

电子受体芳基硼和电子给体吡咯[3,2-b]并吡咯杂化的新型有机发光分子的合成及其性质研究

李 川 刘 欢 叶 俊 张 弛*

(江南大学化学与材料工程学院,无锡 214122)

摘 要 富电子的吡咯[3,2-b]并吡咯具有特异的光电性能,硼是一种缺电子原子,利用其空的 d 轨道做电子受体单元,通过将 2 个单元相互结合,合成了一种新型含硼的吡咯[3,2-b]并吡咯发光分子(Mes2BPP),热降解温度为 390.1℃,通过理论计算、光物理、电化学等表征手段研究了其结构和内在性能之间的关系,结果证明,该化合物在有机电致发光器件中具有巨大的潜力。

关键词 吡咯[3,2-b]并吡咯,芳基硼,有机发光分子

Synthesis and property of a new organic luminescent molecule with electron acceptor aryl boron and electron donor pyrrole[3,2-b]pyrrole

Li Chuan Liu Huan Ye Jun Zhang Chi

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

Abstract Pyrrole-[3,2-b]pyrroles possesses interesting optoelectronic properties. Boron atom is often used as an electron acceptor because of its empty d orbit. A new type pyrrole-[3,2-b]pyrroles emitter containing boron atom unit was synthesized, and detailedly introduced its synthesis method and reaction mechanism. Its thermal degradation temperature was 390.1℃. Through thermogravimetric analysis and theoretical calculation, the photophysical, electrochemical properties were tested to research the relationship between its structure and properties. As a result, Mes2BPP had a great potentiality in the field of organic electroluminescence devices.

Key words pyrrole-[3,2-b]pyrrole, aryl boron, organic fluorescent material

含杂原子的并环戊二烯是一种带有 2 个五元环的典型杂环化合物^[1],因为具有 10 π 电子的芳香衍生物在电子装置中具有很大的潜在应用,如在太阳能电池^[2]、晶体管^[3]和电致变色器件^[4-5]领域,受到科研人员的关注。而在这些芳香性的杂五元环中,被研究最频繁的就是噻吩[3,2-b]噻吩和噻吩[3,2-b]吡咯^[6-12]。在此背景下,由于吡咯[3,2-b]吡咯衍生物高的荧光量子产率和重要的双光子横截面吸收^[13-15],近年来越来越受到人们的关注。除此之外,吡咯[3,2-b]吡咯被预测在 10 π 的芳香系统中(如噻吩[3,2-b]噻吩和噻吩[3,2-b]吡咯)是最有效的电子供体基团^[16]。氮杂的环戊二烯衍生物具有非常宽的吸收光谱和从蓝到红的可变化发光光谱^[17-19]。

吡咯[3,2-b]吡咯衍生物的技术已在卤代烃的检测^[20]和有机阻变存储器^[21]的应用已见报道。然

而吡咯[3,2-b]吡咯衍生物在光电领域的研究却鲜有报道,而其他的杂原子五元环衍生物作为发光体应用在染料敏化太阳能电池(DSSC)^[22-23]、钙钛矿太阳能电池(PSC)^[24]、有机发光二极管(OLED)^[25]、有机发光晶体管(OLET)^[26]、有机光伏电池(OPV)^[27]和有机光电晶体管(OPT)的研究已有报道^[28]。

本研究以 D-A 型的分子结构为基本支架,在吡咯[3,2-b]吡咯五元环的基础上引入缺电子的硼单元,成功合成了硼吡咯[3,2-b]并吡咯发光分子(Mes2BPP, Scheme 1),有望将其作为发光染料应用到电致发光器件领域。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对溴苯甲醛、对叔丁基苯胺、2,3-丁二酮、对甲

基金项目:国家自然科学基金(51603088,21267003);江苏省自然科学基金(BK20150154)

作者简介:李川(1991-),男,硕士,主要从事有机发光二极管研究。

联系人:张弛(1975-),男,博士,教授,主要从事有机光电新材料研究。

苯磺酸、冰醋酸、氯苯、乙酸乙酯、无水四氢呋喃、正丁基锂(*n*-BuLi)、二(均三甲基苯基)氟化硼、无水硫酸钠、二氯甲烷、石油醚(60~90℃),国药集团化学试剂有限公司。

