

研究简报

己基取代的 1,4-二(2-噻吩基)苯并
[c]吡嗪合成与光谱性质研究徐 薇¹, 薛敏钊², 苏跃增¹, 张 帆²

(1. 上海交通大学 航空航天学院, 上海 200240; 2. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240)

摘 要: 本文设计并合成了一系列含氮原子的缺电子芳香片段, 包括以苯并吡嗪作为核心、以富电子噻吩衍生物作为共轭延长链的有机共轭小分子 1,4-二(2-噻吩基)苯并[c]吡嗪(**5a**)、1,4-二[2-(3-己基噻吩基)]苯并[c]吡嗪(**5b**)和 1,4-二[2-(5-己基噻吩基)]苯并[c]吡嗪(**5c**)。通过紫外光谱和荧光光谱研究, 证明在共轭体系中的不同位置引入烷基链, 可以有效影响化合物的能隙, 调节化合物的光电性质。

关 键 词: 2,3-苯并吡嗪; 噻吩; 光谱研究

doi: 10.7517/j.issn.1674-0475.2013.03.007

文章编号: 1674-0475(2013)03-0222-07

中图分类号: O64

文献标识码: A

相对于传统无机材料, 有机光电材料具有更好的可设计性与可控性^[1-3], 因此人们对有机化合物的光电性质产生了越来越多的兴趣。尤其在近二、三十年来, 有机光电材料由于其在有机场效应晶体管(OFETs)、有机光伏材料(OPVs)、有机发光二极管(OLEDs)等方面的广泛应用前景, 已经成为新型功能材料的研究热点之一^[4]。设计、合成光电性质优异的有机共轭分子, 是开发新型有机半导体材料的关键所在^[5]。

在有机分子的共轭骨架中引入杂原子是获得有机半导体材料的有效途径之一, 如 Bunz 和 Miao 的课题组在氮杂环分子方面的研究成果^[6-9]。在富氮杂环类化合物中, 吡嗪(1,2-二噻)、嘧啶(1,3-二噻)、吡嗪(1,4-二噻)受到了广泛关注^[10]。其中吡嗪衍生物具有缺电子特性, 是构筑有机功能性分子的重要片段。比较典型的是与供电子单元构成推-拉共轭体系(D-A, 其中 D: Donor, 代表电子供体; A: Acceptor, 代表电子受体), 可用于发展非线性光学材料以及窄能隙半导体材料等^[11], 如 Tobin J Marks 等人合成了一系列由噻

收稿日期: 2013-01-03; 修回日期: 2013-03-20.

作者简介: 徐 薇(1987-), 女, 主要研究方向是有机光电材料的合成及性能研究; 苏跃增, 通讯联系人, E-mail: yzsu@sjtu.edu.cn.

吩和吡嗪作为主要功能构筑片段的共轭小分子^[12].

本文基于以上思路,设计并合成了有机共轭小分子 1,4-二(2-噻吩基)苯并[c]吡嗪(**5a**)、1,4-二[2-(3-己基噻吩基)]苯并[c]吡嗪(**5b**)和 1,4-二[2-(5-己基噻吩基)]苯并[c]吡嗪(**5c**):在共轭主链上引入吡嗪分子,并将吡嗪单元稠环化,在引入氮原子的同时,扩大共轭平面,以调节光电性质;引入电子供体噻吩分子,形成推-拉结构,此外已有相关报道,含氮硫的分子存在分子内的 $S \cdots N$ 相互作用^[13],这种相互作用使得分子内 S、N 的距离小于范德华力,不仅增强了分子的共轭性,而且对形成分子间的堆积有重要影响;在噻吩结构单元的不同位置引入烷基链可以增加溶解性,同时,利用其位阻效应可以调控分子的共轭平面,利用其电子效应来影响分子的电子结构,进而对化合物的光电性能产生影响.通过光谱分析对这类分子的结构-性能关系进行了较为系统的研究.

