

• 研究简报 •

一种新型低带隙共轭聚合物的合成及其光学性质

刘中义 李彦军 黄鹏程*

(北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘要 在钯催化剂作用下, 通过 4,7-二(5-溴-2-噻吩基)[2,1,3]苯并噻二唑与 2,5-二乙炔基-3-辛基噻吩的偶联反应, 合成了一种新的共轭高分子聚 4,7-二(2-噻吩基)苯并噻二唑-3-辛基噻吩二炔(PTE-DTBT). 通过紫外可见吸收光谱及荧光光谱对其光学性质进行了研究. 紫外-可见吸收光谱结果表明, PTE-DTBT 的固体膜光学带隙为 1.71 eV; 电化学测试其带隙为 1.88 eV. TiO_2 /PTE-DTBT 共混固体膜的荧光发射谱结果表明电子供体 PTE-DTBT 分子与电子受体 TiO_2 分子间存在有效的电子转移.

关键词 聚 4,7-二(2-噻吩基)苯并噻二唑-3-辛基噻吩二炔; 低带隙共轭聚合物; 光学性质; 合成

Synthesis and Optical Properties of a Novel Low Band-Gap Conjugated Polymer

LIU, Zhong-Yi LI, Yan-Jun HUANG, Peng-Cheng*

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083)

Abstract A novel low band-gap conjugated polymer poly[3-octylthien-2,5-ylenediethynylene-co-benzo[c]-1',2',5'-thiadiazole-3,6-ylenedi(2,5-thienylene)] (PTE-DTBT) was prepared by a palladium-catalyzed coupling reaction of 3,6-bis(5-bromothien-2-yl)benzo[c]-1',2',5'-thiadiazole with 2,5-diethynyl-3-octylthiophene. UV-Vis absorption spectrum and cyclic voltammetry of PTE-DTBT film show that its optical band gap and electrochemical band gap are 1.71 and 1.88 eV, respectively. The photoluminescence emission at 678 nm of the PTE-DTBT film can be easily quenched by TiO_2 . The low band-gap and the electron transition property of the polymer indicate that PTE-DTBT is a suitable candidate for the active materials in polymer solar cells.

Keywords poly[3-octylthien-2,5-ylenediethynylene-co-benzo[c]-1',2',5'-thiadiazole-3,6-ylenedi(2,5-thienylene)]; low band-gap conjugated polymer; optical property; synthesis

聚合物光伏太阳能电池具有制造成本低、质量轻及可制成柔性薄膜等特点, 近年来受到极大关注^[1,2]. 但聚合物光伏太阳能电池的能量转换效率较低, 最高只能达到 3%~5%^[3,4]. 太阳光谱的能量主要集中在 600~800 nm (1.55~2.06 eV) 的范围, 因此提高聚合物光伏太阳能电池效率的途径之一, 就是合成能和太阳光谱能量分布相匹配的低带隙共轭聚合物. 近年来文献报道 4,7-二(2-噻吩基)苯并噻二唑(TBT)作为共轭结构单元, 引入含芴^[5,6]、呋喃^[7]或苯炔^[13]聚合物主链或侧链, 可以得到低带隙共轭聚合物.

本文将 4,7-二(2-噻吩基)苯并噻二唑结构单元引入聚噻吩炔主链, 得到了一种新的低带隙共轭聚合物, 其聚合物膜的带隙只有 1.71 eV, 是一种潜在的聚合物光伏电子活性材料.

1 实验部分

1.1 试剂

邻苯二胺, SOCl_2 , 3-溴噻吩, 溴代正辛烷, 2-噻吩硼酸, *N*-溴代丁二酰亚胺均为市售分析纯产品. 三甲基硅

* E-mail: huangpc@buaa.edu.cn; Tel.: 010-82317123.

