吡啶封端噻吩酰亚胺衍生物对含硼路易斯酸的光谱响应

许启森¹, 王德亮², 杨仕平^{1*}, 李洪祥^{2*}

1. 上海师范大学资源科学教育部重点实验室, 上海稀土功能材料重点实验室, 上海 200234

2. 中国科学院上海有机化学研究所, 中国科学院有机功能分子合成与组装化学重点实验室, 上海 200032

*通讯作者, E-mail: shipingy@shnu.edu.cn; lhx@sioc.ac.cn

收稿日期: 2019-04-19; 接受日期: 2019-06-24; 网络版发表日期: 2019-08-13

国家自然科学基金(编号: 21672252, 21472116)资助

摘要 光学带隙是影响光电材料性能的一个重要参数, 决定着光电功能材料的性能和应用. 本文设计合成了两种以2-位和4-位取代吡啶封端的噻吩酰亚胺(TPD)衍生物TPD-2-Py和TPD-4-Py. 核磁共振谱、吸收光谱和发射光谱分析证明, 它们可以通过吡啶环上的氮原子与路易斯酸三(五氟苯基)硼烷(BCF)络合. 吸收光谱显示, TPD-2-Py和TPD-4-Py具有类似的吸收, 与BCF络合后, 它们的吸收光谱都发生了红移. 进一步吸收光谱滴定实验发现, TPD-4-Py更易于与BCF配位, 且TPD-4-Py与BCF络合物的最大吸收峰比TPD-2-Py与BCF络合物的最大吸收峰红移了20 nm, 表明吡啶的取代位置对BCF的配位能力具有重要影响, 而且改变吡啶取代位置可以实现对光学带隙的进一步调控.

关键词 有机半导体, 路易斯酸配位, 光谱响应, 带隙调控, 光电功能材料

1 引言

π 共轭分子由于其离域的 π 电子呈现独特的光电性能, 在有机晶体管、有机太阳能电池和有机发光二极管等光电器件中具有重要应用^[1-3]. π 共轭分子的最高已占轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级之间的带隙对 π 共轭分子的吸收光谱和发射光谱具有重要影响, 决定着 π 共轭分子的性能和应用^[4-7]. 目前常见的调控带隙方法主要是对骨架进行重新设计, 或者在侧链引入吸电子或给电子基团^[8-11], 虽

然这些方法产生了多种新型材料, 但是合成费时费力, 因此人们一直在寻找一种简单而有效的调控材料带隙的方法.

吡啶环的氮原子具有孤对电子, 容易与酸碱、金属离子以及路易斯酸如硼化合物等产生响应^[12-18]. 设计合成含有吡啶结构单元的 π 共轭分子, 利用吡啶环氮原子的孤对电子和酸碱、金属离子以及路易斯酸的相互作用, 改变分子的电子云密度, 可以有效实现 π 共轭分子带隙的调控^[19-26]. Bazan等^[27]对此做出了开创性的工作, 他们利用苯并噻二唑和吡啶并噻二唑上的N原子和三(五氟苯基)硼烷(BCF)配位将 π 共轭分子的

引用格式: Xu Q, Wang D, Yang S, Li H. Spectral response of pyridine-terminated thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione derivatives to boron-containing Lewis acids. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1263–1271, doi: 10.1360/SSC-2019-0046

带隙从1.31 eV降为0.89 eV. 2018年Huang等^[28]设计合成了DPP与吡啶的寡聚物, 其与BCF配位后光学带隙从1.96 eV降为1.75 eV. 同年Castellano等^[29]合成了吡啶与异靛蓝寡聚物, 系统研究了三氟乙酸和金属离子的配位对 π 共轭分子带隙的影响. 通过吡啶环孤对电子与酸碱、金属离子及路易斯酸相互作用调控有机 π 共轭分子带隙尽管是非常有效的手段, 但目前的研究还很少, 许多科学问题如吡啶取代位置的影响、影响带隙调控的因素等还不明晰.

本文设计合成了两种以2-位和4-位取代吡啶封端的噻吩酰亚胺(TPD)衍生物TPD-2-Py和TPD-4-Py, 系统研究了吡啶取代位置对路易斯酸络合能力及带隙调控的影响. 核磁共振谱、吸收光谱和发射光谱显示TPD-2-Py和TPD-4-Py可以与BCF络合. 吸收光谱滴定实验表明, 吡啶基团的取代位置对BCF的络合能力具有重要影响. 此外, TPD-2-Py和TPD-4-Py具有类似的吸收光谱, 但它们与BCF络合后的吸收光谱明显不同, 显示通过改变吡啶取代基的取代位置可以实现对光学带隙的进一步调控.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

四氢呋喃(THF)和甲苯经钠除水除氧后使用, 其他试剂均为分析纯, 未经进一步处理直接使用.