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

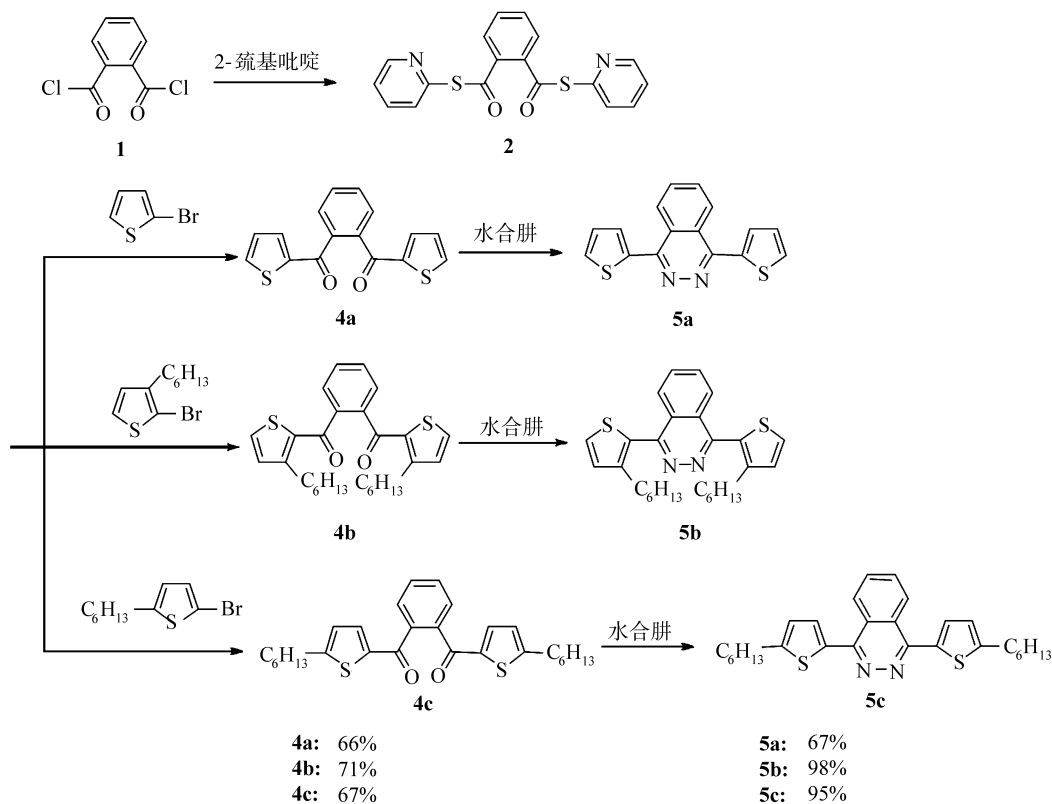


图 1 **5a—c** 的合成路线

The synthetic scheme of **5a—c**

试剂:三乙胺,分析纯,上海阿拉丁;2-巯基吡啶,分析纯,上海达瑞;邻苯二甲酰氯,分析纯,上海阿拉丁;2-溴噻吩,分析纯,上海阿拉丁;3-溴-2-己基噻吩,分析纯,上海阿拉

丁;5-溴-2-己基噻吩,分析纯,上海阿拉丁;镁条,化学纯,国药;水合肼,分析纯,上海阿拉丁。

仪器:紫外-可见吸收光谱由紫外光谱仪 HITACHI Spectrophotometer U-4100 测定;荧光光谱由 HORIBA Scientific Fluoromax-4 Spectrofluorometer 测定;熔点由 Jing-Song X-4A 熔点仪测定;核磁由 Mercury Plus 400 (400 MHz for proton) 测定;质谱由超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用仪(沃特斯公司, Q-ToF Premier)测定。

1.2 中间体以及目标化合物的合成

本文主要合成了以苯并呋喃为核心、噻吩衍生物作为共轭延长链的新型化合物。化合物 **5a—c** 均是以邻苯二甲酰氯为起始原料,由于酰氯与格式试剂反应过于剧烈,不利于控制,所以采用间接的方式引入噻吩基团。即酰氯与 2-巯基吡啶反应,引入巯基吡啶基团,作为离去基团,与噻吩格式试剂反应,引入噻吩基团。最后采用强还原剂水合肼对化合物 **4a—c** 还原关环,同时引入氮原子。

1.2.1 化合物 **2** ^[14]

