

烷基和烷氧基取代聚噻吩的合成、表征与光电性能*

佟拉嘎¹ 蹇锡高^{1**} 藤井彰彦² 吉野胜美²

(¹大连理工大学高分子材料系 大连 116012) (²日本国立大阪大学工学部电子工学科 大阪 565)

摘要 Fe(Ⅲ)氧化催化法合成了4种聚噻吩衍生物, 3-十二烷基聚噻吩(Pat12), 3-辛氧基聚噻吩(Paot8), 3,4-二(十二烷基)聚噻吩(Pat1212)和3-(十二烷基)噻吩-3-(辛氧基)噻吩共聚物(CoPt12-o8). 发现这些衍生物易溶于多种常用有机溶剂. 用GPC法测定了各聚合物分子量, 用¹H-NMR法表征了各聚合物化学结构. 对比研究了这些聚合物紫外-可见吸收性能, 光致发光性能和能隙. 对其电致发光性能进行测定的结果, 得到了Pat12, Pat1212和Paot8的电致发光光谱. 发射峰分别为670 nm, 560 nm和640 nm. 发光颜色分别为红色, 黄色和红橙色. 聚合物的光电性能与主链电子结构有密切关系. 探讨了取代基种类和数量对聚合物能带结构, 光电性能的影响.

关键词 聚噻吩, 合成, 表征, 光电性能

聚噻吩类有机共轭聚合物在现代光电子、微电子领域中有潜在的巨大应用前景, 所以其合成和光电性能, 半导体性能的研究非常活跃^[1-4]. 自Burroughes^[5]等首次报道导电聚合物PPV[Poly(*p*-phenylene vinylene)]的电致发光性能之后, Yoshino^[6]等报道了以烷基取代聚噻吩为发光活性物质制作的聚噻吩类聚合物发光二极管(LEDs)的电致发光性能, 从而作为新型节能型光源和发光二极管的发光活性材料, 聚噻吩类衍生物的应用和开发研究越来越受到学术界和产业界的重视^[7,8]. 虽然3-取代聚噻吩的合成和光电性能的研究报道很多, 但学术界目前对3-烷氧基聚噻吩均聚物和3,4-二烷基聚噻吩均聚物电致发光性能的研究方面尚未取得重大突破. 我们认为作为主链相同的聚噻吩类衍生物, 这些聚合物不仅与烷基取代聚噻吩一样具有光学活性, 而且在稳定性和结构规整性等方面具有优于烷基取代聚噻吩的特点, 所以将研究工作的重点投入到了学术界上尚未引起足够重视的3-烷氧基聚噻吩, 3-烷基和3-烷氧基噻吩无规共聚物和3,4-二烷基聚噻吩的合成与应用开发上. 目的是通过对这些聚合物合成方法和光电性能的对比研究, 寻找并获得具有良好稳定性, 加工性和发光性能的新型高分子材料. 本文报道了四种聚合物用Fe(Ⅲ)氧化催化法合成的过程及对产物的表征和进行系统的光电性能对比研究的结果.

1 实验部分

1.1 原料和单体的合成

以噻吩为原料, 按文献[9]提供的方法合成了3-溴噻吩和3,4-二溴噻吩.

以3-溴噻吩和3,4-二溴噻吩为原料, 按文献[10]所提供的方法合成了3-烷基取代噻吩和3,4-二烷基取代噻吩.

以3-溴噻吩为原料, 按文献[11]所提供的方法合成了3-甲氧基取代噻吩. 以3-甲氧基取代噻吩为原料, 按文献[12]所提供的方法合成了长链3-烷氧基取代噻吩. 反应前, 将所有有机反应试剂进行重蒸馏, 干燥. 反应过程中对各文献提供的方法进行了适当的改进, 单体合成的所有反应在干燥的高纯氮保护下进行. 关于本文中所有单体和原料的合成与结构表征, 另有详文报道.

