基于吡咯并吡咯二酮的D-A化合物的合成及其光学性质研究

江润生^{①②}, 李勇军^{①②*}, 高娟^{①②}, 刘辉彪^{①②}, 李玉良^{①②}

① 中国科学院化学研究所, 中国科学院有机固体重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100190

② 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: liyj@iccas.ac.cn

收稿日期: 2016-04-19; 接受日期: 2016-06-20; 网络版发表日期: 2016-09-09

国家自然科学基金(编号: 21322301)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2012CB932901)和中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDA09020302, XDB12010300)资助项目

摘要 通过Suzuki反应, 在噻吩取代吡咯并吡咯二酮(DPP)的两端引入不同的电子给受体, 成功构建了一系列基于吡咯并吡咯二酮的D- π -A化合物. 通过核磁共振谱、紫外-可见吸收光谱、荧光光谱、循环伏安结合理论计算对这一系列化合物进行了表征. 通过对比发现, 随着分子共轭长度的增加, 其紫外吸收呈现较明显的红移, 最大移动到近红外区(650 nm). 电化学研究表明, 该类化合物具有较低的能级. 光学以及电化学性质研究表明, 该DPP类化合物可以作为构建有机电子学方面的重要材料, 特别是在有机太阳能电池方面具有潜在的应用.

关键词 吡咯并吡咯二酮, 三苯胺, 苯并噻二唑, 卟啉, 合成, 光学性质

1 引言

分子内共轭的电荷转移化合物是指在共轭结构的分子上引入电子推-拉基团的化合物, 分子内的电荷转移作用能够改变分子的偶极矩, 从而引起大的斯托克斯(Stokes)位移的出现^[1-7]. 因此, 可以通过调控电荷转移的效率改善分子的光电性能^[8-11]. 近些年, 科研工作者通过在共轭结构上引入不同的给受基团获得大量具备分子内电荷转移化合物, 这些化合物被广泛应用于离子识别^[12-15]、非线性光学材料^[16-18]和有机太阳能电池等领域^[19-22].

吡咯并吡咯二酮化合物(DPP)于1974年由Farnum

等^[23]首次发现, 并报道了其合成方法. 1980年, 在Iqbal的带领下, 该课题组^[24]对DPP的合成路线进行了改善, 通过芳香乙腈和琥珀酸酐的反应, 可以一步反应得到较高产率的DPP. 自此之后, 各种DPP的衍生物被合成出来, 并且受到广泛关注. DPP基团具有强的荧光特性、宽的光吸收范围, 同时具有亮丽的颜色以及很好的光、热、机械稳定性和良好的电荷传输性能, DPP通常作为高性能染料被广泛应用于涂料、墨水和塑料等方面^[25-27]. 由于具备较好的电荷传输性能, 近年来, DPP类衍生物已经作为光电材料应用于有机场效应晶体管(OFET)^[28-30]、有机太阳能电池(OPV)^[31,32]、固态激光染料^[33,34]、有机电致发光材料(OLED)^[35-37]、

引用格式: 江润生, 李勇军, 高娟, 刘辉彪, 李玉良. 基于吡咯并吡咯二酮的D-A化合物的合成及其光学性质研究. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1131-1140
Jiang R, Li Y, Gao J, Liu H, Li Y. Synthesis, optical and redox properties of donor-acceptor molecules based on diketopyrrolopyrrole. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1131-1140, doi: 10.1360/N032016-00084

传感材料和双光子吸收材料等^[38-41]. 同时, 基于DPP类化合物的小分子还应用于构建化学传感器^[42,43].

DPP化合物具有很强的分子内氢键作用和分子间 π - π 相互作用, 一般不溶于常用的有机溶剂. 但是, 通过用烷基链取代DPP氮原子上氢的方法, 可以降低其分子之间的相互作用, 从而有效地增加其溶解性^[25]. 与此同时, DPP分子也是一类典型的缺电子化合物, 具有较大的共轭体系, DPP分子在460~520 nm处呈现强的吸收, 且具有较大的Stokes位移以及较高的荧光量子产率, 未经修饰的DPP本身发绿色荧光, 经过一定修饰的DPP衍生物的荧光甚至可以达到近红外区.

噻吩并吡咯二酮衍生物具有良好的光电化学性能, 并且具有较低的氧化电位、较低的能隙及良好的导电性能和光学性能. 2004年, 首次报道了基于噻吩并吡咯二酮的DPP衍生物荧光染料的成功合成^[34]. 随后, 2008年Turbiez课题组^[44]报道了该类化合物的具体合成路线. 他们在DPP的两端溴代后, 通过钯催化的Suzuki偶联得到该系列化合物. 近年来, Geerts等^[45]期望围绕溴代的噻吩并吡咯二酮进行修饰衍生该类化合物, 但是他们所合成的化合物并未通过使用一些给电子基团来替代溴原子从而获得光学性能好的光电材料. 由于DPP是很好的电子受体以及 π 共轭体, 2011年Würthner课题组^[46]通过钯催化下的Suzuki、Still和Negishi偶联反应, 在DPP的噻吩端引入具有强拉电子能力的基团氰基以及具有强推电子能力的基团二甲氨基, 得到了基于D-A给受体系的含噻吩并吡咯二酮的衍生物, 其表现出很宽的紫外吸收带(540~680 nm)

以及较高的荧光量子产率.

