

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2018.02.016

含二苯并噻吩-S,S-二氧化物的给-受型齐聚噻吩衍生物的合成与表征

何 刚, 段宗范, 李 康

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 分别以己基联二噻吩和二苯并噻吩-S,S-二氧化物作为给、受电子单元, 采用 Stille 偶联等反应合成了一种给-受型齐聚噻吩衍生物: 3,7-二(5'-己基-2,2'-二噻吩-5-基)-S,S-二氧-二苯并噻吩(37HBTDBTSO)。对产物进行核磁共振(NMR)、红外吸收光谱(FTIR)、紫外吸收光谱(UV-vis)、光致发光光谱(PL)、电化学及热重分析。结果表明齐聚物 37HBTDBTSO 具有较低的 HOMO 能级(-5.63 eV)、适中的光学能隙($E_g^{\text{opt}} = 2.48$ eV)以及优异的热稳定性。齐聚物 37HBTDBTSO 在薄膜中的 UV-vis 和 PL 光谱相对于其在溶液中的光谱具有较大的化学位移, 表明了分子间存在较强的 π - π 相互作用, 齐聚物 37HBTDBTSO 是一种潜在的有机半导体材料。

关键词: 噻吩衍生物; 给-受型; 有机半导体; Stille 交叉偶联

中图分类号: O649.5

文献标志码: A

文章编号: 1006-4710(2018)02-0223-05

Synthesis and characterization of a donor-acceptor thiophene oligomer derivative with a dibenzothiophene-S,S-dioxides unite

HE Gang, DUAN Zongfan, LI Kang

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Hexyl-bithiophene and dibenzothiophene-S,S-dioxide were utilized as a donor and an acceptor units, respectively, with a kind of donor-acceptor oligomeric thiophene derivative (3,7-bis (5'-hexyl-2,2'-bithiophen-5-yl)-S,S-dioxo-dibenzothiophene, 37HBTDBTSO) synthesized by Stille coupling reaction. The properties of the oligomer were characterized by NMR, FTIR and UV-vis, PL, electrochemical and thermogravimetric analysis. The results demonstrate that the oligomer of 37HBTDBTSO has the lower HOMO level (-5.63 eV), moderate optical energy gap ($E_g^{\text{opt}} = 2.48$ eV) and excellent thermal stability. In addition, the UV-vis and PL spectra of the 37HBTDBTSO oligomer in the film have a larger chemical shift relative to those in its solution. This indicates that a strong π - π interaction was formed between the molecules. The oligomer 37HBTDBTSO could be potentially used as an organic semiconductor material.

Key words: thiophene derivatives; donor-acceptor; organic semiconductors; Stille cross coupling

有机半导体因其原料成本低、器件制备工艺简单、可制造柔性器件等优点,已经广泛应用于有机薄膜场效应三极管(OFET)、有机太阳能电池(OPV)和有机发光二极管(OLED)和传感器等领域^[1-6]。齐聚噻吩及其衍生物具有优异的光电性能和良好的环境稳定性,是目前有机半导体器件制备中常用的

有机半导体材料^[7-8]。在半导体材料的分子结构中构筑给体——受体(D-A)型交替结构,可提高电子的传输能力,从而获得良好的半导体性能。二苯并噻吩是一个常被用于构筑有机半导体分子的平面型给电子单元,若将其噻吩环上硫原子的氧化,可将其转变为二苯并噻吩-S,S-二氧化物(DBTSO)。

收稿日期: 2018-01-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61404107);中国博士后基金资助项目(2013M542368);陕西省教育厅专项科研计划资助项目(2013JK0676);教育部留学回国人员启动基金资助项目

作者简介: 何刚,男,硕士生,研究方向为有机半导体材料与微器件。E-mail:451234470@qq.com

通讯作者: 段宗范,男,博士,副教授,研究方向为有机半导体材料与微器件。E-mail:duanzf@xaut.edu.cn

DBTSO 是一种新型的受电子单元,在有机半导体材料分子中键入 DBTSO 结构单元,可降低有机分子的能隙,获得较高的电子亲和力和较好的稳定性。近年,研究者们把 DBTSO 受体单元与茱^[9-12]、咪唑^[11-12]、芳胺^[12]、噻喔啉或吡嗪^[13]等给电子单元键联,制备得到了一系列 D-A 型有机半导体新材料,并在 OLED 中展示出优异的器件性能。本研究小组前期合成了以 DBTSO 为分子中心,两个苯基噻吩为端基取代基的 D-A-D 型低聚物。尽管该低聚物的光能带隙相对较宽(2.52 eV),但其体相异质结(BHJ)太阳能电池的能量转换效率却可达到 0.84%^[14-15]。由此可见 DBTSO 是一种理想的受电子单元,可以用来设计和合成一些具有 D-A 结构的新型有机半导体材料。

