

一类近红外电致发光苝基共聚物的合成和性能研究*

夏养君 邓先宇 王 蓁 李贤真 曹 镛**

(华南理工大学高分子光电材料与器件研究所 广州 510640)

摘 要 基于9,9-二辛基苝与窄带隙单体5,7-二(2-噻吩基)噻[3,4-b]并[1,4]二噻(DTP),通过 Suzuki 偶合反应,合成了一系列无规窄带隙的苝基共聚物(PFO-DTP),并对它们的紫外-可见吸收光谱、光致发光和电致发光性能进行了初步研究.共聚物在380 nm和632 nm处有两个明显的吸收峰,其中632 nm处的吸收随着共聚物中窄带隙单体(DTP)含量的增加而加强,最大电致发光峰随着共聚物中窄带隙单体(DTP)含量的增加,从752 nm红移到了781 nm.同时与其同分异构体4,7-二(2-噻吩基)苯并噻二唑(DBT)与苝的共聚物PFO-DBT相比,该类聚合物的吸收红移,与近地太阳光谱更为匹配.

关键词 9,9-二辛基苝,5,7-二(2-噻吩基)噻[3,4-b]并[1,4]二噻,共聚物,电致发光,近红外

共轭聚合物由于其具有独特的光电性能而受到人们的广泛关注^[1-3].近年来研究较多的聚光电致发光材料主要有聚对亚苯基亚乙烯基(poly(phenylenevinylene)),聚噻吩(polythiophene),聚苝(polyfluorene)以及聚对苯(poly(paraphenylene))等^[4-7].其中由于聚苝及其衍生物一般具有较高的热和化学稳定性、较好的成膜性和空穴传输性能以及很高的荧光量子效率而受到人们的广泛关注.通常的情况下,聚苝具有较大的带隙^[8,9],为蓝光材料.若在聚苝主链中引入低带隙的单体则可以在整个可见光范围内调节聚苝共聚物的发光颜色.一般可采用以下方法来合成窄带隙的苝基共聚物,如通过在聚合物主链中引入杂环、多芳环或芳杂环分子来增大聚合物骨架电子云的密度,或采用交替的电子给体-受体体系等^[10],而这些聚合物的发射光谱一般在可见光范围内^[11].近来,在近红外或红外区具有发射或吸收的聚合物由于他们在光衰减器件、伪装材料、热检测器和聚合物太阳能电池等方面的潜在用途而受到很大重视^[12-18].最近,Hou等合成了苝与4,7-二(2-噻吩基)苯并噻二唑的无规共聚物,以这类聚合物为发光活性层的聚合物发光二极管的最大电致发射峰出现在670 nm左右^[19].Yang等合成的4,7-二(2-噻吩基)苯并噻二唑和4,7-二(2-噻吩基)苯并噻二唑与9,9-二辛基苝的两类无规共聚物,以这两类聚合物为发光活性层的聚合物发光二极管的最大电致发光峰出现在670 ~

790 nm^[20].Chen等报道了一种新的苝的窄带隙交替共聚物(AFO-Green1)^[21],以这种聚合物为发光活性层的聚合物发光二极管的最大电致发射峰出现在960 nm.Zhang等报道了一种2,3-二苯基-5,7-二(2-噻吩基)噻[3,4-b]并噻二唑与9,9-二辛基苝的交替共聚物^[22],用该种聚合物为电子给体材料,PCBM([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methylester)为电子受体材料的聚合物太阳能电池,对光的响应达到了850 nm,但该聚合物的电致发光性能鲜见报道.在这些窄带隙的苝基共轭聚合物中,苝与4,7-二(2-噻吩基)苯并噻二唑的无规共聚物(PFO-DBT)不但有较高的发光效率,而且,用PFO-DBT为电子给体材料,PCBM为电子受体材料的聚合物太阳能电池的能量转化效率达到了2.2%^[23],说明该聚合物是一种很有价值的电致发光和聚合物太阳能电池材料.可是,PFO-DBT的吸收在可见光范围内,该种聚合物的最大吸收峰在540 nm左右,与近地太阳光谱匹配的并不很好.而单体5,7-二(2-噻吩基)噻[3,4-b]并[1,4]二噻($\lambda_{\text{max吸收}}$,535 nm)比它的同分异构体4,7-二噻吩基苯并噻二唑($\lambda_{\text{max吸收}}$,450 nm)有更红的吸收,将5,7-二(2-噻吩基)噻[3,4-b]并[1,4]二噻引入到聚苝主链中,可以得到最大吸收移到更长波范围的共轭聚合物,同时可以通过这两类聚合物的性能的研究,了解共轭聚合物的性能与结构之间的关系.本文通过 Suzuki 反应,将5,7-二(2-噻吩基)