前述化合物主要是在DPP的噻吩两端进行修饰, 得到对称的DPP衍生物, 但是对于DPP不对称修饰的衍生物很少见到报道, 通过在DPP分子单边引入一些不同的推拉电子基团构建分子内电荷转移化合物, 调控分子内的电荷转移效率, 期望能够获得具备良好性能的光学材料并且扩展其应用范围. 本文以DPP为核心, 在DPP的单边引入强电子给体三芳胺、咔唑等单元, 获得了一系列DPP类衍生物DPP-1和DPP-3. 为了进行较好的对比, 同时合成了其对称修饰的DPP衍生物DPP-2和DPP-4 (图1). 通过探索这一系列化合物的光电性质, 扩展其在光能转换材料、荧光传感以及双光子吸收材料方面的潜在应用.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

叔戊醇、*N*-溴代丁二酰亚胺和四(三苯基膦)钯自安耐吉化学(中国), 叔丁醇钾购自Acros (Belgium), 噻吩甲腈购自Sigma-Aldrich (美国), 丁二酸二异丙酯和四丁基六氟磷酸铵购自Alfa Aesar (美国), 甲基吡咯烷酮购自国药集团化学试剂有限公司(中国), 溴代十八烷购自北京偶合科技有限公司(中国). 对于有特殊要求的反应, 所用试剂及溶剂均经常规纯化处理过程处理. 分离产物所用层析柱硅胶为200~300目.

¹H NMR谱用Bruker ARX400 (瑞士)核磁共振仪测得, CDCl₃为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标. 质谱用

图1 目标化合物DPP-1~DPP-4的结构式(网络版彩图)

Bruker Biflex III MALDI-TOF (瑞士)质谱仪测得. 元素分析在Carlo Erba1106 (意大利)元素分析仪上进行. 紫外-可见吸收光谱用Hitachi U-3010光谱仪(日本)测得, 二氯甲烷为溶剂. 红外光谱用PerkinElmer System 2000型(美国)光谱仪测得, KBr压片. 循环伏安谱以三电极体系在CHI660D电化学工作站测得, 玻碳电极作工作电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 铂电极为对电极, 0.1 M四丁基六氟磷酸铵为电解质. 荧光光谱用Hitachi F-4500型光谱仪(日本)测得, 二氯甲烷为溶剂, 在室温条件下进行测试, 荧光量子产率(Φ_f)以DPP二氯甲烷溶液为参比($\Phi_f=1$)在二氯甲烷溶液体系中测得.

2.2 化合物的合成与表征

DPP类化合物的合成路线如图2所示.

2.2.1 DTP

在250 mL三口烧瓶中, 先加入100 mL叔戊醇, 加热至约40℃, 慢慢加入10 g (0.2 mol)叔丁醇钾, 升至110℃反应1.5 h, 待叔丁醇钾完全溶解, 反应完毕. 维持110℃温度, 慢慢加入18.2 g (0.1 mol)噻吩甲腈, 在110℃下继

续反应1 h, 在N₂保护下慢慢滴入溶于30 mL叔戊醇中的丁二酸二异丙酯8.1 mL (0.04 mol), 滴加过程约1.5 h. 滴完后, 110℃下继续反应4 h. 停止反应后, 降温至50℃, 向反应液中慢慢滴入40 mL盐酸和80 mL甲醇中和, 并回流30 min, 冷却至室温, 将反应液慢慢倒入盛有冰块的大烧杯中, 抽滤除去溶剂, 得到的滤饼用甲醇和水洗2次, 干燥烘干, 称重为9.5 g, 产率为64%.

2.2.2 DPP

在250 mL的两口圆底烧瓶中, 加入化合物DTP (4.00 g, 13.3 mmol)、碳酸钾(5.53 g, 40.0 mmol)和100 mL的甲基吡咯烷酮. 氩气保护下, 缓慢滴加溴代十八烷(15 mL, 45.0 mmol), 在110℃反应24 h. 反应结束后, 冷却至室温, 将产物倒入冰水中, 二氯甲烷萃取, 有机层经无水硫酸镁干燥后, 减压除去溶剂, 粗品经硅胶柱(200~300目)提纯, 洗脱剂为二氯甲烷/石油醚(v:v, 1:20). 得到深红色固体5.26 g, 产率62%. m.p.=218~219℃. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ =8.91 (d, J =3.2 Hz, 2 H), 7.63 (dd, J =5.0, 0.9 Hz, 2 H), 7.28 (dd, J =4.9, 4.0 Hz, 2H),

图2 目标产物合成路线图

4.10 (m, 4 H), 1.59 (s, 4 H), 1.38~1.09 (m, 40 H), 0.90~0.79 (m, 30 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ =160.29, 139.01, 134.20, 129.56, 128.71, 127.57, 106.77, 39.84, 38.36, 36.48, 36.44, 36.39, 36.28, 35.80, 35.72, 31.78, 30.26, 28.69, 23.78, 23.48, 23.34, 21.71, 21.61, 18.74, 18.68, 18.53, 18.46. MALDI-TOF MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$, 861.42; found, 861.91. Calcd for C, 75.29%; H, 10.30%; N, 3.25%. Found: C, 75.31%; H, 10.27%; N, 3.23%.

