



新型双噻吩衍生物的合成、晶体结构及光谱性能

崔春雨, 仇晓阳, 齐琪, 李星

引用本文:

崔春雨, 仇晓阳, 齐琪, 等. 新型双噻吩衍生物的合成、晶体结构及光谱性能[J]. *发光学报*, 2020, 41(7): 809–818.

CUI Chun-yu, QIU Xiao-yang, QI Qi, et al. Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Properties of Novel Bisthiophene Derivatives[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(7): 809–818.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/fgxb20204107.0809>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

两种新型芴衍生物的合成、晶体结构及光谱性能

Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Properties of Two Fluorene-based Derivatives

发光学报. 2014, 35(2): 156–164 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143502.0156>

2,7-二(3-(氰基)苯基)-9,9-二乙基芴的合成、晶体结构及光学性质

Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Properties of 2,7-bis (3-cyanophenyl)-9,9-diethyl-fluorene

发光学报. 2013, 34(5): 579–584 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133405.0579>

氢键作用对基于异佛尔酮发光材料的荧光性能的影响

Hydrogen Bond Effect on Luminescence Properties of Isophorone-based Emitter

发光学报. 2016, 37(8): 899–905 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163708.0899>

1,1-二(苯并咪唑-2-基)-2-(N-乙基咪唑-3-基)乙烯的合成及其性能研究

Synthesis and Properties of 1,1-bis (benzo imidazole-2-yl)-2-(N-ethyl carbazole-3-yl) Ethylene

发光学报. 2014, 35(6): 660–665 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143506.0660>

酮类甲醛荧光探针的合成及其光学性质

Synthesis and Optical Properties of Ketone-formaldehyde Fluorescence Probe

发光学报. 2018, 39(9): 1317–1322 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183909.1317>

文章编号: 1000-7032(2020)07-0809-10

新型双噻吩衍生物的合成、晶体结构及光谱性能

崔春雨¹, 仇晓阳^{2,3}, 齐琪¹, 李星^{1,3*}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波大学 科学技术学院, 浙江 慈溪 315212;
3. 中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室, 福建 福州 350002)

摘要: 通过 Suzuki 偶联反应, 用不同基团对双噻吩原料上的溴原子进行取代后合成了一系列双噻吩衍生物: 3-(5'-溴-[2,2-双噻吩]-5-基)吡啶(Dt-1)、5,5-双(吡啶-3-基)-2,2-双噻吩(Dt-2)、5-(3,5-双(三氟甲基)苯基)-2,2-双噻吩(Dt-3)、5,5-双(3,4,5-三氟苯基)-2,2-双噻吩(Dt-4)。通过红外光谱(IR)、质谱(MS)、核磁共振氢谱(¹H NMR)及单晶X射线衍射对其结构进行了表征。通过紫外-可见吸收光谱和荧光光谱研究了其发光性能。结果表明,在CH₂Cl₂溶液中,化合物Dt-1在349 nm激发光作用下在390~470 nm区域有较强的双荧光发射行为,两个最大发射峰分别为403 nm和422 nm;化合物Dt-2在372 nm激发光作用下在400~480 nm区域即紫色和蓝色光区有较强的双荧光发射行为,最大发射峰分别为430 nm和440 nm;化合物Dt-3在349 nm激发光作用下在418 nm处有最强的荧光发射;化合物Dt-4在371 nm激发光作用下于436 nm处有最强的荧光发射。由于双噻吩共轭结构中引入的吸/给电子基团增加了π电子的流动性以及共轭程度,增强了分子间的相互作用力,振动弛豫现象以及斯托克斯位移(Stokes shifts)的产生引发的能量损失导致最大吸收峰向长波方向移动。

关键词: 双噻吩衍生物; 合成; 晶体结构; 光谱性能

中图分类号: O625.15⁺3 文献标识码: A DOI: 10.37188/fgxb20204107.0809

Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Properties of Novel Bisthiophene Derivatives

CUI Chun-yu¹, QIU Xiao-yang^{2,3}, QI Qi¹, LI Xing^{1,3*}

(1. School of Materials Science & Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;
2. College of Science & Technology, Ningbo University, Cixi 315212, China;
3. State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on The Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

* Corresponding Author, E-mail: lixing@nbu.edu.cn

Abstract: A series of bisthiophene derivatives were synthesized by Suzuki coupling reaction, in which bromine atoms on bisthiophene raw materials were substituted with different groups: 3-(5'-bromo-[2,2-bisthiophene]-5-yl) pyridine (C₁₃H₈BrNS₂, M_r = 322.24, compound Dt-1), 5,5-bis(pyridine-3-yl)-2,2-bisthiophene (C₁₈H₁₂N₂S₂, M_r = 320.43, compound Dt-2), 5-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-2,2-bisthiophene (C₁₆H₈F₆S₂, M_r = 378.35, compound Dt-3), 5,5-bis(3,4,5-trifluoro-phenyl)-2,2-bisthiophene (C₂₀H₈F₆S₂, M_r = 426.39, compound Dt-4). The structures were characterized by infrared spectroscopy (IR), mass spectrometry (MS), nuclear magnetic

收稿日期: 2020-01-05; 修订日期: 2020-05-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21571110); 浙江省自然科学基金(LY18B010003); 结构化学国家重点实验室基金(20190028); 宁波市自然科学基金(2019A610002); 宁波大学王宽诚幸福基金资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China (21571110); Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LY18B010003); State Key Laboratory Fund for Structural Chemistry (20190028); Natural Science Foundation of Ningbo (2019A610002); Sponsored by K. C. Wong Magna Fund in Ningbo University

resonance spectroscopy (^1H NMR) and single crystal X-ray diffraction. The luminescence properties were studied by UV-Vis absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy. The results showed that compound Dt-1 had strong fluorescence emission ranging from 390 nm to 470 nm under the excitation light of 349 nm in CH_2Cl_2 solution, and the two largest emission peaks are 403 nm and 422 nm, respectively. Compound Dt-2 showed strong fluorescence emission in the 400–480 nm region under the excitation light of 372 nm with two maximum emission peaks at 430 nm and 440 nm. Compound Dt-3 exhibited the strongest fluorescence emission at 418 nm under excitation light of 350 nm and compound Dt-4 presented the strongest fluorescence emission at 436 nm under 371 nm excitation light. Due to the introduction of electron-withdrawing/donating groups in the conjugated structure of bithiophene, the mobility and conjugation degree of π electrons are increased, and the intermolecular interaction force is enhanced. Energy loss caused by vibration relaxation phenomenon and Stokes shift leads to the shifts of the maximum absorption peaks to the long wave direction.