本文设计合成了一种以二苯并噻吩-S,S-二氧化物作为受电子中心,以己基联二噻吩作为端基给电子单元的 D-A-D 型 π -共轭齐聚噻吩衍生物新材料:3,7-二(5'-己基-2,2'-二噻吩-5-基)-S,S-二氧-二苯并噻吩(37HBTDBTSO,图1),并对其结构、光物理性能、电化学性能和热稳定性进行了研究与表征。

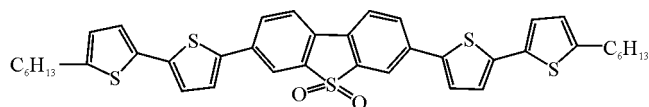


图1 齐聚物 37HBTDBTSO 的结构式

Fig. 1 Molecular structure of oligomer 37HBTDBTSO

1 实验

1.1 实验试剂

2-溴噻吩(99%)、2-己基噻吩(98%)、二苯并噻吩(99%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)(99.8%)、四(三苯基膦)钯(99%)、正丁基锂(1.6mol/L 正己烷)、二苯并噻吩(99%),购于阿拉丁试剂公司;四氢呋喃(THF)等其他试剂为分析纯,购于国药集团;DMF 和 THF 均经过干燥处理。

1.2 合成路线

目标化合物 37HBTDBTSO 的合成路线见图2,5-三甲基甲基锡-5'-己基-2,2'-二噻吩(M1)和 S,S-二氧-二苯并噻吩(M2)分别参考文献[16]和[17]合成。齐聚物 37HBTDBTSO 的合成过程如下。

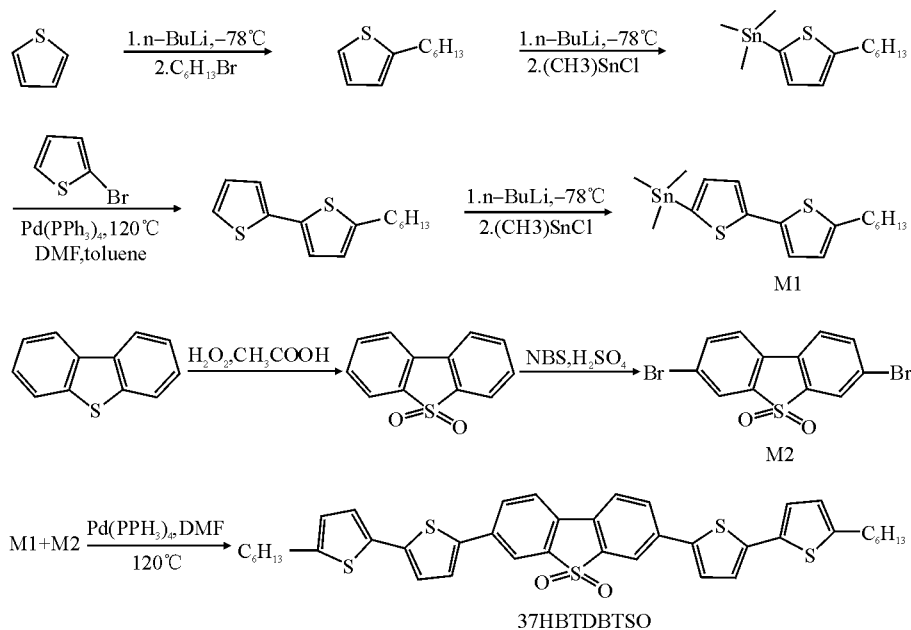


图2 齐聚物 37HBTDBTSO 的合成路线

Fig. 2 Synthesis of oligomer 37HBTDBTSO

将 5-三甲基甲基锡-5'-己基-2,2'-二噻吩(3.57 g, 8 mmol)、3,7-二溴-S,S-二氧-二苯并噻吩(1.5 g, 4 mmol)和四(三苯基膦)钯(0.32 g, 0.28 mmol)加入盛有 50 ml DMF 的烧瓶中,在氮气保护下,逐渐升温至 120 °C,回流搅拌反应 30 小时。反应结束后,冷却至室温,向反应体系中加入 5% 的氟化钾溶液(50 ml),然后用 50 ml 的二氯甲烷萃取三次。合