2.2.3 DPP-Br

在避光条件下, 于盛有 CHCl_3 (50 mL)的100 mL 二口烧瓶中加入DPP (0.78 g, 0.90 mmol). 在0℃下, 将*N*-溴代丁二酰亚胺(NBS, 0.17 g, 0.9 mmol)的氯仿溶液(10 mL)在2 h内滴加到反应液中. 反应4 h后, 用饱和食盐水淬灭反应. CHCl_3 萃取, 有机相经2次盐水水洗后, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 除去溶剂, 粗品经柱层析分离(石油醚/二氯甲烷(10:1)), 得暗红色固体0.38 g (40.8%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ =8.98 (t, J =3.5 Hz, 2 H), 7.67 (d, J =4.9 Hz, 1 H), 7.46 (d, J =4.2 Hz, 1 H), 4.14 (t, J =15.3 Hz, 4 H), 1.52 (s, 8 H), 1.10 (d, J =6.9 Hz, 40 H), 0.93~0.72 (m, 30 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ =160.17, 138.88, 134.07, 129.44, 128.59, 127.45, 106.65, 39.72, 36.36, 36.27, 36.16, 36.12, 35.68, 35.60, 31.66, 30.14, 28.57, 26.84, 23.66, 23.34, 23.22, 21.58, 24.49, 18.62, 18.56, 18.41, 18.34. MALDI-TOF MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{87}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}_2$, 940.31; found, 940.11; Calcd for C, 68.97%; H, 9.33%; N, 8.50%. Found: C, 68.95%; H, 9.36%; N, 8.49%.

2.2.4 DPP-2Br

在避光条件下, 于盛有 CHCl_3 (50 mL)的100 mL 二口烧瓶中加入DPP (0.78 g, 0.90 mmol). 在0℃下, 将NBS (0.4 g, 2.0 mmol)的氯仿溶液(10 mL)加入到反应液中. 反应过夜后, 用饱和食盐水淬灭反应. CHCl_3 萃取, 有机相经2次盐水水洗后, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 除去溶剂, 粗品经柱层析分离(石油醚/二氯甲烷(10:1)), 得暗红色固体0.8 g (83.8%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ =8.66 (d, J =4.2 Hz, 2 H), 7.23 (d, J =4.2 Hz, 2 H), 4.07~3.80 (m, 4 H), 1.52 (s, 8 H), 1.25 (dd, J =14.8, 5.9 Hz, 40 H), 0.85 (dd, J =9.5, 6.6 Hz, 30 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ =160.91, 138.95, 135.30, 131.62, 131.07, 119.10,

107.85, 40.90, 39.39, 37.47, 37.42, 37.30, 37.26, 37.20, 37.18, 36.82, 36.73, 32.81, 31.23, 31.21, 27.98, 24.81, 24.50, 24.34, 22.74, 22.64, 19.77, 19.71, 19.57, 19.49. MALDI-TOF MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{86}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$, 1019.21; found, 1018.91. Calcd for C, 63.64%; H, 8.50%; N, 2.75%. Found: C, 63.65%; H, 8.47%; N, 2.77%.

2.2.5 DPP-2

在100 mL的三口瓶中, 将DPP-2Br (200 mg, 0.20 mmol)、(7-(4-(二苯基氨基)苯基)苯并[c][1,2,5]噻二唑-4-基)苯硼酸BA-1 (0.178 g, 0.44 mmol)、四氢呋喃(THF, 20 mL)和2 M Na_2CO_3 水溶液混合后, 在 N_2 保护下搅拌10 min, 加入催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (30 mg, 0.025 mmol). 75℃下加热搅拌过夜. 冷却到室温后, 反应混合物水洗, 分液, 合并的有机相用无水 Na_2SO_4 干燥, 减压蒸去溶剂, 得粗品. 粗品经硅胶柱层析以二氯甲烷/石油醚(v/v , 1:1~3:1)洗脱, 得纯的暗红色固体状目标产物DPP-2 (252 mg, 78%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ =9.13 (d, J =4.3 Hz, 2 H), 8.16 (d, J =4.2 Hz, 2 H), 8.04 (d, J =7.6 Hz, 2 H), 7.87 (d, J =8.7 Hz, 4 H), 7.72 (d, J =7.6 Hz, 2 H), 7.34~7.27 (m, 8 H), 7.23~7.15 (m, 11 H), 7.08 (t, J =7.4 Hz, 4 H), 4.50~4.00 (m, 4 H), 1.27 (dd, J =13.1, 5.5 Hz, 40 H), 1.13 (dd, J =6.7, 1.8 Hz, 8 H), 0.85 (dt, J =4.0, 2.2 Hz, 30 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ =161.36, 161.19, 153.80, 148.43, 147.35, 144.75, 139.95, 139.57, 136.23, 135.24, 133.58, 130.15, 130.01, 129.84, 129.46, 126.89, 125.15, 123.60, 122.53, 39.42, 39.41, 37.52, 37.48, 37.34, 37.31, 32.87, 32.83, 31.48, 28.02, 24.83, 24.60, 24.53, 24.43, 22.78, 22.68, 19.82, 19.78, 19.60, 19.53. $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{102}\text{H}_{118}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_4$, 1616.34; found, 1615.99. Calcd for C, 75.39%; H, 7.36%; N, 6.93%. Found: C, 75.41%; H, 7.33%; N, 6.94%.

2.2.6 DPP-3

在100 mL三口瓶中将DPP-Br (188 mg, 0.20 mmol)、4-(9*H*-咔唑-9-基)苯硼酸BA-2 (0.128 g, 0.44 mmol)、THF (20 mL)和5 mL 2 M K_2CO_3 水溶液混合后, 在 N_2 保护下搅拌10 min, 加入催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (60 mg, 0.05 mmol). 混合体系在75℃下搅拌过夜. 冷却到室温后, 反应混合物水洗, 分液, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥, 减压蒸去溶剂, 得粗品. 粗品经硅胶柱层析以二氯甲烷/石油醚(v/v , 1:4~1:10)洗脱得棕色

