

新型环合靛蓝衍生物的 合成及性质

任保轶^{1,2}, 黄丹¹, 徐钦¹, 孙亚光¹

(1. 沈阳化工大学应用化学学院, 沈阳 110142;

2. 南京邮电大学有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 信息材料与纳米技术研究院,
江苏先进生物与化学制造协同创新中心, 南京 210023)

摘要 设计合成了基于环合靛蓝单元的 Donor-Acceptor (D-A) 型小分子——2,2'-((2,9-双(5-(2-癸基十四烷基)噻吩-2-基))-6,13-二氧化-6,13-二氢二吡啶[3,2,1-de;3',2',1'-ij][1,5]萘啶-7,14-二基)双(噻吩-5,2-二基)双(甲基叉))双(3-氧-2,3-二氢-1H-茚-2,1-二氧))二丙二腈(MT-BAI-TM). 采用密度泛函(DFT)理论计算了该化合物的前线分子轨道分布. 利用紫外-可见吸收光谱和循环伏安法分析了化合物的能级和带隙特征; 通过掠入射宽角X射线散射实验(GIWAXS)测试了旋涂薄膜样品 S-1 内 MT-BAI-TM 分子的堆积取向. MT-BAT-TM 的深吸收、高电子亲和势及面向上(Face-on)堆积特征表明, 其具有受体型有机半导体材料的性质.

关键词 环合靛蓝; 受体; 合成; 性质

中图分类号 O626.32 **文献标志码** A

基于染料单元的有机功能分子在太阳能电池^[1]、非线性光学^[2]和荧光探测器^[3]等领域展现出良好的应用潜力. 传统染料靛蓝分子具有典型的 n-型半导体特征, 其结构修饰及光电性质研究备受关注^[4-8]. 靛蓝的分子内氢键作用导致其具有高平面性和低溶解性的特点; 同时, 分子内对称的 2 个吡啶酮单元难以通过中心双键有效共轭. 通过噻吩乙酰氯与靛蓝“一锅两步”环合可制备受体型结构单元环合靛蓝——7,14-二(噻吩-2-基)二吡啶[3,2,1-de;3',2',1'-ij][1,5]萘啶-6,13-二酮^[9-11]. 利用交叉偶联反应对环合靛蓝进行外围芳基化, 所得相应衍生物具有独特的二维共轭体系, 从而获得对太阳光谱全色吸收的性能^[12]. 以环合靛蓝作为受体单元的 Donor-Acceptor (D-A) 型共轭聚合物在有机场效应晶体管^[13]、有机太阳能电池^[14]和电致变色器件^[15]中表现出优异的性能. 因此, 探索环合靛蓝基小分子材料的合成及性质, 对推动这一低成本、高性能单元的发展具有理论和应用价值. 已有理论计算^[16]和实验研究^[17-20]表明, 以受体单元为核、强吸电基封端的 A₂-π-A₁-π-A₂ 型共轭结构可赋予分子深吸收及高电子亲和势的特性. 因此, 该共轭结构适用于有机半导体领域的受体型分子设计.

根据环合靛蓝的结构和性能特点, 本文设计合成了以环合靛蓝为核、二氰基茚酮封端的小分子材料 2,2'-((2,9-双(5-(2-癸基十四烷基)噻吩-2-基))-6,13-二氧化-6,13-二氢二吡啶[3,2,1-de;3',2',1'-ij][1,5]萘啶-7,14-二基)双(噻吩-5,2-二基)双(甲基叉))双(3-氧-2,3-二氢-1H-茚-2,1-二氧))二丙二腈(MT-BAI-TM); 采用核磁共振波谱(NMR)和高分辨质谱(HRMS)表征了其结构; 利用紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和循环伏安法(CV)测试了其光物理和电化学性质; 通过掠入射宽角X射线散射实验(GIWAXS)考察了其在旋涂薄膜样品(S-1)内的分子堆积特征. 分子内强 D-A 作用使其具有深吸收及高电子亲和势的特征. 化合物平面型骨架促进了分子间的聚集, 并在旋涂薄膜样品 S-1 内呈有序的面向上(Face-on)堆积. 研究表明, MT-BAI-TM 是一种潜在的受体型有机半导体材料.

收稿日期: 2017-02-22. 网络出版日期: 2017-08-30.