质谱(MS): HP5973或HP5989A型质谱仪(Agilent, USA); 核磁共振(¹H NMR和¹³C NMR): Bruker DRX 400 (Germany)或Varian Mercury 300核磁共振波谱仪(USA); 紫外-可见光谱: U-3900紫外可见光谱仪(HI-TACHI, Japan); 荧光光谱: HITACHI F-2700光谱仪(Japan).

2.2 实验方法

2.2.1 化合物1的合成

在单口瓶中加入2.55 g (14.8 mmol)噻吩-3,4-二羧酸和50 mL乙酸酐, 加热至110℃下反应2 h. 除去溶剂, 加入5.90 g (19.83 mmol) 2-辛基十二胺和50 mL甲苯, 再加热至110℃下反应2 h. 除去溶剂, 加入30 mL SOCl₂, 加热至80℃下反应1 h. 将反应液冷却至室温, 加入NaOH(aq)淬灭反应, CH₂Cl₂萃取, 无水Na₂SO₄干燥. 过滤除去Na₂SO₄, 旋干溶剂. 所得固体经柱色谱分

离(洗脱剂:石油醚/二氯甲烷=2:1), 所得化合物 $\mathbf{1}$ ^[30]为白色固体(4.73 g, 产率为74%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.80 (s, 2H), 3.50 (d, J =7.2 Hz, 2H), 1.83 (s, 1H), 1.24 (s, 32H), 0.87 (s, 6H).

2.2.2 化合物2的合成

在单口瓶中加入4.73 g (10.9 mmol)化合物 $\mathbf{1}$, 20 mL三氟乙酸. 然后缓慢加入15 mL浓硫酸和5.82 g (32.7 mmol) *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS). 反应液在室温下搅拌12 h, 将反应物缓慢加入NaOH(aq), CH₂Cl₂萃取, 无水Na₂SO₄干燥. 过滤除去Na₂SO₄, 真空除去溶剂. 所得固体经柱色谱分离(洗脱剂:石油醚/二氯甲烷=3:1), 得化合物 $\mathbf{2}$ ^[30]为白色固体(4.32 g, 产率为69%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3.48 (d, J =7.7 Hz, 2H), 1.81 (s, 1H), 1.29 (d, J =22.6 Hz, 32H), 0.86 (s, 6H).

2.2.3 化合物3a的合成

在三口瓶中加入3.00 g (15.4 mmol) 4-溴吡啶盐酸盐, 894 mg (0.77 mmol)四(三苯基膦)钯, 抽换N₂三次, 加入50 mL新蒸甲苯, 2.2 mL (15.9 mmol)三乙胺, 常温下搅拌0.5 h, 加入5.4 mL (17.0 mmol) 2-(三丁基锡)噻吩, 120℃下回流18 h. 冷却至室温, 加入饱和KF溶液淬灭反应, 乙酸乙酯萃取, 饱和食盐水洗, 无水Na₂SO₄干燥, 抽滤, 旋干. 所得固体经柱色谱分离(洗脱剂:石油醚/乙酸乙酯=2:1)得化合物 $\mathbf{3a}$ ^[31]为白色固体4.32 g, 产率为80%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.58 (s, 2H), 7.53 (d, J =2.6 Hz, 3H), 7.45 (d, J =5.0 Hz, 1H), 7.18–7.10 (m, 1H).

2.2.4 化合物3b的合成

化合物 $\mathbf{3b}$ ^[31]采用与化合物 $\mathbf{3a}$ 相同的方法合成. 产率为65%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.57 (d, J =5.0 Hz, 1H), 7.67 (dd, J =10.8, 4.3 Hz, 2H), 7.59 (dd, J =3.7, 0.9 Hz, 1H), 7.40 (dd, J =5.0, 0.9 Hz, 1H), 7.18–7.09 (m, 2H).