噻[3,4-b]并[1,4]二噻引入聚芴主链中,合成了电致发光峰在 747 ~ 781 nm 处的芴与窄带隙单体-5,7-二(2-噻吩基)噻[3,4-b]并[1,4]二噻的无规共聚物(PFO-DTP),并对其光电性能作了初步的研究.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

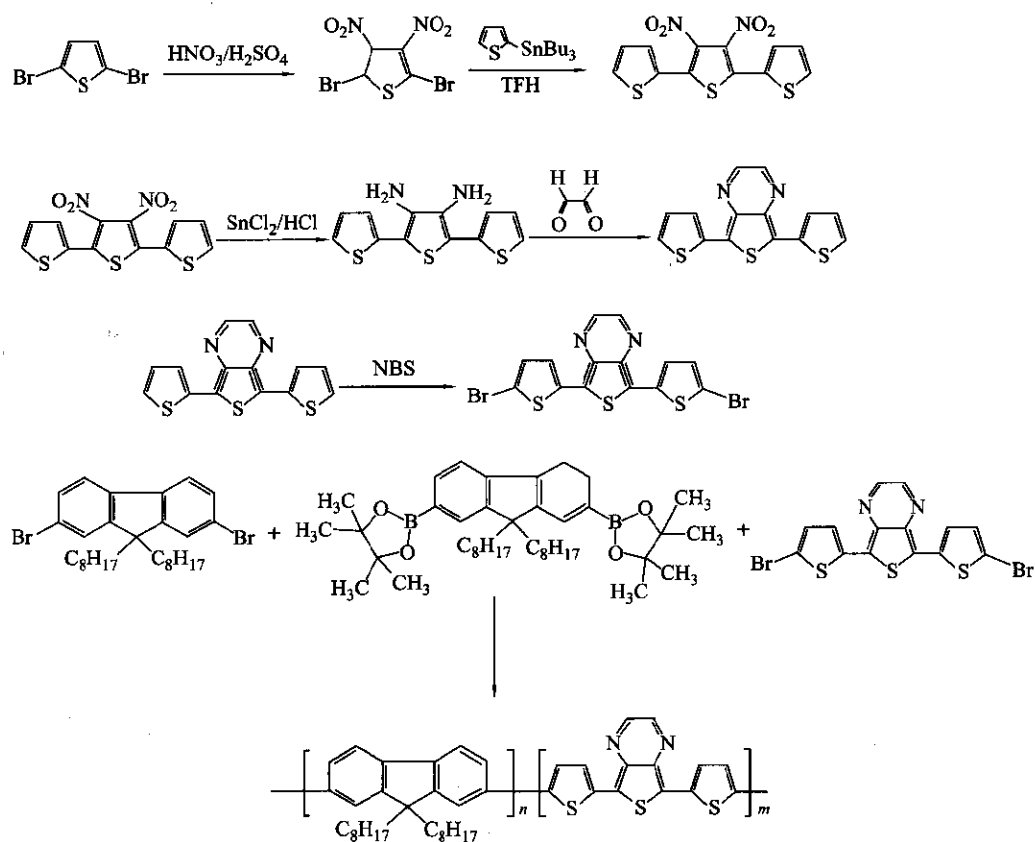
实验中所用测量仪器有, Waters GPC 2410 凝胶渗透色谱仪; In-staspec4 CCD 光谱仪; HP8453 紫外可见光谱仪; 核磁共振仪(Bruker DRX 300); 气相色谱-质谱仪(GC-MS, TRANCE2000, Fiuinigan.

co); Vario EL 元素分析仪(Elementar Co.); 原子快速轰击质谱仪(FAB-MS, VG ZAB-HS).

