

文章编号:2095-0411(2017)06-0001-07

噻二唑类化合物的制备及其荧光性能

陶永新,杨学波

(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:设计并合成了化合物 2-(4-甲氧基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑(MPPT),2-(4-羟基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑(HPPT)和含有共轭双键的 2-(4-甲氧基)苯基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑(MPST)和 2-(4-羟基)苯基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑(HPST)。荧光激发光谱显示,MPPT 和 HPPT 激发峰重合,均呈现双峰,激发波长分别为 240~280nm 和 355~380nm;MPST 和 HPST 激发峰也重合,亦呈现双峰,但第二激发峰相比 MPPT 和 HPPT 红移了 28nm,在 390~410nm 范围内。荧光发射光谱显示,MPPT 和 HPPT 都是单峰,发射范围都在 360~500nm;而 MPST 和 HPST 也是单峰,但比 MPPT 和 HPPT 红移了 26nm,发射波长范围都在 390~550nm。结果表明分子结构中引入共轭双键的 MPST 和 HPST 比 MPPT 和 HPPT 更适合作为蓝光材料。研究显示可以利用分子共轭性来调整噻二唑类化合物的荧光发射区域,设计合成高纯的蓝光材料。

关键词:噻二唑;荧光;蓝光

中图分类号:O 626.2

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.06.001

Synthesis and Fluorescent Properties of Thiadiazole-Based Compounds

TAO Yongxin, YANG Xuebo

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Compounds 2-(4-methoxyl) phenyl-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole (MPPT), 2-(4-hydroxy) phenyl-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole (HPPT) and 2-(4-methoxyl) phenyl-5-styryl-1,3,4-thiadiazole (MPST), 2-(4-hydroxyl) phenyl-5-styryl-1,3,4-thiadiazole (HPST) containing conjugated double bonds have been synthesized. Fluorescence excitation spectra show that the excitation peaks of MPPT and HPPT are congruent double peaks, which are from 240nm to 280nm and from 355nm to 380nm, MPST and HPST excitation peaks are also congruent double peaks. But the second one is red shift of 28nm between 390nm and 410nm. Moreover, fluorescence emission spectra display that the MPPT and HPPT emission peaks are unimodal from 360nm to 500nm. Both MPST and HPST emission peaks are also unimodal, but it is red shift of 26nm between 390nm and 550nm. The result of research shows that MPST and HPST containing conjugated double bonds are more suitable for material emitting blue light than MPPT and HPPT. The molecular conjugacy could be used to readjust fluorescence emission

收稿日期:2017-07-10。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21775013)。

作者简介:陶永新(1971—),男,安徽安庆人,博士,副教授,主要从事功能材料制备及应用研究。

region of thiadiazole-based compounds for material emitting pure blue light.

Key words: thiadiazole; fluorescence; blue light

1,3,4-噻二唑化合物是一类含有双吸电子基团—C=N—的芳香含硫杂环化合物,可用于抗菌剂^[1]和抗腐蚀剂^[2]。由于2,5位-苯基取代物具有向列型热致液晶或近晶液晶性质,在液晶合成领域里受到关注^[3-7]。1,3,4-噻二唑环有很高的电子亲和性,Brocks 计算了噻二唑环的带隙为 3.19eV、电离能在 6.58eV 左右、电子亲和能为 3.40eV^[8]。Jansson 也计算并报道了噻二唑环电子参数,表明噻二唑具有优良电子传输性质^[9]。另外,噻二唑作为高分子发光材料中的功能性单元也有研究^[10-11],本课题组过去也报道了含 2,5-二芳基-1,3,4-噻二唑的高分子荧光材料,研究了高分子内部官能团间的相互作用对荧光的影响^[12-14],但利用噻二唑单元获得纯正的蓝光仍然比较困难,在此研究了 2-(4-甲氧基)苯基-5-苯乙炔基-1,3,4-噻二唑(MPST)、2-(4-羟基)苯基-5-苯乙炔基-1,3,4-噻二唑(HPST)、2-(4-甲氧基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑(MPPT)和 2-(4-羟基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑(HPPT)4 种化合物的荧光性能,考察共轭双键对体系荧光性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