Key words: bithiophene derivative; synthesis; crystal structures; spectral properties

1 引 言

1947年,有机发光二极管(OLEDs)由邓青云教授(Ching W. Tang)在实验室中首次发现,被作为固态显示器和固态照明设备最优良的替代品,之后研究人员对其展开了研究^[1]。相较于已有的液晶显示器(LCD),OLED能够提高图像清晰度和分辨率,具有响应快、视角广、更轻薄,延展性好、透明等特点^[2-4]。但是,作为高端显示屏,价格上也会比液晶电视要贵。因此,寻找一种性能优良、成本低的有机发光材料至关重要。噻吩类衍生物作为一种超分子化合物,具有独有的光电性能,作为有机半导体材料,已经被广泛应用于有机发光二极管(Organic light emitting diodes, OLEDs)、有机薄膜晶体管(Organic thin film transistors, OTFTs)以及有机太阳能电池(Organic solar cells, OSCs)等多个领域^[5-7]。噻吩类衍生物是一种富 π 电子杂环化合物,可以作为优良的光电材料构件和电子供体单元,在双光子吸收、荧光传感器、有机染料、非线性光学晶体材料等方面同样具有广泛的研究价值^[8-10]。

本文通过在双噻吩的5位上分别引入不同的发光基团得到了4种新型的双噻吩衍生物:3-(5'-溴-[2,2-双噻吩]-5-基)吡啶(Dt-1)、5,5-双(吡啶-3-基)-2,2-双噻吩(Dt-2)、5-(3,5-双(三氟甲基)苯基)-r-2,2-双噻吩(Dt-3)、5,5-双(3,4,5-三氟苯基)-2,2-双噻吩(Dt-4)。使用质谱(MS)、红外光谱(IR)、核磁共振氢谱(^1H NMR)和单晶X射线衍射等检测方

式对分子结构进行表征。通过紫外-可见吸收光谱和荧光光谱确定了其发光性质^[11]。

2 实 验

2.1 实验仪器与材料

使用 Nicolet FT-IR 460 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),在室温下记录 KBr 压片的 FT-IR 光谱;采用型号为 Bruker Avance 400 的核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司)测试核磁共振氢谱,溶剂用氘代氯仿和二甲基亚砜(DMSO),以四甲基硅烷(TMS)为内标,观测频率设置为 400 MHz;布鲁克 solanX 70 FT-MS 高分辨质谱仪以 ESI、APCI、Maldi 为离子源,FT-IR-MS 检测器记录质谱数据;使用 UV-250IPC 型紫外-可见光谱仪(日本津岛公司)和 F-4600 型荧光光谱仪(日本日立公司)对样品的光学性质进行测定。

实验材料:5,5-二溴-2,2-双噻吩、3-吡啶硼酸、(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸、3,4,5-三氟苯硼酸,分析纯;醋酸钯($\text{Pd}(\text{Ac})_2$)、四(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)为上海柏卡化学科技有限公司产品,分析纯; K_2CO_3 、 MgSO_4 、甲苯、乙醇、石油醚、 CH_2Cl_2 、乙酸乙酯等均为分析纯。

2.2 双噻吩衍生物的合成

本文采用“一锅法”,通过 Suzuki 反应合成了双噻吩衍生物^[12]。该方法合成步骤简单,反应条件温和,尤其具有对底物的选择性较广、副产物少且产物易于处理等优点,一直是合成 C—C 键最有效的方法之一。具体合成方法如下:在 100 mL

的烧瓶中依次加入 5,5-二溴-2,2-双噻吩(1.0 mmol)、芳基硼酸(2.5 mmol)、Pd(PPh₃)₄/Pd(Ac)₂(0.03 mmol)和碳酸钾(8.0 mmol),18 mL 的甲苯、9 mL 的乙醇、3 mL 的蒸馏水,在氮气保护下于 80 °C 下恒温反应 2 d。反应完毕冷却后分液,用 CH₂Cl₂ 作为萃取剂进行萃取,之后将有机相合并,用饱和食盐水去除杂质和溶剂,并用硫酸镁干燥一夜,抽滤滤掉干燥剂,旋干溶剂获得粗产物;然后用合适配比的淋洗剂进行柱分离纯化,纯化产物用旋转蒸发仪旋干溶剂,得到固体粉末。主要合成路线如图 1。不同温度对偶联反应产率的影响见表 1。

化合物 Dt-1:浅黄色固体粉末。¹H NMR(400 MHz, Chloroform-*d*) δ: 8.89 ~ 8.84 (m, 1H), 8.53 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 7.85 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 8.1, 4.7 Hz, 1H), 7.27 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H), 7.11 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.01 ~ 6.95 (m, 2H); IR (KBr ν/cm⁻¹): 476 (m), 619 (m), 790 (w), 1 075 (w), 1 400 (m), 1 620 (m), 1 638

(m), 2 030(w), 3 234(m), 3 410(s), 3 478(m), 3 552 (m) cm⁻¹; HR-MS (ESI): Calcd. For C₁₃H₈BrNS₂ [M + H]⁺: 321.928 65, found: 323.933 46。

化合物 Dt-2:浅黄色固体粉末。¹H NMR(400 MHz, Chloroform-*d*) δ: 8.89 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 8.66 ~ 8.41 (m, 1H), 7.87 (dt, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H), 7.37 ~ 7.29 (m, 2H), 7.23 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H); IR (KBr ν/cm⁻¹): 619(m), 793(w), 1 080(w), 1 400(m), 1 620 (m), 3 230 (m), 3 420 (s) cm⁻¹; HR-MS (ESI): Calcd. For C₁₈H₁₂N₂S₂ [M + H]⁺: 321.044 74, found: 321.051 99。

化合物 Dt-3:白色固体粉末。¹H NMR(400 MHz, Chloroform-*d*) δ: 8.00 (d, *J* = 20.0 Hz, 3H), 7.76 (s, 1H), 7.36 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.31 ~ 7.22 (m, 3H), 7.20 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.06 (t, *J* = 4.4 Hz, 1H); IR (KBr ν/cm⁻¹): 623 (m), 804 (m), 897(m), 1 130(m), 1 270(m), 1 400 (m), 1 620(m), 3 120(m), 3 410(s) cm⁻¹; HR-MS (ESI): Calcd. For C₁₆H₈F₆S₂ [M + H]⁺: 377.997 71, found:

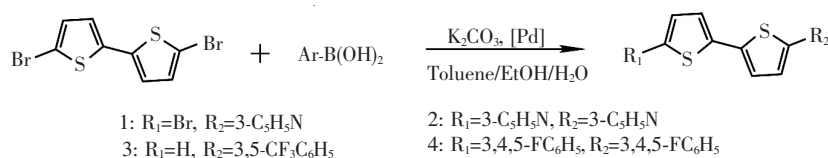


图 1 双噻吩衍生物的合成路线

Fig. 1 Synthesis of bithiophene derivatives

表 1 双噻吩衍生物的合成路线及产率

Tab. 1 Synthesis route and yield of bithiophene derivatives

Entry	Ar-B(OH) ₂	Product	Yield/%	
			35 °C	80 °C
Dt-1			4	30
Dt-2			8	35
Dt-3			55	10
Dt-4			34	47

379.006 82。

化合物 Dt-4: 浅黄色固体粉末。¹H NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ : 7.20 (s, 1H), 7.16 (q, J = 3.8 Hz, 7H); IR (KBr ν/cm^{-1}): 432 (w), 613 (m), 746 (w), 794 (w), 1 044 (w), 1 163 (w), 1 400 (m), 1 510 (w), 1 539 (w), 3 181 (m), 3 448 (m) cm^{-1} ; HR-MS (ESI): Calcd. For $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{F}_6\text{S}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 425.997 71, found: 421.121 43。

2.3 晶体结构测试

2.3.1 化合物 Dt-1 的晶体结构测试

化合物 Dt-1 纯品用混合溶剂溶解, 所用溶剂为 EtOH: PET = 1: 1 (体积比), 于室温静置 5 d 后, 溶剂缓慢挥发, 溶质析出结晶, 收集到可用于测试的透亮的黄色单晶^[13]。筛选尺寸大小为 0.26 mm \times 0.24 mm \times 0.18 mm 的单晶进行单晶 X 射线衍射测试。在温度 296(2) K 条件下, 测试用石墨单色器单色化的 Mo-K α (λ = 0.071 073 nm) 靶, 以 φ 和 ω 扫描方式在 $2.77^\circ \leq \theta \leq 27.63^\circ$ 。区间收集到 32 640 个衍射数据, 其中有 2 844 个独立衍射点 ($R_{\text{int}} = 0.060 3$), 2 162 个可观测点 [$I > 2\sigma(I)$]^[14]。通过直接法求解单晶结构, 用 (SHELXS-97^[15]) 和 SHELXL-97^[16] 程序中的 F^2 的全矩阵最小二乘法对结构模型进行精修。对所有非氢原子坐标进行各向异性精修, 并引入与模型中碳原子键合的所有氢原子坐标。

2.3.2 化合物 Dt-2 的晶体结构测试

实验分离制得的纯产品用体积比为 1: 1 的混合溶剂 EtOH 和 CH_2Cl_2 完全溶解, 于室温下将溶剂缓慢挥发, 9 d 后析出透明单晶。对适合尺寸的单晶进行 X 射线衍射测试。优化方法与化合物 Dt-1 相同。

2.3.3 化合物 Dt-3 的晶体结构测试

纯品用 EtOH 和 CH_2Cl_2 (2: 1, v/v) 溶解, 室温下采用缓慢挥发溶剂的方法, 9 d 后收集到可用于测试的透明单晶。使用单晶 X 射线衍射仪对尺寸大小为 0.16 mm \times 0.12 mm \times 0.10 mm 的单晶进行结构测试。测试方法及结构优化方法与化合物 Dt-1 相同。

2.3.4 化合物 Dt-4 的晶体结构测试

实验分离制得的纯产品使用 EtOH 和 PET (1: 1, v/v) 的混合溶剂全部溶解, 室温下静置, 使溶剂缓慢挥发, 3 d 后析出结晶, 获得供测试使用的淡黄色单晶。用大小为 0.12 mm \times 0.10 mm \times 0.08 mm 的晶体进行单晶 X 射线衍射实验。使用的测试手段及结构精修方法同化合物 Dt-1。

2.4 荧光量子产率测定

化合物 Dt-1 通过比较未知物的校正发射光谱下面的积分面积与标准物的积分面积来测定荧光量子产率。以硫酸奎宁作为参比标准物质, 在浓度为 0.05 mol/L 的硫酸溶液中, 其荧光量子产率为 0.55。在狭缝宽为 1 nm、吸收槽光程为 10 mm 的条件下进行紫外-可见吸收光谱扫描, 记录扫描的吸收峰值, 并以该峰值下波长 349 nm 作为校正激发波长 (设置仪器的激发和发射狭缝皆为 5 nm, 光电倍增管电压为 900 V, 扫描速度为 240 nm/min), 发射光谱扫描覆盖 200 ~ 600 nm 范围。使用二氯甲烷溶解待测物质并稀释至合适浓度, 在同样的条件下重复上述操作。记录测得数据并根据公式 (1) 计算获得待测样品的荧光量子产率^[17-19]:

$$\Phi_u = \Phi_s \times \frac{F_u}{F_s} \times \frac{A_s}{A_u}, \quad (1)$$

其中, Φ_u 为待测样品的荧光量子产率, Φ_s 为标准物质的荧光量子产率, F_u 为待测样品的积分荧光面积, F_s 为标准物质的积分荧光面积, A_u 是待测样品入射光的吸光度值, A_s 为标准物质入射光的吸光度值。

2.5 LED 器件的制备

本实验采用上述制备的 4 种化合物作为制备 LED 器件的荧光粉, 在电子天平上称取适当质量的化合物, 混合均匀后加入 A 胶, 搅拌 2 min 后加入 B 胶, 其中 A 胶: B 胶 = 0.2: 0.8 (质量比), 之后排泡、点胶、烘烤, 制得近紫外红光 LED 器件。