基金项目: 有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地开放课题(批准号: 201703)资助.

联系人简介: 任保轶, 男, 博士, 副教授, 主要从事有机光电材料方面的研究. E-mail: renbaoyi@syuct.edu.cn

1 实验部分

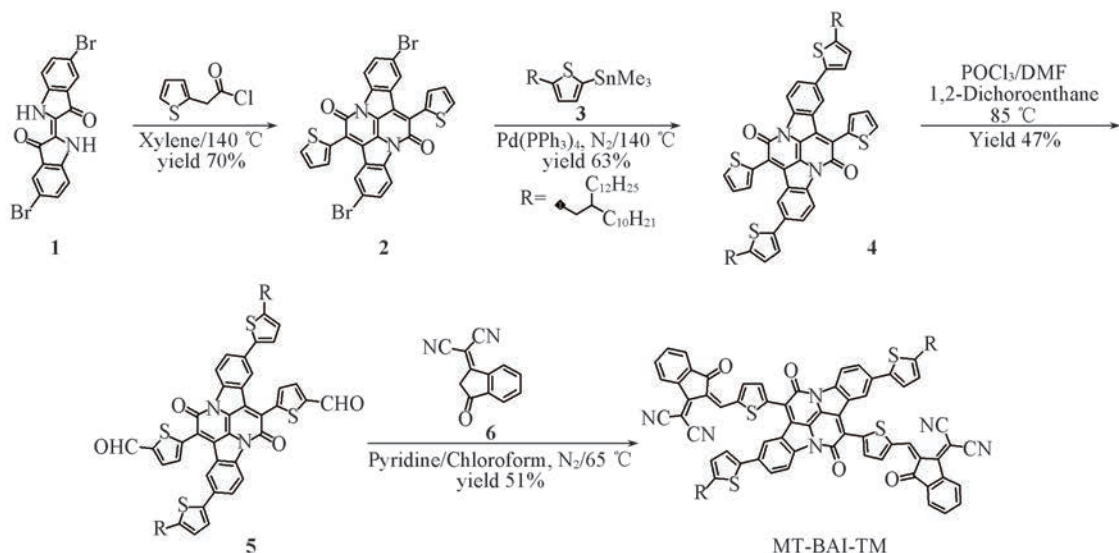
1.1 试剂与仪器

5-溴-2-硝基苯甲醛(质量分数>98.0%)、2-噻吩乙酰氯(质量分数>97.0%)、2-溴噻吩(质量分数>99.0%)和1,3-茛满二酮(质量分数>98.0%)均为分析纯,购于Alfa Aesar试剂公司;四(三苯基膦)钯($\text{Pd} \geq 9.0\%$)和三氯氧磷(质量分数>99.0%)均为分析纯,购于Sigma-Aldrich试剂公司.

Varian FTIR-Tensor-27型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,美国Varian公司;Bruker Avance 500-II型核磁共振波谱仪(NMR),德国Bruker公司,TMS为内标, CDCl_3 为溶剂;Applied Biosystems 4800 MALDI TOF/TOF Analyzer型高分辨质谱(HRMS)仪,美国Thermo Fisher公司;Agilent 1100 LCMsD型液相色谱-质谱联用仪,美国Agilent公司; Cary 5000型UV-Vis-NIR型分光光度计,美国Varian公司;273A Potentiostat型电化学分析仪,美国Princeton Applied Research公司;Advanced Light Source Beamline 7.3.3型掠入射宽角X射线散射(GIWAXS)仪,劳伦斯-伯克利国家实验室.

1.2 实验过程

MT-BAI-TM的合成路线如Scheme 1所示.



Scheme 1 Synthetic route of MT-BAI-TM

参照文献[6,21]方法合成化合物1和6. 化合物1, MS($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 文献值^[6]), m/z : 419.72 (419); 化合物6, m. p. 230 °C (文献值^[21]: 232 °C). 参照文献[22]方法制备化合物3, 收率93%, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 50 °C), δ : 7.03(d, $J=3.8$ Hz, 1H), 6.71(d, $J=3.8$ Hz, 1H), 2.73(d, $J=6.7$ Hz, 2H), 1.67~1.61(m, 1H), 1.34~1.23(m, 40H), 0.91(td, $J=7.0$ Hz, 6H), 0.36(s, 9H).