二甲苯,吡啶,乙醇等溶剂,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;水合肼(85%),4-甲氧基苯甲酸乙酯,肉桂酰氯,苯甲酰氯,氢溴酸,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;Lawesson 试剂(LR),自制。

1.2 分析与测试

¹H NMR 用 UNITY INOVA 300MHz 及 UNITY INOVA 400MHz 核磁共振谱仪测定,其中 MPST 和 MPPT 用 CDCl₃ 为溶剂,HPPT 和 HPST 用 DMSO-d₆ 为溶剂;荧光光谱用 FLS92 型瞬态/稳态荧光分光光度计测定。

1.3 目标产物的合成

化合物 MPST,HPST,MPPT 和 HPPT 的合成路线见图 1。

1.3.1 MPST 和 HPST 的合成

1) 4-甲氧基苯甲酰肼的合成

8.1g (45mmol) 4-甲氧基苯甲酸乙酯(C₁₀H₁₂O₃, M=180)与过量水合肼回流反应 6h,减压蒸出溶剂,残液冷却结晶,乙醇重结晶,得白色晶体 3.9g,收率 52%。

2) N-(4-甲氧基)苯甲酰基-N'-苯乙炔酰基肼的合成

2.38g(14.3mmol) 4-甲氧基苯甲酰肼(C₈H₁₀O₂N₂, M=166)和 2.38g(14.3mmol)的肉桂酰氯(C₉H₇ClO, M=166.6)溶于 20mL 的吡啶中,升温到 120℃反应 3h。蒸出吡啶,加入乙醇溶解,倒入冰水析出白色结晶,乙醇重结晶,得白色晶体 3.1g,收率 73%。

3) 2-(4-甲氧基)苯基-5-苯乙炔基-1,3,4-噻二唑(MPST)的合成

2.52g(8.52mmol) N-(4-甲氧基)苯甲酰基-N'-苯乙炔酰基肼(C₁₇H₁₆N₂O₃, M=296)和 3.45g(8.52mmol) LR 试剂(C₁₄H₁₄O₂P₂S₄, M=404.5)在 40mL 二甲苯中加热回流 4h(注意有 SO₂释放,在通风橱中操作,需要气体吸收装置),减压蒸出二甲苯,粗品无水乙醇重结晶,白色晶体 0.96g,收率 38%。