3 结果与讨论

3.1 合成条件讨论

针对以上 4 种化合物, 我们考察了不同温度对 5,5-二溴-2,2-双噻吩与芳基硼酸偶联反应结果的影响。从表 1 可以看出, 当反应温度为 35 $^\circ\text{C}$ 时, 化合物 Dt-1 和 Dt-2 的产率较低。当反应温度提高到 80 $^\circ\text{C}$ 时, Dt-1 和 Dt-2 的产率明显提高。与之相反, 化合物 Dt-3 在 35 $^\circ\text{C}$ 时的产率明显高于 80 $^\circ\text{C}$ 。这是由于位于苯环上的三氟甲基的吸电子特性使苯基与 [Pd] 快速结合, 促使偶联反应短时间内完成, 而反应时间过长会加速副反应的生成, 导致产物产率降低。化合物 Dt-4 的反应温度对反应产率几乎无影响。

3.2 晶体结构

3.2.1 化合物 Dt-1 的晶体结构

单晶结构模型如图 2 所示。化合物 Dt-1 在分子结构上, 噻吩基与吡啶基基本共平面, 相邻两个分子的噻吩环之间的距离约为 0.37 nm; 吡啶环上的氮与之相邻的噻吩环上的氢之间的最近距离为 0.28 nm。化合物 Dt-1 的晶体是由彼此平行的 3-(5'-溴-[2,2-双噻吩]-5-基)吡啶分子单元形成的。 $\pi \cdots \pi$ 和氢键的相互作用扩展成三维网状结构, 从而促进了分子内和分子间的电荷传输(图 2(b))^[20]。化合物 Dt-1 的晶体学数据列于表 2 中。

表 2 化合物的晶体学数据

Tab. 2 Crystallographic data of compounds

Complex	Formula	F_w	T/K	Cryst syst	Space group	a/nm	b/nm	c/nm
Dt-1	$C_{13}H_8BrNS_2$	322.23	296(2)	Orthorhombic	$Pbca$	1.468 64(6)	0.600 96(2)	2.774 52(10)
Dt-2	$C_{18}H_{12}N_2S_2$	320.43	273(2)	Monoclinic	$P2(1)/n$	1.099 94(10)	0.574 19(5)	1.177 21(11)
Dt-3	$C_{16}H_8F_6S_2$	378.34	273(2)	Orthorhombic	$Pna2(1)$	0.799 79(3)	3.407 48(17)	0.573 09(2)
Dt-4	$C_{20}H_8F_6S_2$	426.38	273(2)	Monoclinic	$P2(1)/n$	0.781 10(5)	1.083 73(6)	1.018 40(6)
Complex	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	V/nm^3	Z	$F(000)$	$D_c/(g \cdot cm^{-1})$	μ/mm^{-1}
Dt-1	90.000	90.000	90.000	2.448 77(16)	8	1 280.00	1.748	3.671
Dt-2	90.00	103.202(3)	90.00	0.723 85(11)	4	332.0	1.470	0.364
Dt-3	90.000	90.000	90.000	1.561 82(11)	4	760	1.609	0.400
Dt-4	90.00	94.838(2)	90.00	0.859 01(9)	2	428.00	1.648	0.374
Complex	Cryst size/ (mm × mm × mm)	θ range/ (\circ)	Reflns collected, R_{int}	Indep reflens	R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	R_1/wR_2 (all data)	GOF	
Dt-1	0.26 × 0.24 × 0.18	2.77 ~ 27.63	32 640, 0.054 0	2 844	0.034 9/0.076 6	0.055 3/0.084 6	1.034	
Dt-2	0.20 × 0.16 × 0.10	2.88 ~ 27.57	7 191, 0.027 8	1 670	0.034 9/0.097 6	0.047 0/0.104 3	1.046	
Dt-3	0.16 × 0.12 × 0.10	1.20 ~ 27.54	13 029, 0.034 1	3 442	0.066 3/0.182 4	0.090 9/0.200 6	1.050	
Dt-4	0.12 × 0.10 × 0.08	2.62 ~ 27.53	13 169, 0.023 1	1 964	0.031 9/0.096 6	0.039 7/0.114 2	1.161	

3.2.2 化合物 Dt-2 的晶体结构

经单晶 X 射线衍射分析测试, 化合物 Dt-2 分子的结构单元如图 3(a) 所示。两个噻吩环共平面(二面角为 0.0°), 5 位上的两个吡啶环分布在双噻吩平面的两侧, 并且几乎与噻吩环共平面(二面角皆为 5.8°)。化合物 Dt-2 的空间堆积(图 3(b)) 呈双层交错排列, 双层与双层之间的二面角为 52.9°, 吡啶氮原子与之相邻结构单元吡啶环上的氢原子之间的距离为 0.337 nm; 层间吡啶环之间的最小距离约为 0.339 nm。晶体学数据见表 2。

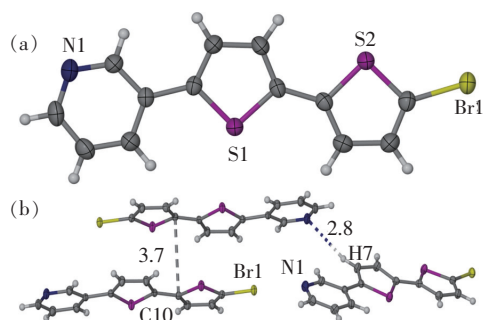


图 2 (a) 化合物 Dt-1 的分子结构单元; (b) 由 $\pi \cdots \pi$ 及氢键作用形成的空间结构。

Fig. 2 (a) Molecular structure of Dt-1. (b) View of 3D structure through $\pi \cdots \pi$ and hydrogen bond interactions of Dt-1.

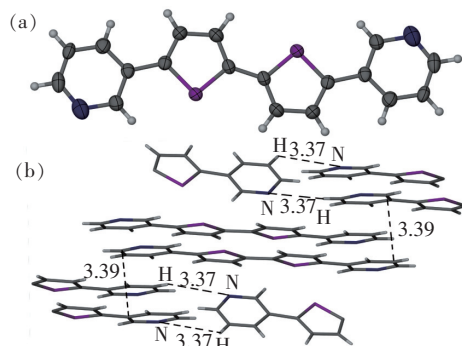


图 3 (a) 化合物 Dt-2 的分子结构单元; (b) 由 $\pi \cdots \pi$ 及氢键作用形成的三维结构。

Fig. 3 (a) Molecular structure of Dt-2. (b) View of 3D structure through $\pi \cdots \pi$ and hydrogen bond interactions of Dt-2.

