

一类基于□酰亚胺和亚苯基亚乙炔基交替 共轭聚合物的合成与表征^{*}

王瑞杰¹ 浦侃裔¹ 覃春杨¹ 彭 波¹ 黄 维² 韦 玮^{1**}

(¹ 复旦大学信息科学与工程学院光科学与工程系 先进光子学材料与器件国家重点实验室 上海 200433)

(² 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院 南京 210003)

摘 要 以 1,4'-bay' 位置溴化□酰亚胺为电子受体、低聚亚苯基亚乙炔基(OPE)为电子给体,通过 Sonagashira 反应制备了一系列不同 OPE 含量的具有 p-n 结构主链共轭交替聚合物,并对其光物理和电化学性质进行了表征.紫外-可见吸收光谱表明,聚合物具有较宽的光吸收范围(350 ~ 900 nm),有利于提高体系的光吸收效率;荧光光谱实验发现,对□酰亚胺单元进行选择性激发,产生由分子内电荷分离所导致的荧光猝灭现象,为该材料应用于光伏器件提供了理论和实验依据.

关键词 □酰亚胺,低聚亚苯基亚乙炔基,电荷分离,循环伏安

太阳能被认为是解决当前日益严重的能源和环境问题的有效途径之一.有机半导体材料同时具有聚合物的可加工性和柔韧性,以及无机半导体和金属材料的导电性.与无机硅太阳能电池相比,有机太阳能电池具有制造面积大、廉价、简易、柔性等优点.目前,有机太阳能电池已成为国际范围内的研究热点,具有巨大的潜在商业应用价值.

□酰亚胺及其衍生物由于具有良好的光、热和气候稳定性,抗腐蚀性、化学惰性、光吸收特性以及较高的荧光量子产率等特点,已经广泛的应用于有机光导体、电致发光、激光染料以及生物荧光探针等领域^[1~4].此外,□酰亚胺大的共苯环平面和两个亚胺环结构,使得其具有高的电子亲和势,是一种非常好的 n 型材料^[5],并且由于可以在“bay”和酰亚胺位置对其溶解性、光电性质进行改性,近年来□酰亚胺及其衍生物作为电子受体材料,在光伏器件中的应用研究逐渐成为热点^[6,7].然而,在大部分的器件中,将电子给体聚合物与受体材料共混所得到的光伏转化层存在着大量的微相缺陷,成为进一步提高器件效率的瓶颈.2003 年 Janssen 等首次使用□酰亚胺衍生物作为 n 型半导体材料,以低聚亚苯基亚乙烯基(OPV)为 p 型半导体材料,通过 Suzuki 反应制备了一类 p-n 交替共聚物,该类材料光伏器件的开路电压为 1 ~ 1.2 V,但短路电流小(分别为 0.008 mA/cm⁻²和 0.012 mA/cm⁻²),填充因子低(0.25 ~ 0.26),主要

是由于材料电荷传输速率低^[8].2005 年,朱道本等合成了 OPV 连接在□酰亚胺“bay”位置的 p-n 聚合物,该材料器件的光伏性能得到了较大改善,短路电流为 0.45 mA/cm⁻²,填充因子为 0.36^[9].

低聚亚苯基亚乙炔基(OPE)具有相似于 OPV 的结构,其线型小分子以及树枝状大分子在二阶非线性、电致发光、液晶等领域展现了良好性质^[10~15],此外,聚苯乙炔由于具有相对较宽的能带(吸收峰在 400 nm 附近)、较高的电荷传输速率在有机太阳能器件中也被用做为光吸收材料和电子给体^[16,17].本文采用 OPE 为 p 型材料,首先通过逐步加成法合成了一系列具有不同长度的 OPE 单元,再利用 Sonagashira 反应将其引入□酰亚胺衍生物“bay”位置,制备了一类具有不同掺杂浓度的 p-n 交替共聚物,并对其光物理和电化学性质进行了表征,为该材料应用于光电转换器件做了初步探索.

