-methoxy-phenyl)-vi
nyl]-N,N,N',N'-tetraphenyl-benze
ne-1,4-diamine***

Yield: 90.5%. **Mp.** = 282 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz), δ
(ppm): 3.75 (s, 6H), 6.73 (d, *J* =
16.31 Hz, 2H), 6.89-6.98 (m, 4H),
7.04-7.17 (m, 12H), 7.21-7.32 (m,
4H), 7.54 (s, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz), δ
(ppm): 55.20, 113.93, 121.67,
121.97, 127.70, 127.853, 129.22,
130.11, 136.29, 142.44, 147.75,
159.27.

***2,5-Bis-[2-(4-fluoro-phenyl)-vinyl
]-N,N,N',N'-tetraphenyl-benzene-
1,4-diamine***

Yield: 33%. **Mp.** = 246 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz), δ
(ppm): 6.77 (d, *J* = 16.49, 2H),
6.83-7.33 (m, 30H), 7.53 (s, 2H).

**¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz),
δ(ppm): 115.43, 121.79, 123.94, 127.
88, 128.64, 129.29, 133.40, 136.13, 1**

42.67,147.73,162.31

結論

1. 我們利用 Aldehyde 衍生物與 diphenyl amine 反應，利用 Pd(OAc)₂/P(t-Bu)₃ 催化，成功的合成出一系列 **bis(amino)distyrylbenzene** 衍生物如 DASB、DAMB、DATB、DAFB、DTMB，且具綠色螢光。以 DAFB 化合物為例，當電子由胺上開始共振時，可以經由中間的雙鍵，共振到 F 的拉電子基團，而受到拉電子基團-F 的穩定，使分子在激發態時 LUMO 能階下降，造成紅位移 (red shift) 的現象。相反的，如果在中間架構兩端苯基上的取代基為推電子基-OCH₃ 時，DAMB，共振的電子對無法受到穩定，因

此會有藍位移 (blue shift) 現象。

參考文獻:

1. Pope, p. ; Kallmann, H. P. ; Magnante, P. *J.Chem. Phys.* 1963, 38, 2040
2. Thomas.K.R.J.;Lin,J.T.;Tao,Y.T.;Ko,C.W.J.*Am.Chem.Soc.*2001. 123,9404.
- 3.H.-J.Altenbach,*Angew.Chem.Int .Ed.*,(1979),18,940.
- 4.S.Lee,W.-M.Lee and G.A.Sulikowski,*J.Org.Chem.*,1999,64,4224.