3.2.3 化合物 Dt-3 的晶体结构

单晶 X 射线衍射分析显示化合物 Dt-3 晶胞中的结构单元如图 4(a) 所示。两个噻吩环 S(1)—C(1)—C(2)—C(3)—C(4) 和 S(2)—C(5)—C(6)—C(7)—C(8) 之间存在较小的夹角(二面角为 5.4°)，5 位上的一个吡啶环与之临近的噻吩环之间形成一定的夹角(二面角为 21.3°)；在反应过程中一个溴 Br^- 脱去。化合物 Dt-3 的空间堆积(图 4(b))呈层状交错排列，双层与双层之间的二面角为 56.8° ，氟原子与之相邻结构单元吡啶环上的氢原子之间的最近距离为 0.2861 nm ；分子内氟原子与邻近的氢原子之间的距离为 0.2559 nm 。相关的晶体学参数见表 2。

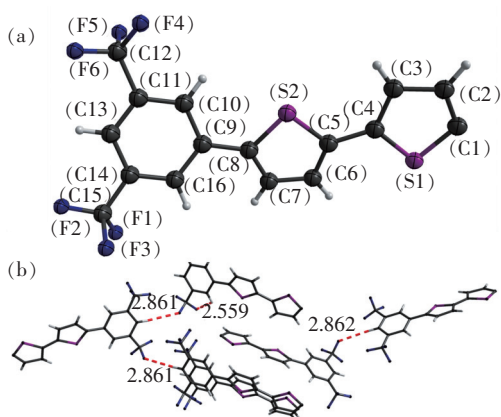


图 4 (a) 化合物 Dt-3 的分子结构单元；(b) 氢键结构。

Fig.4 (a) Molecular structure of Dt-3. (b) Hydrogen bond interactions of Dt-3.

3.2.4 化合物 Dt-4 的晶体结构

单晶 X 射线分析显示化合物 Dt-4 晶胞中的结

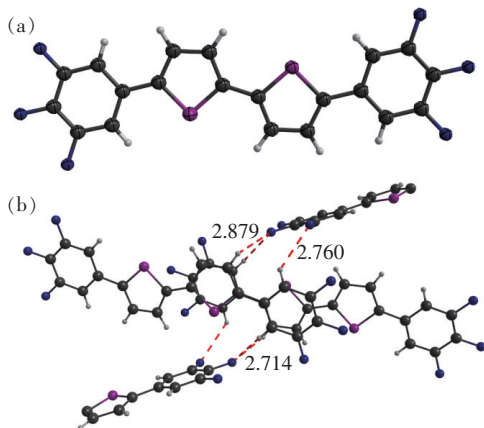


图 5 (a) 化合物 Dt-4 的分子结构单元；(b) 由 $\pi \cdots \pi$ 及氢键作用形成的三维结构。

Fig.5 (a) Molecular structure of Dt-4. (b) View of 3D structure through $\pi \cdots \pi$ and hydrogen bond interactions of Dt-4.

构单元如图 5(a) 所示。两个噻吩环之间共平面(二面角为 0.0°)，5 位上的两个含氟的苯环分布在双噻吩平面的两侧，并且几乎与噻吩环基本共平面(二面角皆为 6.2°)。化合物 Dt-4 的空间堆积(图 5(b))呈双层交错排列，双层之间的二面角为 87.8° ，氟原子与之相邻结构单元苯环上的氢原子之间的距离为 0.2714 nm ，氟原子与相邻结构单元上噻吩环上的氢原子之间的距离分别为 0.2879 nm 和 0.2760 nm 。相关晶体学参数见表 2。

3.3 光学性能

3.3.1 紫外-可见吸收光谱

在室温条件下，化合物 Dt-1~Dt-4 的紫外-可见吸收光谱如图 6(a)~(d) 所示。其中，曲线(a)和(b)分别表示化合物在 CH_2Cl_2 溶液中和固态薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱。观察谱图可知，在 CH_2Cl_2 溶液中，化合物 Dt-1、Dt-2 的最大吸收峰波长分别为 349 nm 和 372 nm ；化合物 Dt-3、Dt-4 的最大吸收峰波长分别为 349 nm 和 371 nm 。相较于原料 5,5-二溴-2,2-双噻吩的最大吸收峰波长 322 nm 分别发生了不同程度的红移，这是由于吸/给电子助色基团的加入增加了 π 电子流动性和 π 共轭体系，使得 n 电子与 π 电子产生 $p-\pi$ 共轭效应导致了 $\pi-n^*$ 跃迁^[21]。同时增强了分子间的相互作用力，导致最大吸收峰向长波方向移动。在固态薄膜状态下，4 种化合物的吸收光谱表现为由多个峰组成的宽波段。其中，化合物 Dt-1、Dt-2 的最大吸收峰波长分别为 337 nm 和 342 nm ，相较于 CH_2Cl_2 溶液中分别减小了 12 nm 和 30 nm ；化合物 Dt-3、Dt-4 的最大吸收峰波长分别为 313 nm 和 405 nm ，相较于 CH_2Cl_2 溶液中化合物 Dt-3 的紫外最大吸收峰减小了 36 nm ，化合物 Dt-4 的紫外最大吸收峰增加了 34 nm 。这是由于化合物在 CH_2Cl_2 溶液中和固态薄膜下分子间的作用力存在较大差异，导致其紫外最大吸收峰的峰值发生了不同程度的移动。

利用紫外-可见吸收光谱仪对化合物测试收集到的数据绘制成紫外-可见吸收图谱，依据图谱可以计算出化合物的光学带隙 E_g ，也叫 Tauc 带隙，即最高占据分子轨道 HOMO 能级和最低未占分子轨道 LUMO 能级之间的差值^[22-25]。在 CH_2Cl_2 溶液中，化合物 1 在紫外-可见吸收光谱长波方向的初始吸收值 λ_{onset} 为 405 nm ，根据公式：