1 实验部分

1.1 试剂

所有试剂均从 Aldrich、Acros 或 Alfa Aesa 公司购得,未进一步处理直接使用,甲苯、THF 由国药集团化学试剂有限公司购买.实验前,THF 和甲苯均经过除水除氧处理.

1.2 测试仪器

氢谱、碳谱由 Varian Mercury Plus 400 型核磁

* 2008-01-04 收稿,2008-03-03 修稿.国家自然科学基金(基金号 60578039, 90406021)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

iamww@fudan.edu.cn

共振仪(400 MHz)测得;聚合物的数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)由 Shimadzu LC10A 凝胶渗透色谱仪测得(四氢呋喃为洗脱剂,聚苯乙烯为标样)紫外-可见吸收光谱由 Shimadzu UV-3150PC 型紫外-可见光谱仪测得;荧光发射光谱由 Shimadzu RF-5300PC 型荧光光谱仪测得;红外光谱(IR)在 Shimadzu TR prestige-21 型红外光谱仪上

测得. 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF)在 Kratos Analytical AXIMA-CFR plus 型质谱上测得;循环伏安曲线由 Eco-chemie AUTOLAB.PGSTAT30 型电化学分析仪测得. 元素分析由 Vario EL III (CHNOS)元素分析仪测得.

1.3 合成与表征

单体与聚合物合成路线如图 1 所示.