0 °C 氮气氛围下,将 15 mL 三乙胺与 2-巯基吡啶(10.7 g, 0.10 mol)溶于 150 mL 精制四氢呋喃中搅拌,并将邻苯二甲酰氯(9.1 g, 0.045 mol)溶于 50 mL 精制四氢呋喃中,迅速加入其中。反应溶液搅拌 10 min 后迅速加入盐酸溶液(1%, 100 mL)淬灭反应,二氯甲烷萃取,合并有机相,分别用氢氧化钠溶液(10%, 100 mL)、碳酸氢钠溶液(1 mol/L, 100 mL)、水洗涤,二氯甲烷萃取,无水硫酸镁干燥,旋蒸除去溶剂。使用二氯甲烷/乙醚重结晶纯化,得到白色固体 13.3 g, 收率 84%。m. p. 109—110 °C。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.64 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H), 7.89 (dd, *J* = 5.6, 3.2 Hz, 2H), 7.79 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 7.77 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.66 (dd, *J* = 5.6, 3.2 Hz, 2H), 7.34—7.30 (m, 2H)。

1.2.2 化合物 **4a**

氮气氛围下,将 2-溴噻吩(2.45 g, 14.89 mmol)溶于 50 mL 精制四氢呋喃中,缓慢滴加到碘掺入的镁屑(0.38 g, 15.60 mmol)中,从而形成格式试剂,保持 35—40 °C 反应 3 h。0 °C 氮气氛围下,将格式试剂缓慢滴加进化合物 **2** (2.5 g, 7.09 mmol) 的 40 mL 四氢呋喃中搅拌,自然升温并反应过夜。加入盐酸溶液(10%, 100 mL)淬灭反应,乙醚萃取,合并有机相。分别用氢氧化钠溶液(10%, 100 mL)、碳酸氢钠溶液(1 mol/L, 100 mL)、水洗涤,乙醚萃取,硫酸镁干燥,旋蒸除去溶剂。使用二氯甲烷/正己烷重结晶纯化,得到浅黄色固体 1.37 g, 收率 66%。m. p. 145—146 °C。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.73 (dd, *J* = 5.6, 3.2 Hz, 2H), 7.66 (dd, *J* = 5.2, 1.2 Hz, 2H), 7.63 (dd, *J* = 5.6, 3.2 Hz, 2H), 7.47 (dd, *J* = 4.0, 1.2 Hz, 2H), 7.06 (dd, *J* = 4.8, 3.6 Hz, 2H)。¹³C NMR (100 Hz, CDCl₃): 188.52, 144.29, 139.58, 135.36, 130.85, 129.45, 129.45, 128.25。

1.2.3 化合物 **4b**

氮气氛围下,将 3-溴-2-己基噻吩(5 g, 0.02 mol)溶于 25 mL 精制四氢呋喃中,缓慢滴加到碘掺入的镁屑(0.59 g, 0.024 mol)中,保持 35—40 °C 反应 3 h。0 °C 氮气氛围下,

将格式试剂缓慢滴加进 **2** (2.38 g, 6.7 mmol) 的 30 mL 四氢呋喃中搅拌, 自然升温并反应过夜. 加入盐酸溶液 (10%, 100 mL) 淬灭反应, 二氯甲烷萃取, 合并有机相. 分别用氢氧化钠溶液 (10%, 100 mL)、碳酸氢钠溶液 (1 mol/L, 100 mL)、水洗涤, 二氯甲烷萃取, 硫酸镁干燥, 旋蒸除去溶剂. 使用层析柱 (二氯甲烷/石油醚 = 1/1) 纯化, 得到桔黄色油状物 2.22 g, 收率 71%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.64 (dd, $J = 5.6, 3.2$ Hz, 2H), 7.51 (dd, $J = 5.6, 3.2$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H), 6.95 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 2.80 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H), 1.58—1.50 (m, 4H), 1.30—1.21 (m, 12H), 0.85 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 Hz, CDCl_3): 189.14, 151.89, 141.40, 135.73, 131.82, 131.21, 130.33, 129.24, 31.87, 30.49, 30.27, 29.47, 22.84, 14.34.

