

新型二吡咯类有机荧光材料的合成及其性能研究

刘 欢 叶 俊* 张 弛

(江南大学化学与材料工程学院,无锡 214122)

摘 要 以富电子基团吡咯并[3,2-b]吡咯作为电子给体,在其 2,5 取代位上修饰不同的电子受体,设计合成了两个 D- π -A 结构的有机荧光材料 2,5-二(4-(苯磺酰基)苯基)-1,4-二(4-叔丁基苯基)吡咯并[3,2-b]吡咯(DPSPP)和 2,5-二(5,5-二氧-2-二苯并噻吩基)-1,4-二(4-叔丁基苯基)吡咯并[3,2-b]吡咯(BTPP)。通过热重分析研究了其热稳定性,通过紫外-可见吸收光谱、荧光光谱以及电化学法系统分析了其光致发光性能和结构的关系。通过改变吸电子能力以及共轭程度的大小,实现了发光光谱从蓝光到绿光的系统调节并伴随较高的荧光量子产率达到 90%以上,在有机发光领域具有潜在的应用前景。

关键词 二吡咯,有机荧光材料,合成,性质

Synthesis and property of new pyrrole-[3,2-b] pyrrole-based organic fluorescent material

Liu Huan Ye Jun Zhang Chi

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Two new D- π -A organic fluorescent materials DPSPP (2,5-Bis(4-(phenylsulfonyl)phenyl)-1,4-bis(4-tert-butylphenyl)pyrrolo[3,2-b]pyrrole) and BTPP (2,5-Bis(5,5-dioxo-2-dibenzothiophene)-1,4-bis(4-tert-butylphenyl)pyrrolo[3,2-b]pyrrole) which modified the less well-known electron-rich pyrrole[3,2-b]pyrrole (PP) unit with different electron acceptors were systematically designed and then synthesized. The relationship of their photoluminescence properties and structure was investigated via TG, optical measurement and cyclic voltammetry. Using electron acceptor of stronger electron-withdrawing ability (or with larger π conjugation) was demonstrated an effective way to extend the fluorescence from blue (DPSPP) to green (BTPP), coupled with high fluorescence quantum efficiency (larger than 90%). All these showed the great potential for optoelectronic fields as organic fluorescent materials.

Key words pyrrole-[3,2-b]pyrrole, organic fluorescent material, synthesis, property

随着经济的进步和社会的发展,人们对能源以及环境问题有了日渐深入的认识。近年来,具有 D- π -A 构型的有机荧光材料作为新型功能材料的一员,因其在生物成像、环境监测和有机电子领域应用广泛,而受到越来越多的关注,特别是在有机发光或平板显示领域^[1-6]。吡咯并[3,2-b]吡咯是由 8 个原子组成的一个刚性的平面结构,离域流动着 10 个电子,富电子的性质非常显著^[7-8]。作为良好的给电子基团,吡咯并[3,2-b]吡咯已被成功的应用于有机场效应晶体管以及有机电阻记忆装置^[9-10]。本研究结合以往构建 D-A 分子的经验,引入电子给体基团-吡咯并[3,2-b]吡咯,以苯磺酰基为电子受体,设计并通过多步反应成功合成了两个基于吡咯并[3,2-

b]吡咯的新型 D- π -A 化合物 2,5-二(4-(苯磺酰基)苯基)-1,4-二(4-叔丁基苯基)吡咯并[3,2-b]吡咯(DPSPP)、2,5-二(5,5-二氧-2-二苯并噻吩基)-1,4-二(4-叔丁基苯基)吡咯并[3,2-b]吡咯(BTPP)(Scheme 1)。通过改变吡咯并[3,2-b]吡咯环上 2,5 位的取代基,可将目标化合物的荧光光谱从蓝光调节至绿光区域,化合物均具有较高的荧光量子产率,在发光显示领域有很好的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对叔丁基苯胺、2,3-丁二酮、对甲苯磺酸、液溴、对氟苯甲醛、二苯并噻吩、二甲基亚砜、间氯过氧苯

基金项目:国家自然科学基金(51603088);江苏省自然科学基金(BK20150154)

作者简介:刘欢(1992-),男,在读硕士研究生,主要从事有机发光材料方面的研究。

联系人:叶俊,博士,副教授,研究方向为有机发光材料。

甲酸、苯亚磺酸钠、无水 N,N -二甲基甲酰胺、二苯甲酮、正丁基锂(n -BuLi)、冰醋酸、硫代硫酸钠、二氯甲烷、硫酸钠、石油醚,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

电子分析天平(BS124S型),德国赛多利斯公司;温度数显恒温磁力搅拌器(B11-3型),上海司乐仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6050型),上海一恒科学仪器有限公司;暗箱式三用紫外分析仪(ZF-20D型),上海精科实业有限公司;旋片式真空泵(2XE-4型),临海谭氏真空设备有限公司;循环水式多用真空泵(SHB-Ⅲ型),郑州长城科工贸有限公司;核磁共振仪(^1H -NMR, EFT-90型),美国 Anasaz 公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, U-3900型),Hitachi 公司;瞬态稳态荧光光谱仪(QM/TM型),HORIBA 堀场有限公司;电化学工作站(CHI660A型),上海辰华公司。