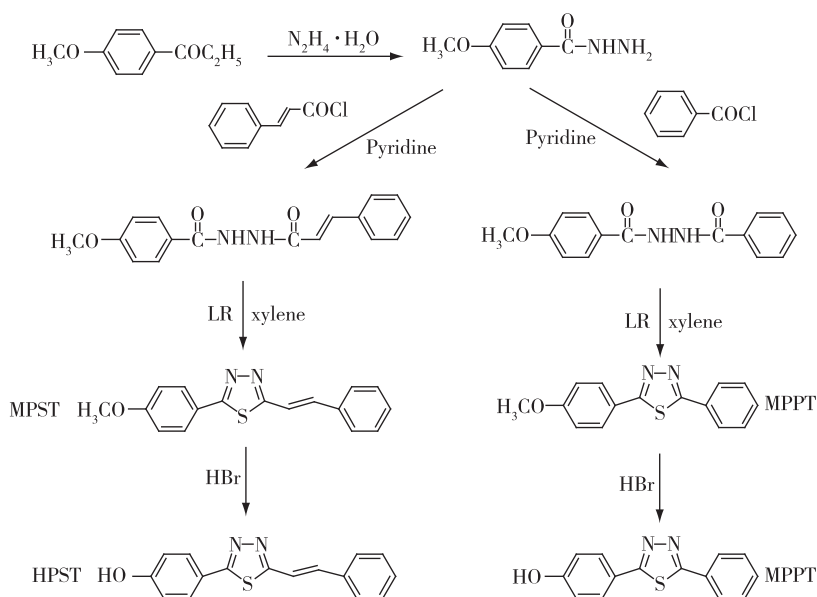


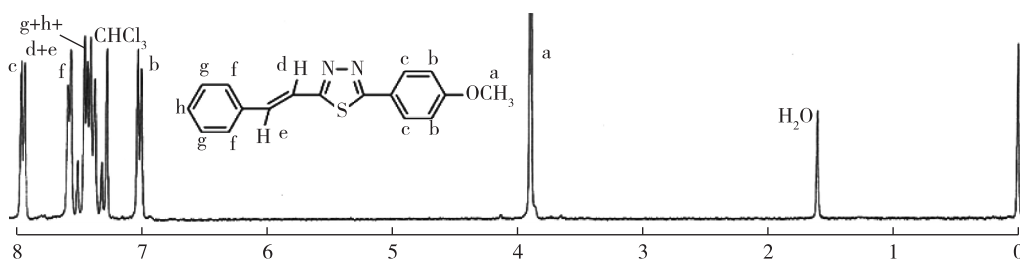
图 1 MPST,HPST,MPPT 和 HPPT 的合成

4) 2-(4-羟基)苯基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑(HPST)的合成

0.75g(2.55mmol) MPST($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$, $M=294$)在 50mL 48%的 HBr 水溶液回流 20h,冷却结晶,抽滤,滤饼水洗至中性。将上述滤饼溶于 NaOH 溶液,滤去不溶物,滤液用稀盐酸调节 pH 至 5,产品析出,抽滤,滤饼用蒸馏水洗至中性,干燥后得 0.55g 粉末状白色固体,收率 77%。

MPST 核磁图谱见图 2。 ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ : 7.919~7.943(d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H, 2H_c), 7.547~7.571(d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H, 2H_f), 7.295~7.489(m, 5H, $\text{H}_d + \text{H}_e + 2\text{H}_g + \text{H}_h$), 6.983~7.008(d, $J=7.5\text{Hz}$, 2H, 2H_b), 3.877(s, 3H, OCH_3)。

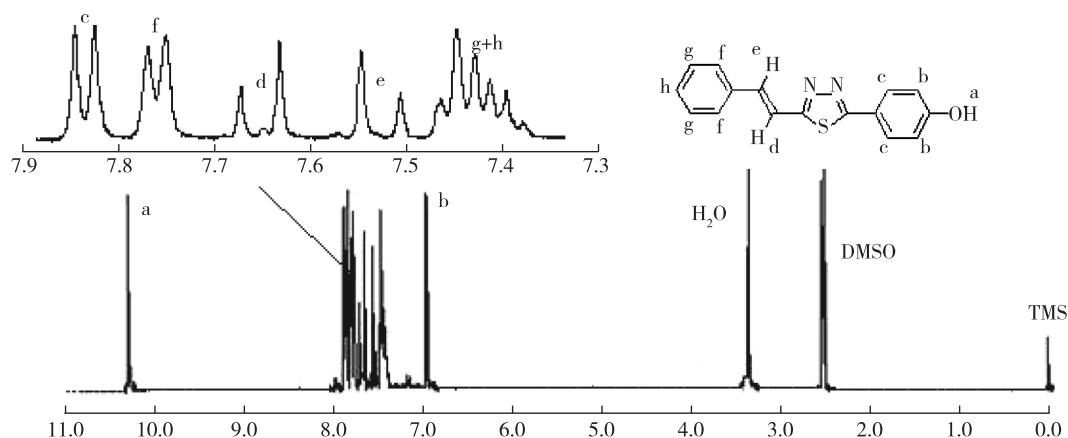
HPST 核磁图谱见图 3。 ^1H NMR($\text{DMSO}-d_6$, 400MHz) δ : 10.271(s, 1H, -OH), 7.824~7.846(d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, 2H_c), 7.750~7.768(d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H, 2H_f), 7.630~7.671(d, $J=16.4\text{Hz}$, 2H, $\text{H}_d + \text{H}_e$), 7.393~7.462(m, 3H, $2\text{H}_g + \text{H}_h$), 6.911~6.934(d, $J=9.2\text{Hz}$, 2H, 2H_b)。