2.2.5 化合物4a的合成

在双口瓶中加入567 mg (3.5 mmol)化合物 $\mathbf{3a}$, 抽换N₂三次. 加入新蒸的THF (20 mL), 在–78℃下充分冷却, 滴加丁基锂(1.6 M, 2.6 mL). 反应液在–78℃下反应2 h, 加入1.1 mL Bu₃SnCl并在–78℃继续反应1 h.

恢复至室温后加入KF(aq)淬灭反应, 乙酸乙酯萃取, 无水Na₂SO₄干燥, 过滤除去Na₂SO₄, 真空除去溶剂. 粗产物经柱色谱分离(洗脱剂: 石油醚/乙酸乙酯=20:1), 得化合物**4a**^[32]为淡黄色油状液体(4.32 g, 产率为85%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.54 (d, J =5.5 Hz, 2H), 7.58 (d, J =3.4 Hz, 1H), 7.46 (d, J =6.0 Hz, 2H), 7.21–7.12 (m, 1H), 1.68–1.50 (m, 6H), 1.44–1.25 (m, 6H), 1.21–1.02 (m, 6H), 0.89 (t, J =7.3 Hz, 9H).

2.2.6 化合物**4b**的合成

化合物**4b**^[32]采用与化合物**4a**相同的方法合成. 产率, 82%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.61–8.53 (m, 1H), 7.69–7.67 (m, 1H), 7.67–7.65 (m, 1H), 7.64 (dd, J =1.4, 0.9 Hz, 1H), 7.19–7.16 (m, 1H), 7.12–7.08 (m, 1H), 1.65–1.53 (m, 6H), 1.36–1.29 (m, 6H), 1.20–1.04 (m, 6H), 0.97–0.87 (m, 9H).

2.2.7 TPD-2-Py的合成

在三口瓶中加入700 mg (1.18 mmol)化合物**2**, 54 mg (0.059 mmol) Pd(dba)₂, 36 mg (0.118 mmol) P(*o*-toly)₃, 抽换N₂三次, 加入20 mL新蒸甲苯, 1.27 g (2.83 mmol)化合物**3a**, 120℃下回流24 h. 降至室温KF(aq)淬灭反应, CHCl₃萃取, 饱和食盐水洗, 无水Na₂SO₄干燥, 抽滤, 旋干. 所得固体经柱色谱分离(洗脱剂: 石油醚/三氯甲烷=1:2)得橙色固体625 mg, 产率为80%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.60 (d, J =4.9 Hz, 2H), 8.17 (d, J =4.0 Hz, 2H), 7.72 (q, J =7.9 Hz, 4H), 7.62 (d, J =3.5 Hz, 2H), 7.21 (t, J =5.7 Hz, 2H), 3.57 (d, J =7.4 Hz, 2H), 1.90 (s, 1H), 1.31–1.14 (m, 34H), 0.85 (t, J =6.8 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 162.84, 151.53, 149.61, 147.25, 136.91, 136.55, 134.19, 131.37, 129.16, 125.84, 122.63, 119.19, 43.11, 37.09, 32.01, 31.62, 30.02, 29.71, 29.41, 26.48, 22.77, 14.20. MS (MALDI-TOF): m/z 752.2 [M+H]⁺, HRMS (MALDI-TOF, m/z) Calcd for C₄₄H₅₄N₃O₂S₃: 752.33727 [M+H]⁺, Found: 752.33667. Anal calcd for C₄₄H₅₃N₃O₂S₃: C, 70.27; H, 7.10; N, 5.59; Found C, 70.15; H, 7.12; N, 5.36.

2.2.8 TPD-4-Py的合成

TPD-4-Py采用与化合物TPD-2-Py相同的方法合成, 产率为62%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.63 (s,

4H), 8.04 (d, J =3.8 Hz, 2H), 7.52 (t, J =5.2 Hz, 6H), 3.58 (d, J =7.3 Hz, 2H), 1.91 (s, 1H), 1.24 (s, 32H), 0.84 (d, J =6.7 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 162.58, 150.34, 143.92, 140.42, 135.69, 133.80, 131.20, 129.50, 126.59, 119.81, 43.17, 37.10, 32.00, 31.63, 30.11, 29.76, 29.65, 29.46, 29.41, 26.44, 22.76, 14.19. MS (MALDI-TOF): m/z 752.2 [M+H]⁺, HRMS (MALDI-TOF, m/z) Calcd for C₄₄H₅₄N₃O₂S₃: 752.33727 [M+H]⁺, Found: 752.33757. Anal calcd for C₄₄H₅₃N₃O₂S₃: C, 70.27; H, 7.10; N, 5.59; Found C, 70.26; H, 7.04; N, 5.47.