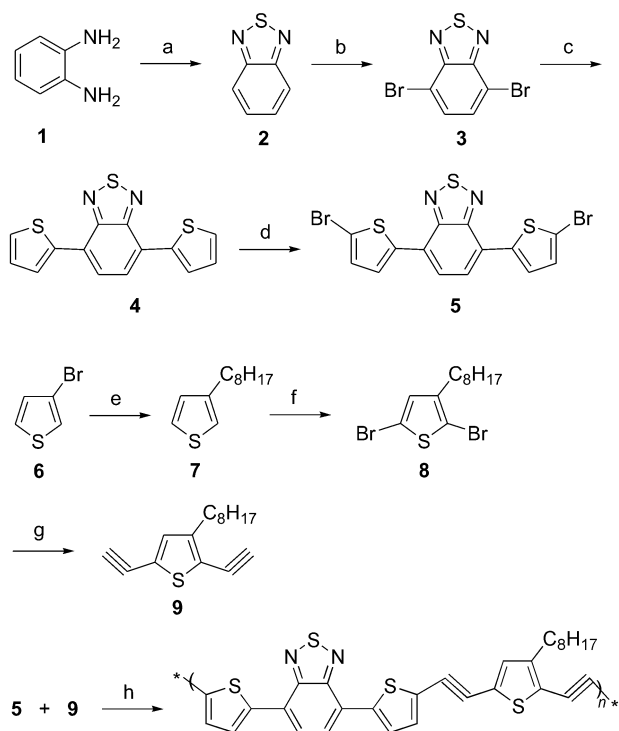
Received November 30, 2007; revised and accepted January 14, 2008.

国家自然科学基金(No. 29974002)资助项目.

基乙炔, 双(三苯基磷)二氯化钯, 双(三苯基磷)二氯化镍购自 ACROS 公司.

1.2 中间体的表征结果

中间体按文献中报道方法合成, 具体的合成路线和简单的合成步骤已在图式 1 中给出.



图式 1 PTE-DTBT 的化学结构和合成路线

Scheme 1 Chemical structure and synthesis route of PTE-DTBT

(a) SOCl_2 /pyridine, reflux; (b) 40% HBr/Br_2 , reflux; (c) 2-thiophene-boronic acid/ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$; (d) NBS/DMF , ambient; (e) i) $\text{Mg}/\text{THF}/\text{I}_2/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$; ii) $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$; (f) $\text{NBS}/\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$; (g) i) trimethylsilylacetylene/toluene/ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}/\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$; ii) $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; (h) toluene/ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}/\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$

1.2.1 [2,1,3]-苯并噻二唑(2)

按文献[8]的方法合成. 淡黄色针状晶体, 产率 83%, m.p. $41\sim 42\text{ }^\circ\text{C}$ (文献值^[8]: $44\text{ }^\circ\text{C}$); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 8.02~7.99 (m, $J=3.0\text{ Hz}$, 2H, ArH), 7.62~7.59 (m, $J=3.2\text{ Hz}$, 2H, ArH).

1.2.2 4,7-二溴[2,1,3]苯并噻二唑(3)

按文献[8]的方法合成. 淡黄色针状晶体, 产率 58%, m.p. $189\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$ (文献值^[8]: $188\sim 189\text{ }^\circ\text{C}$).

1.2.3 4,7-二(2-噻吩基)[2,1,3]苯并噻二唑(4)

按文献[6]的方法合成. 红色晶体, 产率 88%, m.p. $124\sim 125\text{ }^\circ\text{C}$ (文献值^[6]: $124\sim 125\text{ }^\circ\text{C}$); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 8.11 (d, $J=3.0\text{ Hz}$, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.46 (d, $J=4.8\text{ Hz}$, 2H), 7.21 (d, $J=4.2\text{ Hz}$, 2H).

1.2.4 4,7-二(5-溴-2-噻吩基)[2,1,3]苯并噻二唑(5)

按文献[6]的方法合成, 红色晶体, 产率 40%, m.p. $250\sim 253\text{ }^\circ\text{C}$ (文献值^[6]: $251\sim 252\text{ }^\circ\text{C}$); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.81 (d, $J=3.9\text{ Hz}$, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.15 (d, $J=4.2\text{ Hz}$, 2H).

1.2.5 3-辛基噻吩(7)

按文献[9]的方法合成. 无色液体, 产率 42%; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.22 (d, $J=3.1\text{ Hz}$, 1H, ArH), 6.93 (d, $J=1.2\text{ Hz}$, 1H, ArH), 6.90 (s, 1H, ArH), 2.61 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 1.26~1.64 (m, 12H, C_6H_{12}), 0.88 (t, $J=6.6\text{ Hz}$, 3H, CH_3).

1.2.6 2,5-二溴-3-辛基噻吩(8)

按文献[9]的方法合成. 淡黄色液体, 产率 85%; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 6.77 (s, 1H, ArH), 2.55 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 1.26~1.64 (m, 12H, C_6H_{12}), 0.88 (t, $J=6.8\text{ Hz}$, 3H, CH_3).