固体状目标产物**DPP-3** (156 mg, 50%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ =8.93 (dd, J =4.1, 1.0 Hz, 1 H), 8.86 (d, J =3.3 Hz, 1 H), 8.06 (d, J =7.7 Hz, 2 H), 7.79 (d, J =8.4 Hz, 2 H), 7.55 (s, 1 H), 7.53 (d, J =4.0 Hz, 2 H), 7.46 (d, J =4.1 Hz, 1 H), 7.35 (ddd, J =11.8, 9.2, Hz, 4 H), 7.18 (dd, J =10.0, 5.1 Hz, 3 H), 4.16~3.91 (m, 4 H), 1.61 (d, J =56.0 Hz, 8 H), 1.32~1.09 (m, 40 H), 0.79~0.73 (m, 30 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ =161.53, 161.46, 148.80, 140.77, 140.02, 139.85, 138.41, 137.03, 135.52, 132.27, 130.86, 130.04, 129.36, 128.88, 127.72, 126.35, 125.25, 123.88, 120.67, 120.56, 110.01, 108.35, 108.21, 39.65, 37.74, 37.53, 37.11, 33.07, 33.04, 31.59, 28.24, 25.07, 25.04, 24.74, 24.65, 22.99, 20.04, 19.98, 19.87, 19.76. MALDI-TOF MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{72}\text{H}_{99}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$, 1102.71; found, 1102.01. Calcd for C, 78.42%; H, 9.05%; N, 3.81%. Found: C, 78.39%; H, 9.06%; N, 3.83%.

2.2.7 DPP-4

在100 mL三口瓶中将**DPP-2Br** (200 mg, 0.20 mmol)、4-(9*H*-咔唑-9-基)苯硼酸**BA-2** (0.128 g, 0.44 mmol)、THF (20 mL)和5 mL 2 M K_2CO_3 水溶液混合后,在 N_2 保护下搅拌10 min,加入催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (60 mg, 0.05 mmol).混合体系在75℃下搅拌过夜.冷却到室温后,反应混合物水洗,分液,有机相用无水 Na_2SO_4 干燥,减压蒸去溶剂,得粗品.粗品经硅胶柱层析以二氯甲烷/石油醚(v/v, 1:4~1:10)洗脱得到浅棕色固体状的目标产物**DPP-4** (186 mg, 65%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ =9.04 (dd, J =4.1, 1.0 Hz, 2 H), 8.16 (d, J =7.7 Hz, 4 H), 7.92 (d, J =8.4 Hz, 4 H), 7.76~7.71 (m, 2 H), 7.67 (d, J =8.4 Hz, 4 H), 7.59 (d, J =4.1 Hz, 2 H), 7.53 (d, J =2.4 Hz, 1 H), 7.50 (s, 1 H), 7.48 (s, 2 H), 7.44 (d, J =1.0 Hz, 4 H), 7.33 (dd, J =10.7, 3.9 Hz, 4 H), 4.25~4.09 (m, 4 H), 1.71 (dd, J =14.8, 7.0 Hz, 8 H), 1.20 (m 40 H), 0.88~0.76 (m, 30 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ =161.53, 161.46, 148.80, 140.77, 140.02, 139.85, 138.41, 137.03, 135.52, 132.27, 130.86, 130.04, 129.36, 128.88, 127.72, 126.35, 125.25, 123.88, 39.65, 37.74, 37.53, 37.11, 33.07, 33.04, 31.59, 28.24, 25.07, 25.04, 24.74, 24.65, 22.99, 20.04, 19.98, 19.87, 19.76. MALDI-TOF MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{90}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$, 1343.99; found, 1344.30. Calcd for C, 80.43%; H, 8.25%; N, 4.17%. Found: C, 80.40%; H,

8.28%; N, 4.16%.

2.2.8 DPP-1

在100 mL三口瓶中将**DPP-Br** (188 mg, 0.20 mmol)、7-(4-(二苯基氨基)苯基)苯并[c][1,2,5]噻二唑-4-基)苯硼酸**BA-1** (0.086 g, 0.22 mmol)、THF (20 mL)和2 M Na_2CO_3 水溶液混合后,在 N_2 保护下搅拌10 min,加入催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (30 mg, 0.025 mmol).混合体系在75℃下搅拌过夜.冷却到室温后,反应混合物水洗,分液,合并的有机相用无水 Na_2SO_4 干燥,减压蒸去溶剂,得粗品.粗品经硅胶柱层析以二氯甲烷/石油醚(v/v, 1:1~3:1)洗脱得暗红色固体目标产物**DPP-1** (200 mg, 70%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ =9.10 (d, J =3.8 Hz, 1 H), 8.94 (s, 1 H), 8.17 (d, J =3.7 Hz, 1 H), 8.07 (d, J =7.5 Hz, 1 H), 7.90 (d, J =8.4 Hz, 2 H), 7.74 (d, J =7.6 Hz, 1 H), 7.63 (d, J =4.5 Hz, 1 H), 7.35~7.27 (m, 5 H), 7.20 (d, J =5.2 Hz, 6 H), 7.09 (t, J =7.0 Hz, 2 H), 4.34~4.01 (m, 5 H), 1.65~1.50 (m, 8 H), 1.26 (s, 40 H), 0.80 (d, J =6.2 Hz, 30 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ =161.36, 161.31, 161.19, 154.10, 152.95, 148.75, 147.80, 144.95, 139.98, 139.49, 136.42, 135.37, 133.59, 131.34, 131.25, 130.76, 130.53, 130.41, 130.35, 129.85, 129.20, 128.79, 127.74, 127.10, 126.62, 125.52, 124.57, 124.01, 122.68, 108.43, 40.60, 40.52, 39.83, 37.97, 37.93, 37.89, 37.74, 33.26, 30.02, 28.45, 25.24, 25.04, 24.92, 24.82, 22.93, 22.84, 19.99, 19.95, 19.86, 19.82. MALDI-TOF MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{78}\text{H}_{103}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_3$, 1238.88; found, 1238.66. Calcd for $\text{C}_{78}\text{H}_{103}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_3$: C, 75.62%; H, 8.38%; N, 5.65%. Found: C, 75.59%; H, 8.41%; N, 5.64%.