1.2.1 化合物2的合成 将238 μmol 化合物1和1 μmol 2-噻吩乙酰氯溶于10 mL二甲苯中,室温下搅拌30 min,再加热到145 °C反应5 h.待反应液冷却至室温后,过滤,用10 mL四氢呋喃冲洗滤饼,经真空干燥得到化合物2,暗红色粉末,110 mg,收率70%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 50 °C), δ : 8.51(d, $J=8.6$ Hz, 2H), 8.35(d, $J=1.8$ Hz, 2H), 7.79~7.75(m, 4H), 7.37(s, 2H), 7.33(d, $J=3.5$ Hz, 2H).

1.2.2 化合物4的合成 在氮气保护下将127 μmol 化合物2,316 μmol 化合物3及5 mg四(三苯基膦)钯溶于8 mL甲苯/ N,N -二甲基甲酰胺(DMF) [$V(\text{Toluene}) : V(\text{DMF}) = 3 : 1$]的混合溶液中,于90 °C反应24 h.用二氯甲烷萃取,水洗涤,有机相用无水硫酸镁干燥,粗产品经硅胶柱层析[洗脱剂: $V(\text{石油醚}) : V(\text{二氯甲烷}) = 3 : 1$]纯化,得到化合物4,黑绿色固体,110 mg,收率63%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 8.42(d, $J=8.5$ Hz, 2H), 8.30(d, $J=1.7$ Hz, 2H), 7.78(dd, $J=3.6, 1.0$ Hz,

2H), 7.75(d, $J=6.2$ Hz, 2H), 7.65(d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.32(dd, $J=5.1, 3.7$ Hz, 2H), 7.02(d, $J=3.5$ Hz, 2H), 6.67(d, $J=3.5$ Hz, 2H), 2.69(d, $J=6.6$ Hz, 4H), 1.64(d, $J=4.0$ Hz, 2H), 1.35~1.23(m, 80H), 0.90(td, $J=7.0, 2.9$ Hz, 12H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3), δ : 158.32, 145.14, 142.34, 140.20, 134.59, 132.97, 130.44, 130.23, 129.74, 128.62, 126.36, 124.85, 123.11, 121.93, 121.23, 117.78, 39.90, 34.54, 33.14, 31.96, 31.61, 30.04, 29.75, 29.41, 26.63, 22.72, 14.16.

1.2.3 化合物 5 的合成 在氮气保护下, 将 61 μmol 化合物 4, 610 μmol 三氯氧磷和 732 μmol DMF 溶于 3 mL 1,2-二氯乙烷中, 于 85 $^{\circ}\text{C}$ 反应 16 h, 冷却至室温后, 加入 10 mL 饱和醋酸钠水溶液, 继续搅拌 8 h. 用二氯甲烷萃取 (10 \times 3 mL), 旋转蒸干溶剂, 用无水硫酸镁干燥, 粗产物经硅胶柱层析 [V(石油醚):V(二氯甲烷)=1:2] 纯化, 得到化合物 5, 蓝黑色固体, 39 mg, 收率 47%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 10.10(s, 2H), 8.42(d, $J=8.5$ Hz, 2H), 8.29(s, 2H), 7.96(d, $J=3.7$ Hz, 2H), 7.90(d, $J=3.9$ Hz, 2H), 7.72(d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.07(d, $J=3.4$ Hz, 2H), 6.73(d, $J=3.4$ Hz, 2H), 2.75(d, $J=6.8$ Hz, 2H), 1.35~1.24(m, 80H), 0.89(dt, $J=7.0, 3.9$ Hz, 12H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3), δ : 182.85, 157.68, 145.96, 145.50, 142.08, 139.95, 133.91, 133.33, 131.24, 130.89, 130.68, 130.37, 129.31, 128.81, 126.40, 123.37, 123.30, 123.02, 122.42, 121.39, 121.21, 117.82, 77.18, 39.87, 34.54, 33.11, 31.90, 29.99, 29.69, 29.65, 29.35, 26.59, 26.56, 22.67, 14.10.