电子天平(AR1530/C型),豪斯国际贸易有限公司;磁力加速搅拌器(JB-3型),上海司乐科技有限公司;真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司;暗箱式三用紫外分析仪(WFH-203B型)上海精科实业有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A型),上海精宏仪器设备有限公司;旋片式真空泵(2XE-4型),临海谭氏真空设备有限公司;循环水式真空泵[SHZ-D(Ⅲ)型],巩义市予华仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-1901型),北京普析通用公司;核磁共振仪(¹H-NMR, EFT-90型),美国 Anasaz 公司;核磁共振仪(¹³C-NMR, EFT-90型),美国 Anasaz 公司;热重-差热分析仪(TG8210型),日本理光株式会社;瞬态稳态荧光光谱仪(QM/TM, FluoroMax-4型),HORIBA 堀场有限公司;电化学工作站(IM6型),德国札纳公司。

1.2 样品的制备

第一步,在氮气保护条件下,往装有冷凝管带有搅拌的 100mL 的两口圆底烧瓶中加入 7.6g (40mmol)对溴苯甲醛、6.36mL(40mmol)对叔丁基苯胺、0.8g(4mmol)对甲苯磺酸、50mL 冰醋酸,采用电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A型,上海精宏仪器设备有限公司)加热至 90℃反应 30min,然后缓慢加入 1.76mL(20mmol)2,3-丁二酮,之后在 90℃继续反应 3h。反应结束后冷却至室温,将生成物沉淀过滤并用冰醋酸洗涤 2~3 次,得到的粗产物采用热的氯苯洗涤并趁热过滤,将收集到的滤液减压蒸馏除去溶剂,得到的固体用乙酸乙酯重结晶 4 次,得到纯的 1,4-二(4-叔丁基苯基)-2,5-二溴-1,4-二氢吡咯并[3,2-b]吡咯,白色固体 4.070g,产率 30%。

第二步,在氮气保护条件下,在 500mL 的反应管中,将 2.38g(3.5mmol)1,4-二(4-叔丁基苯基)-2,5-二溴-1,4-二氢吡咯并[3,2-b]吡咯溶于 350mL 无水四氢呋喃中,采用液氮维持体系温度在-78℃,N₂氛围条件下采用恒压漏斗缓慢滴加 4.69mL (7.5mmol)正丁基锂(溶于 1.6mol 正己烷中),滴加完全后反应 1h,然后将 2.0g(7.4mmol)二-2,4,6-三甲基苯基氟化硼溶于 20mL 无水四氢呋喃的溶液,快速加入到反应体系中,采用磁力加速搅拌器

(JB-3型,江苏澳华有限公司)搅拌 10h 后结束反应。往体系中加入去离子水,混合体系用二氯甲烷萃取多次,收集有机相。分离出的有机相采用无水硫酸干燥,减压蒸馏除去溶剂后,得到的粗产物采用石油醚:二氯甲烷(5:1)作为洗脱剂,硅胶层析柱提纯得到绿色固体 2.497g,即制得 Mes2BPP,产率 70%。

1.3 样品的测试

采用核磁共振仪(¹H-NMR, EFT-90型,美国 Anasaz 公司)、核磁共振仪(¹³C-NMR, EFT-90型,美国 Anasaz 公司)对样品进行测试。采用热重-差热分析仪(TG8210型,日本理光株式会社)对样品进行测试。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-1901型,北京普析通用公司)对样品的吸光度进行测试。采用瞬态稳态荧光光谱仪(QM/TM, FluoroMax-4型, HORIBA 堀场有限公司)对样品的电致发光性能进行测试。采用电化学工作站(IM6型,德国札纳公司)对样品的电化学性能进行测试,其中采用玻碳电极作工作电极、铂丝电极作对电极、银/氯化银(Ag/AgCl)电极作参比电极,采用 0.1mol/L 的四丁基六氟磷酸铵(TBAPF₆)作支持电解质,无水的二氯甲烷作为溶剂。测试前除去溶剂中的氧气,扫描速率为 100mV/s。