3 结果与讨论

TPD-2-Py和TPD-4-Py的结构式和合成路线如图1所示. 两个化合物具有类似的共轭结构, 但它们吡啶端基的取代位置不同. 3,4-噻吩二羧酸在醋酸酐存在下与2-辛基十二胺反应得到噻吩酰亚胺化合物**1**, 进一步经NBS溴化获得溴代噻吩酰亚胺化合物**2**. 2-溴吡啶和4-溴吡啶分别与噻吩锡试剂偶联制得化合物**3a**和**3b**, 化合物**3**先锂化再锡化得到化合物**4**. 化合物**2**和**4**经Stille偶联反应获得目标化合物TPD-2-Py和TPD-4-Py. TPD-2-Py和TPD-4-Py均为橙色固体, 在常见的溶剂如二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃中具有良好的溶解性. 它们的结构与纯度经¹H NMR、MS和元素分析证实.

首先通过¹H NMR谱对化合物**1**与三(五氟苯基)硼(BCF)的络合进行了研究. 如图2(a)所示, 从¹H NMR谱图可以看到, 随着BCF的加入, 化合物**1**的核磁谱图没有变化, 说明BCF没有与噻吩酰亚胺结构单元的硫原子和氧原子配位. 图2(b)给出了TPD-2-Py和TPD-4-Py与BCF络合前后的¹H NMR谱图. TPD-2-Py和TPD-4-Py与BCF配位后, 芳香区核磁峰均发生了明显变化, 这表明它们与BCF配位产生了新的化合物. 对于TPD-2-Py, 与BCF配位后, 由于BCF强的拉电子特性, 与吡啶氮相邻的芳香氢移向低场, 而其他的芳香氢移向高场, 这可能与BCF中五氟苯基的屏蔽效应有关^[27,28]. TPD-4-Py呈现了与TPD-2-Py类似的结果, 即与BCF配位后与吡啶氮相邻的芳香氢移向低场, 而其他的芳香氢移向高场.

图3给出了TPD-2-Py和TPD-4-Py在二氯甲烷溶液中的紫外-可见光吸收谱和荧光发射谱. 两个化合物呈现了类似的吸收和发射谱. TPD-2-Py和TPD-4-Py的溶

图 1 TPD-2-Py和TPD-4-Py的化学结构式和合成路线

Figure 1 The chemical structures and synthetic routes of TPD-2-Py and TPD-4-Py.

液最大吸收分别为427和431 nm, 表明不同取代位置的吡啶封端对分子的HOMO-LUMO带隙的影响极小。由起始吸收计算出两个化合物的光学带隙为2.88 eV。在TPD-2-Py的二氯甲烷溶液中加入2 eq.的BCF时, 其紫外-可见光吸收光谱吸收强度略有下降, 吸收峰位置没有明显变化(图3(a)), 表明BCF与TPD-2-Py中吡啶的氮原子基本没有络合现象发生。但在TPD-4-Py溶液中添加2 eq.的BCF时, 其紫外-可见光光谱发生了明显的变化, TPD-4-Py的吸收峰完全消失, 在长波方向(470 nm)出现了一新的吸收峰, 显示TPD-4-Py和BCF完全络合。由于TPD-2-Py和TPD-4-Py具有类似的分子结构, 我们认为它们对BCF不同的响应主要是由吡啶取代位置引起的。TPD-2-Py上的氮原子靠近噻吩, 空间位阻较大, 不利于大位阻的BCF的配位; 而TPD-4-Py上的氮原子远离噻吩, 空间位阻较小, 更有利于具有大位阻的BCF分子的络合。为证实空间位阻的影响, 我们选用空间位阻较小的 BBr_3 取代BCF进行滴定。如图4所示, TPD-4-Py与BCF和 BBr_3 配位后, 其最大吸收峰发生明显的红移, 但与 BBr_3 配位后的吸收峰强度大于TPD-4-

Py/BCF, 表明TPD-4-Py与 BBr_3 和BCF形成了配合物, 且 BBr_3 的络合能力强于BCF。TPD-2-Py与BCF配位后, 吸收光谱没有发生明显变化; 与 BBr_3 配位后, 在450 nm位置出现了新的吸收峰。上述结果证明, 吡啶取代位置决定着氮原子对硼化合物的配位能力。此外, TPD-2-Py与硼化合物配位后的最大吸收峰与TPD-4-Py与硼化合物的络合物相比蓝移了20 nm, 显示通过调控吡啶取代基的取代位置可以实现对光学带隙的进一步调控。