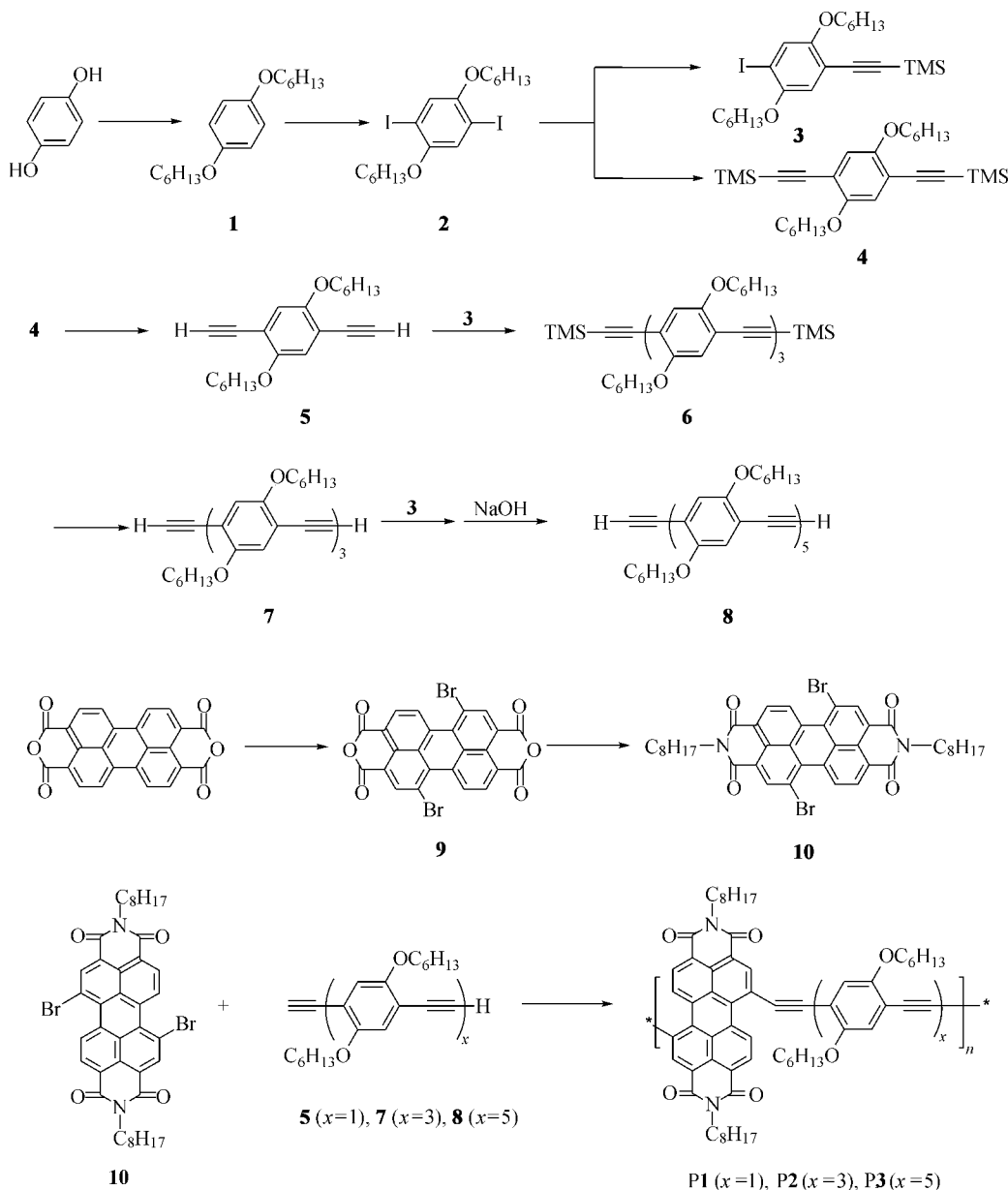


Fig. 1 Synthetic routes of three copolymers

1.3.1 1,4-二己氧基苯(1) 将氢氧化钾(50 g, 0.9 mol)溶于无水乙醇(400 mL),在氮气保护下(室温)搅拌 30 min.将对苯二酚(38.5 g, 0.35 mol)的无水乙醇溶液(150 mL)滴加到上述氢氧化钾的乙醇溶液中.溴己烷(148 g, 0.9 mol)溶于无

水乙醇(50 mL)滴加到混合溶液中.溶液由浅黄色逐渐变为褐色,加热回流搅拌 24 h 以后,旋转蒸发出乙醇.褐色的产物倒入冰水(500 mL)中用乙酸乙酯萃取两次,有机层分别用水和饱和食盐水洗涤,然后用无水硫酸镁干燥.旋蒸除去乙酸乙酯

后,用乙醇重结晶,得到白色磷片状产物(90 g,产率 93%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 6.81 (s, 4H), 3.89 (t, 4H), 1.80 ~ 1.71 (m, 4H), 1.45 ~ 1.30 (m, 12H), 0.92 (t, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 153.21, 115.41, 68.70, 31.65, 29.38, 25.76, 22.60, 14.04。

1.3.2 1,4-二己氧基-2,5-二碘苯(2) 将 1 (11.1 g, 0.04 mol), 90 mL 冰醋酸, 7 mL 去离子水和 3 mL 浓硫酸的混合溶液加入到碘酸钾(10.3 g, 0.048 mol)和碘(13.1 g, 0.048 mL)的混合物中。反应混合物在搅拌 24 h 后冷却到室温。旋转蒸发除去乙醇后,加入水合亚硫酸钠(20%),直到碘的褐色完全消失为止。混合物倒入饱和碳酸钠的冰水中(500 mL),用正己烷(3×200 mL)萃取,有机层用水和饱和食盐水洗涤后,用无水硫酸镁干燥。旋转蒸发除去有机溶剂,得到黄色固体,用乙醇重结晶后得到白色晶体(12.7 g,产率 60%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.16 (s, 2H), 3.92 (t, 4H), 1.84 ~ 1.75 (m, 4H), 1.55 ~ 1.34 (m, 12H), 0.88 (t, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 152.83, 122.76, 86.25, 70.38, 31.46, 29.11, 25.66, 22.53, 13.96。

1.3.3 2,5-二己氧基-4-三甲基硅炔基-碘苯(3)

