

硼氮杂稠环化合物的合成与电子学应用

王婕妤*

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 有机半导体材料的开发为有机电子学的发展提供了材料基础。杂原子的引入进一步丰富了材料的种类和数量。作为CC单元的等电子体, BN单元对有机半导体材料的性能调节受到了科学家们的关注。本文主要介绍了有机共轭体系中BN单键的构筑方法, 以及这类硼氮杂稠环分子在有机电子学领域的应用。

关键词: 有机半导体; 硼氮杂稠环分子; 光电子器件

中图分类号: G64; O6

BN-Embedded Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Synthesis and Electronic Application

WANG Jie-Yu*

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: Organic semiconductors are the basis of organic electronics and the introduction of heteroatoms has greatly diversified these materials. BN unit is isoelectric to CC unit, which has attracted much attention of chemists due to its effect on the material properties. This short review summarizes the progress of the synthesis and electronic application of BN-embedded polycyclic aromatic hydrocarbons.

Key Words: Organic semiconductor; BN-embedded polycyclic aromatic hydrocarbon; Optoelectronic device

1 背景介绍

有机半导体材料具有结构多样易调、质量轻、柔韧、可低温大面积成膜等特点, 有望成为新一代电子元件的材料基础, 在有机场效应晶体管(OFET)、有机发光二极管(OLED)和有机太阳能电池(OPV)等领域得到广泛的应用^[1]。设计和合成具有新颖结构的有机半导体材料对有机电子学器件性能的提升具有十分重要的意义, 从源头上推动了有机电子学的发展。有机半导体材料大多是具有 π 共轭结构的小分子或者聚合物。通过调整分子结构以及分子间相互作用可以实现对材料电子结构及空间立体结构的调控。最常见的方法之一是在基于 sp^2 杂化的碳原子骨架上选择性引入杂原子, 如O、S、N、B等, 利用杂原子与 π 共轭体系间的轨道相互作用以及杂原子价键数不同的结构特点, 对整个分子的能级结构和电荷传输性质进行调节, 从而获得所期望的电学性质^[2]。BN单元是CC单元的等电子体, 以BN单元取代有机半导体材料中的CC单元为有机材料的性能调节提供了广阔的空间。B的空

*通讯作者, Email: jieyuwang@pku.edu.cn

轨道以及N的孤对电子可以参与整个 π 共轭骨架的电子离域,同时BN偶极会对分子的 π 电子分布以及分子排列产生影响,可能促进分子更有序地堆积以提高其载流子传输性能。不同的CC成键形式对应不同的BN单元,考虑到有机 π 共轭体系中CC双键广泛存在,本文重点关注BN单键与CC双键这对等电子体,主要介绍有机 π 共轭体系中BN单键的构筑,及这类硼氮杂稠环化合物的电子学应用。

2 硼氮杂稠环化合物的合成

硼氮杂芳香稠环化合物最早由Dewar等^[3]于1958年合成(图1),他们利用芳香亲电取代反应合成了5,6-硼氮杂菲。该反应首先由2-氨基联苯与三氯化硼反应得到中间体**2**,分子**2**在三氯化铝的催化下发生芳香亲电取代反应得到氯代硼氮杂菲**3**。随后利用亲核试剂进攻硼原子,可以合成一系列衍生物。比如可以水解得到分子**4a**,或者用LiAlH₄还原得到分子**4b**,以及与格氏试剂反应得到分子**4c-4e**。在此基础上,Dewar等^[4]使用类似的合成方法合成了一系列硼氮杂芳香稠环化合物。随后,Perepichka课题组以及Nakamura课题组也用类似的方法合成了一系列新的硼氮杂稠环化合物并表现出一些特殊的性质。2010年,Perepichka课题组^[5]首次在噻吩环上实现芳香亲电取代反应,合成了一类硼氮杂稠环分子,基于这类分子对氟离子的荧光响应,有望发展出一类新的氟离子传感器。Nakamura课题组^[6]在前期工作的基础上进一步扩大分子的 π 平面,在路易斯酸的催化下同时在三个芳环上发生芳香亲电取代反应,一步关上4个六元环,成功合成了更大的硼氮杂稠环分子。这类亲电反应还可以发生在非芳香环上。1959年,Dewar课题组^[7]使用邻乙烯基苯胺与三氯化硼反应,通过亲电环化反应制备了硼氮杂茚。2015年,Liu课题组^[8]也利用同样的方法合成了硼氮杂蒽以及双硼氮杂蒽。这类基于芳香亲电取代反应的方法是合成硼氮杂芳香稠环化合物最为常见的方法,然而也存在一些问题,尤其是对于缺电子芳香体系的关环反应较为困难。目前为止使用类似方法在缺电子苯环上的关环反应报道很少。