并有机相,用 50 ml 的去离子水洗涤三次。蒸干溶剂,所得固体用硅胶柱层析纯化。淋洗剂为石油醚/乙酸乙酯(体积比 10:1)的混合溶剂。最后经异丙醇重结晶,可得到黄色固体 1.43 g,产率约为 50%。熔点:217 °C。MS: $m/z = 714.16 (M^+)$ 。¹H NMR (CDCl₃, 400 Hz, δ /ppm): 7.94(dd, $J = 2.8$ Hz, 1.6 Hz, 2H), 7.73(dd, $J = 8.4$ Hz, 1.6 Hz, 2H), 7.61

(dd, $J = 7.8$ Hz, 3.2 Hz, $2H$), 7.44 (dd, $J = 6.4$ Hz, 1.2 Hz, $4H$), 6.79 (dd, $J = 2.8$ Hz, 0.8 Hz, $2H$), 6.41 (t, $J = 5.2$ Hz, $2H$), 2.83 (t, $J = 7.6$ Hz, $4H$), $1.7 \sim 1.25$ (m, $16H$), 0.94 (t, $J = 7.2$ Hz, $6H$)。 ^{13}C HMR ($CDCl_3$, 100 Hz, δ/ppm): 146.3 , 139.2 , 138.7 , 138.3 , 137.7 , 136.9 , 130.4 , 128.4 , 125.7 , 125.4 , 124.7 , 123.8 , 122.0 , 118.6 , 31.6 , 30.3 , 28.8 , 22.6 , 14.1 , 10.4 。

Stille 偶合反应是有机锡化合物和卤代烃(或三氟甲磺酸酯)在钯催化剂下发生的交叉偶合反应,对多种官能团(例如 CO_2R , CHO , OH , SO_2)具有良好的兼容性,是形成 C—C 键的一种最有效的方法,故采用其作为本次合成的主反应类型。为了尽可能地获得对称结构的偶联产物 37HBTDBTISO, 5-三甲基锡-5'-己基-2,2'-二噻吩(M1)和 3,7-二溴-S,S-二氧-二苯并噻吩(M2)的最佳摩尔比为 $1:2$ 。由于 37HBTDBTISO 两端正己基链的增溶作用,齐聚物 37HBTDBTISO 可溶解于氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃、氯苯等常用有机溶剂。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

齐聚物 37HBTDBTISO 的 FTIR 谱图见图 3。图中波数 3078 cm^{-1} 处的吸收峰对应齐聚物噻吩环上的 C—H 伸缩振动; 2957 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 处的吸收峰分别为齐聚物烷基侧链中甲基 C—H 不对称伸缩振动和对称伸缩振动所致; 2925 cm^{-1} 处的吸收峰对应为侧链亚甲基的 C—H 不对称伸缩振动; 1500 cm^{-1} 、 1450 cm^{-1} 处的吸收峰由受电子单元 DBTISO 的苯环骨架上 C=C 伸缩振动引起; 1296 cm^{-1} 和 1152 cm^{-1} 处的吸收峰则分别对应 DBTISO 上砜基 S=O 不对称伸缩振动和对称伸缩振动。

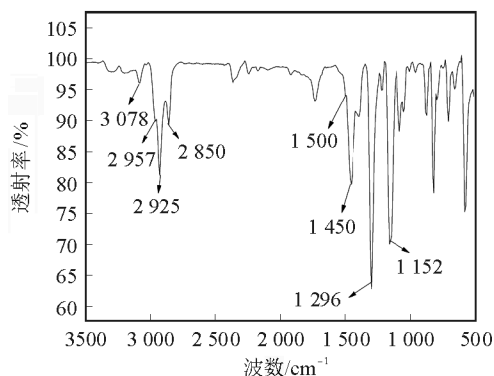


图3 齐聚物 HBTDBTISO 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of oligomer 37HBTDBTISO