1.2.7 2,5-二乙炔基-3-辛基噻吩(9)的合成

按文献[9]的方法合成. 2,5-二(三甲基硅乙炔基)-3-辛基噻吩, 产率 63%; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 6.93 (s, 1H, ArH), 2.58 (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 1.26~1.64 (m, 12H, C_6H_{12}), 0.88 (t, $J=6.7\text{ Hz}$, 3H, CH_3), 0.22~0.24 (m, 18H, $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$).

上述产物脱保护后得淡黄色 2,5-二乙炔基-3-辛基噻吩(9), 产率 81%; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 6.99 (s, 1H, ArH), 3.52 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.30 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.58 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 1.24~1.62 (m, 12H, C_6H_{12}), 0.88 (t, $J=6.6\text{ Hz}$, 3H, CH_3).

1.3 PTE-DTBT 的合成

将 0.88 mmol 单体 5 与 0.88 mmol 单体 9, 37 mg 双(三苯基磷)二氯化钯, 10.7 mg CuI , 33 mL 三乙胺和 53 mL 甲苯加入 250 mL 三口瓶, $65\text{ }^\circ\text{C}$ 剧烈搅拌 40~70 h. 停止反应, 蒸除溶剂, CHCl_3 萃取, 水洗, 而后向有机相中加入石油醚沉淀, 得到的固体再在 CH_3OH 内超声清洗两次, 真空干燥. 得紫色粉末 325 mg (68%). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 8.02 (s, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.80 (dd, 2H), 7.09 (s, 1H), 2.70 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 1.23~1.53 (m, 12H, C_6H_{12}), 0.86 (t, $J=6.9\text{ Hz}$, 3H, CH_3).

1.4 仪器与表征

$^1\text{H NMR}$ 采用 JNM-AL300 型核磁共振仪测定, TMS 为内标, CDCl_3 作溶剂. 紫外-可见光谱用 Cintra 10e 紫外可见光谱仪测定, 荧光光谱用 RF-5301(PC)S 荧光光谱仪测定. 聚合物或聚合物/ TiO_2 共混膜是将其氯仿溶液长时间超声后, 取含等量聚合物(约为 0.04 mg)的液体浇铸于石英片基上干燥后制得. 聚合物分子量在

PL-GPC 210 型高效液相色谱上测定, 以四氢呋喃(THF)为淋洗液, 聚苯乙烯为标样。

循环伏安曲线在型号为 Versastat II 的电化学工作站上测定, 参比电极为 Ag/Ag^+ 电极(饱和氯化钾溶液), 对电极为铂丝, 工作电极为铂片, 电解质为 0.1 mol/L 四丁基高氯酸铵的乙腈溶液。

2 结果与讨论

本文是通过 2,5-二乙炔基-3-辛基噻吩与 4,7-二(5-溴-2-噻吩基)[2,1,3]苯并噻二唑的偶联反应合成了带 4,7-二(2-噻吩基)苯并噻二唑结构的聚噻吩炔(PTE-DTBT), 其化学结构及合成路线如图式 1 所示。GPC 测定其 M_w 为 6.76×10^3 , 分子量分散指数(PDI)为 1.96。由于噻吩上存在辛烷基, 聚合物 PTE-DTBT 在氯仿、THF、甲苯和氯苯等常用有机溶剂中有较好的溶解性。

共轭聚合物 PTE-DTBT 在氯仿稀溶液(10^{-5} g/mL)及固体膜中的紫外-可见吸收谱、荧光激发谱(PLE)和荧光发射谱(PL)分别在图 1 和 2 中给出。其溶液和膜的光物理性质、光学带隙及通过循环伏安法测定的电化学数据列于表 1。从图 1 中可以看出在氯仿稀溶液中, PTE-DTBT 的荧光激发峰(PLE)(图 1 的曲线 b)较其吸收峰(图 1 的曲线 a)红移了 50 nm, 说明该聚合物在氯仿稀溶液中存在聚集体(aggregates)^[10]。从图 1 中还可看出, 聚合物 PTE-DTBT 在该浓度的溶液中的最大吸收峰位于 509 nm, 长波方向的起始(onset)波长位于 618 nm, 对应的光学带隙 E_g 为 2.0 eV。