实验中所用的化学试剂, 芴、1-溴辛烷、铁粉、正丁基锂、2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷为 Aldrich 公司产品, 三苯基膦四络合钯(0)和氯化二(三苯基膦)络合钯(II)为 TCI 公司产品; 其余试剂为市售分析纯, 2,7-二溴-9,9-二辛基芴和 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-杂硼烷-二基)9,9-二辛基芴按文献中的步骤合成^[19,20], 使用前用 ¹H-NMR 和 GC-MS 鉴定.

1.2 合成路线

共聚物的合成路线见反应式 1 所示.



Scheme 1 The synthesis route of copolymers and monomers

1.3 合成方法

1.3.1 2,5-二溴-3,4-二硝基噻吩的合成^[24]

将 100 mL 浓硫酸和 110 mL、20% 的发烟硫酸在冰浴冷却下的三口烧瓶中混合, 缓慢加入 140 mL 的发烟硝酸, 搅拌下在 15℃ 时将 75.4 g 的 2,5-二溴噻吩慢慢滴入, 保持反应温度不超过 25℃ 反应 2 h, 然后将上述反应液倾入 1000 g 碎冰中, 过滤得到黄色固体, 在乙醇中重结晶得黄色针状晶体, 产率 85%. GC-MS, 332.

1.3.2 2,5-二噻吩基-3,4-二硝基噻吩的合成^[25]

将 6.64 g 的 2,5-二溴-3,4-二硝基噻吩和 9.3 g 的 2-噻吩基三丁基锡烷溶于四氢呋喃中, 然后加入 0.486 g 氯化二(三苯基膦)络合钯(II), 氮气保护下回流反应 3 h, 冷却至室温, 蒸除溶剂, 残余物中加入 250 mL 的正己烷, 过滤得黄色固体. 产率 87%, GC-MS, 338.

1.3.3 2,5-二噻吩基-3,4-二氨基噻吩的合成^[25]

将 9.96 g 2,5-二噻吩基-3,4-二硝基噻吩加于

100 mL 无水乙醇和 40 mL 浓盐酸的混合液中,然后将 54 g 的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分批加入,室温下搅拌过夜.反应完成后,加入 200 mL 20% 的 KOH 溶液.用甲苯萃取,蒸除溶剂后,得到褐色固体,乙醇中重结晶,得到浅黄色晶体,产率 58%. mp, 96 ~ 98℃; GC-MS, 278. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.27 (d, 2H), 7.15 (2d, 2H), 7.05 (d, 2H), 3.88 (s, 4H).

1.3.4 5,7-二(2-噻吩基)噻[3,4-b]并[1,4]二噻的合成^[25] 将 5.56 g 2,5-二噻吩基-3,4-二氨基噻吩溶于 50 mL 无水乙醇中,回流下滴入 1.44 g 乙二醛,搅拌下反应 2 h.蒸除溶剂后,得到的红色固体在乙醇和甲苯(1:1)的混合溶液中重结晶.产率 85%; mp, 176 ~ 178℃, GC-MS, 300; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ), 8.45 (d, 2H), 7.53(d, 2H), 7.4 (2d, 2H), 7.15 (d, 2H).

1.3.5 5,7-二(5-溴-2-噻吩基)噻[3,4-b]并[1,4]二噻的合成 将 5.92 g 5,7-二(2-噻吩基)噻[3,4-b]并[1,4]二噻溶于 100 mL 的 THF,加入 7.48 g *N*-溴代丁二酰胺,室温下搅拌反应过夜.蒸除溶剂后,得到的红色固体,在乙醇和甲苯(1:1)的混合溶液中重结晶.产率 73%; FAB-MS, 458.