1.2.4 MT-BAI-TM 的合成 在氮气保护下, 将 26 μmol 化合物 5, 128 μmol 化合物 6 和 0.2 mL 吡啶溶于 5 mL 氯仿中, 于 65 $^{\circ}\text{C}$ 反应 12 h, 待冷却至室温后, 将反应液倒入 50 mL 甲醇中, 过滤, 固体经硅胶柱层析 [V(石油醚):V(二氯甲烷)=1:3] 纯化, 产物经真空干燥, 得到 MT-BAI-TM, 蓝黑色固体, 23 mg, 收率 51%. IR (KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3423, 3165, 2326, 1964, 1766, 1553, 1481, 1267, 1071, 953, 874, 720; HRMS ($\text{C}_{110}\text{H}_{122}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_4$ 计算值), m/z : 1720.4645 (1720.4635); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 8.72(s, 2H), 8.69~8.60(m, 2H), 8.32(s, 2H), 8.12(d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.95(d, $J=28.5$ Hz, 6H), 7.83(dd, $J=6.3, 2.8$ Hz, 4H), 7.45(d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.05(d, $J=3.3$ Hz, 2H), 6.62(d, $J=3.2$ Hz, 2H), 2.67(d, $J=6.9$ Hz, 4H), 1.65~1.60(m, 2H), 1.29~1.23(m, 80H), 0.92(d, $J=6.9$ Hz, 12H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3), δ : 158.32, 145.14, 142.34, 140.20, 134.59, 132.97, 130.44, 130.23, 129.74, 128.62, 126.36, 126.30, 126.29, 124.85, 123.11, 121.93, 121.23, 117.78, 39.90, 34.55, 33.14, 31.96, 30.04, 30.01, 29.75, 29.71, 29.41, 26.63, 22.72, 22.68, 14.16.

2 结果与讨论

2.1 分子设计及合成

利用 5,5'-二溴代靛蓝与 2-噻吩乙酰氯反应, 高收率制备了溴代环合靛蓝化合物 1, 再经 Stille 偶联、Vilsmeier 醛化和 Knoevenagel 缩合反应, 合成了具有 $A_2-\pi-A_1-\pi-A_2$ 共轭结构的化合物 MT-BAI-TM. 分子中, “横向”的封端受体-环合靛蓝共轭结构具有强的推-拉电子作用, 将赋予化合物深/宽吸收的性质^[16,23]; 同时, “纵向”上苯环与噻吩间的共轭可拓宽其吸收范围. 长烷基侧链能够保证化合物具有良好的溶解性. 采用强吸电基团二氰基茚酮作为封端单元, 可获得更高的电子亲和势^[24].

2.2 紫外-可见吸收光谱分析

图 1 为 1.5×10^{-6} mol/L 的 MT-BAI-TM 氯仿溶液的紫外-可见吸收光谱. 由图 1 可见, 720 nm 处的

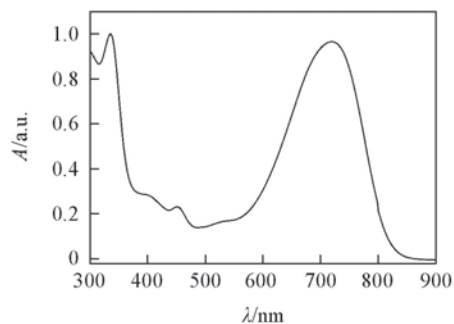


Fig.1 Absorption spectra of MT-BAI-TM in chloroform with concentration of 1.5×10^{-6} mol/L

强吸收峰对应 $A_2-\pi-A_1-\pi-A_2$ 共轭结构的 $\pi-\pi^*$ 跃迁及分子内电荷转移, 最大摩尔消光系数为 $0.76 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 400~450 nm 处的弱吸收带归属于“纵向”共轭的苯环-噻吩部分 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[12]. MT-BAI-TM 的吸收边位于 820 nm, 对应光学带隙 $\Delta E_g^{\text{opto}} = 1.51 \text{ eV}$. 通过二氰基茚酮封端扩展了 MT-BAI-TM 的“横向”共轭结构, 从而显示出深吸收性质.

2.3 电化学性质

室温下, 以铂电极为工作电极和辅助电极, Ag/Ag^+ 电极为参比电极, 二茂铁为标准物, 在氯仿溶剂中, 以四丁基六氟磷酸铵 ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, 0.1 mol/L) 为支持电解质, 扫描速度 100 mV/s, 采用循环伏安法测试了 MT-BAI-TM 的电化学性质. 由图 2 可见, MT-BAI-TM 的起始氧化电位为 0.69 eV, 根据 $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.80)$, 计算得 HOMO 能级为 -5.49 eV. 通过光学带隙计算 $E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{HOMO}} - \Delta E_g^{\text{opto}})$, 其 LUMO 能级为 -3.98 eV. MT-BAI-TM 的前线轨道能级水平表明其具有受体材料特征.