2 结果与讨论

2.1 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 分析

Mes2BPP 的 ¹H-NMR 为(400MHz, CDCl₃), δ 7.40~7.28(t, 8H), 7.22~7.10(d, 8H), 6.79(s, 8H), 6.49(s, 2H), 2.29(s, 12H), 2.00(s, 24H), 1.34(s, 18H)。Mes2BPP 的 ¹³C-NMR 为(101MHz, CDCl₃), δ 149.14, 139.91, 138.25, 135.44, 134.32, 129.41, 128.23, 127.14, 126.71, 124.37, 121.58, 119.37, 112.15, 96.70, 53.40, 34.63, 31.37, 26.91, 25.13。MS (TOF-ES): 1018.354。通过核磁氢谱和碳谱确定了目标化合物中氢原子和碳原子的个数,质谱确定目标化合物的分子量。

2.2 Mes2BPP 的单晶结构分析

Mes2BPP 的晶体结构图见图 1。从图可以看出, Mes2BPP 的结构是以吡咯[3,2-b]吡咯为中心的中心对称结构,其中各个芳香的环所在的平面,以及它们平面之间的角度均在图中标出,可以看出平面 2 所在的苯环与吡咯[3,2-b]吡咯所在的平面 1 之间的角度最小,为 38.53°,而其他的角度均较大。

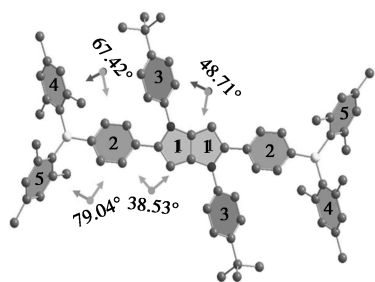


图 1 Mes2BPP 的晶体结构图

2.3 Mes2BPP 的热稳定性分析

热稳定性对于材料来说至关重要,关系到其应用过程中的使用寿命,在有机电致发光器件更是如此。Mes2BPP 的热失重曲线见图 2。从图可以看出,在 Mes2BPP 质量损失为 5% 条件下的热降解温度(T_d)为 390.1℃,如此高的温度表明 Mes2BPP 具有良好的热稳定性,适合在有机电致发光器件制备中的蒸镀,可以保证在应用中正常工作。

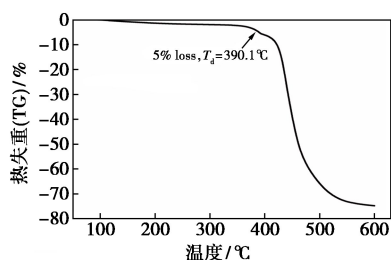


图 2 Mes2BPP 的热失重曲线图

2.4 Mes2BPP 的电化学性能分析

Mes2BPP 的循环伏安曲线见图 3。从图可以看出, Mes2BPP 在正向扫描的时候出现了 1 个准可逆的氧化峰,其开始电压为 0.26V,如此低的氧化电势电压,说明 Mes2BPP 很容易被氧化,这得益于 Mes2BPP 中吡咯[3,2-b]吡咯的富电子能力,然而负向扫描时却没有发现还原信号的出现,根据二茂铁完全可逆的真空能级 -4.8eV , Mes2BPP 的最高占据分子轨道(HOMO)能级为 -5.06eV ,考虑到 Mes2BPP 在紫外吸收光谱中低能量处的截止波长为 355.06nm,所以 HOMO-最低未占据分子轨道(LUMO)之间的能级差^[29] (ΔE_g)为 3.49eV,所以 Mes2BPP 的 LUMO 能级为 -1.57eV 。