1.2.4 化合物 **4c**

氮气氛围下, 将 5-溴-2-己基噻吩 (1 g, 4.05 mmol) 溶于 5 mL 精制四氢呋喃中, 缓慢滴加到碘掺入的镁屑 (0.12 g, 4.85 mmol) 中, 保持 35—40 °C 反应 3 h, 反应溶液呈棕灰色. 0 °C 氮气氛围下, 将格式试剂缓慢滴加进化合物 **2** (0.47 g, 1.35 mmol) 的 30 mL 四氢呋喃中搅拌, 自然升温并反应过夜. 加入盐酸溶液 (10%, 100 mL) 淬灭反应, 二氯甲烷萃取, 合并有机相. 分别用氢氧化钠溶液 (10%, 100 mL)、碳酸氢钠溶液 (1 mol/L, 100 mL)、水洗涤, 二氯甲烷萃取, 硫酸镁干燥, 旋蒸除去溶剂. 使用层析柱 (二氯甲烷/石油醚 = 1/1) 纯化, 得到桔黄色油状物 0.42 g, 收率 67%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.69 (dd, $J = 5.6, 3.2$ Hz, 2H), 7.59 (dd, $J = 5.6, 3.2$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 6.74 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 2.80 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 1.70—1.62 (m, 4H), 1.39—1.27 (m, 12H), 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 Hz, CDCl_3): 179.84, 157.56, 141.84, 139.61, 136.02, 130.60, 129.31, 125.82, 31.72, 31.53, 30.95, 28.92, 22.77, 14.30.

1.2.5 化合物 **5a**

将 **4a** (1.4 g, 4.7 mmol) 与水合肼 (0.47 g, 9.38 mmol) 溶于 125 mL 乙醇中室温下搅拌过夜. 旋蒸除去溶剂, 重结晶 (二氯甲烷) 纯化, 得到 0.92 g 浅黄色固体, 收率 67%. m. p. 140—141 °C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.57 (dd, $J = 3.2, 6.0$ Hz, 2H), 7.95 (dd, $J = 3.6, 6.4$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 7.61 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 7.27—7.26 (m, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 Hz, CDCl_3): 152.58, 139.25, 132.71, 129.98, 129.37, 127.90, 126.25, 125.40. HRMS-ESI: m/z : calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$: 295.0364 [$\text{M} + \text{H}^+$]; found: 295.0367.

1.2.6 化合物 **5b**

在常温氮气氛围下, 将 **4b** (2.07 g, 4.43 mmol) 与水合肼 (0.24 g, 4.74 mmol) 溶于 20 mL 乙醇中室温下搅拌过夜. 通空气后, 反应溶液加热至 80 °C, 加热回流一天. 旋蒸除去溶剂, 层析柱 (二氯甲烷/石油醚 = 1/2) 纯化, 得到 2.05 g 浅黄色油状物, 收率 98%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.05 (dd, $J = 6.27, 3.32$ Hz, 2H), 7.86 (dd, $J = 6.35, 3.26$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 5.11$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J = 5.12$ Hz, 2H), 2.58 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H), 1.55 (td, $J = 15.2, 7.6$ Hz, 4H), 1.18—1.09 (m, 12H), 0.76 (t, $J =$

7.2 Hz, 6H). ^{13}C NMR (100 Hz, CDCl_3): 154.63, 143.98, 132.54, 130.92, 129.25, 127.00, 126.77, 31.69, 30.74, 29.45, 29.15 22.68, 14.25. HRMS-ESI m/z : calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_2$: 463.2242 $[\text{M}+\text{H}^+]$; found: 463.2244.

1.2.7 化合物 5c

在常温氮气氛围下,将 **4c** (0.4 g, 0.86 mmol)与水合肼(0.057 g, 1.03 mmol)溶于 20 mL 乙醇中室温下搅拌过夜.通空气后,反应溶液加热至 80 $^{\circ}\text{C}$,加热回流一天.旋蒸除去溶剂,层析柱(二氯甲烷/石油醚=1/2)纯化,得到 0.83 g 浅黄色固体,收率 95%. m. p. 63—65 $^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.57(dd, $J=6.4, 3.6$ Hz, 2H), 7.92(dd, $J=6.4, 3.2$ Hz, 2H), 7.54(d, $J=3.6$ Hz, 2H), 6.93(d, $J=3.6$ Hz, 2H), 2.92(t, $J=8.0$ Hz, 4H), 1.81—1.73(m, 4H), 1.48—1.40(m, 4H), 1.38—1.31(m, 8H), 0.91(t, $J=7.2$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (100 Hz, CDCl_3): 152.2, 150.47, 136.70, 132.37, 130.06, 126.26, 125.19, 31.85, 30.57, 29.95, 29.10, 22.86, 14.37. HRMS-ESI m/z : calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_2$: 463.2242 $[\text{M}+\text{H}^+]$; found: 463.2239.