$$E_g = h \frac{c}{\lambda_{\text{onset}}}, \quad (2)$$

经计算, 化合物 Dt-1 的 Tauc 带隙 $E_g = 3.06 \text{ eV}$ 。

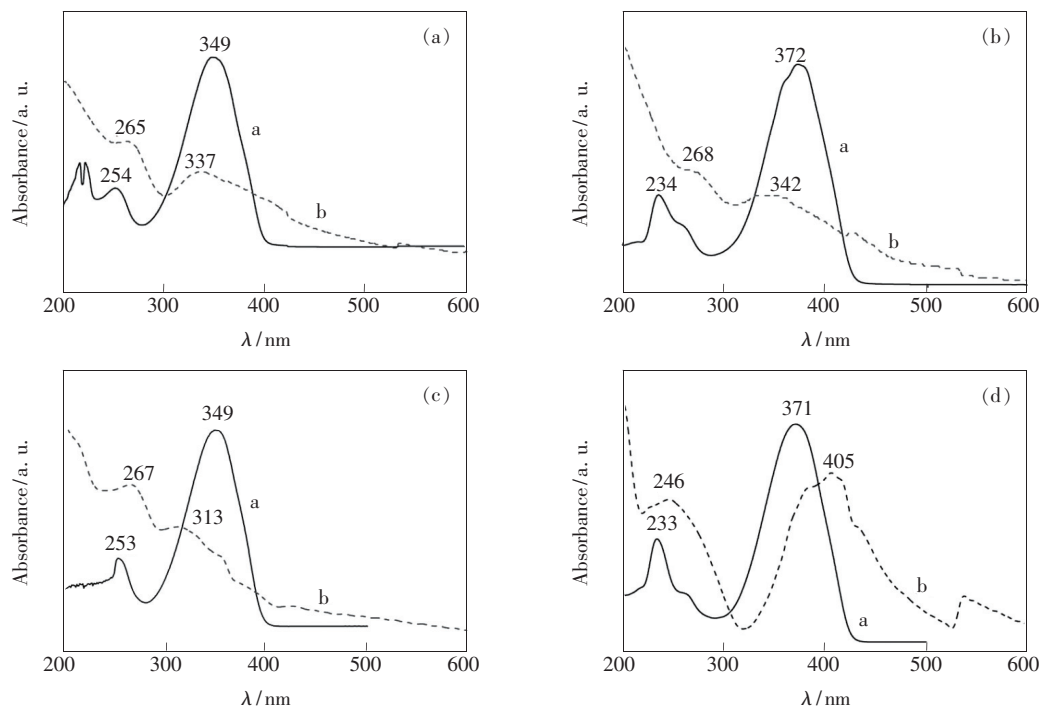


图 6 化合物的紫外-可见吸收光谱。(a)Dt-1;(b)Dt-2;(c)Dt-3;(d)Dt-4。

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of compounds. (a)Dt-1. (b)Dt-2. (c)Dt-3. (d)Dt-4.

表 3 化合物在 Cl_2CH_2 溶液中的光学数据

Tab. 3 Optical data of compounds in Cl_2CH_2 solution

Compound	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Stokes shift/ nm	Φ	E_g/eV
Dt-1	349	403, 422	27	0.45	3.06
Dt-2	371	430, 440	49	0.76	2.85
Dt-3	349	418	28	0.20	3.08
Dt-4	372	436	50	0.51	2.88

3.3.2 荧光光谱

图 7 (a)~(d) 分别为化合物 Dt-1~Dt-4 在 CH_2Cl_2 溶液 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 中和固态薄膜状态下的荧光发射光谱。从图 7 中可以看出, 在相同测试条件下, 在 CH_2Cl_2 溶液中, 化合物 Dt-1 在 348 nm 紫外光激发下, 在 403 nm 和 422 nm 处有较强发射, 呈现明亮的蓝色荧光。化合物 Dt-2 在 372 nm 激发光下, 在 430 nm 和 440 nm 处有强烈的荧光发射, 伴随明亮的蓝色荧光。化合物 Dt-1 和 Dt-2 在 CH_2Cl_2 溶液中均有两处强烈的发射峰, 属于双荧光行为^[26-27]。而化合物 Dt-3 和 Dt-4 分别以 349 nm、371 nm 为最大激发波长, 得到的

采用同样方法, 可以分别计算出化合物 Dt-2、Dt-3、Dt-4 的紫外-可见吸收光谱长波方向的起始吸收值及光学带隙, 计算结果列于表 3 中。

最大发射波长分别为 418 nm 的紫色荧光和 436 nm 的蓝色荧光。以上 4 种化合物的发射光谱相较于吸收光谱产生了不同程度的红移, 一方面是因为高速率的振动弛豫现象导致了能量损失; 另一方面是因为分子在激发态时为了稳定其构型, 造成了部分能量损失, 使固体吸收荧光量子的能量高于辐射荧光量子的能量, 发射光谱向能量较低的方向移动, 导致了斯托克斯位移 (Stokes shifts) 的产生。

在固态薄膜状态下, 化合物 Dt-1 在 337 nm 的紫外激发光下在 535 nm 处有较强的发射峰; 化合物 Dt-2 使用 342 nm 的激发光在 540 nm 处产生了强发射峰; 化合物 Dt-3 和 Dt-4 分别以 313 nm 和 405 nm 的激发光激发得到的最大发射波长分别为 504 nm 和 494 nm。以上 4 种化合物在固态薄膜状态下测得的荧光发射峰的波长相较于 CH_2Cl_2 溶液中测得的最大波长分别发生了不同程度的红移, 这是因为化合物在固态下分子间的作用力强于液态, 更有利于分子间的 π 键堆积作用, 减小了带隙宽度。