1.2 化合物的合成

1.2.1 化合物 DPSPP 的合成

第一步,往装有冷凝管带有搅拌的 100mL 的圆底烧瓶中加入 60mL 二甲基亚砜,然后向瓶中加入 8.2g(0.05mol)苯亚磺酸钠、6.2g(0.05mol)对氟苯甲醛,然后采用温度数显恒温磁力搅拌器(B11-3型,上海司乐仪器有限公司)120℃搅拌 4d。反应结束后冷却至室温,将反应后的混合物倒入大量水中,析出的沉淀过滤并用水洗多次,然后将此沉淀物采用乙酸乙酯/二氯甲烷的混合溶剂重结晶三次,得到 4-苯磺酰基苯甲醛 9.8g,产率 80%。

第二步,在氮气保护下,往装有冷凝管带有搅拌的 50mL 的两口圆底烧瓶中加入 2.46g(10mmol)4-苯磺酰基苯甲醛、1.59mL(10mmol)对叔丁基苯胺、0.2g(1mmol)对甲苯磺酸、20mL 冰醋酸,加热至 90℃反应 30min,然后缓慢地加入 0.44mL 2,3-丁二酮,之后在 90℃条件下继续反应 3h。反应结束后冷却至室温,将生成的沉淀物过滤并用冰醋酸洗涤两至三次,得到的粗产物用乙酸乙酯重结晶 3 次,得到黄色固体,1.18g,产率 29%,即制得 DPSPP。

1.2.2 化合物 BTPP 的合成

第一步,取 1L 的圆底烧瓶,称取 9.2g(50mmol)二苯并噻吩溶于 600mL 的二氯甲烷中,逐滴滴加 2.3mL(45mmol)溴水(Br_2),采用温度数显恒温磁力搅拌器(B11-3型,上海司乐仪器有限公司)剧烈搅拌,滴加结束后,继续在室温下搅拌 10h。反应结束后,往反应体系中加入亚硫酸钠水溶液,将有机相

分离并用无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去溶剂之后得到粗产物白色固体,将粗产物用乙酸乙酯重结晶三次得到纯的 2-溴二苯并噻吩 8.2g,产率 72%。将得到的 2-溴二苯并噻吩采用真空干燥箱(DZF-6050型,上海一恒科学仪器有限公司)干燥 24h 后继续接下来的反应,在氮气氛围,取 2-溴二苯并噻吩 7.04g(27.15mmol)溶于 30mL 无水四氢呋喃中,用液氮维持体系温度在-78℃, N_2 氛围下用注射器缓慢注入正丁基锂(1.6mol 正己烷) 16.92mL(27.1mmol),然后在-78℃搅拌 1h,之后往体系中加入 2.07mL(27mmol)无水 N,N -二甲基甲酰胺,然后将反应体系加热回流 3h。反应结束后,加水猝灭,将反应混合物用乙醚萃取 4 次,收集有机层,用无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去溶剂之后得到粗产物,然后用乙醇重结晶三次得到纯的二苯并噻吩-2-甲醛 4.0g,产率 71%。

称取二苯并噻吩-2-甲醛 3.18g(15mmol)溶于 100mL 二氯甲烷中,搅拌条件下加入 25.9g(0.15mmol)间氯过氧苯甲酸,常温条件下反应 24h。反应结束后,往反应体系中加入 200mL 饱和碳酸氢铵溶液猝灭,有机相用饱和碳酸氢铵溶液清洗两至三次,之后用无水硫酸镁干燥,减压蒸馏除去溶剂后得到 5,5-二氧-2-二苯并噻吩甲醛,白色固体 3.48g,产率 95%。

第二步,在氮气保护下,往装有冷凝管、带有搅拌的 50mL 的两口圆底烧瓶中加入 2.44g(10mmol) 5,5-二氧-2-二苯并噻吩甲醛、1.59mL(10mmol)对叔丁基苯胺、0.2g(1mmol)对甲苯磺酸、20mL 冰醋酸,加热至 90℃反应 30min,然后缓慢地加入 0.44mL 2,3-丁二酮,之后在 90℃条件下继续反应 3h。反应结束后将反应体系冷却至室温,得到的沉淀物过滤并用冰醋酸洗涤两至三次,得到的粗产物用乙酸乙酯重结晶 3 次,得到黄色固体 1.04g,即制得 BTPP,产率为 26%。

2 结果与讨论

2.1 化合物的热稳定性分析

热稳定性对材料来说至关重要,关系到其在应用过程中的使用寿命,对有机电致发光器件更是如此。DPSPP(a)、BTPP(b)的热失重曲线见图 1。从图 1(a)、图 1(b)可以看出,DPSPP、BTPP 均具备高的分解温度(大于 300℃),说明 DPSPP、BTPP 的热稳定性良好,可以保证在应用中的正常工作。