图 2 2-(4-甲氧基)苯基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑 ^1H NMR 图

1.3.2 MPPT 和 HPPT 的制备

1) N-(4-甲氧基)苯甲酰基-N'-苯甲酰基肼的合成

2.49g(15mmol) 4-甲氧基苯甲酰肼溶于 10mL 吡啶,滴加 1.8mL(15mmol)苯甲酰氯($\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}$, $M=140.6$),然后加热至 90°C ,反应 1h。将反应液冷却至 70°C 左右倒入水中(注意在通风橱内操作,吡啶有毒),白色固体析出,抽滤,水洗,干燥,无水乙醇重结晶,得白色晶体 3.0g,收率 74%。

图3 2-(4-羟基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑¹H NMR图

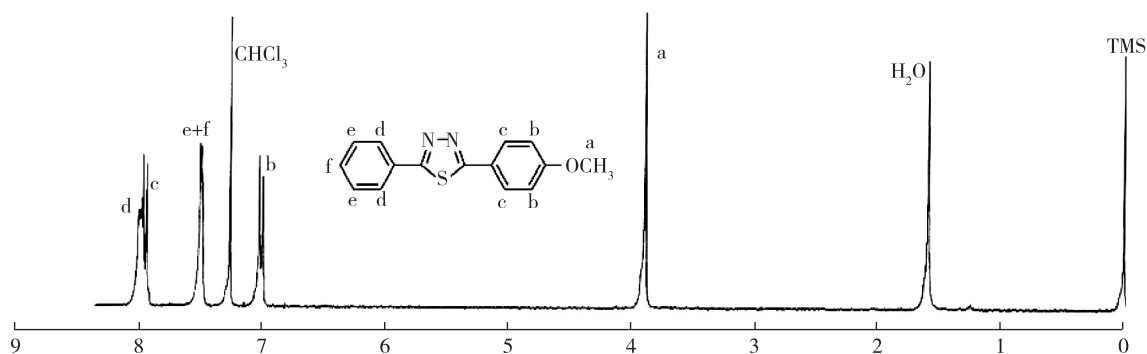
2) 2-(4-甲氧基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑(MPPT)的合成

2.7g(10mmol)N-(4-甲氧基)苯甲酰基-N'-苯甲酰基肼($C_{15}H_{14}N_2O_3$, $M=270$)和4.04g(10mmol)LR试剂以及25mL的二甲苯加热回流4h(注意有 SO_2 释放,在通风橱中操作,需要气体吸收装置)。然后减压蒸出二甲苯,乙醇稀释残液,将其倒入NaOH溶液中,析出白色絮状固体,抽滤,水洗,烘干,用乙醇重结晶,得针状晶体2.1g,产率78%。

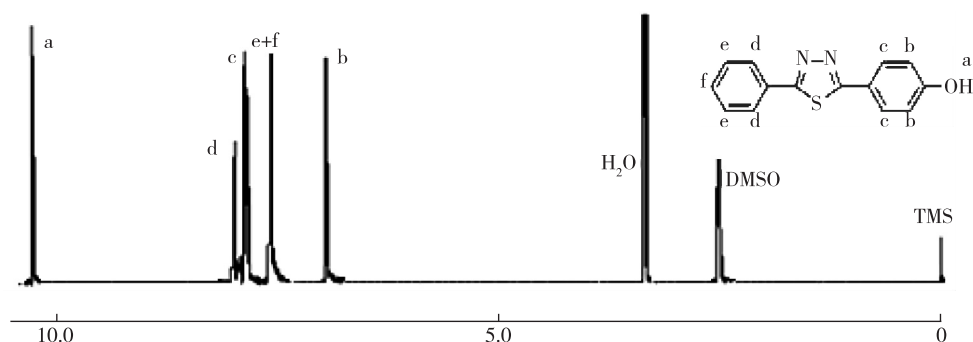
3) 2-(4-羟基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑(HPPT)的合成