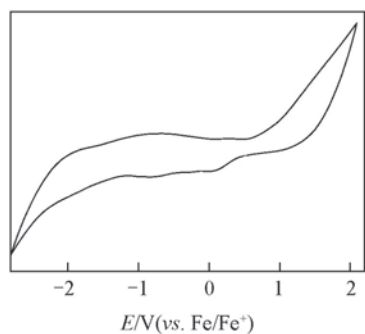


Fig.2 Cyclic voltammogram curve of MT-BAI-TM

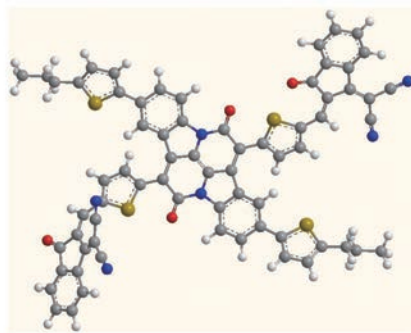


Fig.3 Optimized ground-state geometry of MT-BAI-TM

2.4 理论计算

为进一步研究分子共轭结构与吸收光谱间的关系, 利用 Gaussian 03 软件^[25] 计算了 MT-BAI-TM 的前线轨道电子分布和能级. 基于密度泛函理论 (DFT) ($\text{B3LYP } 6\text{-}31\text{G}^*$) 计算获得了 MT-BAI-TM 的最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 分布信息 (图 3 和图 4). HOMO 电子云在分子的 2 个共轭方向上均有分布, 而 LUMO 电子云更集中于“横向”的 $A_2-\pi-A_1-\pi-A_2$ 共轭部分, 特别是缺电子的环合靛蓝和二氰基茚酮部分. 计算结果证明了分子二维共轭体系对光吸收的贡献. 通过理论计算得到的 HOMO/LUMO 能级数值为 -5.56/-3.77 eV, 与电化学法测量值吻合程度较好.

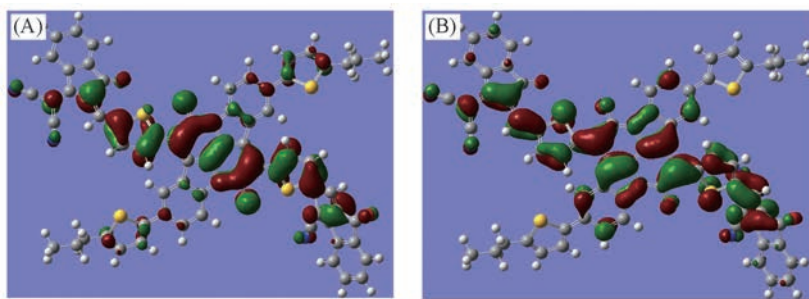


Fig.4 Calculated spatial distributions of HOMO(A) and LUMO(B) levels of MT-BAI-TM

2.5 分子堆积取向

为进一步研究 MT-BAI-TM 的分子堆积取向, 将其氯仿溶液在硅片上旋涂制样 (样品 S-1), 进行掠入射广角 X 射线散射实验 (GIWAXS). 图 5 给出了 MT-BAI-TM 二维散射图, 坐标轴为样品 S-1 倒易空间的衍射矢量, 采用 Terrain 色标, 颜色表明散射强度. 由图 5 可知^[26,27], 在 $q_{xy} = 17 \text{ nm}^{-1}$ 处样品 S-1 出现明显的面内 (In-plane) 散射峰, 表明分子采取相对基片的面向上取向堆积, 对应分子间堆积距离 0.37 nm. 在有机电子器件 (如光伏器件) 中, 这种面向上堆积取向更利于电荷向电极输运^[28].