吡啶取代位置对硼化合物配位能力的影响进一步被BCF滴定实验证实。图5给出了TPD-2-Py和TPD-4-Py被BCF滴定时的吸收光谱。从吸收光谱可以看出, 随加入BCF量的增加, TPD-2-Py的吸收峰强度逐渐降低, 波长在450 nm处的络合物吸收峰逐渐显现。当滴加5 eq.的BCF时, 络合物的吸收峰成为主要的吸收峰。对于TPD-4-Py, 滴加0.8 eq. BCF时, 络合物的吸收峰成为主要吸收峰。

TPD-2-Py和TPD-4-Py被BCF滴定前后的荧光光谱见图6。对于TPD-2-Py, 随着BCF的加入, 其在494 nm

图 2 化合物**1** (a)和TPD-2-Py、TPD-4-Py (b)与过量BCF络合前后的 ^1H NMR谱(网络版彩图)

Figure 2 ^1H NMR spectra of free compound **1** (a) and free TPD-2-Py, TPD-4-Py (b) and their BCF adducts (color online).

的发射峰强度逐渐降低。当5 eq. BCF加入后, 在507 nm处出现新的发射峰, 该发射峰为TPD-2-Py与BCF络合物的发射峰。对于TPD-4-Py, 与吸收光谱不同, 在滴加1 eq. BCF前, 其荧光光谱没有出现新的发射峰, 但随着BCF的滴加其波长为484 nm的最大吸收峰和波长为512 nm的肩峰强度比逐渐发生变化。当滴

加0.6 eq. BCF时, 512 nm的发射峰成为最大发射峰。进一步滴加BCF, 484 nm的发射峰逐渐消失, 在545 nm处出现一新的肩峰。从滴定曲线可以看出, 随着BCF加入量的增加, 512 nm处荧光峰强度先降低后增加, 表明TPD-4-Py与BCF络合物的荧光发射波长为512和545 nm, 即TPD-4-Py在512 nm处的荧光峰与其和BCF

图3 化合物TDP-2-Py和TDP-4-Py在二氯甲烷溶液中的紫外-可见光谱(a)和荧光光谱(b) (网络版彩图)

Figure 3 UV-Vis absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of TDP-2-Py and TDP-4-Py in dichloromethane solution (color online).

图4 TDP-2-Py (a)和TDP-4-Py (b)与路易斯酸配位前后在二氯甲烷溶液中的紫外-可见光谱(网络版彩图)

Figure 4 UV-Vis absorption spectra of TDP-2-Py (a) and TDP-4-Py (b) before and after addition of Lewis acid in dichloromethane solution (color online).

图5 BCF对TDP-2-Py (a)和TDP-4-Py (b)的溶液滴定吸收光谱(二氯甲烷溶液, 浓度: 2×10^{-6} M) (网络版彩图)

Figure 5 UV-Vis absorption spectra generated upon titration of TDP-2-Py (a) and TDP-4-Py (b) with BCF in dichloromethane solution (concentration: 2×10^{-6} M) (color online).

络合物的荧光峰重合。荧光滴定实验进一步证实吡啶取代位置对硼化合物配位能力的影响。

4 理论计算

我们采用密度泛函理论(DFT)在B3LYP/6-31G(d,

p)的水平上对分子进行了计算。计算时, 用异丁基代替长烷基链简化计算。BCl₃与BCF酸性相似, 且具有更简单的电子结构。因此, 为了简化计算, 我们采用BCl₃代替BCF。分子最优构象如图7所示。对于TDP-2-Py/BCF体系, 配位后分子平面性变差; 对于TDP-4-Py/BCF体系, 配位前后, 分子构象变化不大。

图 6 BCF对TPD-2-Py (a)和TPD-4-Py (b)的溶液滴定发射光谱(二氯甲烷溶液, 浓度: 2×10^{-6} M) (网络版彩图)

Figure 6 Fluorescence spectra generated upon titration of TPD-2-Py (a) and TPD-4-Py (b) with BCF in dichloromethane solution (concentration: 2×10^{-6} M) (color online).