1.5g(5.6mmol)MPPT($C_{15}H_{12}N_2OS$, $M=268$)在50mL氢溴酸中加热回流20h。冷却固体析出,抽滤,水洗,滤饼用NaOH溶液溶解,滤去不溶物,调节滤液pH至5,白色固体析出,抽滤,烘干。用95%乙醇重结晶,得白色晶体1.32g,收率92%。

MPPT核磁图谱见图4。¹H NMR($CDCl_3$, 300MHz) δ : 7.978~8.021(d, $J=12.9$ Hz, 2H, $2H_d$), 7.927~7.949(d, $J=6.6$ Hz, 2H, $2H_c$), 7.488~7.507(m, 3H, $2H_e + H_f$), 6.987~6.996(d, $J=2.7$ Hz, 2H, $2H_b$), 3.890(s, 3H, OCH_3)。

图4 2-(4-甲氧基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑¹H NMR图

HPPT核磁图谱见图5。¹H NMR($DMSO-d_6$, 400MHz) δ : 10.272(s, 1H, OH), 7.995~8.012(d, 2H, $2H_d$), 7.882~7.893(d, 2H, $2H_c$), 7.662~7.675(m, 3H, $2H_e + H_f$), 6.993~7.008(d, 2H, $2H_b$)。

图5 2-(4-羟基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑¹H NMR图

2 结果与讨论

2.1 化合物的结构表征

图3中化合物2-(4-羟基)苯基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑(HPST)中 H_d 与 H_e 的偶合常数都为 $J = 16.4\text{ Hz}$,根据文献顺式乙烯结构偶合常数 $J = 6 \sim 12\text{ Hz}$,反式乙烯结构偶合常数 $J = 12 \sim 18\text{ Hz}$ ^[15],所以化合物HPST是反式乙烯结构。由于HPST是由MPST衍生而来,MPST也应该是反式乙烯结构。

2.2 荧光性能

图6是2-(4-甲氧基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑(MPPT)、2-(4-羟基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑(HPPT)、2-(4-甲氧基)苯基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑(MPST)及2-(4-羟基)苯基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑(HPST)在DMF溶液中的荧光激发光谱,浓度为 $1 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 。化合物MPPT和HPPT激发峰为双峰,激发波长范围分别是240~280nm和355~380nm,最大激发峰都在366nm左右。而化合物MPST和HPST的激发峰也是

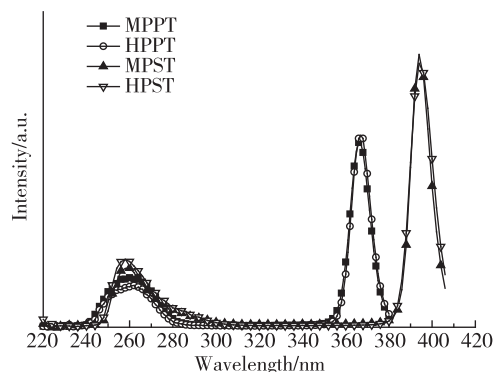


图6 化合物MPST,HPST,MPPT,HPPT的荧光激发图

双峰,前1个也在240~280nm的范围内,但是第2个峰发生红移在390~410nm之间,最大激发峰则都红移至394nm,红移了28nm。将化合物MPPT与化合物HPPT的荧光激发图比较发现到取代基的改变对其激发几乎没有影响,将化合物MPST与化合物HPST的荧光激发图比较也得出同样的结论。这是因为基团 $-\text{OCH}_3$ 和 $-\text{OH}$ 同属给电子基团且给电子性能相差不大。将化合物MPPT与化合物MPST的荧光激发图比较发现第一个激发峰240nm到280nm没有变化,这部分激发能量很高,与分子共轭性无关,可能是 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。但化合物MPST的最大激发峰值红移28nm,激发峰范围是390~550nm,这是因为双键的存在增加了整个分子的共轭性,降低了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量。比较化合物HPPT与化合物HPST的荧光激发图可以得出同样的结论。