1.3.6 聚合物的合成 将纯化后的 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基苈、2,7-二溴-9,9-二辛基苈和 5,7-二(5-溴-2-噻吩基)噻[3,4-b]并[1,4]二噻按不同配比于甲苯和 2 mol/L 的 Na_2CO_3 水的混合溶液中,依次加入 $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}(0)$ 和 Aliquot 336.在氮气保护下回流 72 h 后,加入 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-杂硼烷-二基)-9,9-二辛基苈,继续反应 12 h 后加入溴苯封端.将反应物倒入甲醇中沉淀,过滤得到苈与 5,7-二(2-噻吩基)噻[3,4-b]并[1,4]二噻的共聚物.其中 9,9-二辛基苈和 5,7-二(2-噻吩基)噻[3,4-b]并[1,4]二噻的投料比分别为 99:1、95:5、85:15 和 70:30,相应的共聚物命名为 PFO-DTP1、

PFO-DTP5、PFO-DTP15 和 PFO-DTP30,产率为 70% ~ 82%.以四氢呋喃为溶剂、聚乙烯苈为标样的条件下用 GPC 2410 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司)测得分子量分别为, PFO-DTP1 ($M_n = 2.7 \times 10^4$, $D:3.1$)、PFO-DTP5 ($M_n = 1.8 \times 10^4$, $D:2.4$)、PFO-DTP15 ($M_n = 1.2 \times 10^4$, $D:2.8$)、PFO-DTP30 ($M_n = 8000$, $D:1.6$).

2 结果与讨论

表 1 给出了共聚物的数均分子量、分子量分布、和元素分析的数据计算得到的聚合物中 DOF 和 DTP 的摩尔比.上述聚合得到的共聚物易溶于甲苯、二氯甲烷、四氢呋喃等溶剂中.从表 1 可以发现,在共聚物中窄带隙单体含量较少时,得到的聚合物的分子量较大,随着窄带隙单体含量的增加,聚合物的分子量下降,这可能是由于窄带隙单体(DTP)的溶解性较差.随着共聚物中窄带隙单体含量的增加,相应的共聚物的溶解性能降低,不利于分子量的进一步增加.从元素分析的计算结果看,聚合物中窄带系单体的含量和聚合反应中原料的投料比在误差范围内是一致的(表 1).同时测定了聚合物的共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱,聚合物中苈单元中苯环上的 H 以及 DTP 单元中噻吩和噻[3,4-b]并[1,4]二噻环上的 H 位于 $^1\text{H-NMR}$ 谱的低场,化学位移在 8.45 ~ 7.12 之间,苈单元中烷基链上的 H 处于 $^1\text{H-NMR}$ 谱的高场,化学位移在 0.78 ~ 2.78 之间.其中,化学位移在 8.45 的氢是噻[3,4-b]并[1,4]二噻环上的氢,并且随着窄带隙单元 DTP 在共聚物中的含量的增加,化学位移在 8.45 处的峰的面积同比例增加.由共聚物的元素分析、核磁谱和紫外-可见吸收光谱的结果(图 1),可以说明已在聚苈主链中成功引入了 DTP 单元.

图 1 是共聚物在 THF 的溶液和固态薄膜的紫外可见光吸收光谱.这些共聚物在 385 nm 附近

Table 1 Molecular weights of the copolymers and their composition determined by elemental analysis

Copolymers	$M_n (\times 10^3)$	M_w/M_n	C content in the copolymers (%)	N content in the copolymers (%)	The feed ratios of DOF/DTP	DOF/DTP in the copolymers ^a
PFO-DTP1	27.0	3.1	87.36	0.11	99:1	101.44:1
PFO-DTP5	24.0	2.4	86.99	0.51	95:5	96.00:5
PFO-DTP15	12.0	2.8	83.90	1.04	85:15	85.10:15
PFO-DTP30	8.0	1.6	75.57	2.22	70:30	70.62:30

^a Molar ratio of DOF/DTP in the copolymers calculated from C and N element contents in the copolymers