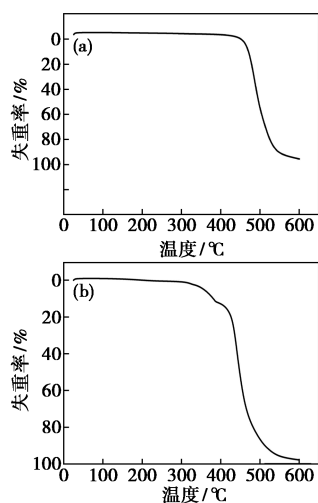


图 1 DPSPP(a)、BTPP(b)的热失重曲线

2.2 化合物的光学性能研究

DPSPP、BTPP 在甲苯中的 UV-Vis 谱线和荧光发射谱线见图 2。从图的 UV-Vis 谱线可以看出, DPSPP 和 BTPP 分别在 408nm、447nm 有 1 个强的吸收峰, 展现相同的吡咯并[3,2-b]吡咯结构的特征峰, 可能归因于体系的分子内电荷转移所形成的峰; BTPP 相对 DPSPP 来说, 最大吸收波长明显红移, 将近 40nm, 这是由于 BTPP 中添加了比 DPSPP 添加的苯磺酰基吸电子能力更强以及共轭程度更大的 5,5-二氧-2-二苯并噻吩基吸电子基团; 从荧光发射谱线可以看出, 发射峰的位置由 DPSPP 的 457nm(蓝光)红移到 505nm(绿光), 通过以硫酸喹啉作为参比, 计算得出 DPSPP、BTPP 的荧光量子产率高达 90% 以上, 与紫外吸收的趋势一样, 由于改变吸电子基团, 加上共轭程度的增大, BTPP 的发射光谱相比较于 DPSPP 有明显的红移, 从 457nm 红移到 505nm, 另还可以看出, DPSPP 的发射峰存在 1 个明显的肩峰并且伴随着较小的半峰宽, 可能是由于其发射过程中伴随着局域态的发射。

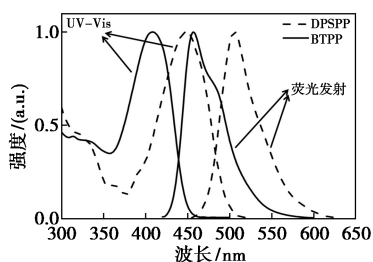


图 2 DPSPP、BTPP 在甲苯中的 UV-Vis 谱图和荧光发射谱图

2.3 化合物的电化学性能分析

为了研究前线轨道的能级, 通过循环伏安法

(CV)测试了两种化合物的电化学性质。DPSPP、BTPP 的循环伏安曲线见图 3。从图可以看出, DPSPP、BTPP 在正向扫描时都有一个准可逆的氧化峰, 负向扫描时没有观察到还原信号, 根据第一起始氧化电位, 二茂铁作为内标(真空能级 -4.8eV), 可以粗略估算出各个化合物的最高已占轨道(HOMO)能级, DPSPP 和 BTPP 分别为 -5.28eV 、 -5.27eV , 这些相对高的 HOMO 能级应该来源于吡咯并[3,2-b]吡咯的富电子性质; 最低未占轨道(LUMO)能级根据 HOMO 能级和 E_g 计算得到^[5], DPSPP 和 BTPP 表现出相近的 HOMO 能级, 可能归因于相同的给电子基团, 但 DPSPP 和 BTPP 的 LUMO 能级分别为 -2.51eV 和 -2.75eV , 有一定的差距, 可能是由于 BTPP 中吸电子基团的 5,5-二氧-2-二苯并噻吩基比 DPSPP 中的苯磺酰基有较强的吸电子能力, 并且存在相对扩大的 π 共轭体系足以稳定接受电子, 因此能够显著降低 LUMO 能级。

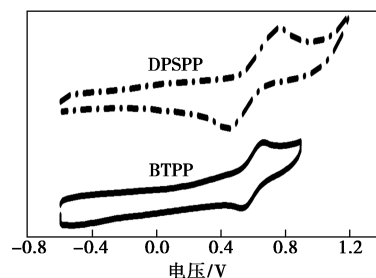


图 3 DPSPP、BTPP 的循环伏安曲线

3 结论

成功合成了基于吡咯并[3,2-b]吡咯的两种 D- π -A 结构的化合物 DPSPP、BTPP, 以吡咯并[3,2-b]吡咯作为给电子基团, 通过在其 2,5 位上改变吸电子基团(不同的吸电子能力以及不同的共轭程度), 从而系统地调控其发射光谱, 使得发射光谱从蓝光红移至绿光区域。DPSPP 和 BTPP 的荧光量子产率达到 90% 以上, 具有较好的性能。

参考文献

- [1] Lu H G, Zheng Y D, Zhao X W, et al. Highly efficient far red/near-infrared solid fluorophores: aggregation-induced emission, intramolecular charge transfer, twisted molecular conformation, and bioimaging applications[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(1): 155-159.
- [2] Dong M S, Whitten D G. Solvatochromic behavior of intramolecular charge-transfer diphenylpolyenes in homogeneous solution and microheterogeneous media[J]. J Phys Chem, 1988, 92(10): 2945-2956.

(下转第 250 页)