1.2 聚合物的合成

本文中单体和聚合物的结构与聚合物的合成方法见图1. 在安装有机械搅拌器, 氮气进出口和滴液漏斗的100 mL四口烧瓶中放入20 mL氯仿, 将0.03 mol无水FeCl₃溶于氯仿中, 搅拌约15 min, 得到暗绿色混浊液后将0.01 mol单体的20 mL氯仿溶液逐滴滴入体系中(合成共聚物时, 两种单体各使用0.005 mol). 滴加完毕后, 高纯氮保护反应体系, 室温搅拌24 h. 将混合物缓慢倒入300 mL甲醇中沉降, 过滤. 将剩余的黑绿色固体

* 2003-07-08 收稿, 2003-09-02 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 50143013); ** 通讯联系人

放入锥形瓶中,加 50 mL 饱和水合肼和 50 mL 氯仿,微微加热搅拌 60 min. 分离后得到血红色氯仿溶液. 加热除去溶液中大部分溶剂氯仿后将剩余少量粘稠液体缓慢倒入 200 mL 甲醇中沉降. 取出

沉降物,室温真空干燥. 在索氏提取器中用甲醇清洗沉降物 20 h,再用氯仿提取,经蒸馏浓缩后再在 200 mL 甲醇中沉降,室温真空干燥获得纯净聚合物.

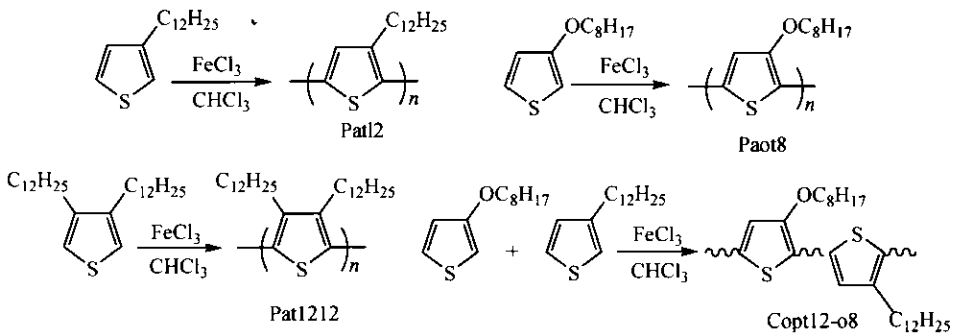


Fig. 1 Synthesis of polythiophene derivatives

1.3 仪器与测试方法

$^1\text{H-NMR}$ 用 Varian INOVA-400 核磁共振谱仪测定. 分子量用各聚合物 THF 溶液, GPC 法测定, 并用标准聚苯乙烯标定. 聚合物溶液与薄膜紫外-可见吸收光谱用 HP8452 型分光光度计测定, 荧光发射光谱用日立产 F-4500 型荧光分光光度计测定.

元件制作时使用各聚合物单体摩尔浓度为 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯仿溶液. 通过旋涂仪将各聚合物溶液均匀地旋涂于清洁的 ITO 透明导电玻璃上, 旋涂操作在室温空气中进行, 膜厚约 100 nm. 电极材料使用金属铝, 蒸镀用 EHB-6 型真空蒸镀机, 真空度为 $1.6\times 10^{-4}\text{ Pa}$, 发光器件大小为 $2\times 2\text{ mm}^2$. 元件光电性能测试时定义 ITO 导电玻璃为正极, 金属铝为负极, 电源为直流电源. 通过数字显示器自动显示元件电流、电压、发光特性, 并与计算机连接, 自动存储元件光电性能数据. 元件电致发光光谱 (EL 光谱) 用光学多道分析检测器 (PMA-11, Hamamatsu Photonics Co.) 进行检测, 并与计算机连接对光强与发射波长的对应关系进行自动显示、存储.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的表征