3 结果与讨论

3.1 DPP类化合物的合成与结构表征

图2为DPP类化合物的合成路线.如图所示,以噻吩甲腈和丁二酸二异丙酯为原料,叔丁醇钾为碱,可反应得到噻吩并吡咯二酮.由于分子内含有两个内酰亚胺结构,并且分子间有很强的氢键作用,所得的DPP中间体很难提纯,可通过引入烷基链破坏其中的两个内酰亚胺氢键结构,得到溶解性较好的中间体产物DPP.

将化合物DPP溶于氯仿溶液中,避光条件下滴入1.0 N的NBS氯仿溶液,控制滴加时间为2 h,室温下反

应过夜,可以得到30%单溴取代的**DPP-Br**以及70%双溴取代的**DPP-2Br**.如果在避光条件下一性加入2.2 N的NBS氯仿溶液,室温反应过夜,则可以得到收率为88%的二溴产物**DPP-2Br**.说明通过控制NBS的量以及滴加速度,可以得到更高产率的单取代**DPP-Br**.

化合物**DPP-2**与**DPP-4**是通过双溴取代的**DPP-2Br**分别与(7-(4-(二苯氨基)苯基)苯并[c][1,2,5]噻二唑-4-基)苯硼酸**BA-1**和4-(9H-吡唑-9-基)苯硼酸**BA-2**通过Suzuki反应以较高的收率获得;化合物**DPP-1**和**DPP-3**则是通过单溴取代的**DPP-Br**分别与**BA-1**、**BA-2**反应获得.

3.2 DPP类化合物的光物理性质

化合物**DPP**、**DPP-Br**、**DPP-2Br**、**DPP-1**、**DPP-2**、**DPP-3**和**DPP-4**在二氯甲烷溶剂中的颜色各异,并且都表现出靓丽的色彩(图3(a)插图),其在二氯甲烷溶液中的紫外吸收光谱如图3(a)所示,该7个化合物在波长300~400 nm处均有很强吸收峰.这些峰归属于**DPP**分子与引入基团的共轭引起的 $\pi-\pi^*$ 跃迁.与此同时,所有这些DPP类化合物在近红外区(450~800 nm)均呈现出较宽的吸收峰.如图3(a)所示,**DPP**在二氯甲烷溶液中所呈现出的颜色主要是桔红色,其最大吸收值为521 nm,并且具有很高的荧光量子产率.在分子的一端或两端引入溴原子后,**DPP-Br**和**DPP-2Br**的最大吸收发生红移,分别移动至545 (**DPP-Br**)和565 nm (**DPP-2Br**)处.与**DPP** ($\Phi_f=73\%$)相比,**DPP-Br** ($\Phi_f=65\%$)和**DPP-2Br** ($\Phi_f=57\%$)的荧光量子产率则有所降低.这可能是因为溴原子的引入部分猝灭了体系的荧光.与此同时,当在**DPP**分子的一端或两端引入9-苯基-9H-吡唑给电子基团时,**DPP-3**和**DPP-4**明显红

移到576和612 nm处,分别移动了56和89 nm.

与溴代的**DPP-Br**、**DPP-2Br**相比,**DPP-3**、**DPP-4**表现出明显的红移现象.但是**DPP-3**和**DPP-4**的荧光量子产率降低至 $\Phi_f=57\%$ 和43%,表现了一定的荧光猝灭效应.如图3(b)所示,**DPP-3**和**DPP-4**的荧光发射峰分别为650和700 nm.其Stokes分别为80和112 nm,即均表现出较大的Stokes位移.这表明,当在一个受体分子中(**DPP**)引入较强的电子给体时,因为存在分子内的D-A推拉作用,增强了电子在分子内的流动性,吸收光谱发生了较大的红移^[47].而当引入更强的电子给体如三芳胺基团时,**DPP-2**和**DPP-1**最大紫外吸收峰分别移动到636和591 nm处,其荧光量子产率则降至 $\Phi_f=13\%$ 和41%.与化合物**DPP-3**和**DPP-4**相比,**DPP-1**和**DPP-2**表现出的红移更明显,这是因为三芳胺的给电子性能较吡唑更强.强电子基团的引入会导致一定的荧光猝灭现象.这一系列分子中,**DPP-2**的荧光量子产率最低,但其紫外吸收值最大,最大吸收峰值为636 nm.