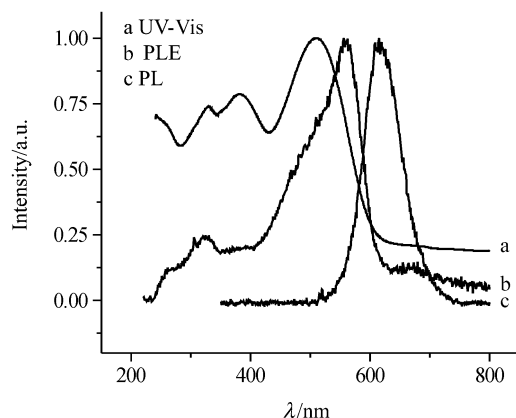


图 1 PTE-DTBT 氯仿溶液的紫外吸收、荧光激发、荧光发射谱

Figure 1 UV-Vis absorption, photoluminescence excitation (PLE) and photoluminescence (PL) spectra of PTE-DTBT in CHCl_3

从图 2 中可看出聚合物固体膜的荧光激发峰(曲线 b)较吸收峰(曲线 c)红移了 58 nm, 说明 PTE-DTBT 在固

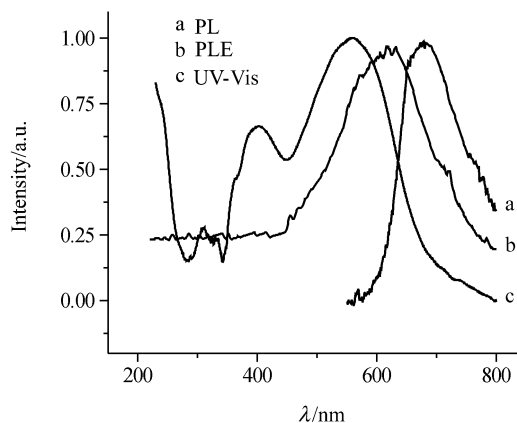


图 2 PTE-DTBT 膜的紫外吸收、荧光激发、荧光发射谱
Figure 2 UV-Vis absorption, photoluminescence excitation (PLE) and photoluminescence (PL) spectra of PTE-DTBT film

态时也存在聚集体。比较图 1 与 2 可知, 固体薄膜的紫外-可见吸收和荧光发射光谱均较溶液时变宽并发生红移, 固体吸收峰红移了 51 nm, 荧光发射峰红移了 62 nm。说明聚合物分子主链间存在紧密的 π - π 堆积。从图 2 及表 1 中还可看出, PTE-DTBT 固态膜的最大吸收峰位于 560 nm, 其长波方向的起始波长为 723 nm, 对应的光学带隙 E_g 为 1.71 eV。图 3 为 PTE-DTBT 膜的循环伏安曲线, 根据氧化和还原的起始电压, 得出其带隙为 1.88 eV (见表 1), 说明合成的新型聚合物 PTE-DTBT 具有低的带隙。从图 2 中还可看出聚合物 PTE-DTBT 膜的荧光发射峰为 678 nm, 因此也可作为红光发射材料用于电致发光器件。

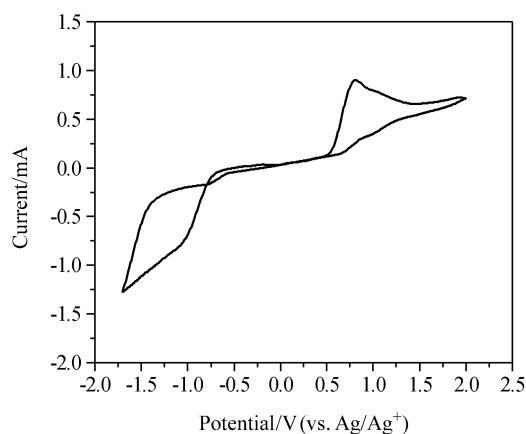


图 3 PTE-DTBT 膜的循环伏安曲线

Figure 3 Cyclic voltammograms of the PTE-DTBT films on platinum electrode

0.1 mol/L Bu_4NPF_6 , CH_3CN solution

TiO_2 常作为聚合物光伏电池中的电子受体材料^[11,12]。将纳米 TiO_2 (粒径小于 50 nm) 与聚合物共混, 制成 PTE-DTBT/ TiO_2 共混膜, 膜中维持聚合物的质量不变, 但含有不同质量的 TiO_2 。

表 1 PTE-DTBT 的紫外可见吸收、荧光发射及电化学性质
Table 1 UV-Vis absorption, photoluminescence and electrochemical properties of PTE-DTBT

PTE-DTBT	UV-Vis λ/nm		E_g^b/eV	PL λ_e/nm	E_{ox}/V	E_{red}/V	HOMO/eV	LUMO/eV	E_g^c/eV
	λ_{max}	λ_a^a							
Solution	509	618	2.0	616					
Film	560	723	1.71	678	0.51	-1.37	-5.21	-3.33	1.88

^a Onset value of absorption wavelength; ^b optical band-gap; ^c calculated from oxidation and reduction potential.