图 2, 图 3, 图 4, 图 5 所示为 4 种聚合物 $^1\text{H-NMR}$ 谱. Fe(III) 氧化催化法得到的单取代聚合物为无规聚合物. 即在同一主链上同时存在单体间 HT-HT, TT-HT, HT-HH, TT-HH 等多种连接形式. 这种单体连接的不规则现象在 $^1\text{H-NMR}$ 谱上表现为噻吩环上未被取代的氢原子在 $\delta = 6.7 \sim 7.2$

之间产生复杂的多重峰或宽峰. 4 种聚合物中取代基的端基甲基峰均出现在 $\delta 0.8 \sim 1.0$ 之间. Pat12 和 Pat1212 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中 $\delta = 2.6 \sim 2.9$ 范围内为与噻吩环直接相连的烷基次甲基氢原子峰. Paot8 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中与噻吩环直接相连的 $-\text{OCH}_2$ 氢原子峰出现在 $\delta = 3.8 \sim 4.3$ 范围内. CoPt12-o8 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中 $\delta = 2.5 \sim 2.8$ 峰为烷基取代单元中与噻吩环直接相连的次甲基氢原子峰, $\delta = 3.8 \sim 4.3$ 峰为烷氧基取代单元中与噻吩环直接相连的 $-\text{OCH}_2$ 氢原子峰. 聚合物其它氢原子峰均出现在 $\delta = 1.0 \sim 2.0$ 之间. 4 种聚合物 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中无其它任何杂峰, 说明通过合成和精制得到了纯度非常高的聚合物.

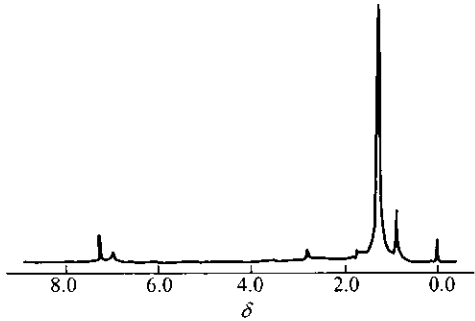


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of Pat12 in CDCl_3

用 GPC 法测得的各聚合物 M_w , M_n , PDI 分别为 Pat12 $M_w = 24219$, $M_n = 15790$, $\text{PDI} = 1.53$; Pat1212: $M_w = 40373$, $M_n = 18962$, $\text{PDI} = 2.12$; Paot8: $M_w = 7131$, $M_n = 5724$, $\text{PDI} = 1.25$; CoPt12-o8: $M_w = 19249$, $M_n = 14986$, $\text{PDI} = 1.28$. 证明合成的聚合物具有较高的分子量, 尤其 Paot8 的分子