3.3 DPP类化合物的电化学性质

以饱和甘汞电极作参比电极,实验($v=0.1$ V/s)所得一系列DPP类衍生物循环伏安曲线如图4所示,其氧化还原电位列于表1中.化合物**DPP-Br**和**DPP-2Br**均表现出两个不可逆单电子还原峰(图4(a)),它们分别为-1.18、-1.59 eV和-1.11、-1.63 eV.与母体化合物**DPP**相比,化合物**DPP-Br**的第一还原电位由-1.23 eV移至-1.18 eV,化合物**DPP-2Br**则移至-1.11 eV,表明溴原子基团的引入使分子易于还原.这两个分子同时表现出两组可逆的单电子氧化峰.当在**DPP**噻吩单元的两端都引入一个供电子基团时,**DPP-2**呈现出3组可逆

图3 目标化合物在二氯甲烷溶液中的紫外-可见吸收光谱图(a)和荧光光谱图(b) (网络版彩图)

图 4 化合物的循环伏安图. (a) DPP、DPP-Br、DPP-2Br; (b) DPP-1、DPP-2、DPP-3、DPP-4 (网络版彩图)

表 1 化合物的光物理及电化学性质

	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{a}}$ (nm)	摩尔吸收系数 ε ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	荧光发射波 长 λ_{em} (nm)	Φ_{fl}	氧化电位 E_{ox} (V vs. SCE)	还原电位 E_{red} (V vs. SCE)	HOMO/LUMO (eV)	能带 E_{g} (eV)
DPP	521	32000	571	0.73	0.94 ^{b)} , 1.32 ^{b)}	-1.23 ^{b)} , -1.81 ^{c)}	-5.42/-3.08	2.34
DPP-Br	545	31300	591	0.65	1.00 ^{b)} , 1.32 ^{b)}	-1.18 ^{c)} , -1.59 ^{c)}	-5.47/-3.27	2.20
DPP-2Br	565	26400	591	0.57	1.01 ^{b)} , 1.32 ^{b)}	-1.11 ^{c)} , -1.63 ^{c)}	-5.45/-3.22	2.23
DPP-1	591	56800	614	0.41	0.98 ^{c)} , 1.11 ^{c)}	-1.03 ^{b)} , -1.24 ^{b)} , -1.51 ^{c)}	-5.38/-3.34	2.04
DPP-2	636	16300	727	0.13	0.96 ^{b)}	-0.57 ^{b)} , -0.80 ^{b)} , -1.65 ^{b)}	-5.44/-3.82	1.62
DPP-3	576	52300	650	0.57	0.93 ^{b)} , 1.44 ^{c)}	-1.23 ^{b)}	-5.39/-3.11	2.28
DPP-4	612	63400	700	0.43	1.06 ^{c)} , 1.37 ^{c)}	-0.51 ^{b)} , -0.75 ^{b)} , -1.41 ^{c)}	-5.46/-3.80	1.66

a) 在 CH_2Cl_2 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) 中测得; b) 切点电位; c) 半波电位

的单电子还原峰以及1组可逆的单电子氧化峰, 分别为-0.57、-0.80、-1.65 eV和0.96 eV, 化合物DPP-4则表现出2组可逆的单电子氧化峰、2组可逆的单电子还原峰和1组不可逆的单电子还原峰, 分别为1.06、1.37 eV和-0.51、-0.75、-1.41 eV. 与母体化合物DPP相比, 化合物DPP-2和DPP-4的第一还原电位分别由-1.23 eV移至-0.57和-0.51 eV, 而它们三者的第一氧化电位(0.94、0.96、1.06 eV)则变化不大. 说明在化合物中噻吩的两侧引入咪唑和三芳胺单元降低了分子的最低未占轨道(LUMO)能级, 但同时分子的最高已占轨道(HOMO)能级基本没变, 导致分子的能带隙值变小. 而当在DPP的噻吩单元一侧引入供电子基团时, DPP-3呈现出1组可逆的单电子还原峰以及2组可逆的单电子氧化峰, 分别为-1.23 eV和0.93、1.44 eV, DPP-1呈现出3组可逆的单电子还原峰以及2组不可逆的单电子氧化峰, 分别为-1.03、-1.24、-1.51 eV和0.98、1.11 eV. 与母体化合物相比, 它们的第一氧化电位以及第

一还原电位变化不大, 分子的能带隙差变化也很小.

从表1可以看出, DPP、DPP-Br、DPP-2Br、DPP-1、DPP-2、DPP-3和DPP-4的HOMO能级分别为-5.42、-5.47、-5.45、-5.38、-5.44、-5.39和-5.46 eV, 差别并不大, 而LUMO能级轨道分别为-3.08、-3.27、-3.22、-3.34、-3.82、-3.11、-3.80和-3.34 eV. 当在DPP分子上引入溴原子后, 对应的单溴和双溴取代的分子DPP-Br和DPP-2Br的LUMO能级发生了明显的降低. 而当在DPP单元的噻吩两端引入三芳胺单元以及咪唑单元时, 其对应双位修饰的DPP-2和DPP-4的LUMO能级均发生了较大改变, 改变值达约0.80 eV. 若在DPP单元的噻吩单侧引入这些基团时, 其对应的单位修饰的DPP-1和DPP-3的LUMO能级则变化较小, 改变值约为0.03~0.26 eV. 从实验计算结果可以看出, 当在DPP分子两端都引入一个给电子基团时, LUMO能级值变得更小, 从而达到了减少带隙差的目的. 化合物的共轭程度越大, 吸收光

表2 化合物DPP-1~DPP-4的理论计算能级值以及分子内夹角

	HOMO能级(eV)	LUMO能级(eV)	二面角 θ (°)	分子芳环部分长度(Å)
DPP-1	-4.91	-2.87	4.43	26.16
DPP-2	-4.75	-3.13	4.07/4.57	39.08
DPP-3	-5.16	-2.83	1.76	20.42
DPP-4	-4.86	-3.20	1.45/2.68	31.12

谱越靠近长波方向。

通过表1中化合物的能级分布情况可以看出, DPP-1、DPP-2、DPP-3和DPP-4的LUMO能级值比PC61BM (-4.2 eV)至少高出0.3 eV, 这保证了这一系列分子作为给体材料与PC61BM制作太阳能电池具有足够的电荷分离驱动力。另一方面, DPP-1、DPP-2、DPP-3和DPP-4的HOMO能级分别为-5.38、-5.44、-5.39和-5.46 eV, 与PC61BM的LUMO能级匹配较好, 说明这些分子符合光伏给体材料的基本要求。这也说明了这类DPP化合物在构建有机太阳能电池方面具有潜在的应用。