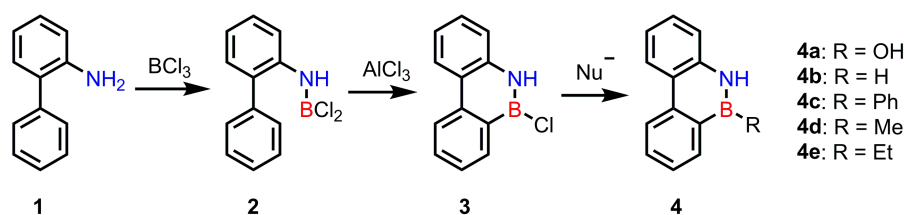


图1 通过亲电取代反应构筑硼氮杂环

另一类合成硼氮杂稠环结构的策略是先构筑硼氮键,再通过后续的反应合成芳香环,较为常见的方法是通过烯烃复分解反应以及氧化芳构化构筑芳香稠环。该方法通常适用于合成BN单元嵌入内部的稠环结构。2000年,Ashe课题组^[9]以三丁基烯丙基锡试剂与三氯化硼反应制备烯丙基取代的硼试剂(图2),通过与烯丙基取代的胺发生原位的酸碱反应得到关环前体**7**。为增加该化合物的稳定性,作者使用苯基锂对活性较高的硼位点进行保护,再使用Grubbs催化剂通过烯烃复分解反应得到分子**9**,随后使用DDQ进一步氧化芳构化得到硼氮杂苯的衍生物。2014年,Ashe课题组^[10]又对路线进行优化,使用钨碳芳构化得到了9,10-硼氮杂茚。这类合成策略中必须引入两个C=C双键单元,底物结构比较受限,而且烯烃复分解反应的产物是不具有芳香性的杂环,必须要经过后续氧化脱氢的过程芳构化,该步较低的产率也限制了这一路线的实际应用。

除了利用烯烃复分解反应来关环,Parvez课题组^[11]也开发了一类炔烃环化反应来构筑硼氮杂稠环结构。该方法需要先合成硼杂的环己二烯结构**11**(图3),再与2-炔基吡啶形成络合物,同时脱去一分子三甲基氯硅烷芳构化,随后由邻碳位的碳进攻炔键或通过氯化铂催化关环。该方法对于合成BN单