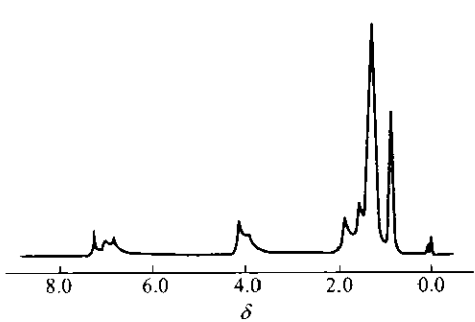


Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of Paot8 in CDCl₃

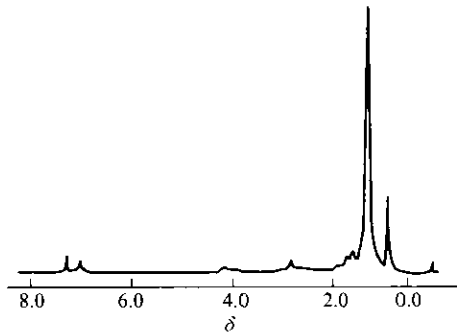


Fig. 5 ¹H-NMR spectrum of CoPt12-08 in CDCl₃

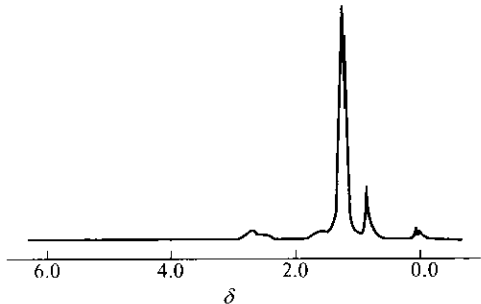


Fig. 4 ¹H-NMR spectrum of Pat1212 in CDCl₃

量,与资料显示数据比较,已达到了较高值。

2.2 聚合物溶解性

溶解性是材料可加工性的重要衡量标准之

一.溶解实验表明,4种聚合物在常用有机溶剂中具有极好的溶解性.具体实验结果见表1. Yamamoto^[13,14]和 Tanaka^[15]等早期的工作证明,无取代、甲基取代和甲氧基取代聚噻吩难溶于常用有机溶剂.噻吩环上氢原子被长链烷基或烷氧基基团取代后,其溶解性得到显著改善.对于这一点学术界普遍共识是,由于长链取代基的空间作用,降低了链间附着性和主链刚性,提高了噻吩环间扭曲角和主链构象混乱度,因此聚合物分子在溶剂分子作用下变得容易溶解.我们认为这种解释是合理的。

Table 1 The solubility of polymers at room temperature

	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₆ H ₆	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	Toluene	NMP	Cyclohexane	THF
Pat12	-	-	+	+	+	+	-	+	+
Paot8	-	-	+	+	+	+	+	+	+
Pat1212	-	-	+-	+	+	+-	-	+-	+
CoPt12-o8	-	-	+	+	+	+	+-	+	+

+ : Soluble; +- : Partially soluble; - : Insoluble

2.3 聚合物的光学性能

表2所示为4种聚合物溶液及薄膜的光吸收、光发射及通过各材料薄膜吸收端推算得到的能隙(E_g)值.由表可看出,Pat1212的溶液和薄膜光吸收,光发射值都比Pat12的相应值有一定的蓝移.这是因为在Pat1212中,两个十二烷基取代基的空间位阻较大,与Pat12相比,相邻噻吩环间扭曲角更大,主链有效共轭长度更短,导致聚合物能隙增大,电子 π - π^* 跃迁所需能量提高所致.由

表可看出,Pat12的能隙为2.2 eV,而Pat1212的能隙增大至2.6 eV.

当噻吩环3-位上引入辛氧基取代基时,发现聚合物的光吸收和光发射峰将红移.我们认为这与烷氧基氧原子上孤对电子与噻吩环上 π 电子间形成的P- π 共轭作用有密切关系.由于这一作用提高噻吩环上静电荷密度,使主链有效共轭长度更长,面间扭曲角变小,导致聚合物能隙减小,电子 π - π^* 跃迁需要能量降低.由表可看出Paot8的能隙为2.1 eV,比Pat12的能隙稍低.研究中发现我们合成的Pato8薄膜在可见光区无光致发光现象.这可能是由于Paot8分子主链平面性的增强,分子链间附着力提高,导致提高聚合物分子间消光的缘故.另外我们在实验中也看到,Paot8薄膜的吸光度曲线较宽,在长波区呈缓慢下降趋势.这

Table 2 Optical properties of polymers in solution of CHCl₃ (a) and spin-caotting film(b) at room temperature

	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{pl}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{b}}$ (nm)	$\lambda_{\text{pl}}^{\text{b}}$ (nm)	E_g (eV)
Pat12	446	564	460	641	2.2
Paot8	486	641	496	-	2.1
Pat1212	382	548	390	560	2.6
CoPt12-o8	454	612	504	703	2.1

说明虽然该聚合物薄膜的吸收峰在 496nm 附近,但对低能量的可见光也有一定的吸收.所以我们未能测出 Paot8 薄膜光致发光性能的另一原因可能是聚合物自吸收造成的.