3.4 密度泛函理论计算及其分析

通过GAUSSIAN 03软件^[48], 运用密度泛函理论(density function theory, DFT), 选用B3LYP算法在6-31G*基组水平上对DPP-1~DPP-4 4个化合物进行了电子结构计算(S1), 其最优构型如图S1所示(见网络版补充材料)。DPP-1和DPP-2分子的HOMO能级和LUMO能级主要分布在噻吩并吡咯单元(DPP), 少部分由苯并噻二唑环的 π 轨道提供。DPP-3和DPP-4分子HOMO和LUMO能级也主要分布在噻吩并吡咯单元(DPP)。这些化合物实际的HOMO/LUMO能级值和通过理论计算得到的HOMO/LUMO能级值基本匹配, 理论计算的HOMO/LUMO能级值较实测值高约0.3~0.6 eV, 这可能是因为没考虑溶剂效应以及电极效应。如表1及表2所示, 这一系列化合物中, DPP-2拥有最窄的能级带(1.67 eV)。主要是因为DPP-2分子的共轭程度最大, 其共轭分子的长度达到了39.08 Å, 而其他

分子(DPP-1、DPP-3、DPP-4)的共轭长度则较小, 分别是18.86、20.42、31.12和26.16 Å。随着分子共轭程度增大, 其能级带隙则逐渐减小。一方面, 分子共轭程度大小在分子电荷离域方面起着重要的作用; 另一方面, 分子的共平面性对电荷离域也发挥着重要的影响。DPP-1、DPP-2、DPP-3和DPP-4等分子的噻吩端与给体三苯胺或咪唑单元间的夹角, 即扭曲角度从1.45°到4.57°不等, 表明它们具有好的分子共平面性。这说明噻吩并吡咯单元能够很好地与三苯胺及咪唑单元形成共轭体系, 有利于电子在分子内流动。通过密度泛函理论计算, 得出了这些分子的平面性、共轭性以及电荷密度分布, 为设计这些分子模型提供了一定的理论依据。

4 结论

通过Suzuki反应, 合成了一系列含噻吩吡咯并吡咯二酮(DPP)类化合物, 通过在噻吩的两端引入不同的电子给体或电子受体, 成功构建了一系列DPP类D- π -A化合物。这类化合物均为首次合成, 并且可以作为构建一些DPP染料及其聚合物的重要中间体。通过对比发现, 在DPP两端引入不同的基团, 可以得到不同共轭长度的D-A分子, 并且随着分子共轭长度的增大, 其紫外吸收呈现明显的红移, 二苯基氨基-苯并噻二唑双边修饰的DPP的紫外吸收接近近红外区(650 nm)。电化学研究说明, 这类化合物具有较低的能级。光学以及电化学性质研究表明, 该DPP类化合物可以作为构建有机电子学方面的重要材料, 特别是在有机太阳能电池方面具有潜在的应用。

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com。补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