将 2(7.95 g, 0.015 mol)、碘化亚铜(CuI , 0.14 g, 0.75 mol)和二氯二(三苯基磷)合钯(2) [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$] (0.53 g, 0.75 mol) 加入到 250 mL 圆底烧瓶中,再加入二异丙胺(100 mL)搅拌,然后滴加三甲基硅基乙炔(1.47 g, 0.015 mol)。反应在室温下搅拌 15 h,旋转蒸发除去溶剂后,用正己烷和二氯甲烷的混合物(20:1)作为洗脱液,硅胶柱层析分离得到黄色油状液体(3.30 g,产率 44%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.23 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 3.96 ~ 3.91 (m, 4H), 1.83 ~ 1.70 (m, 4H), 1.55 ~ 1.32 (m, 12H), 0.87 (t, 6H), 0.21 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 154, 83, 151.68, 123.84, 116.31, 113.42, 100.79, 99.38, 87.88, 70.07, 69.77, 31.56, 29.23, 25.72, 22.58, 14.03, 0.03。

1.3.4 1,4-二三甲基硅炔基-2,5-二己氧基苯(4)

将 2(7.95 g, 0.015 mol)、碘化亚铜(CuI , 0.14 g, 0.75 mol)和二氯二(三苯基磷)合钯(2) [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$] (0.53 g, 0.75 mol) 加入到 250 mL

圆底烧瓶中,再先后加入二异丙胺(100 mL)和三甲基硅基乙炔(2.9 g, 0.03 mol)搅拌,回流 1 h。冷却后加入二氯甲烷(100 mL),过滤除去白色沉淀物。用正己烷和二氯甲烷的混合液(4:1)作为洗脱液,硅胶柱层析分离原料和副产物,粗产物用乙醇重结晶得到白色晶体(6.3 g,产率 89%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 6.88 (s, 2H), 3.93 (t, 4H), 1.81-1.76 (m, 4H), 1.53 ~ 1.33 (m, 12H), 0.88 (t, 6H), 0.25 (s, 18H); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 154.45, 117.76, 114.43, 101.03, 100.42, 69.91, 31.98, 29.71, 26.08, 23.00, 14.31, 0.03。

1.3.5 1,4-二乙炔基-2,5-二己氧基苯(5, 苯炔单体) 将氢氧化钠水溶液(2 mL, 5 mol/L)和乙醇(20 mL)加入到搅拌中的 4(2.82 g, 0.006 mol)的四氢呋喃(20 mL)溶液中。反应 2 h 以后,旋转蒸发除去溶剂,将剩余物倒入 100 mL 水中,用正己烷萃取两次,有机相用分别水和饱和食盐水洗涤,然后用无水硫酸镁干燥,旋转蒸发后得到的目标产物为浅黄色的固体(1.57 g,产率 80%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 6.95 (s, 2H), 3.97 (t, 4H), 3.33 (s, 2H), 1.71 ~ 1.31 (m, 16H), 0.9 (t, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 154.43, 118.26, 113.75, 82.75, 80.19, 70.13, 31.90, 29.50, 25.97, 22.96, 14.37。

1.3.6 三甲基硅基保护的三聚苯炔(6) 将 5 (1.63 g, 5 mmol), 3(6.25 g, 12.5 mmol)、碘化亚铜(CuI , 0.095 g, 0.5 mmol)和二氯二(三苯基磷)合钯(2) [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$] (0.351 g, 0.5 mmol) 加入到 250 mL 的圆底烧瓶中,再先后加入二异丙胺(60 mL)和 THF(30 mL)。混合溶液再 70℃ 下搅拌 1 h,旋转蒸发除去溶剂后,用正己烷和二氯甲烷的混合液作为洗脱液,硅胶柱层析分离得到亮黄色固体(4.82 g,产率 90%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.01 (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 4.05 ~ 3.96 (m, 2H), 1.87 ~ 1.83 (m, 12H), 1.59 ~ 1.54 (m, 12H), 1.36 ~ 1.27 (m, 24H), 0.93 ~ 0.87 (m, 18H), 0.28 (s, 18H); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 154.61, 153.90, 153.77, 117.90, 117.74, 117.56, 115.64, 115.04, 114.76, 114.16, 101.61, 100.48, 91.95, 91.84, 70.13, 69.92,

32.02, 29.71, 23.04, 14.42, 0.06.