当十二烷基噻吩和辛氧基噻吩共聚后,其共聚物表现出了非常有趣的光学性能.在溶液中,其性能介于 Pat12 和 Paot8 之间,发光波长更接近 Paot8,在薄膜状态下其吸收峰与 Paot8 的很接近.吸光度曲线形状也与 Paot8 的吸光度曲线相似,呈向长波区缓慢下降趋势.但光发射测定结果表明,该聚合物在红光区有发光,波长为 703 nm,强度较弱.这一事实说明,在取代噻吩聚合物中,当主链上引入烷氧基取代单元时,聚合物的发光活性将受到抑制.我们认为这一现象是这类聚合物分子间消光 and 自吸收协同作用的结果.共聚物的微弱荧光,是由于主链上有烷基取代单元造成的.从能隙的角度看,共聚物的能隙与 Paot8 的能隙基本相同,都为 2.1 eV.

2.4 聚合物的电致发光性能

用上面 4 种聚合物作发光活性物质,分别设计了 ITO/Polymer/Al 结构的简单发光二极管.并对其电致发光性能进行了研究.图 6 所示为 Pat12 在室温真空中正向驱动 10 V 时的电致发光光谱.其发射峰在 670 nm 处,发红色光,半波宽度约为 100 nm.图 7 所示为该发光器件电压(V)-电流(I)-发光强度(L)关系图.由图可看出,该器件具有较好的整流特性,表明聚合物具有典型的半导体性能.元件在室温真空条件下约从 4 V 开始发光,且发光强度随电压的提高迅速提高,其发光颜色不随电压的变化而发生变化.从图 7 插图可看出,几乎元件中开始有电流时,元件便开始发光,证明元件具有较好的发光效率.

为获得元件在不同环境条件下的发光性能,我们测定了同一元件在液氮(77 K)中不同电压下的电致发光性能.结果显示在低温下,元件的发射峰出现红移,且为双峰,分别在 680 nm 和 740 nm 处.随电压的提高,发光强度也提高,但发光颜色不发生变化.我们认为发射峰的红移是由于在低温下,高分子振转运动受到抑制,主链刚性增强,从而适度提高了聚合物主链有效共轭长度所致.而室温下的单重峰在低温下变成了双重峰与低温下环境热补偿的消失有关.在我们所设计和研究的导电聚合物发光器件中,这一现象普遍存在^[16].由于半导体材料载流子输运性能随温度的

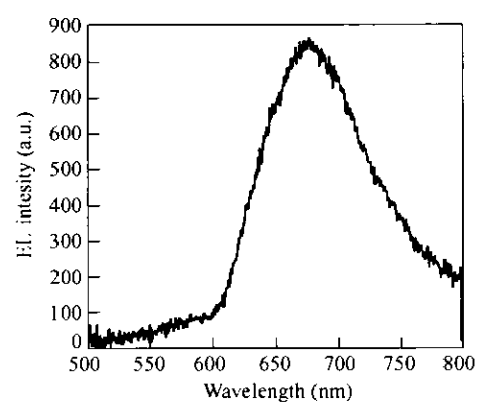


Fig. 6 Electroluminescence spectrum of Pat12 at room temperature

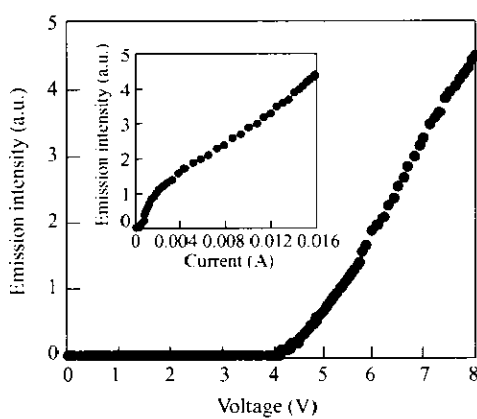


Fig. 7 Voltage-light characteristics for the ITO/Pat12/Al device

The inset shows the current-light characteristics for the same device

下降而降低,所以实验中发现,低温下元件的启亮电压较室温时高.上述 Pat12 元件在液氮中约正向加压至 9 V 时开始发光,但比起室温条件下而言,由于低温能降低热积累,提高热扩散效率,所以元件耐电压性能明显提高.室温真空中 13 V 时元件已开始出现被击穿和放电现象,而在低温下直到 26 V 元件仍能正常发光.证明低温下元件的寿命比在室温下更长.