2.2 光物理性能

齐聚物 37HBTDBTISO 在二氯甲烷溶液、以及固态薄膜(采用溶液旋涂法沉积于石英基底)中的 UV-vis 吸收光谱见图 4。从图中可见,齐聚物 37HBTDBTISO 在溶液中有两个吸收峰,其中在较短波长范围内($250 \sim 300\text{ nm}$)的吸收峰源于芳环基团的电子跃迁;而在较长波段($300 \sim 450\text{ nm}$)的吸收峰则归因于分子共轭骨架的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。齐聚物 37HBTDBTISO 在薄膜中的最大吸收峰出现在 321 nm ,与其在溶液中的最大吸收峰相比蓝移了 19 nm ,而 UV-vis 吸收光谱的蓝移与固态薄膜中有机分子间的 $\pi-\pi$ 堆积有关,该现象经常出现在一些迁移率较高的有机半导体材料中^[18]。

此外,与在溶液中的 UV-vis 吸收光谱相比,齐聚物在固态薄膜中的 UV-vis 光谱变得更加宽广。由此可见,齐聚物分子在固态薄膜中具有较强的 $\pi-\pi$ 堆积和分子间相互作用。根据固态薄膜的 UV-vis 吸收光谱,可知齐聚物 37HBTDBTISO 的吸收波边(λ_{edg})约为 500 nm ,根据式(1),可计算得出该齐聚物的光学带隙 E_g^{opt} (eV) 为 2.48 eV 。与本研究小组之前合成的中心为苕,两端为 2-(4-正己基苯基)噻吩的给型半导体材料 37HPTDBT^[7] ($E_g^{\text{opt}} = 2.72\text{ eV}$) 相比,该齐聚物光学带隙更窄;与将 37HPTDBT 中心替换为 DBTISO 的齐聚物 37HPTDBTISO^[15] ($E_g^{\text{opt}} = 2.52\text{ eV}$) 相比则相差不大,说明 DBTISO 受电子单元的引入可以有效降低齐聚物的光学带隙,而端基给电子单元的改变对齐聚物的光学带隙影响较小。

$$E_g^{\text{opt}} = h\nu = hc/\lambda_{\text{edg}} = 1240/\lambda_{\text{edg}} \quad (1)$$

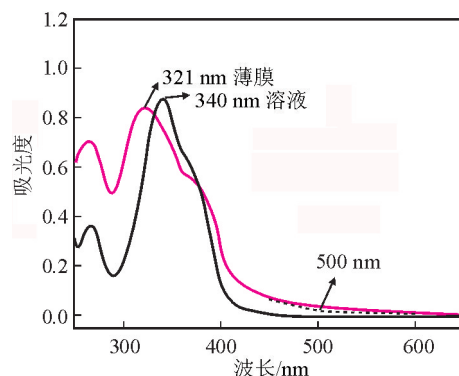


图4 齐聚物 37HBTDBTISO 的紫外-可见光吸收光谱
Fig. 4 UV-vis absorption spectra of oligomer 37HBTDBTISO

齐聚物 37HBTDBTISO 在二氯甲烷溶液和固体薄膜中的 PL 光谱见图 5。齐聚物 37HBTDBTISO 在溶液和薄膜中的 PL 光谱极其相似。齐聚物分子

在溶液中的发射峰出现在 462 nm, 为蓝色荧光; 在薄膜中的发射峰出现在 507 nm, 相对于其在溶液中的吸收光谱发生了 45 nm 的红移, 荧光颜色变为绿色。37HBTDBTISO 薄膜 PL 光谱的红移同样表明齐聚物 37HBTDBTISO 的分子间存在着较强的 π - π 相互作用。

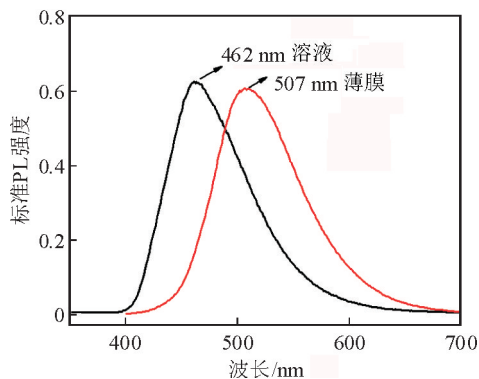


图5 齐聚物 37HBTDBTISO 的光致发光光谱
Fig. 5 PL spectra of oligomer 37HBTDBTISO

2.3 电化学性能

为了表征 37HBTDBTISO 的电荷传输特性、氧化还原性以及电化学稳定性, 采用循环伏安法(CV)对齐聚物 37HBTDBTISO 的电化学性能进行测定。测试方法如下: 以干燥的二氯甲烷作为溶剂, 配制含有 0.1 mol/L 的四丁基六氟磷酸胺和 0.001 mol/L 37HBTDBTISO 的电解液, 并以铂碳电极为工作电极, 铂丝电极为对电极, 甘汞电极为参比电极, 工作电压为 $-3\text{ V} \sim 3\text{ V}$, 扫描速度为 50 mV/s。