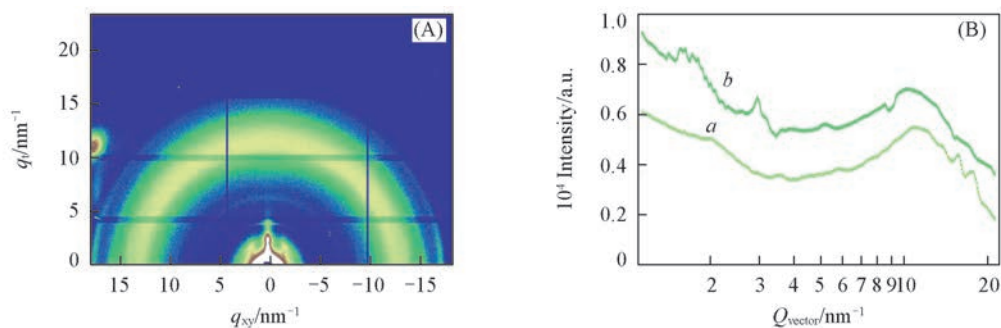


Fig.5 GIWAX diffractogram(A) and in-plane(*a*)/out-of-plane(*b*) line-cut profiles(B) of sample S-1

3 结 论

鉴于有机染料单元在有机半导体领域的良好应用前景,设计并经多步反应制备了基于环合靛蓝的D-A型共轭小分子MT-BAI-TM. $A_2-\pi-A_1-\pi-A_2$ 的共轭结构设计将化合物的吸收光谱拓展至820 nm;凭借中心环合靛蓝及封端二氰基茚酮单元的电子受体性质,MT-BAI-TM显示出较高的电子亲和势,分子LUMO能级为-3.98 eV.通过DFT计算,初步研究了MT-BAI-TM的前线分子轨道分布.旋涂薄膜样品的掠入射宽角X射线散射测试结果表明,化合物分子间采取面向上的取向性堆积.化合物深吸收、高电子亲和势及面向上的取向性堆积特征使其具有作为受体材料应用于有机光伏领域的潜力.

参 考 文 献

- [1] Ren S. Y., Zhou X. Q., Liu D. Z., Jiang K. J., Li W., Wang L. C., Wang T. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(9), 1669—1677(任思遥, 周雪琴, 刘东志, 蒋克键, 李巍, 王丽昌, 汪天洋. 高等学校化学学报, **2016**, 37(9), 1669—1677)
- [2] Mi Y., Liang P., Yang Z., Wang D., Cao H., He W., Yang H., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2015**, 31(6), 992—996
- [3] Liang F., Wang D., Ma P., Wang X., Song D., Yu Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2015**, 31(5), 724—729
- [4] Irimia-Vladu M., Głowacki E. D., Troshin P. A., Schwabegger G., Leonat L., Susarova D. K., Krystal O., Ullah M., Kanbur Y., Bodea M. A., *Adv. Mater.*, **2012**, 24(3), 375—380
- [5] Głowacki E. D., Voss G., Sariciftei N. S., *Adv. Mater.*, **2013**, 25(47), 6783—6800
- [6] Klimovich I. V., Leshanskaya L. I., Troyanov S. I., Anokhin D. V., Novikov D. V., Piryazev A. A., Ivanov D. A., Dremova N. N., Troshin P. A., *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 36(2), 7621—7631
- [7] Kim I. K., Li X., Ullah M., Shaw P. E., Wawrzinek R., Namdas E. B., Lo S. C., *Adv. Mater.*, **2015**, 27(41), 6390—6395
- [8] Pitayatanakul O., Iijima K., Ashizawa M., Kawamoto T., Matsumoto H., Mori T., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 33(3), 8612—8617
- [9] He B., Pun A. B., Zhrebetsky D., Liu Y., Liu F., Klivansky L. M., McGough A. M., Zhang B. A., Lo K., Russell T. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(42), 15093—15101
- [10] Kolaczowski M. A., He B., Liu Y., *Org. Lett.*, **2016**, 18(20), 5224—5227
- [11] Seixas de Melo J., Rondão R., Burrows H. D., Melo M. J., Navaratnam S., Edge R., Voss G., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110(51), 13653—13661
- [12] He B., Zhrebetsky D., Wang H., Kolaczowski M. A., Klivansky L. M., Tan T., Wang L., Liu Y., *Chem. Sci.*, **2016**, 6(7), 3857—3861
- [13] Fallon K. J., Wijeyasinghe N., Yaacobi-Gross N., Ashraf R. S., Freeman D. M. E., Palgrave R. G., Al-Hashimi M., Marks T. J., McCulloch I., Anthopoulos T. D., Bronstein H., *Macromolecules*, **2015**, 48(15), 5148—5154
- [14] Fallon K. J., Wijeyasinghe N., Manley E. F., Dimitrov S. D., Yousaf S. A., Ashraf R. S., Duffy W., Guilbert A. A. Y., Freeman D. M. E., Al-Hashimi M., Nelson J., Durrant J. R., Chen L. X., McCulloch I., Marks T. J., Clarke T. M., Anthopoulos T. D., Bronstein H., *Chem. Mater.*, **2016**, 28(22), 8366—8378
- [15] He B., Neo W. T., Chen T. L., Klivansky L. M., Wang H., Tan T., Teat S. J., Xu J., Liu Y., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, 4(5), 2797—2805
- [16] Rutledge L. R., McAfee S. M., Welch G. C., *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118(36), 7939—7951
- [17] Namepetra A., Kitching E., Eftaiha A. A. F., Hill I. G., Welch G. C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18(18), 12476—12485
- [18] McAfee S. M., Topple J. M., Payne A. J., Sun J. P., Hill I. G., Welch G. C., *ChemPhysChem*, **2015**, 16(6), 1190—1202
- [19] McAfee S. M., Topple J. M., Sun J. P., Hill I. G., Welch G. C., *RSC Adv.*, **2015**, 5(97), 80098—80109