图 7 TDP-2-Py和TPD-4-Py与 BCl_3 配位前后的最优构象(网络版彩图)

Figure 7 Optimal conformations of TDP-2-Py, TDP-4-Py and their BCl_3 adducts (color online).

表1给出了TPD-2-Py和TPD-4-Py配位前后的HOMO和LUMO能级. 与未配位的分子相比, 配位化合物的HOMO和LUMO能级均下降. 对于TDP-2-Py和TDP-2-Py/ BCl_3 , 其HOMO/LUMO能级分别为 -5.33 eV/ -2.42 eV和 -5.92 eV/ -3.04 eV, 带隙由 2.91 eV下降为 2.88 eV. 对于TDP-4-Py和TDP-4-Py/ BCl_3 , 其HOMO/LUMO能级分别为 -5.68 eV/ -2.70 eV和 -6.65 eV/ -3.85 eV, 带隙由 2.98 eV下降为 2.80 eV. 计算结果表明, TDP-2-Py和TDP-4-Py带隙相近. 配位后, 配合物的带隙变窄, 同时TDP-4-Py配位前后的带隙变

表 1 DFT计算TPD-2-Py和TPD-4-Py配位前后的HOMO和LUMO能级

Table 1 HOMO and LUMO energy levels of TPD-2-Py, TPD-4-Py and their BCl_3 adducts determined by DFT calculations

化合物	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
TDP-2-Py	-5.33	-2.42	2.91
TDP-2-Py/ BCl_3	-5.92	-3.04	2.88
TDP-4-Py	-5.68	-2.70	2.98
TDP-4-Py/ BCl_3	-6.65	-3.85	2.80

化更大, 这与实验结果一致.

5 结论

本文设计并合成了两种以2-位和4-位取代吡啶封端的噻吩酰亚胺衍生物TPD-2-Py和TPD-4-Py. ^1H NMR证明, 它们通过吡啶上的氮原子与BCF进行络合. 吸收光谱滴定实验显示, 与TPD-2-Py相比, TPD-4-Py对BCF具有更强的络合能力, 表明吡啶取代的位置对BCF的络合具有重要影响. 此外, TPD-2-Py和TPD-4-Py具有类似的吸收光谱, 但它们与BCF络合后的吸收光谱明显不同, TPD-2-Py和BCF络合后的最大吸收峰与TPD-4-Py和BCF络合后的最大吸收峰相比蓝移了 20 nm, 表明通过调控吡啶取代基的取代位置可以实现对光学带隙的进一步调控.