图 6 为校正后的齐聚物 37HBTDBTISO 的循环伏安曲线。由图 6 可知齐聚物 37HBTDBTISO 的起始氧化电位为 1.23 V, 起始还原电位为 -1.1 V 。根据式(2)~(4)可得出齐聚物 37HBTDBTISO 的 HOMO 能级为 -5.63 eV , LUMO 能级为 -3.30 eV , 电化学能隙(E_g^{ec})为 2.33 eV, 其与 UV-vis 计算的光学带隙(2.48 eV)比较接近。与齐聚物 37HPTDBT(HOMO = -5.31 eV , $E_g^{\text{ec}} = 2.72\text{ eV}$)相比, 该齐聚物 HOMO 能级更低, 电化学能隙更窄; 与齐聚物 37HPTDBTISO(HOMO = -5.60 eV , $E_g^{\text{ec}} = 2.48\text{ eV}$)相比则差距不大。说明 DBTISO 受电子单元的引入不仅可以有效降低齐聚物材料的电化学能隙, 而且可以降低材料分子的 HOMO 能级, 使有机材料具有更加良好的抗氧化稳定性。而端基给电子单元的替换对齐聚物电化学性能影响不大。

$$E_{\text{HOMO}} = -e(4.4 + E_{\text{ox}}^{\text{onset}}) \quad (2)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -e(4.4 + E_{\text{red}}^{\text{onset}}) \quad (3)$$

$$E_g^{\text{ec}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (4)$$

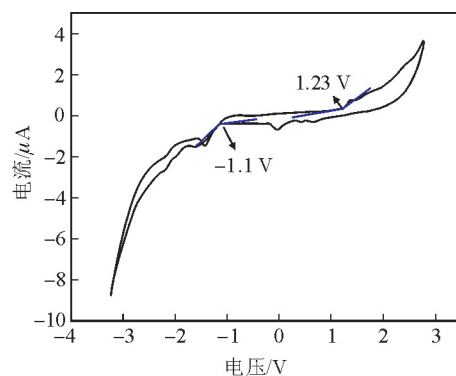


图6 齐聚物 37HBTDBTISO 的循环伏安曲线
Fig. 6 Cyclic voltammogram curve of oligomer 37HBTDBTISO

2.4 热分析

采用热重分析法对齐聚物 37HBTDBTISO 的热性能进行了表征。由图 7 可知, 齐聚物的热失重起始温度约为 $430\text{ }^{\circ}\text{C}$, 该数值高于六聚噻吩齐聚物半导体材料的热分解温度($350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右)。该结果表明: 齐聚物 37HBTDBTISO 具有良好的热稳定性。

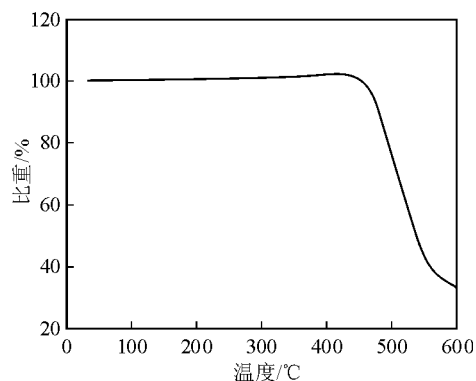


图7 齐聚物 37HBTDBTISO 的热重分析曲线
Fig. 7 Thermogravimetric analysis plot of oligomer 37HBTDBTISO

3 结论

采用 Stille 交叉偶联反应等方法合成了一种以二苯并噻吩-S,S-二氧化物为受电子单元的 D-A-D 型齐聚物噻吩衍生物新材料 37HBTDBTISO。光物理和电化学的测试结果表明, 齐聚物 37HBTDBTISO 具有较为适中的光学带隙(2.48 eV)和较低的 HOMO 能级(-5.63 eV)。此外, 相对于溶液中的 UV-vis 吸收光谱和 PL 光谱, 齐聚物 37HBTDBTISO 薄膜中的 UV-vis 吸收光谱和 PL 光谱分别发生了较大程度的蓝移和红移, 该现象表明齐聚物 37HBTDBTISO 分子在固体薄膜中具有较强的 π - π 相互作用。由此可见, 37HBTDBTISO 是一种潜在的半导体材料, 有望应用于 OFET、OPV