图 4 为 TiO_2 /聚合物共混固体膜的荧光发射谱. 当聚合物与 TiO_2 共混后, 聚合物的光致荧光发射最大波长保持在 678 nm 左右, 没有发生明显的位移, 但荧光强度出现了明显的淬灭现象. 并且随 TiO_2 含量加大, 聚合物的荧光强度不断降低. 当 TiO_2 质量分数为 30% 时, 荧光淬灭 20%; 当 TiO_2 质量分数为 45% 时, 荧光淬灭为 39%. 明显的淬灭现象表明, 在均匀共混的聚合物与纳米粒子界面间发生了电荷转移. 光照射下, 作为电子给体的共轭聚合物的电子从其最高占有轨道(HOMO)被激发至激发态, 并在聚合物/ TiO_2 界面上迅速转移到电子受体 TiO_2 的导带, 从而导致荧光淬灭.

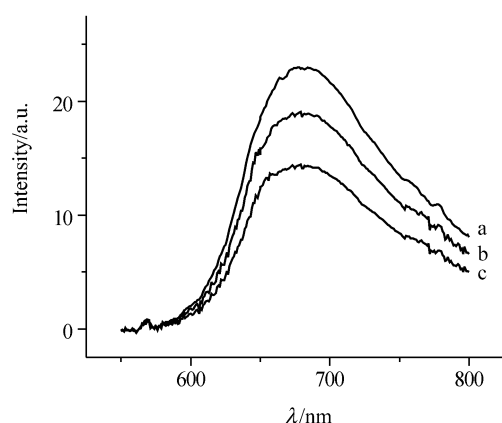


图 4 PTE-DTBT/ TiO_2 膜的荧光发射谱

Figure 4 PL spectra of PTE-DTBT/ TiO_2 films

a — pure polymer; b — $m(\text{PTE-DTBT}) : m(\text{TiO}_2) = 70 : 30$, c — $m(\text{PTE-DTBT}) : m(\text{TiO}_2) = 55 : 45$. Film thickness: (a) 3.8 μm , (b) 5.4 μm , (c) 7.0 μm

3 结论

利用 Pd 催化剂, 通过 4,7-二(5-溴-2-噻吩基)[2,1,3]苯并噻二唑与 2,5-二乙炔基-3-辛基噻吩间的偶联反应, 合成了一种主链带有 4,7-二(2-噻吩基)苯并噻二唑

(TBT)、乙炔基及取代噻吩基的新型聚合物 PTE-DTBT. 该聚合物膜的荧光发射峰位于 678 nm, 可作为红光发射材料使用. 其膜的吸收峰为 560 nm, 光学带隙为 1.71 eV, 电化学带隙为 1.88 eV, 说明该聚合物具有较低的带隙. 其荧光发射容易被电子受体 TiO_2 淬灭, 说明其可以作为低带隙电子给体材料用于聚合物光伏电池的制备.

References

- Markus, C. S.; David, M.; Markus, K.; Patrick, D.; Christoph, W.; Alan, J. H.; Christoph, J. B. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- Christoph, J. B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *83*, 273.
- Christoph, J. B.; Christoph, W. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709.
- Winder, C.; Matt, G.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Sariciftci, N. S.; Brabec, C. J. *Thin Solid Film* **2002**, *403*~404, 373.
- Svensson, M.; Zhang, F.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Hummelen, J. C.; Kroon, J. M.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 988.
- Hou, Q.; Xu, Y.; Yang, W.; Yuan, M.; Peng, J.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2887.
- Huang, J.; Xu, Y.; Hou, Q.; Yang, W.; Yuan, M.; Cao, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 709.
- Pilgram, K.; Zupan, M.; Skiles, R. *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 629.
- Darren, L.; James, M. T. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376.
- Spiliopoulos, I. K.; Mikroyannidis, J. A. *J. Polym. Sci., Part A* **2002**, *40*, 1449.
- Lenneke, H. S.; Jan, M. K.; Joachim, L.; Marc, M. K.; Jorgen, S. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 689.
- Brian, A. G. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *258*, 376.
- Takakazu, Y.; Qiang, F.; Takashi, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4262.

(A0702035 DING, W. F.; FAN, Y. Y.)