参考文献

- Chen S, Qiao X, Li H, Li H. *Chin J Chem*, 2015, 33: 934-938

- 2 Cai Z, Liu Z, Luo H, Qi P, Zhang G, Zhang D. *Chin J Chem*, 2014, 32: 788–796
- 3 Yang N, Qiao X, Fang R, Tao J, Hao J, Li H. *Acta Chim Sinica*, 2016, 74: 335–339 (in Chinese) [杨宁, 乔小兰, 房忍忍, 陶竞炜, 郝建, 李洪祥. 化学学报, 2016, 74: 335–339]
- 4 Kim HG, Kim M, Clement JA, Lee J, Shin J, Hwang H, Sin DH, Cho K. *Chem Mater*, 2015, 27: 6858–6868
- 5 Łapok Ł, Obłóza M, Nowakowska M. *Chem Eur J*, 2016, 22: 12050–12060
- 6 Lee TW, Chung Y, Kwon O, Park JJ. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 390–396
- 7 Lim KG, Kim HB, Jeong J, Kim H, Kim JY, Lee TW. *Adv Mater*, 2014, 26: 6461–6466
- 8 Luo M, Shadnia H, Qian G, Du X, Yu D, Ma D, Wright JS, Wang ZY. *Chem Eur J*, 2009, 15: 8902–8908
- 9 Qian G, Wang ZY. *Can J Chem*, 2010, 88: 192–201
- 10 Blouin N, Michaud A, Gendron D, Wakim S, Blair E, Neagu-Plesu R, Belletête M, Durocher G, Tao Y, Leclerc M. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 732–742
- 11 Roncali J. *Chem Rev*, 1997, 97: 173–206
- 12 Cao K, Sun X, Zhang Q, Liu Y. *Macromol Chem Phys*, 2012, 213: 917–923
- 13 Sun Y, Chien SC, Yip HL, Zhang Y, Chen KS, Zeigler DF, Chen FC, Lin B, Jen AKY. *J Mater Chem*, 2011, 21: 13247–13255
- 14 Qiu G, Jiang Z, Ni Z, Wang H, Dong H, Zhang J, Zhang X, Shu Z, Lu K, Zhen Y, Wei Z, Hu W. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 566–572
- 15 Zhang X, Xiao C, Zhang A, Yang F, Dong H, Wang Z, Zhan X, Li W, Hu W. *Polym Chem*, 2015, 6: 4775–4783
- 16 Randell NM, Fransishyn KM, Kelly TL. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 24788–24796
- 17 Kimoto A, Tajima Y. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 667–671
- 18 Wang Q, Niu Y, Wang R, Wu H, Zhang Y. *Chem Asian J*, 2018, 13: 1735–1743
- 19 Romero-Nieto C, Durben S, Kormos IM, Baumgartner T. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 3625–3631
- 20 Hancock JM, Jenekhe SA. *Macromolecules*, 2008, 41: 6864–6867
- 21 Kappaun S, Horner S, Kelterer AM, Waich K, Grasse F, Graf M, Romaner L, Niedermair F, Müllen K, Grimsdale AC, Saf R, List EJW, Zojer E, Slugovc C. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 2122–2134
- 22 Terashima T, Nakashima T, Kawai T. *Org Lett*, 2007, 9: 4195–4198
- 23 Sun M. *J Chem Phys*, 2006, 124: 054903
- 24 Yasuda T, Yamamoto T. *Macromolecules*, 2003, 36: 7513–7519
- 25 Monkman AP, Pålsson LO, Higgins RWT, Wang C, Bryce MR, Batsanov AS, Howard JAK. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 6049–6055
- 26 Liaw DJ, Wang KL, Chang FC. *Macromolecules*, 2007, 40: 3568–3574
- 27 Welch GC, Bazan GC. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4632–4644
- 28 Huang J, Li Y, Wang Y, Meng H, Yan D, Jiang B, Wei Z, Zhan C. *Dyes Pigments*, 2018, 153: 1–9
- 29 Weldeab AO, Li L, Cekli S, Abboud KA, Schanze KS, Castellano RK. *Org Chem Front*, 2018, 5: 3170–3177
- 30 Weller T, Breunig M, Mueller CJ, Gann E, McNeill CR, Thelakkat M. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 7527–7534
- 31 Quagliotto P, Barbero N, Barolo C, Buscaino R, Carfora P, Prosperini S, Viscardi G. *Dyes Pigments*, 2017, 137: 468–479
- 32 Constable EC, Housecroft CE, Neuburger M, Schmitt CX. *Polyhedron*, 2006, 25: 1844–1863

Spectral response of pyridine-terminated thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione derivatives to boron-containing Lewis acids

Qisen Xu¹, Deliang Wang², Shiping Yang^{1*}, Hongxiang Li^{2*}

¹ Key Laboratory of Resource Science of Ministry of Education, Shanghai Key Laboratory of Rare Earth Functional Materials, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China

² Key Laboratory of Organic Functional Molecular Synthesis and Assembly Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China

*Corresponding authors (email: shipingy@shnu.edu.cn; lhx@mail.sioc.ac.cn)

Abstract: Optical band gap is an important parameter of organic semiconductors, which determines their performance and applications. In this paper, two thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD) derivatives TPD-2-Py and TPD-4-Py terminated by 2- and 4-substituted pyridine are designed and synthesized with Stille reactions. The results of nuclear magnetic resonance spectra, absorption spectra and emission spectra confirm that TPD-2-Py and TPD-4-Py coordinate with a Lewis acid tris(pentafluorophenyl)borane (BCF) through the nitrogen atom on the pyridine ring instead of TPD unit. The absorption spectra show that TPD-2-Py and TPD-4-Py have similar absorption, but their absorption spectra are red-shifted after coordinating with BCF. Further titration experiments indicate that TPD-4-Py is more easily coordinated with BCF, and the maximum absorption peak of TPD-4-Py and BCF complex is bathochromic shift comparing with that of TPD-2-Py and BCF complex. These results demonstrate that the substituted position of pyridine has an important influence on the coordination ability of BCF, and further regulation of the optical band gap can be achieved by changing the substituted position of pyridine substituents.

Keywords: organic semiconductor, Lewis acid coordination, spectral response, band gap regulation, optoelectronic material

doi: [10.1360/SSC-2019-0046](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0046)