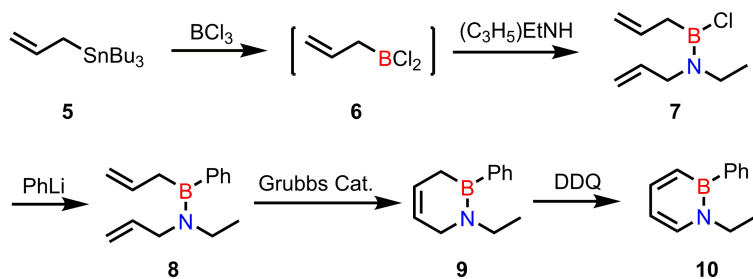


图2 利用烯烃复分解反应构筑硼氮杂芳香稠环

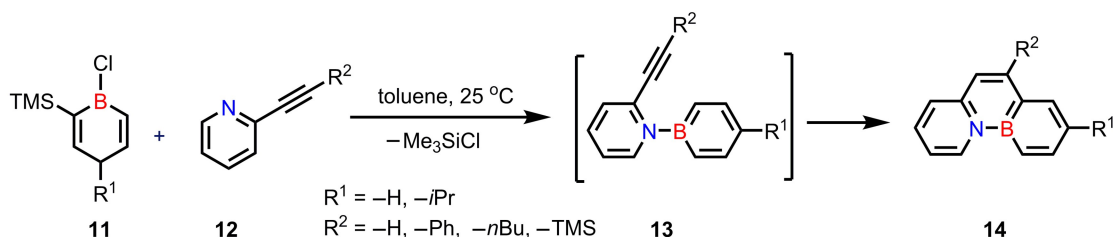


图3 利用炔烃环化反应构筑硼氮杂芳香稠环

元嵌入型的硼氮杂芳香稠环结构具有较大优势，然而由于反应底物结构受限、关环步骤产率较低，目前使用较少。

此外，利用类似Katz反应的扩环方法也被应用在硼氮杂稠环分子的合成中。2001年，Ashe课题组^[12]利用烯烃复分解反应合成了硼氮杂五元环结构，该结构不具有芳香性，但是在LDA的作用下，该五元环作为环戊二烯的等电子体，会被拔去质子形成负离子**17**，该负离子与二氯甲烷反应即可得到硼氮杂苯(图4)。此后，Ashe课题组^[13]又用该方法分步合成了硼氮杂萘。这一合成方法的适用性较窄，较少应用在合成领域。2013年，王苏宁课题组^[14]在研究硼氮杂菲时发现分子**21**在300 nm短波光照射下会发生消除反应(图4)，芳构化得到分子**22**，这一反应为硼氮杂稠环分子的合成提供了一定的思路^[15]。在随后的研究中，他们发现分子**21**与**19**可以通过调控温度发生可逆转换。

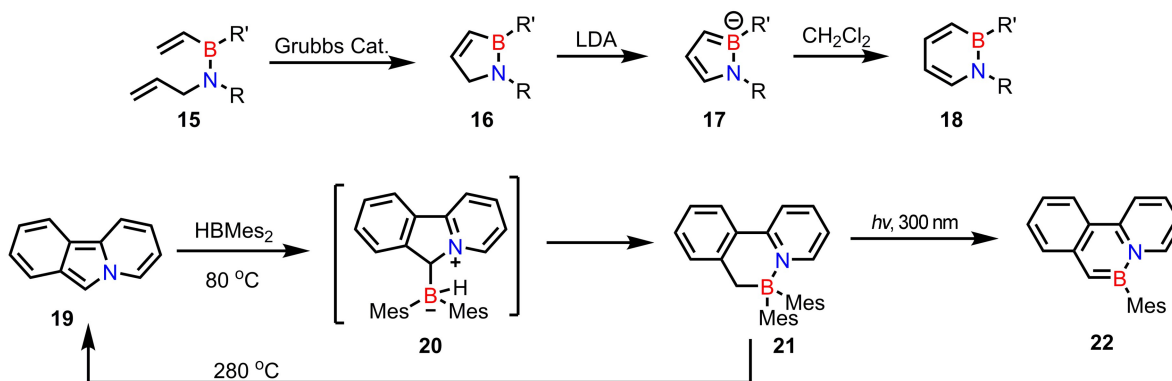


图4 其他构筑硼氮杂稠环的方法

3 硼氮杂稠环化合物的电子学应用

尽管硼氮化学的研究开展较早，但是早期的研究大多集中在合成方法、物化性质及芳香性方面，受限于缺乏高效的合成方法，将BN单元引入大 π 共轭骨架仍然十分具有挑战性。这也极大地限制了这类新结构在有机电子学方面的应用。近年来，随着合成技术与表征方法的不断进步，硼氮杂共轭分

子作为一类新的半导体分子逐渐引起了化学家及材料学家的关注^[16]。这类新材料在有机电子学器件中也展示出了巨大的应用潜力。

2011年, Nakamura 课题组^[17]成功合成了一类硼氮杂稠环分子 **23** (图5), 时间分辨微波电导 (TRMC) 的测试表明该分子的空穴迁移率达到 $0.07 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 相比其碳骨架类似物, 迁移率提高了一个数量级, 暗示 BN 单元引入后材料可能具有更好的器件性能。2013年, 裴坚、王婕妤课题组^[18]利用优化的一锅环化方法成功合成了不同长度烷基取代的硼氮杂四噻吩并萘分子 **24**, 理论计算表明硼氮原子的轨道可以很好地离域在整个 π 共轭体系中。噻吩环的引入使得分子较为平整, 同时表现出了良好的热稳定性和化学稳定性。BN 单元引入后带来的分子间偶极-偶极相互作用使得单晶中分子排列更加规整。基于这类材料的薄膜场效应晶体管器件表现出了 $0.15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率, 这也是硼氮杂稠环分子首次被应用于有机电子学器件中, 证明了这类有机半导体材料在电子学领域的应用潜力。2014年, 该课题组^[19]又合成了含有两个 BN 单元的稠环化合物 **25**, 这类曲面结构分子具有很强的分子间 π - π 堆积作用, 可以通过溶液法生长出一维微米结构, 基于这一一维微米结构的场效应晶体管器件表现出了 $0.23 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率, 是具有曲面结构的分子中比较高的迁移率数值。基于分子 **24** 的聚合物 **P26** 和 **P27** 也在场效应晶体管中表现出了 $0.38 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率^[20]。