2 结果与讨论

2.1 5a—c 的紫外吸收光谱

图 2 是室温下,化合物 **5a—c** 二氯甲烷溶液(2.0×10^{-5} mol/L)的紫外吸收光谱图,所得的吸收峰数据列于表 1 中.从化合物 **5a—c** 的紫外-可见吸收光谱可以看出,目标分子的吸收的吸收峰集中在 300—500 nm 区域,最大吸收峰波长呈现 **5c** > **5a** > **5b** 的规律.

根据化合物的紫外吸收光谱,目标分子中烷基链的不同位置对这些苯并噻嗪类小分子的溶解性和光学性质有明显的影响.对比于没有烷基链取代的化合物 **5a**,烷基链取代的化合物 **5b** 的吸收峰蓝移了 22 nm,这是因为 **5b** 的烷基取代基位于噻吩基团的 β 位上,临近苯并噻嗪片段,有较大的位阻效应,所以共轭性降低.与此相反,烷基链取代在噻吩 α 位上的化合物 **5c** 的吸收峰红移了 21 nm,在这种情况下,烷基链起到了推电子的作用.

有机半导体材料的能带间隙(E_g)是指有机分子的 HOMO(最高占据分子轨道)与 LUMO(最低未占据分子轨道)的能量差,可由紫外-可见吸收光谱的低能吸收边来确定.化合物 **5a—c** 的 E_g 大小呈现 **5c** < **5a** < **5b** 的规律,说明化合物的烷基链取代位置会影响其光电性质.

2.2 5a—c 的荧光光谱

图 3 是室温下,化合物 **5a—c** 二氯甲烷溶液(2.0×10^{-6} mol/L)分别在 345 nm、323 nm、366 nm 激发波长,狭缝为 4 nm 的条件下的荧光光谱图,且最大峰波长呈现 **5c** > **5a** > **5b** 的规律.其中, **5b**($\lambda_{\text{max}}=386$ nm)与 **5a**($\lambda_{\text{max}}=359$ nm)相比,发光峰有明显的蓝移,这表明具有较大空间位阻的 **5b** 共平面性差,因而其电子离域的共轭体系相对小,能隙变宽,发光向短波方向移动.与此相反,烷基链取代在噻吩 α 位上的化合物 **5c**,发光峰红移了 21 nm,这是因为烷基链起到了推电子的作用,能隙变窄,这与紫外得到的结论是一致的.

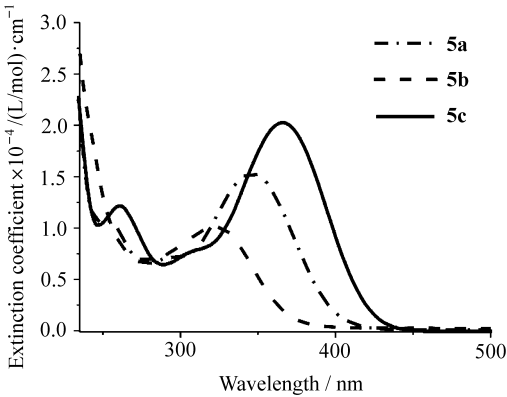


图 2 5a—c 的紫外吸收光谱图
The UV spectrum of 5a—c

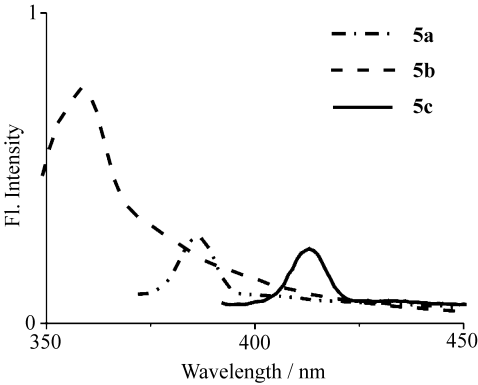


图 3 5a—c 的荧光光谱图
The FL spectrum of 5a—c

表 1 化合物 5a—c 在二氯甲烷中的光谱数据
Optoelectronic data of compounds 5a—c in CH₂Cl₂

化合物	紫外最大峰波长 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	荧光最大峰波长 $\lambda_{\text{max,em}}/\text{nm}$	能带间隙 $E_{\text{g}}^{\text{opt}}/\text{eV}$
5a	345	386	3.10
5b	323	359	3.33
5c	366	413	2.95

3 结论

本工作利用引入易离去基团 2-巯基吡啶, 高产率地实现了由苯并吡嗪和噻吩衍生物构成的新型有机共轭小分子化合物 5a—c, 所有目标产物均通过核磁共振和高分辨质谱确定了分子结构. 通过对目标化合物 5a—c 的紫外-可见和荧光光谱分析, 发现最大吸收峰波长和最大荧光波长均呈现 5c>5a>5b 的规律, 证明可以通过在共轭体系中的不同位置引入烷基链, 产生位阻和电子效应, 来有效影响化合物的能隙, 调节化合物的光电性质.