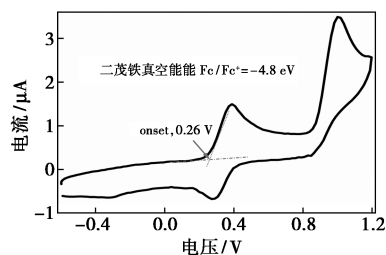


图 3 Mes2BPP 的循环伏安曲线图

2.5 Mes2BPP 的密度泛函(DFT)理论计算

为了研究 Mes2BPP 前线分子轨道的分布,采用 Gaussian 模拟对 Mes2BPP 进行了密度泛函的理论计算,结果见图 4。从图可以看出, Mes2BPP 的最高占据分子轨道 HOMO 主要分布在吡咯[3,2-b]吡咯环(平面 1)和与其相连的苯桥环(平面 2)上,然而平面 3 却完全没有轨道分布,这说明平面 3 和平面 1 是完全不共轭的,它们之间的角度为 48.71° 太大,超过了共轭所能允许的最大值,而平面 2 和平面 1 之间的 38.53° 仍在共轭所允许的最大值之下,所以 HOMO 的电子主要为吡咯[3,2-b]吡咯和苯环上的 π 电子和 N 上的孤对电子 n; 同理,它的最低未占据分子轨道 LUMO 主要分布在 B 原子空轨道上和吡咯[3,2-b]吡咯环和苯环的 π^* 上,如此在 Mes2BPP 被激发条件下,会形成定域激发态和分子内的电荷转移激发态,这与光物理性能结论一致。

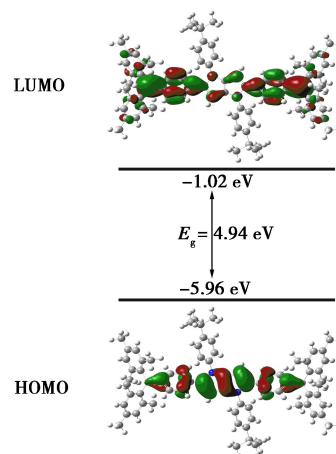


图 4 Mes2BPP 的前线分子轨道分布图

3 结论

设计并成功合成了基于吡咯并[3,2-b]吡咯的一种新型有机发光化合物 Mes2BPP。通过单晶衍射得知它是一种中心对称结构,热重分析证明了 Mes2BPP 具有良好的热稳定性,热降解温度达到 390.1℃。通过电化和密度泛函理论计算,从实验和理论上同时证明了 Mes2BPP 可以用来制备有机电致发光器件,因为它的前线分子轨道能级处在电致发光器件要求的最佳能级范围之内。基于吡咯[3,2-b]吡咯的化合物在光学材料应用领域具有很大的潜力。

参考文献

- [1] Krutosiková A, Gracza T. Recent studies in chemistry of hetero analogs of pentalene dianion[J]. Scientific Reports, 2008,