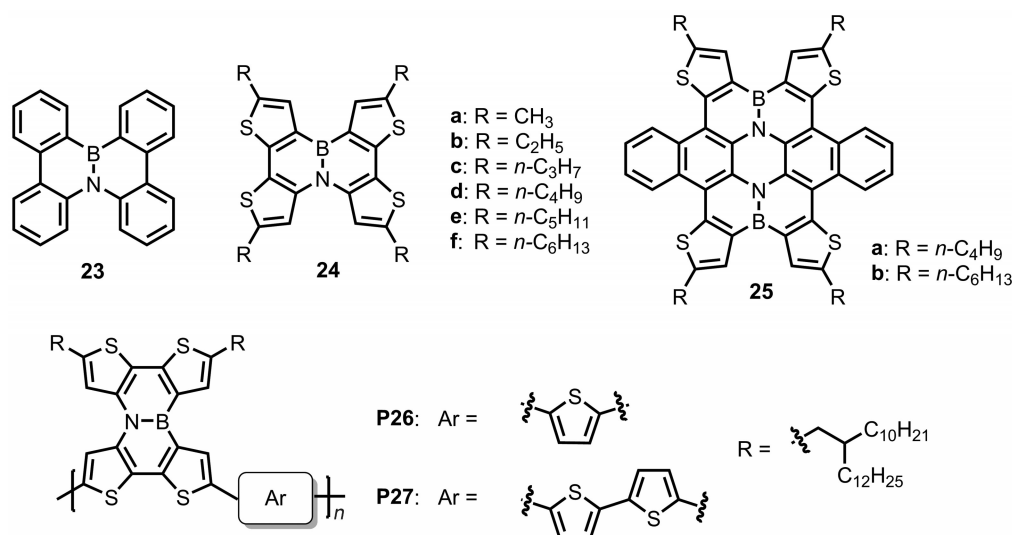


图5 用于场效应晶体管器件中的硼氮杂稠环分子

除了在场效应晶体管领域的应用, 硼氮杂材料也被应用于有机发光二极管中(图6)。2013年Feng等^[21]合成了一类硼氮杂并苯类结构 **28–30**, 这类材料具有较强的蓝光发射, 最大发射峰位于 393 至 418 nm, 基于这类蓝光材料的有机发光二极管最大外量子效率达到 1.4%, 与含有 B、S 等杂原子的共轭分子的器件表现相当。2014年, Nakamura 及其合作者^[22]使用化合物 **23**、**31** 和 **32** 为主体材料加工了磷光有机发光二极管器件, 也获得了不错的器件性能。研究表明, **31** 和 **32** 分子中苯基取代基的引入显著地提高了器件的寿命。

最近, 刘俊课题组^[23]发展了一系列基于硼氮配位键的聚合物材料 **P33–P36**, 硼氮配位键可以显著地拉低材料的能级, 使得这类材料可以作为受体材料被应用于全聚合物体异质结太阳能电池器件中, 并获得较高的能量转化效率(图7)。其中, 以聚合物 **P35** 为受体材料的全聚合太阳能电池的能量转换效率最高可以达到 5.04%。