- [20] Hendsbee A. D., McAfee S. M., Sun J. P., McCormick T. M., Hill I. G., Welch G. C., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3(34), 8904—8915
- [21] Bello K. A., Cheng L., Griffiths J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 815—818
- [22] Zhou J., Zuo Y., Wan X., Long G., Zhang Q., Ni W., Liu Y., Li Z., He G., Li C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(23), 8484—8487
- [23] Gao K., Li L., Lai T., Xiao L., Huang Y., Huang F., Peng J., Cao Y., Liu F., Russell T. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(23), 7282—7285
- [24] Lin Y., Wang J., Zhang Z. G., Bai H., Li Y., Zhu D., Zhan X., *Adv. Mater.*, **2015**, 27(7), 1170—1174
- [25] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Gill P. M. W., Johnson B. G., Robb M. A., *Gaussian 03, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2004**
- [26] Burrows P. E., Forrest S. R., Sapochak L. S., Schwartz J., Fenter P., Buma T., Ban V. S., Forrest J. L., *J. Cryst. Growth*, **1995**, 156(1/2), 91—98
- [27] Ling M. M., Bao Z., *Chem. Mater.*, **2004**, 16(23), 4824—4840
- [28] Hartnett P. E., Timalina A., Matte H. S. S. R., Zhou N., Guo X., Zhao W., Facchetti A., Chang R. P. H., Hersam M. C., Wasielewski M. R., Marks T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(46), 16345—16356

Synthesis and Properties of a New Compound Derived from Annulated-indigo[†]

REN Baoyi^{1,2*}, HUANG Dan¹, XU Qin¹, SUN Yaguang¹

(1. College of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;
2. Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays and Institute of Advanced Materials(IAM),
Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials(SICAM),
Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

Abstract In this paper, a donor-acceptor-type molecule, 2,2'-((2,9-bis(5-(2-decyltetradecyl)thiophen-2-yl)-6,13-dioxo-6,13-dihydroindolo[3,2,1-de:3',2',1'-ij][1,5]naphthyridine-7,14-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(methaneylylidene))bis(3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene)) dimalononitrile (MT-BAI-TM) was synthesized using the strategy of bay-annulation. The compound possessed deep absorption spectra extending to 820 nm and low-lying LUMO level of -3.98 eV. The distribution of frontier molecular orbitals was calculated by density functional theory(DFT). A face-on orientation between MT-BAI-TM molecules in spin-coating film(sample S-1) was observed by grazing incidence wide angle X-ray scattering(GIWAXS). The characteristics of deep absorption, high electron affinity and face-on orientation of the compound indicate the nature of acceptor-type organic semiconductor. Hence, the MT-BAI-TM is an attractive candidate as acceptor materials for potential application in organic photovoltaic devices.

Keywords Annulated-indigo; Acceptor; Synthesis; Property

(Ed.: P, H, W, K)

[†] Supported by the Open Foundation of Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays, China(No.201703).