图 8 所示为 Pat12 在室温真空条件下的电致发光光谱.由图可看出,该材料在电场中发射黄色光,发射波长为 560 nm,半波宽度约为 110 nm,实验还发现该材料经氯仿溶液旋涂后膜性较差,元件发光强度较弱.

图 9 所示为 Paot8 在室温真空条件下的电致发光光谱.发射颜色为红橙色,发射峰在 640 nm 处,半波宽度约为 130 nm.虽然经氯仿溶液旋涂后材料膜性较好,但发光强度仍很低,不过已达到了肉眼可见的程度.

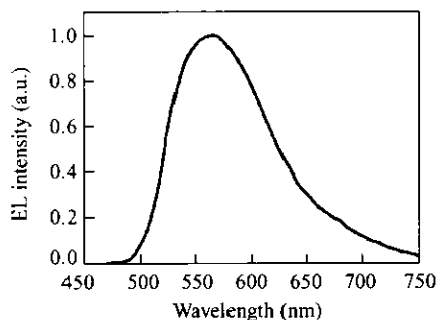


Fig. 8 Normalized electroluminescence spectrum of Pat1212 at room temperature

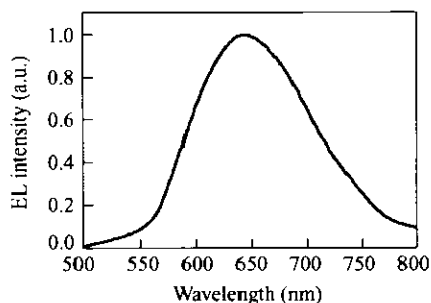


Fig. 9 Normalized electroluminescence spectrum of Paot8 at room temperature

虽然未测出 Paot8 薄膜的光致发光,但以该材料制作的发光元件却表现出了电致发光性能,这种有趣现象在聚合物发光学术研究领域内并不多见。Hidayat^[17]等对单取代聚乙炔光电性能的研究中曾报道过类似的现象。所以我们认为材料的发光不仅与材料能隙、能带结构有关,而且与材料高次结构、官能团、溶解性、成膜性及材料分子微观振转能级的分布都有关系。我们至今尚未发现共聚物 CoPt12-o8 的电致发光性能。

综上所述,Fe(III)氧化催化法不仅可用来合成烷基取代聚噻吩,而且也可用来合成带有其它

取代基的聚噻吩衍生物,且得到的聚合物具有较高分子量和较高纯度。长链取代基聚噻吩均易溶于氯仿等常用有机溶剂。随着取代基的不同,聚噻吩衍生物的光学活性有很大差异。取代基不仅影响聚合物分子结构和能带结构,而且还影响聚合物的聚集形式,高次结构和微观分子能级分布规律。本文得到的 Pat12 的电致发光颜色与文献[18]报道的基本一致。对 Paot8 和 Pat1212 电致发光性能的和报道对人们全面认识聚噻吩类衍生物光电性能具有一定的参考价值。