此外, 由于 B 原子强的 Lewis 酸性, 硼氮杂稠环分子可以用来检测阴离子, 尤其是氟离子。2010年,

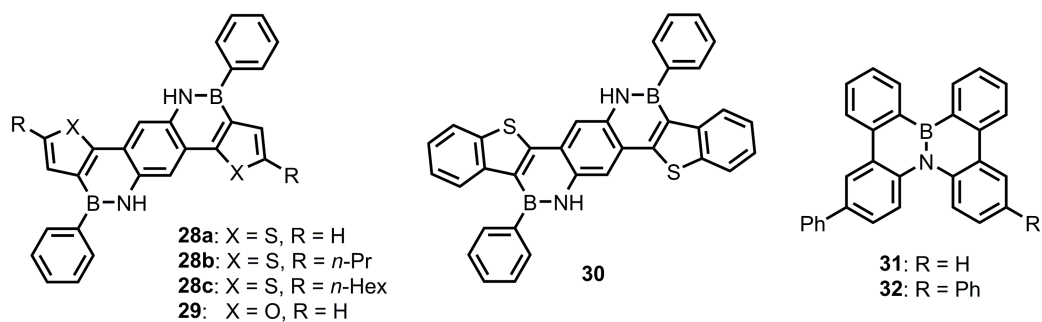


图6 用于有机发光二极管中的硼氮杂稠环分子

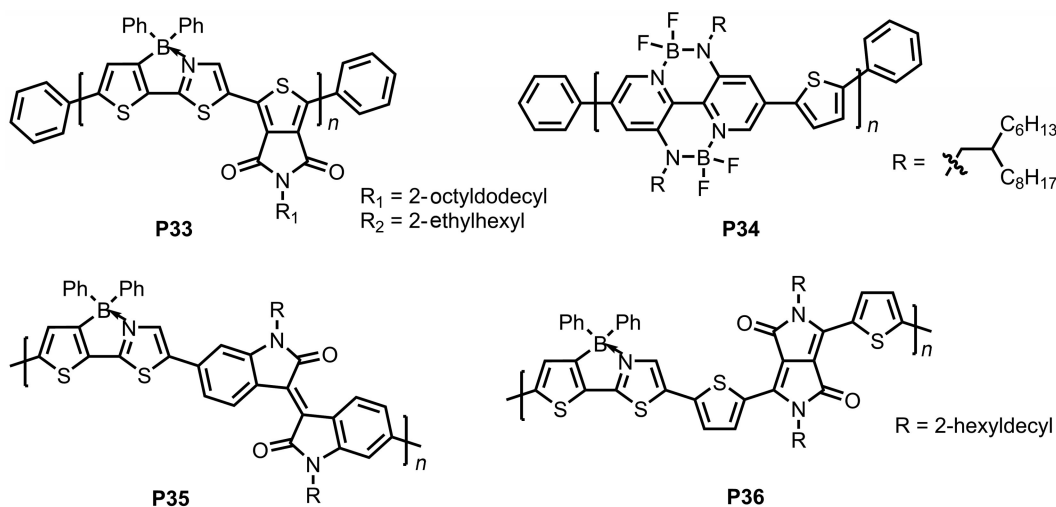


图7 用于有机太阳能电池中的硼氮杂稠环分子

Perepichka 及其合作者^[5]合成了两个硼氮杂寡聚噻吩结构 **37** 和 **38** (图8)。当向化合物 **38** 的溶液中加入 *n*-Bu₄NF 时, 分子的吸收光谱和发射光谱都发生了明显的变化, 出现了新的长波吸收和发射带, 原来的吸收和发射则变弱。一般使用硼杂共轭分子检测氟离子时会发生吸收蓝移、荧光淬灭的现象, 而这一体系中出现的吸收和发射红移的现象更易被肉眼观察, 更适合对氟离子的检测。

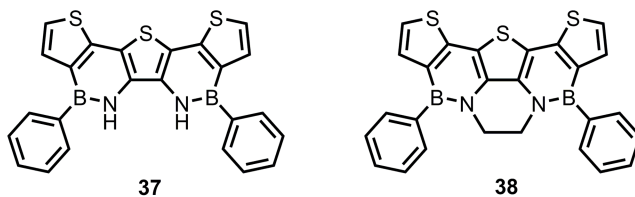


图8 用于化学传感器中的硼氮杂稠环分子

3 结 语

硼氮杂稠环分子在有机电子学中的应用研究虽然刚刚起步, 这类分子已经展现出了较好的器件性能。目前材料的种类和数量还较少, 导致构效关系的研究较为困难。尽管可以借助理论化学来预测硼氮杂稠环结构的分子轨道和相关性质, 明确 BN 单元共价嵌入后对有机 π 共轭材料的电子学性质影响仍需合成大量结构来总结规律。虽然经历了近 60 年的努力, 硼氮杂芳香稠环化合物的合成仍然是有机合成中的一个难题, 将 BN 单元共价嵌入共轭结构中的高效合成方法还较少, 除了比较常用的亲电