- 7711:1-7.
- [2] Biswas A K, Das A, Ganguly B. Can fused-pyrrole rings act as better π -spacer units than fused-thiophene in dye-sensitized solar cells—a computational study[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(11): 9304-9312.
 - [3] McCulloch I, Heeney M, Chabinyc M L, et al. Semiconducting thienothiophene copolymers: design, synthesis, morphology, and performance in thin-film organic transistors[J]. *Adv Mater*, 2009, 21: 1091-109.
 - [4] Roncali J. Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 1992, 92(4): 711-738.
 - [5] Jin Y E, Kim K, Song S, et al. New conjugated polymer based on dihydroindolindole for LEDs[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2006, 27(7): 1043-1047.
 - [6] Capan A, Veisi H, Goren A C, et al. Concise syntheses, polymers, and properties of 3-arylthieno [3,2-b] thiophenes[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(20): 8228-8236.
 - [7] Fuller L S, Iddon B, Smith K A. Thienothiophenes synthesis, metallation and bromine $\rightarrow$ lithium exchange reactions of thieno [3,2-b] thiophene and its polybromo derivatives[J]. *Journal of the Chemical Society (Perkin Transactions 1)*, 1997 (22): 3465-3470.
 - [8] Henssler J T, Zhang X, Matzger A J. Thiophene/thieno [3,2-b] thiophene co-oligomers; fused-ring analogues of sexithiophene[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74(23): 9112-9119.
 - [9] Kim J, Han A R, Seo J H, et al. β -Alkyl substituted dithieno [2,3-d;2',3'-d'] benzo [1,2-b;4,5-b'] dithiophene semiconducting materials and their application to solution-processed organic transistors[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(17): 3464-3472.
 - [10] Koh K, Wong-Foy A G, Matzger A J. A porous coordination copolymer with over 5000 m²/g BET surface area[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(12): 4184-4185.
 - [11] Kuhn M, Falk F C, Paradies J. Palladium-catalyzed C—S coupling: access to thioethers, benzo [b] thiophenes, and thieno [3,2-b] thiophenes[J]. *Organic Letters*, 2011, 13(15): 4100-4103.
 - [12] Nenajdenko V G, Sumerin V V, Chernichenko K Y, et al. A new route to annulated oligothiophenes[J]. *Organic Letters*, 2004, 6(20): 3437-3439.
 - [13] Orłowski R, Banasiewicz M, Clermont G, et al. Strong solvent dependence of linear and non-linear optical properties of donor-acceptor type pyrrolo [3,2-b] pyrroles [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(37): 23724-23731.
 - [14] Friese D H, Mikhaylov A, Krzeszewski M, et al. Pyrrolo [3,2-b] pyrroles—from unprecedented solvatochromism to two-photon absorption[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(50): 18364-18374.
 - [15] Krzeszewski M, Kodama T, Espinoza E M, et al. Nonplanar butterfly-shaped π -expanded pyrrolopyrroles[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(46): 16478-16488.
 - [16] Tanaka S, Kumagai T, Mukai T, et al. 1,4-Dihydropyrrolo [3,2-b] pyrrole: the electronic structure elucidated by photoelectron spectroscopy[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1987, 60(6): 1981-1983.
 - [17] Hayase F, Takahashi Y, Tominaga S, et al. Identification of blue pigment formed in a d-xylose-glycine reaction system[J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 1999, 63(8): 1512-1514.
 - [18] Sasaki S, Shirahashi Y, Nishiyama K, et al. Identification of a novel blue pigment as a melanoidin intermediate in the d-xylose-glycine reaction system [J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2006, 70(10): 2529-2531.
 - [19] Shirahashi Y, Watanabe H, Hayase F. Identification of red pigments formed in a d-xylose-glycine reaction system[J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2009, 73(10): 2287-2292.
 - [20] Wu J Y, Yu C H, Wen J J, et al. Pyrrolo-[3,2-b] pyrroles for photochromic analysis of halocarbons[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 88(2): 1195-1201.
 - [21] Canjeevaram Balasubramanyam R K, Kumar R, Ippolito S J, et al. Quadrupolar (A- π -D- π -A) tetra-aryl 1,4-dihydropyrrolo [3,2-b] pyrroles as single molecular resistive memory devices: substituent triggered amphoteric redox performance and electrical bistability[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(21): 11313-11323.
 - [22] Lee M W, Kim J Y, Son H J, et al. Tailoring of energy levels in D- π -A organic dyes via fluorination of acceptor units for efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 1-6.
 - [23] Fuse S, Sugiyama S, Maitani M M, et al. Elucidating the structure-property relationships of donor- π -acceptor dyes for dye-sensitized solar cells (DSSCs) through rapid library synthesis by a one-pot procedure[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(34): 10685-10694.
 - [24] Liu X, Kong F, Guo F, et al. Influence of π -linker on triphenylamine-based hole transporting materials in perovskite solar cells[J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 139: 129-135.
 - [25] Holzer B, Bintinger J, Lumpi D, et al. Color fine-tuning of optical materials through rational design[J]. *Chem Phys Chem*, 2017, 18(5): 549-563.
 - [26] Soldano C, D'Alpaos R, Generali G. Highly efficient red organic light-emitting transistors (OLETs) on high-k dielectric[J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(4): 800-805.
 - [27] Che X, Chung C L, Liu X, et al. Regioisomeric effects of donor-acceptor-acceptor' small-molecule donors on the open circuit voltage of organic photovoltaics[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(37): 8248-8255.
 - [28] Noh Y Y, Kim D Y, Yoshida Y, et al. High-photosensitivity p-channel organic phototransistors based on a biphenyl end-capped fused bithiophene oligomer[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(4): 043501-043509.
 - [29] Ye J, Chen Z, Fung M K, et al. Carbazole/sulfone hybrid D- π -A-structured bipolar fluorophores for high-efficiency blue-violet electroluminescence[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(13): 2630-2637.

收稿日期: 2018-03-26

修稿日期: 2019-05-30