参考文献:

[1] Mishra A, Ma C Q, Bäuerle P, *et al.* Functional oligothiophenes: molecular design for multidimensional nano-architectures and their application[J]. *Chem. Rev.*, 2009, **109**(3): 1141-1276.

[2] Murphy A R, and Frechet J M J. Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors[J]. *Chem. Rev.*, 2007, **107**(4): 1066-1096.

[3] Zaumseil J, Sirringhaus H. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistor[J]. *Chem. Rev.*, 2007, **107**(4): 1296-1323.

[4] Toby L N, Tomasz M Y, Jun Y L, *et al.* Transistor paint: high mobilities in small bandgap polymer semiconductor based on the strong acceptor, diketopyrrolopyrrole and strong donor, dithienopyrrole[J]. *Adv. Mater.*, 2010, **22**: 4617-4621.

[5] Shinji A, Jun-ichi N, Eiichi F, *et al.* Novel p- and n-type organic semiconductors with an anthracene unit[J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(6): 1261-1264.

- [6] Tverskoy F R, Peters A, Himmel H J, and Bunz U H F. An efficient synthesis of tetraazapentacenes[J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**: 557-3560.
- [7] Miao S, Appleton A L, Berger N, *et al.* 6,13-Diethynyl-5,7,12,14-tetraazapentacene[J]. *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**: 4990-4993.
- [8] Miao S B, Smith M D, and Bunz U H F. Synthesis of a peralkynylated pyrazino[2,3-g]quinoxaline[J]. *Org. Lett.*, 2006, **8**(4): 757-760.
- [9] Liang Z, Tang Q, Mao R, *et al.* The position of nitrogen in N-heteropentacenes matters[J]. *Adv. Mater.*, 2011, **23**: 5514-5518.
- [10] Achelle S, Plé N, Turck A. Thiophene diazine molecular semiconductors; incorporation of pyridazine rings in the structure of functionalizedp-conjugated materials; implementation in organic field-effect transistors[J]. *Rsc. Adv.*, 2011, **1**: 364-388.
- [11] Gregory L G, Theresa M M, and Dwight S S. Atomistic band gap engineering in donor? acceptor polymers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**: 539-547.
- [12] Ortiz R P, Casado J, Hernandez V, *et al.* Thiophene - diazine molecular semiconductors; synthesis, structural, electrochemical, optical, and electronic structural properties; implementation in organic field-effect transistors[J]. *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**: 5023-5039.
- [13] Liu Y, Zhang F, He C, Wu D, *et al.* Efficient synthesis and physical properties of novel H-shaped 2,3,7,8-tetraazaanthracene-based conjugated molecules[J]. *Chem. Commun.*, 2012, **48**: 4166-4168.
- [14] Rafael H L K, Peter J A A, Dirk J M V, Jan M J V G. Grignard reactions on ortho dicarboxylic arene derivatives synthesis of 1,3-dithienylisothianaphthene compounds [J]. *J. Org. Chem.*, 1997, **62**(5): 1473-1480.

Synthesis and Spectroscopic Properties of 1,4-di(thiophen-2-yl)phthalazines

XU Wei¹, XUE Min-zhao², SU Yue-zeng¹, ZHANG Fan²

(1. School of Aeronautics and Astronautics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China;

2. School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China)

Abstract: Organic conjugated molecules comprising 2, 3-benzopyridiazine as electron-withdrawing core and thiophene derivatives as electron-donating arms, have been successfully synthesized in good yields. The spectroscopic properties of these molecules exhibited that introduction of the alkyl chains at different positions of the thiophene moieties, can effectively tune the band gap of the conjugated molecule. These preliminary results could be definitely helpful for establishing the structure-property correlation of the family of the conjugated molecules.

Key words: 2,3-benzopyridiazine ; thiophene ; spectroscopic properties