取代反应, 虽然不断有新的合成路线被提出, 但它们的适用性都相对较窄。合成上的难度限制了这类材料进一步应用于有机电子学领域。因此, 不断发展高效合成硼氮杂芳香稠环化合物的新方法对于此类材料的研究及应用具有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] a) Takimiya, K.; Osaka, I.; Nakano, M. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 587.
b) Wu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1489.
c) Dou, L.; You, J.; Hong, Z.; Xu, Z.; Li, G.; Street, R. A.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6642.
d) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 510.
e) Wang, S.; Yang, D. T.; Lu, J.; Shimogawa, H.; Gong, S.; Wang, X.; Møllerup, S. K.; Wakamiya, A.; Chang, Y. L.; Yang, C.; Lu, Z. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15074.
- [2] a) Jiang, W.; Li, Y.; Wang, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6113.
b) Wang, E.; Wang, C.; Meng, Q.; Li, H.; Hu, W.; Zhu, D. *Chin. Chem. Lett.* **2008**, *19*, 1285.
c) Gao, B.; Li, Y.; Tian, H. *Chin. Chem. Lett.* **2007**, *18*, 283.
- [3] Dewar, M. J. S.; Kubba, V. P.; Pettit, R. J. *Chem. Soc.* **1958**, 3073.
- [4] a) Chissick, S. S.; Dewar, M. J. S.; Maitlis, P. M. *Tetrahedron Lett.* **1960**, *1*, 8.
b) Dewar, M. J. S.; Poesche, W. H. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1757.
c) Dewar, M. J. S.; Poesche, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2253.
- [5] Lepeltier, M.; Lukyanova, O.; Jacobson, A.; Jeeva, S.; Perepichka, D. F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7007.
- [6] Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Seki, S.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18614.
- [7] Dewar, M. J. S.; Dietz, R. J. *Chem. Soc.* **1959**, 2728.
- [8] Brown, A. N.; Li, B.; Liu, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8932.
- [9] Ashe III, A. J.; Fang, X. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2089.
- [10] Rohr, A. D.; Kampf, J. W.; Ashe III, A. J. *Organometallics* **2014**, *33*, 1318.
- [11] a) Bosdet, M. J. D.; Jaska, C. A.; Piers, W. E.; Sorensen, T. S.; Parvez, M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1395.
b) Bosdet, M. J. D.; Piers, W. E.; Sorensen, T. S.; Parvez, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4940.
c) Neue, B.; Aranedá, J. F.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9966.
- [12] Ashe III, A. J.; Fang, X.; Fang, X.; Kampf, J. W. *Organometallics* **2001**, *20*, 5413.
- [13] Fang, X.; Yang, H.; Kampf, J. W.; Banaszak Holl, M. M.; Ashe III, A. J. *Organometallics* **2006**, *25*, 513.
- [14] a) Lu, J. S.; Ko, S. B.; Walters, N. R.; Kang, Y.; Sauriol, F.; Wang, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4544.
b) Wang, S.; Yang, D. T.; Lu, J.; Shimogawa, H.; Gong, S.; Wang, X.; Møllerup, S. K.; Wakamiya, A.; Chang, Y. L.; Yang, C.; Lu, Z. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15074.
- [15] Yang, D. T.; Møllerup, S. K.; Wang, X.; Lu, J. S.; Wang, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5498.
- [16] a) Wang, X. Y.; Wang, J. Y.; Pei, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3538.
b) Huang, H.; Pana, Z.; Cui, C. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4227.
c) Liu, X.; Wu, P.; Li, J.; Cui, C. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3737.
d) Shi, Y. G.; Yang, D. T.; Møllerup, S. K.; Wang, N.; Peng, T.; Wang, S. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1626.
- [17] Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Seki, S.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18614.
- [18] a) Wang, X. Y.; Lin, H. R.; Lei, T.; Yang, D. C.; Zhuang, F. D.; Wang, J. Y.; Yuan, S. C.; Pei, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3117.
b) Wang, X. Y.; Zhuang, F. D.; Zhou, X.; Yang, D. C.; Wang, J. Y.; Pei, J. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 8152.
- [19] Wang, X. Y.; Zhuang, F. D.; Wang, R. B.; Wang, X. C.; Cao, X. Y.; Wang, J. Y.; Pei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3764.
- [20] Wang, X. Y.; Zhuang, F. D.; Wang, J. Y.; Pei, J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 17532.
- [21] Wang, X.; Zhang, F.; Liu, J.; Tang, R.; Fu, Y.; Wu, D.; Xu, Q.; Zhuang, X.; He, G.; Feng, X. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5714.
- [22] Hashimoto, S.; Ikuta, T.; Shiren, K.; Nakatsuka, S.; Ni, J.; Nakamura, M.; Hatakeyama, T. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6265.
- [23] a) Dou, C.; Ding, Z.; Zhang, Z.; Xie, Z.; Liu, J.; Wang, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3648.
b) Dou, C.; Long, X.; Ding, Z.; Xie, Z.; Liu, J.; Wang, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1436.
c) Long, X.; Ding, Z.; Dou, C.; Zhang, J.; Liu, J.; Wang, L. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6504.
d) Zhao, R.; Dou, C.; Xie, Z.; Liu, J.; Wang, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5313.