REFERENCES

- 1 Sugimoto R, Takeda S, Gu H, Yoshino K. Chem Express, 1986, 1: 635 ~ 638
- 2 McCullough R D, Lowe R D. Polym Prepr, 1992, 33: 195 ~ 196
- 3 Dodabalapur A, Bao Z, Makhija A, Laquindanum J G, Raju V R, Feng Y. Appl Phys Lett, 1998, 73: 142 ~ 144
- 4 Bao Z, Dodabalapur A, Lovinger A J. Appl Phys Lett, 1996, 69: 4108 ~ 4110
- 5 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B. Nature, 1990, 347: 539 ~ 541
- 6 Ohmori Y, Uchida M, Muro K, Yoshino K. Jpn J Appl Phys, 1991, 30: L1938 ~ L1940
- 7 Berggren M, Inganäs O, Gustafsson G, Rasmussen J, Andersson M R, Hjertberg T, Wennerström O. Nature, 1994, 372: 444 ~ 446
- 8 Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H, Nielsen M M, Bechgaard K, Langeveld-Voss B M W, Spiering A J H, Janssen R A J, Meijer E W, Herwig P, de Leeuw D M. Nature, 1999, 401: 685 ~ 688
- 9 Brandsma L, de Jong R L P. Synth Commun, 1990, 20: 1697 ~ 1700
- 10 Tamao K, Kodama S, Nakajima I, Kumada M, Minato A, Suzuki K. Tetrahedron, 1982, 38: 3347 ~ 3354
- 11 Keegstra M A, Peters T H A, Brandsma L. Synth Commun, 1990, 20: 213 ~ 216
- 12 Zhang Z B, Fujiki M. Polymer J, 2001, 33: 597 ~ 601
- 13 Yamamoto T, Sanechika K, Yamamoto A. J Polym Sci: Polym Lett Ed, 1980, 18: 9 ~ 12
- 14 Yamamoto T, Sanechika K, Yamamoto A. Bull Chem Soc Jpn, 1983, 56: 1497 ~ 1502
- 15 Tanaka S, Kaeriyama K. Bull Chem Soc Jpn, 1989, 62: 1908 ~ 1912
- 16 Tong Laga(佟拉嘎), Jian Xigao(蹇锡高), Yoshino K, Chan H S O, Ng S C. J Functional Materials (功能材料), 2003, (1): 80 ~ 82
- 17 Hidayat R, Hirohata M, Fujii A, Teraguchi M, Masuda T, Yoshino K. Jpn J Appl Phys, 1999, 38: 931 ~ 935
- 18 Bolognesi A, Botta C, Geng Z, Flores C, Denti L. Synth Mat, 1995, 71: 2191 ~ 2192

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, ELECTRO-OPTICAL PROPERTIES OF ALKYL AND ALKOXYL SUBSTITUTED POLYTHIOPHENES

TONG Laga¹, JIAN Xigao¹, FUJII Akihiko², YOSHINO Katsumi²

(¹ Department of Polymer Science, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

(² Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka 565)

Abstract Four derivatives of substituted polythiophenes (Pt) such as poly(3-dodecylthiophene) (Pat12), poly(3,4-didodecylthiophene) (Pat1212), poly(3-octoxylthiophene) (Paot8) and poly[3-(dodecyl-co-octoxyl)thiophene] (CoPt12-o8) have been synthesized using Fe(III) as catalyst. All polymers exhibit excellent solubility in common organic solvents. Molecular weight and chemical structure of each polymer have been characterized by gel permeation chromatography (GPC) and ¹H-NMR, respectively. The absorption and emission properties of polymers in chloroform solutions and spin-coating films have been studied. Except the film of Paot8, in the solution and the solid state, the polymers display different color from red to green photoluminescence. The absorption and emission maximum of Pat1212 was blue shifts more than that of Pat12 and absorption and emission maximum of Paot8 was more red shifts than that of Pat12. The band gap data of four polymers were 2.2 eV, 2.6 eV, 2.1 eV and 2.1 eV, respectively, estimated from the edge of absorption spectra of spin-coating films. Single layer polymer LEDs (ITO/Polymer/Al) have been fabricated and it was found that the Pat12 emitted strong red light, the Paot8 emitted weaker red-orange light and the Pat1212 also emits weaker yellow light. The emitted wavelength was 670 nm, 640 nm and 560 nm, respectively. No EL (electroluminescence) properties of CoPt12-o8 were found in our studies.

Key words Polythiophenes, Synthesis, Characterization, Electro-optical properties