荧光量子产率检测结果发现: 在 CH_2Cl_2 溶液

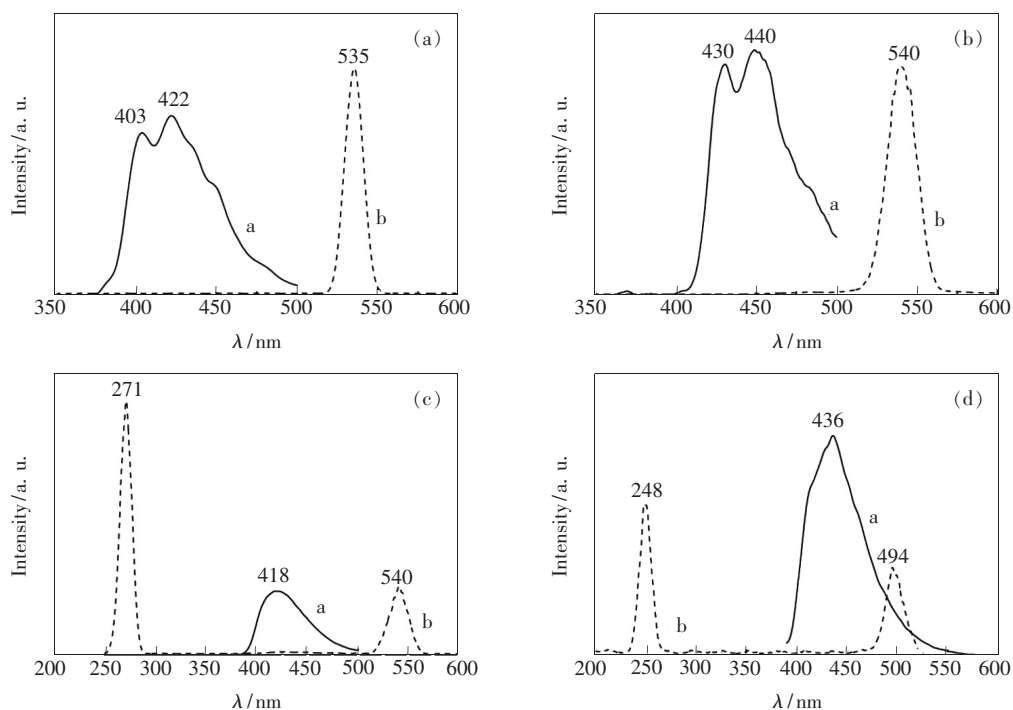


图 7 双噻吩衍生物的荧光光谱。(a)Dt-1;(b)Dt-2;(c)Dt-3;(d)Dt-4。

Fig. 7 Fluorescence spectra of bithiophene derivative. (a)Dt-1. (b)Dt-2. (c)Dt-3. (d)Dt-4.

中,化合物 Dt-1~Dt-4 的荧光量子产率依次为 0.45,0.76,0.20,0.51,高于原料 5,5-二溴-2,2-双噻吩的荧光效率 ($\Phi = 0.11$),光学数据见表 3。

3.3.3 LED 的发光情况

LED 封装使用波长为 365 nm 的紫外芯片。在直流稳压电源为 2 V 条件下,使用化合物 Dt-1~Dt-4 作为荧光粉封装的 LED 发光情况如图 8 所

示。其中,图(a1)~(d1)依次为化合物 Dt-1~Dt-4 点胶前的 LED 发光情况,图(a2)~(d2)依次为化合物 Dt-1~Dt-4 点胶后的 LED 发光情况。通电情况下,化合物 Dt-1 和 Dt-2 发出亮眼的白光,伴随稍显青色的光晕(图 8(a2)和(b2));化合物 Dt-3 发出耀眼的蓝光(图 8(c2)),伴随紫色的光晕;化合物 Dt-4 发出十分耀眼的绿光(图 8(d2)),亮度较高,说明其发光性能优良。

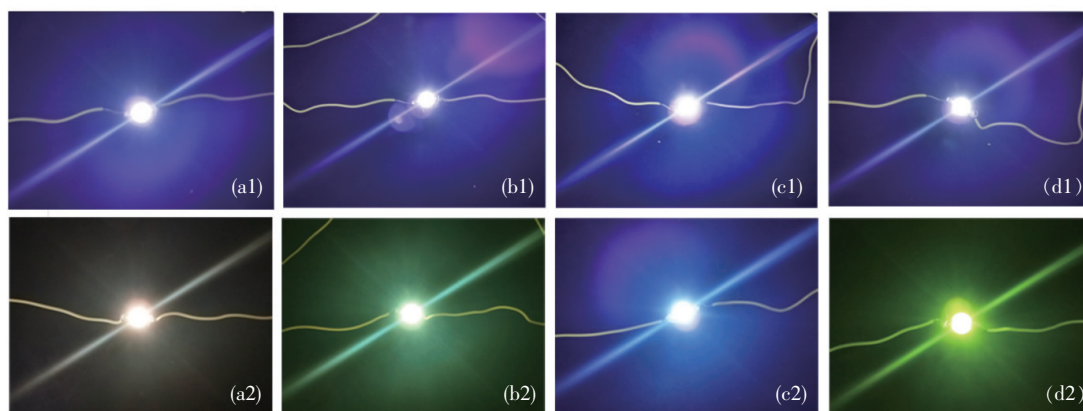


图 8 2 V 直流电压下的 LED 发光情况

Fig. 8 LED luminescence at 2 V DC voltage

4 结 论

以 5,5-二溴-2,2-双噻吩为原料,采用 Suzuki

偶联反应制备了 4 种新型双噻吩类化合物,经 MS、IR、 ^1H NMR 和单晶 X 射线衍射等检测手段对其结构进行了表征。结果表明,化合物 Dt-1 和

Dt-3 属于正交晶型,空间群分别为 *Pbca* 和 *Pna2(1)*; 化合物 Dt-2 和 Dt-4 属于单斜晶型,空间群皆为 *P2(1)/n*。利用紫外吸收光谱和荧光光谱对其进行性能测试。结果表明,化合物 Dt-1、Dt-2 和 Dt-4 是典型的蓝色荧光材料,作为荧光粉制成的 LED 紫外芯片(365 nm)通电后分别发出耀眼的白光,可以作为 OLED 器件的基色,对 OLED 发光器件

中的主体材料有潜在的应用价值。同时,较高的荧光量子效率使其作为蓝光供体分子提供能量,在蓝光发光器件的主体组件中有潜在的商业价值,而且对于白光 LED 商业化应用同样至关重要。化合物 Dt-3 是典型的紫色荧光材料,制成的 LED 紫外芯片通电后发出优良的白光,使其在生物传感器中的荧光探针领域的应用成为可能。

参 考 文 献:

- [1] TAO P, MIAO Y Q, WANG H, *et al.*. High-performance organic electroluminescence: design from organic light-emitting materials to devices [J]. *Chem. Rec.*, 2019, 19(8): 1531-1561.
- [2] 刘俞汝. 几种空穴传输材料的合成及电化学性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
LIU Y R. *Synthesis and Photoelectrochemical Performance Study of Several Hole-transport materials* [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017. (in Chinese)
- [3] ASHOK KUMAR S, SHANKAR J S, PERIYASAMY B K, *et al.*. Device engineering aspects of organic light-emitting diodes (OLEDs) [J]. *Polym. Plast. Technol. Mater.*, 2019, 58(15): 1597-1624.
- [4] JEON Y, CHOI H R, KWON J H, *et al.*. Sandwich-structure transferable free-form OLEDs for wearable and disposable skin wound photomedicine [J]. *Light Sci. Appl.*, 2019, 8: 114-1-15.
- [5] LU R M, HAN Y, ZHANG W M, *et al.*. Alkylated indacenodithieno[3,2-*b*] thiophene-based all donor ladder-type conjugated polymers for organic thin film transistors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(8): 2004-2009.
- [6] MCAFEE S M, DAYNEKO S V, JOSSE P, *et al.*. Simply complex: the efficient synthesis of an intricate molecular acceptor for high-performance air-processed and air-tested fullerene-free organic solar cells [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(3): 1309-1314.
- [7] KHOUND S, SARMA R. Low-voltage organic thin film transistors (OTFTs) using crosslinked polyvinyl alcohol (PVA)/ neodymium oxide (Nd_2O_3) bilayer gate dielectrics [J]. *Appl. Phys. A*, 2018, 124(1): 41-1-6.
- [8] LI X, LI Z, YANG Y W. Tetraphenylethylene-interweaving conjugated macrocycle polymer materials as two-photon fluorescence sensors for metal ions and organic molecules [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(20): 1800177-1-7.
- [9] SHI Z Q, LI Y Z, GUO Z J, *et al.*. Six new 2D or 3D metal-organic frameworks based on bithiophene-containing ligand and dicarboxylates: syntheses, structures, and properties [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13(7): 3078-3086.
- [10] LI L Q, WANG L Y, TANG H, *et al.*. A facile synthesis of novel near-infrared pyrrolopyrrole aza-BODIPY luminogens with aggregation-enhanced emission characteristics [J]. *Chem. Commun.*, 2017, 53(59): 8352-8355.
- [11] MORIGUCHI T, YAKEYA D, TSUGE A, *et al.*. Synthesis of three new thiophene condensed pyrene derivatives, crystal structure and evaluation of their photophysical properties [J]. *J. Mol. Struct.*, 2018, 1157: 348-354.
- [12] RIZWAN K, ZUBAIR M, RASOOL N, *et al.*. Palladium(0) catalyzed Suzuki cross-coupling reaction of 2,5-dibromo-3-methylthiophene: selectivity, characterization, DFT studies and their biological evaluations [J]. *Chem. Cent. J.*, 2018, 12: 49-1-12.
- [13] 刘威, 陈厚和. 一维含能金属有机框架的合成与性能研究 [J]. *材料导报*, 2018, 32(2): 223-227.
LIU W, CHEN H H. 1D energetic metal-organic frameworks: synthesis and properties [J]. *Mater. Rev.*, 2018, 32(2): 223-227. (in Chinese)
- [14] KHALI M, ULLAH M A, ADEEL M, *et al.*. Synthesis, crystal structure analysis, spectral IR, UV-Vis, NMR assessments, electronic and nonlinear optical properties of potent quinoline based derivatives: interplay of experimental and DFT study [J]. *J. Saudi Chem. Soc.*, 2019, 23(5): 546-560.
- [15] SHELDRICK G M. *Program for Crystal Structure Solution and Refinement* [M]. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
- [16] SHELDRICK G M. *Program for Crystal Structure Refinement* [M]. Germany: University of Göttingen, 1997.
- [17] PARKER C A, REES W T. Correction of fluorescence spectra and measurement of fluorescence quantum efficiency [J].

- Analyst*, 1960, 85(1013):587-600.
- [18] CHEN R F. Fluorescence quantum yields of tryptophan and tyrosine [J]. *Anal. Lett.*, 1967, 1(1):35-42.
- [19] RANGASAMY M, PALANINATHAN K. Thiophene and furan appended pyrazoline based fluorescent chemosensors for detection of Al^{3+} ion [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2019, 101:177-183.
- [20] LIN Y D, ABATE S Y, CHUNG H C, *et al.*. Donor-acceptor-donor type cyclopenta[2,1-b;3,4-b'] dithiophene derivatives as a new class of hole transporting materials for highly efficient and stable perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, 2(10):7070-7082.
- [21] 王碧, 席宏波, 周岳溪, 等. 不同取代基对苯系物三维荧光光谱特征的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(12):3763-3770.
WANG B, XI H B, ZHOU Y X, *et al.*. Effects of different substituents on three dimensional fluorescence properties of BTEX [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2017, 37(12):3763-3770. (in Chinese)
- [22] BEDIER R A, YOUSEF T A, EL-REASH G M A, *et al.*. Synthesis, structural, optical band gap and biological studies on iron(III), nickel(II), zinc(II) and mercury(II) complexes of benzyl α -monoxime pyridyl thiosemicarbazone [J]. *J. Mol. Struct.*, 2017, 1139:436-446.
- [23] ZHOU E J, NAKAMURA M, NISHIZAWA T, *et al.*. Synthesis and photovoltaic properties of a novel low band gap polymer based on N-substituted dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(22):8302-8305.
- [24] ZENG G, YU W L, CHUA S J, *et al.*. Spectral and thermal spectral stability study for fluorene-based conjugated polymers [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(18):6907-6914.
- [25] 张松. 两种新型茈萘衍生物的合成与性能研究 [J]. *太原理工大学学报*, 2014, 45(5):581-586.
ZHANG S. Synthesis and properties of two novel fluorene-based derivatives [J]. *J. Taiyuan Univ. Technol.*, 2014, 45(5):581-586. (in Chinese)
- [26] 钱永, 王建军, 张蓉, 等. 1,1-二(苯并咪唑-2-基)-2-(N-乙基咪唑-3-基)乙烯的合成及其性能研究 [J]. *发光学报*, 2014, 35(6):660-665.
QIAN Y, WANG J J, ZHANG R, *et al.*. Synthesis and properties of 1,1-bis(benzoimidazole-2-yl)-2-(N-ethyl carbazole-3-yl) ethylene [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(6):660-665. (in Chinese)
- [27] 赵亚云, 刘志鹏, 赵秀华, 等. 两种新型茈萘衍生物的合成、晶体结构及光谱性能 [J]. *发光学报*, 2014, 35(2):156-164.
ZHAO Y Y, LIU Z P, ZHAO X H, *et al.*. Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of two fluorene-based derivatives [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(2):156-164. (in Chinese)



崔春雨(1993-),女,黑龙江哈尔滨人,硕士研究生,2016年于齐齐哈尔大学获得学士学位,主要从事发光材料和锂电池电极材料方面的研究。

E-mail: 1354263394@qq.com



李星(1969-),男,安徽阜阳人,博士,教授,2004年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事发光材料、储能材料、多孔及薄膜材料方面的研究。

E-mail: lixing@nbu.edu.cn