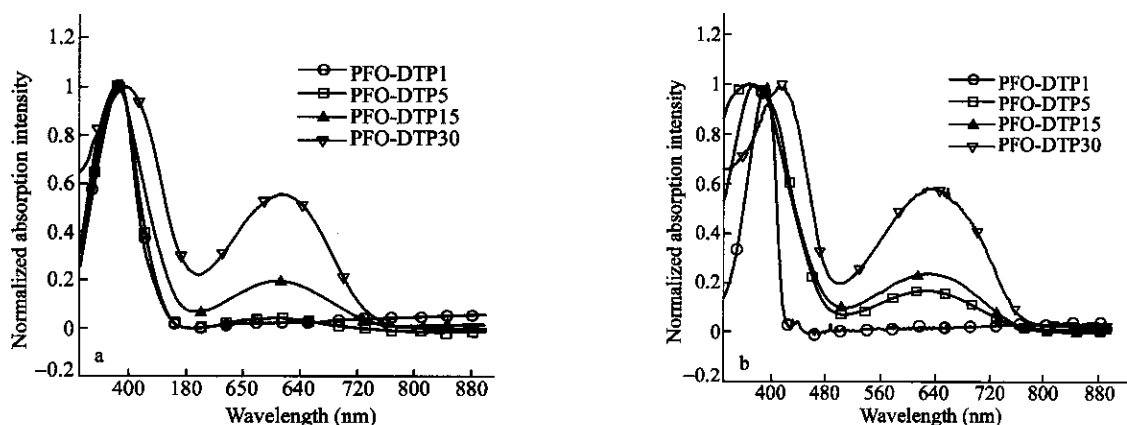


Fig. 1 Normalized UV spectra of copolymers in THF solution at 1×10^{-5} mol/L (a) and normalized UV spectra of copolymers in solid thin film (b)

有一吸收峰,这是苊链段的吸收^[19,20].在 632 nm 处出现一个吸收峰,该峰高随窄带隙含量的增加而成比例的增加,这是聚合物链中窄带隙单体的吸收.说明窄带隙单体很好的嵌入到聚苊链中.图 1(b)为共聚物的固态薄膜的紫外可见光吸收光谱,它们和共聚物在溶液中的吸收光谱很相似,只是 385 nm 处苊链段的吸收峰随窄带隙单体含量的增加略有红移.图 2 为共聚物在固态薄膜和 THF 溶液中激发光为 325 nm HeCd 激发下的发射光谱.可以看到共聚物在浓度为 1×10^{-4} mol/L 的溶液中和固态薄膜中,苊链段在 430 nm 附近的发射已完全淬灭^[19],各种聚合物只在 745 ~ 803 nm 范围内出现一个发射峰,共聚物的发射光谱随窄

带隙单体含量的增加,出现了明显的红移.这说明随着窄带隙单体含量的增加,聚合物的链间作用和共轭长度有所增加.溶液中的发射和固态薄膜中的发射光谱很相似,只是固态薄膜中的发射有所红移.另一方面,即使在窄带隙单体仅为 1% 的 PFO-DTP1 的浓度为 1×10^{-4} mol/L 的溶液中,苊链段的发射已完全淬灭.从统计的角度看,数均分子量为 2.7×10^4 g/mol 的 PFO-DTP1 中,有接近 1/3 的聚合物为均聚苊,而且在含有窄带隙单体的共聚物中,每 70 个链单元中只有一个窄带隙单体.在这种情况下溶液中的苊的发射完全淬灭,链间能量转移起了重要的作用.

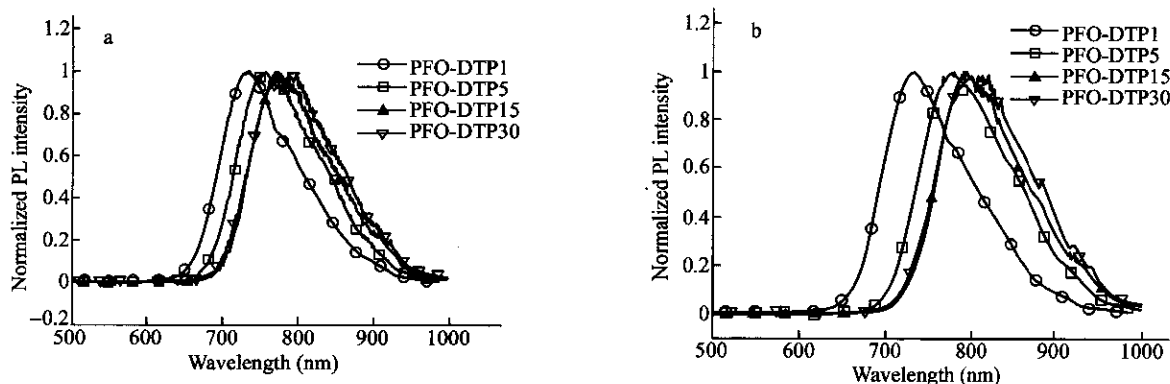


Fig. 2 Normalized PL spectra of copolymers in THF solution at 1×10^{-4} mol/L (a) and normalized PL spectra of copolymers in solid thin film (b)