图7是由激发波长260nm下激发的2-(4-甲氧基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑、2-(4-羟基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑、2-(4-甲氧基)苯基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑及2-(4-羟基)苯基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑的荧光发射图。化合物MPPT和HPPT发射峰为单峰,范围在360~500nm,最大峰值分别为

394nm 和 393nm; 化合物 MPST 和 HPST 的发射峰也为单峰, 发射范围则在 390~550nm, 发射峰值则分别红移至 420nm 和 425nm。将化合物 MPPT 与化合物 MPST 的荧光发射图对比发现化合物 MPST 的发射峰值红移了 26nm, 这是因为双键的存在增加了整个分子的共轭性, 从而降低了基态到第一电子激发单重态之间的能量差, 也就是说化合物 MPST 的基态到第一电子激发单重态的能级跃迁所需的能比化合物 MPPT 低。比较化合物 HPPT 与化合物 HPST 的荧光激发图可以得出同样的结论。

图 8 是分别在最大激发波长下的 2-(4-甲氧基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑、2-(4-羟基)苯基-5-苯基-1,3,4-噻二唑、2-(4-甲氧基)苯基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑和 2-(4-羟基)苯基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑的荧光发射图, 与上面结论相同。

在可见光区范围内, 400~435nm 是紫光区, 435~480nm 是蓝光区。4 种化合物的荧光的波长都包含蓝紫色的光, 从图 8 中可以看出化合物 MPPT, HPPT 在 450nm 之后的发射峰强度明显减弱, 且化合物 MPPT, HPPT 的最大发射峰不在可见光区。而化合物 MPST, HPST 的最大发射峰在 420nm 左右, 到 480nm 后发射峰的强度才明显减弱, 整个蓝光区荧光很强。从这一点上考虑, 用作蓝光材料化合物 MPST, HPST 比化合物 MPPT, HPPT 更适合作为蓝光材料。

3 结 论

MPPT, HPPT 荧光范围在 360~500nm, 最大发射波长不在可见光区, 450nm 之后的发射峰强度明显减弱, 整个蓝光区的荧光较弱。而具有共轭双键的 MPST, HPST 比 MPPT, HPPT 荧光红移了近 26nm, 荧光范围在 390~550nm, 最大发射波长在 420nm 左右, 到 480nm 后发射峰的强度才明显减弱, 主要发射蓝光, 说明化合物 MPST, HPST 比化合物 MPPT, HPPT 更适合用做蓝光材料。因此可以利用改变分子的共轭性来调节 2,5-二芳基-1,3,4-噻二唑类荧光材料的荧光光谱, 从而设计并合成高纯的蓝光材料。

参考文献:

- [1] 邢程远, 黄华, 杨鹏辉, 等. 含吡啶环的 N-(1,3,4-噻二唑-2-基)苯甲酰胺类化合物的合成及其抑菌活性[J]. 化学通报, 2017, 80(9): 868-872.
- [2] 宋春雪, 刘汉壮, 朱凯歌, 等. 1,3,4-噻二唑衍生物的合成及抗腐蚀性能研究[J]. 润滑油, 2016, 31(5): 47-50.
- [3] 商永嘉, 陆友梅, 何勇, 等. 新型噻二唑类液晶的合成与研究[J]. 有机化学, 2000, 20(3): 372-376.
- [4] SATO M, TAKEUCHI S, HINO R. Preparation and properties of new wholly aromatic polyesters containing a terphe-