参考文献

- 1 Bryce MR. *Adv Mater*, 1999, 11: 11–23
- 2 Closs GL, Miller JR. *Science*, 1988, 240: 440–447
- 3 Hashizume T, Motai K, Wang XD, Shinohara H, Saito Y, Maruyama Y, Ohno K, Kawazoe Y, Nishina Y, Pickering HW, Kuk Y, Sakurai T. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 2959–2962
- 4 Imahori H, Tamaki K, Guldi DM, Luo C, Fujitsuka M, Ito O, Sakata Y, Fukuzumi S. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 2607–2617
- 5 Ko YH, Kim E, Hwang I, Kim K. *Chem Commun*, 2007, 1305–1315
- 6 Luo C, Guldi DM, Imahori H, Tamaki K, Sakata Y. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 6535–6551
- 7 Schanze KS, Brent MacQueen D, Perkins TA, Cabana LA. *Coord Chem Rev*, 1993, 122: 63–89
- 8 Arjunan V, Santhanam R, Marchewka MK, Mohan S. *Spectrosc Acta Part A-Mol Biomolec Spectr*, 2014, 122: 315–330
- 9 Fajari L, Papoular R, Reig M, Brillas E, Jorda JL, Vallcorba O, Rius J, Velasco D, Juliá L. *J Org Chem*, 2014, 79: 1771–1777
- 10 Kosumi D, Kajikawa T, Okumura S, Sugisaki M, Sakaguchi K, Katsumura S, Hashimoto H. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 792–797
- 11 Ouyang X, Zhang X, Ge Z. *Dyes Pigments*, 2014, 103: 39–49
- 12 Cui LL, Zhou DH, Li MM. *Acta Phys-Chim Sin*, 2013, 29: 745–754
- 13 Jiang XJ, Wong CL, Lo PC, Ng DKP. *Dalton Trans*, 2012, 41: 1801–1807
- 14 Singla N, Bhadram VS, Narayana C, Chowdhury P. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 2738–2752
- 15 Yanai K, Sato SI. *Mol Cryst Liq Cryst*, 2013, 580: 15–21
- 16 Si Y, Yang G. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 1094–1102
- 17 Sun Y, Liu Z, Song R, Yu C, Hao Q, Xu L. *Opt Mater*, 2013, 35: 2519–2526
- 18 Yan YQ, Li YB, Wang JW, Zhao CH. *Chem Asian J*, 2013, 8: 3164–3176
- 19 Chen XM, Jia CY, Wan ZQ, Yao XJ. *Acta Phys-Chim Sin*, 2014, 30: 273–280
- 20 Choi H, Ko HM, Cho N, Song K, Lee JK, Ko J. *ChemSusChem*, 2012, 5: 2045–2052
- 21 Namuangruk S, Fukuda R, Ehara M, Meeprasert J, Khanasa T, Morada S, Kaewin T, Jungsuttiwong S, Sudyoasuk T, Promarak V. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 25653–25663
- 22 Paek S, Lee JK, Ko J. *Solar Energy Mat Sol C*, 2014, 120: 209–217
- 23 Farnum DG, Mehta G, Moore GGI, Siegal FP. *Tetrahedron Lett*, 1974, 15: 2549–2552
- 24 Hao Z, Iqbal A. *Chem Soc Rev*, 1997, 26: 203–213
- 25 Qu S, Tian H. *Chem Commun*, 2012, 48: 3039–3051
- 26 Biniek L, Schroeder BC, Nielsen CB, McCulloch I. *J Mater Chem*, 2012, 22: 14803–14813
- 27 Beaujuge PM, Fréchet JMJ. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 20009–20029
- 28 Bronstein H, Chen Z, Ashraf RS, Zhang W, Du J, Durrant JR, Shakya Tuladhar P, Song K, Watkins SE, Geerts Y, Wienk MM, Janssen RAJ, Anthopoulos T, Sirringhaus H, Heeney M, McCulloch I. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3272–3275
- 29 Yuen JD, Fan J, Seifert J, Lim B, Hufschmid R, Heeger AJ, Wudl F. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 20799–20807
- 30 Sonar P, Singh SP, Li Y, Soh MS, Dodabalapur A. *Adv Mater*, 2010, 22: 5409–5413
- 31 Lee WH, Son SK, Kim K, Lee SK, Shin WS, Moon SJ, Kang IN. *Macromolecules*, 2012, 45: 1303–1312
- 32 Lin Y, Cheng P, Li Y, Zhan X. *Chem Commun*, 2012, 48: 4773–4775
- 33 Fukuda M, Kodama K, Yamamoto H, Mito K. *Dyes Pigments*, 2002, 53: 67–72
- 34 Fukuda M, Kodama K, Yamamoto H, Mito K. *Dyes Pigments*, 2004, 63: 115–125
- 35 Loser S, Bruns CJ, Miyauchi H, Ortiz RP, Facchetti A, Stupp SI, Marks TJ. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8142–8145
- 36 Tamayo AB, Walker B, Nguyen TQ. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 11545–11551
- 37 Qiao Z, Xu Y, Lin S, Peng J, Cao D. *Synthetic Met*, 2010, 160: 1544–1550
- 38 Ftouni H, Bolze F, de Rocquigny H, Nicoud JF. *Bioconjugate Chem*, 2013, 24: 942–950
- 39 Nowak-Król A, Grzybowski M, Romiszewski J, Drobizhev M, Wicks G, Chotkowski M, Rebane A, Górecka E, Gryko DT. *Chem Commun*, 2013, 49: 8368–8370
- 40 Wang B, He N, Li B, Jiang S, Qu Y, Qu S, Hua J. *Aust J Chem*, 2012, 65: 387–394
- 41 Yang C, Zheng M, Li Y, Zhang B, Li J, Bu L, Liu W, Sun M, Zhang H, Tao Y, Xue S, Yang W. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 5172–5178
- 42 Lin S, Liu S, Ye F, Xu L, Zeng W, Wang L, Li L, Beuerman R, Cao D. *Sensor Actuat B-Chem*, 2013, 182: 176–183
- 43 Raju MVR, Lin HC. *Org Lett*, 2013, 15: 1274–1277
- 44 Wienk MM, Turbiez M, Gilot J, Janssen RAJ. *Adv Mater*, 2008, 20: 2556–2560

- 45 Stas S, Sergeyev S, Geerts Y. *Tetrahedron*, 2010, 66: 1837–1845
46 Bürckstümmer H, Weissenstein A, Bialas D, Würthner F. *J Org Chem*, 2011, 76: 2426–2432
47 Hua JL, Li J, Luo JD, Qin JG. *Chin J Org Chem*, 2003, 23: 44–53
48 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al. Gaussian 03. Revision B.01. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2004

Synthesis, optical and redox properties of donor-acceptor molecules based on diketopyrrolopyrrole

Runsheng Jiang^{1,2}, Yongjun Li^{1,2*}, Juan Gao^{1,2}, Huibiao Liu^{1,2}, Yuliang Li^{1,2}

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Science, CAS Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: liyj@iccas.ac.cn)

Abstract: A series of new donor-acceptor (D-A) functionalized diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives bearing different electron-donating and electron-withdrawing substituents at the terminal thiophene units were synthesized by palladium-catalyzed cross-coupling reactions. The introduction of different substituent groups can influence the properties of these DPP dyes. The optical and electrochemical properties of these synthesized DPP dyes (**DPP1–DPP4**) were investigated by UV-Vis and steady-state fluorescence spectroscopy and cyclic voltammetry (CV). They have 1.61–2.28 eV of band gaps and appropriate energy levels, the bistrisphenyl amine (TPA) substituted **DPP2** shows a strong absorption band reaching in the near-infrared (NIR) region, which is a highly desirable feature for application in organic photovoltaics.

Keywords: diketopyrrolopyrrole, triphenylamine, benzothiadiazole, carbazole, synthesis, optical properties

doi: [10.1360/N032016-00084](https://doi.org/10.1360/N032016-00084)