图 3 是使用本文合成的共聚物制成的 Light-emitting diodes 的归一化的电致发光光谱,可以看到在电场作用下,4 种共聚物的发射都在近红外区,随着窄带隙单体含量的增加,其电致发光光谱和光致发光谱一样出现了红移现象.但共聚物的光致发光谱相比较,电致发光的最大发射峰大约蓝移了 10 ~ 20 nm.图 4 是共聚物的发光器件的发

光效率和电流密度关系图.可以发现共聚物发光效率随窄带隙单体含量的增加先升高后降低,这与其同分异构体的聚合物 PFO-DBT 中发光效率与 DBT 含量的变化相似,但与 PFO-DBT 电致发光器件的外量子效率 (0.5% ~ 1.4%)^[19] 比, PFO-DTP5 的电致外量子发光效率 (0.02% ~ 0.1%) 要低的多.

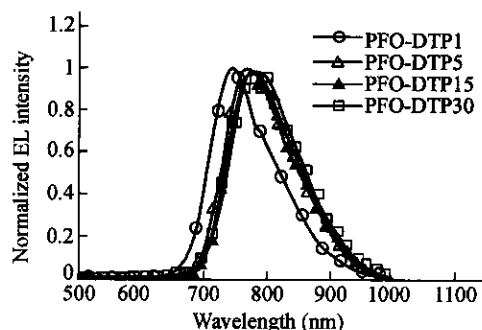


Fig. 3 Normalized EL spectra of copolymers of electroluminescent devices with device structure as ITO/PEDOT:PSS/polymer/Ba/Al

综上所述,本文采用 Suzuki 偶合法合成了 4 种 9,9-二辛基苝与 5,7-二(2-噻吩基)噻[3,4-b]并[1,4]二噻的无规共聚物,初步研究了它们的光电性能.电致发光实验显示它们是一类很有希望的

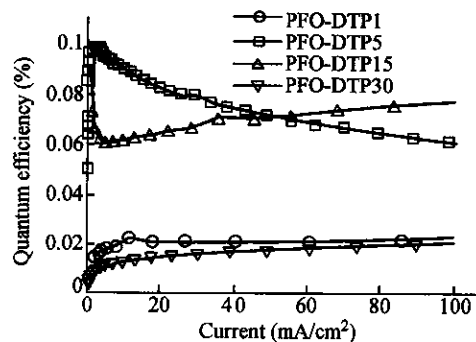


Fig. 4 EL external quantum efficiency of the copolymers versus current density of electroluminescent devices with device structure as ITO/PEDOT:PSS/polymer/Ba/Al

近红外发光聚合物材料.同时,该种共聚物的吸收较红,可以作为一种有效的聚合物太阳能电池用电子供体材料.