和 OLED 器件的制备中。

参考文献:

- [1] LIM B, SUN H, NOH Y Y. Highly soluble small-molecule organic semiconductor with trihexylsilyloxy side chain for high-performance organic field-effect transistors with mobility of up to $3.10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 142: 17-23.
- [2] KIM M J, AN T K, KIM S O, et al. Molecular design and ordering effects of alkoxy aromatic donor in a DPP copolymer on OTFTs and OPVs [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 153: 63-71.
- [3] YOSHIDA K, NAKANOTANI H, ADACHI C. Effect of joule heating on transient current and electroluminescence in p-i-n organic light-emitting diodes under pulsed voltage operation [J]. *Organic Electronics*, 2016, 31: 287-294.
- [4] HAVARE A K, CAN M, TOZLU C, et al. Charge transfer through amino groups-small molecules interface improving the performance of electroluminescent devices [J]. *Optical Materials*, 2016, 55: 94-101.
- [5] SCHULTEALBERT C, BAUR T, SCHÜTZE A, et al. A novel approach towards calibrated measurement of trace gases using metal oxide semiconductor sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 239: 390-396.
- [6] TSUJIMURA S, FUJIHARA T, SASSA T, et al. Enhanced photoconductivity and trapping rate through control of bulk state in organic triphenylamine-based photorefractive materials [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15: 3471-3475.
- [7] DUAN Zongfan, OHUCHI H, YANAGI Y, et al. Phenylene-thiophene oligomer derivatives for thin-film transistors; structure and semiconductor performances [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2013, 52: 1-5.
- [8] DUAN Zongfan, FUJII S, LIU Zheng, et al. Flexible organic solar cells based on spin-coated blend films of a phenylene-thiophene oligomer derivative and PCBM [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2013, 578 (1): 78-87.
- [9] PEREPICHKA I I, PEREPICHKA I F, BRYCE M R, et al. Dibenzothiophene-S, S-dioxide-fluorene co-oligomers. Stable, highly-efficient blue emitters with improved electron affinity [J]. *Chemical Communications*, 2005, (27): 3397-3399.
- [10] YANG Fan, SUN Kang, CAO Zijian, et al. Synthesis and functional properties of oligofluorenyl-dibenzothiophene S,S-dioxides end-capped by diphenylamine moieties [J]. *Synthetic Metals*, 2008, 158(10): 391-395.
- [11] GRISORIO R, MELCARNE G, SURANNA G P, et al. First disubstituted dibenzothiophene-5, 5-dioxide monodispersed molecular materials for efficient blue-electroluminescence [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(5): 1012-1018.
- [12] HUANG T H, LIN J T, CHEN L Y, et al. Dipolar dibenzothiophene S,S-dioxide derivatives containing diarylamine: materials for single-layer organic light-emitting devices [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18 (5): 602-606.
- [13] HUANG T H, WHANG W T, SHEN J Y, et al. Dibenzothiophene/oxide and quinoxaline/pyrazine derivatives serving as electron-transport materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(11): 1449-1456.
- [14] FUJII S, DUAN Zongfan, OKUKAWA T, et al. Synthesis of novel thiophene-phenylene oligomer derivatives with a dibenzothiophene-5, 5-dioxide core for use in organic solar cells [J]. *Physica Status Solidi B*, 2012, 249(12): 2648-2651.
- [15] DUAN Zongfan, HUANG Xianqian, FUJII S, et al. Novel phenylene-thiophene oligomer derivatives with dibenzothiophene 5, 5-dioxide core: synthesis, characterization, and applications in organic solar cells [J]. *Chemistry Letters*, 2012, 41(4): 363-365.
- [16] NICOLAS Y, BLANCHARD P, LEVILLAIN E, et al. Planarized star-shaped oligothiophenes with enhanced π -electron delocalization [J]. *Organic Letters*, 2004, 6(2): 272-276.
- [17] 肖慧萍. 基于 S,S-二氧-二苯并噻吩单元共聚物的合成与光电性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012. XIAO Huiping. Synthesis and photoelectric properties of copolymers based on dibenzothiophene-S,S-dioxide [D]. GuangZhou: South China University of Technology, 2012.
- [18] KAUR I, JIA Wenling, KOPRESKI R P, et al. Substituent effects in pentacenes: gaining control over HOMO-LUMO gaps and photooxidative resistances [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(48): 16274-16286.

(责任编辑 王绪迪)