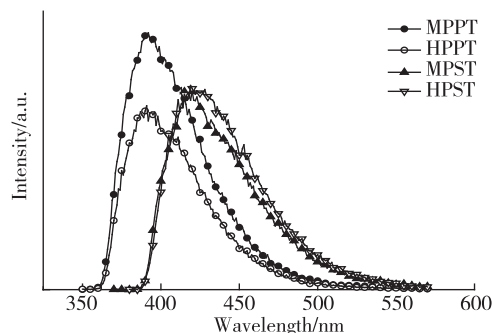


图 7 260nm 激发波长下化合物 MPST, HPST, MPPT, HPPT 的荧光发射图

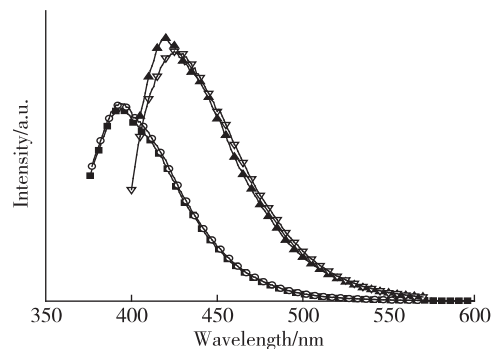


图 8 最大激发波长下化合物 MPST, HPST, MPPT, HPPT 的荧光发射图

- nyl analogue of 1,3,4-thiadiazole in the main chain[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1999, 20: 373-377.
- [5] SATO M, TADA Y, NAKASHIMA S, et al. Synthesis and optical and electrochemical properties of thermotropic, liquid-crystalline, semirigid copolyesters based on 2,5-diphenyl-1,3,4-thiadiazole units[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43: 1511-1525.
- [6] NAKASHIMA S, SATO M, YAMAGUCHI I. Synthesis and properties of liquid crystalline triblock copolymers by ATRP, having electron-transporting thiadiazole unit[J]. *Polymer International*, 2008, 57: 39-49.
- [7] SATO M, MIZOI M, UEMOTO Y. Synthesis and properties of liquid-crystalline semi-rigid polyesters based on isophthalates of nitro or methoxyazobenzene and dioxydiundecanols of biphenyl or 2,5-diphenyl-1,3,4-thiadiazole[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001, 202: 3634-3641.
- [8] SATO M, YAMAUCHI K, HANDA M, et al. Synthesis and optical properties of new conjugated polymers composed of 1,3,4-thiadiazole and 2,5-dialkoxybenzene rings[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21: 1234-1237.
- [9] TAKUMA Y, IMASE T, SASAKI S, et al. Synthesis, solid structure, and optical properties of new thiophene-based alternating π -conjugated copolymers containing 4-alkyl-1,2,4-triazole or 1,3,4-thiadiazole unit as the partner unit[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 1500-1503.
- [10] BROCKS G, TOL A. Electronic structure of heterocyclic ring chain polymers[J]. *Synthetic Metals*, 1999, 11: 516-517.
- [11] JANSSON E, JHA P C, ÅGREN H. Density functional study of triazole and thiadiazole systems as electron transporting materials[J]. *Chemical Physics*, 2006, 330: 166-171.
- [12] 种国双, 路建美, 陶永新. 末端含 1,3,4-噻二唑聚苯乙烯的 ATRP 合成及其荧光性能研究[J]. *江苏工业学院学报*, 2007, 19(4): 1-4.
- [13] 陶永新, 杨学波, 路建美. 侧链含 2,5-二苯基-1,3,4-噻二唑的聚苯乙烯制备及其性能. [J]. *江苏工业学院学报*, 2009, 21(4): 16-19.
- [14] TAO Y X, XU Q F, LU J M, et al. The synthesis, electrochemical and fluorescent properties of monomers and polymers containing 2,5-diphenyl-1,3,4-thiadiazole[J]. *Dyes and Pigments*, 2010, 84: 153-158.
- [15] SILVERSTEIN R M. 有机化合物的波谱分析[M]. 药明康德新药开发有限公司分析部, 译. 上海: 华东理工大学出版社, 2007: 198.

(责任编辑:殷丽莉)