REFERENCES

- 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*, 1993, 347: 539 ~ 541
- Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, Klavetter F, Colaneri N, Heeger A J. *Nature*, 1992, 357: 477 ~ 479
- Heeger A J. *Solid State Commun*, 1998, 107: 673 ~ 679
- Greenham N C, Moratti S C, Bradley D D C, Friend R H, Holmes A B. *Nature*, 1993, 365: 628 ~ 630
- Andersson M R, Berggren M, Gustafsson G, Hjertberg T, Inganäs O, Wennerström O. *Synth Met*, 1995, 71: 2183 ~ 2184
- Son S, Dodabalapur A, Lovinger A J, Galvin M E. *Science*, 1995, 269: 376 ~ 378
- Johansson D M, Srdanov G, Yu G, Theaneder M, Inganäs O, Anderson M R. *Macromolecules*, 2000, 33: 2525 ~ 2529
- Ohmori Y, Uchida M, Muro K, Yoshino K. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30: 1941 ~ 1943
- Pei Q, Yang Y. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 7416 ~ 7417
- Roncali J. *Chem Rev*, 1997, 97: 173 ~ 206
- Brabec C J. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2004, 83: 273 ~ 292
- McDonagh A M, Bayly S R, Riley D J, Ward M D, McCleverty J A, Cowin M A, Morgan C N, Varrazza R, Pentry R V, White I H. *Chem Mater*, 2000, 12: 2523 ~ 2524
- Kuhn H H, Child A D. In: Skotheim T A, Elsenbaumer R L, Reynolds J R, eds. *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1998. 993 ~ 998
- Sonmez G, Schottland P, Zong K, Reynolds J R. *J Mater Chem*, 2001, 11: 289 ~ 294
- Chandrasekhar P, Birur G C, Stevens P, Rawel S, Pierson E A, Miller K L. *Synth Met*, 2001, 119: 293 ~ 294
- Sariciftci N S, Braun D, Zhang C, Srdanov V I, Heeger A J, Stucky G, Wudl F. *Appl Phys Lett*, 1993, 62: 585 ~ 587
- Yu G, Srdanov G, WANG J, Wang H, Cao Y, Heeger A J. *Synth Met*, 2000, 111 ~ 112: 133 ~ 137
- Brabec C J, Sariciftci N S, Hummelen J C. *Adv Funct Mater*, 2001, 11: 15 ~ 26
- Hou Q, Xu Y S, Yang W, Yuan M, Peng J B, Cao Y. *J Mater Chem*, 2002, 12: 2887 ~ 2892
- Yang R Q, Tian R Y, Yan J A, Zhang Y, Yang J, Hou Q, Yang W, Zhang C, Cao Y. *Macromolecules* 2005, 38: 244 ~ 253
- Chen M, Perzon E, Andersson M R, Marcinkievicius S, Jönsson S K M, Fahlman M, Berggren M. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 3570 ~ 3572
- Zhang F, Perzon E, Wang X, Mammò W, Andersson M R, Inganäs O. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 745 ~ 750
- Zhou Q M, Hou Q, Zheng L P, Deng X Y, Yu G, Cao Y. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1653 ~ 1655
- Mozingo R, Harris S A, Wolf D E, Hoffhine C E, Jr Eaton N R, Folkers K. *J Am Chem Soc*, 1945, 67: 2092 ~ 2095
- Chitoshi K, Shoji T, Yoshiro Y. *Chem Mater*, 1996, 8: 570 ~ 578

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEAR-INFRARED ELECTROLUMINESCENT FLUORENE-BASED CONJUGATED COPOLYMERS

XIA Yangjun, DENG Xianyu, WANG Li, LI Xianzhen, CAO Yong

(*Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640*)

Abstract A series low band-gap conjugated copolymers (PFO-DTP) derived from 9,9-dioctylfluorene (DOF) and 5,7-dithien-2-ylthieno[3,4-b]pyrazine (DTP) is prepared by the palladium-catalyzed Suzuki coupling reaction with the feed ratios of DTP mole percents around 1%, 5%, 15%, 30%. The resulted polymers are soluble in common organic solvents. There are two absorbance peak around 380 nm and 632 nm in the spectra of copolymers. The absorbance peak around 632 nm increased as the DTP contents increased. Maximum external quantum efficiency reaches 0.1% in devices of copolymers with the DTP content at 5 mol%. In comparison with its very well studied isomer copolymer poly(2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-co-4,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole), the poly(2,7-(9,9-dioctylfluorene)-co-5,7-dithien-2-ylthieno[3,4-b]pyrazine) (PFO-DTP) shows a red shift of about 110 nm for photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) emissions, and the optical onset wavelength of the PFO-DTP is red shifted about 130 nm and their optical response is more matching the optical spectra of the solar terrestrial radiation. These copolymers are promising candidate materials for near-infrared light-emitting diodes and polymeric photovoltaic solar cell.

Key words 9,9-Dioctylfluorene, 5,7-Dithien-2-ylthieno[3,4-b]pyrazine, Copolymer, Electroluminescence, Near-infrared light