1.3.7 去保护的三聚苯炔单体(7, 三聚苯炔单体) 将乙醇(45 mL)和氢氧化钠水溶液(2 mL, 5 mol/L)的混合溶液加入到搅拌中的 6(2.64 g, 2.47 mmol)的 THF(100 mL)溶液中. 反应 2 h 以后, 旋转蒸发除去反应溶剂. 将剩余物倒入 100 mL 水中, 用正己烷萃取两次, 有机相用水和饱和食盐水洗涤, 然后用无水硫酸镁干燥. 旋转蒸发后得到浅黄色固体目标产物(2.02 g, 产率 87%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.00 (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 6.97 (s, 2H), 4.1 ~ 4.02 (m, 12H), 3.32 (s, 2H), 1.92 ~ 1.82 (m, 12H), 1.56 ~ 1.3 (m, 36H), 0.98 ~ 0.88 (m, 18H). $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 154.58, 153.89, 153.77, 118.52, 117.79, 117.54, 115.37, 114.79, 113.12, 91.85, 91.63, 82.54, 80.37, 70.13, 70.10, 70.08, 32.32, 32.00, 30.04, 29.61, 29.66, 26.03, 23.01, 14.36.

1.3.8 五聚苯炔单体(8, 五聚苯炔单体) 五聚苯炔单体的合成反方参照三聚苯炔单体的合成步骤. 以 7 为原料, 与 3 反应得到三甲基硅基保护的三聚苯炔, 然后脱保护得到目标产物为淡黄色晶体(产率 76%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.02 (s, 4H), 7.006(s, 2H), 6.98 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 4.05 ~ 4.0 (m, 20H), 3.32 (s, 2H), 1.88 ~ 1.81 (m, 20H), 1.60 ~ 1.25 (m, 60H), 0.95 ~ 0.9 (m, 30H). $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 154.57, 153.88, 153.76, 118.52, 117.79, 117.56, 115.40, 114.88, 114.80, 114.67, 113.27, 92.08, 91.53, 82.54, 80.38, 70.02, 32.00, 30.06, 29.86, 29.70, 29.55, 26.09, 23.00, 14.35.

1.3.9 1,7-二溴-3,4- η ,10- $\square$ 二酸酐(9) 向 98% 硫酸(115 mL, 221 g)中加入 3,4- η ,10- $\square$ 二酸酐(14.6 g, 0.38 mol)并在室温下搅拌 12 h. 之后加入碘(I_2 , 350 mg), 然后缓慢升温到 85℃. 等到温度稳定之后, 用横压滴液管缓慢滴加液溴(13.1 g, 4.2 mL, 0.82 mol) 8 h, 之后保持温度反应 12 h. 等冷却到室温以后, 向体系中鼓氮气除去为反应的溴和生成的溴化氢气体, 尾气用氢氧化钠的水溶液吸收. 之后将剩下的产物倒入 G4 漏斗, 用浓硫酸洗涤. 之后将漏斗里的产物倒入水中剧烈搅拌 15 min, 再用

G4 漏斗过滤. 用丙酮干燥后即得到目标产物为红色固体(16.7 g, 产率 87%).

IR (KBr, cm^{-1} , ν): 1783 (C=O), 1770 (=O), 1738 (C=O), 1725 (C=O).

1.3.10 N,N -二正辛基-1,7-二溴-3,4- η ,10- $\square$ 酰亚胺(10, $\square$ 酰亚胺单体) 将 9 (0.95 g, 1.72 mmol)溶于丛甲基吡咯烷酮(20 mL), 抽真空再氮气保护. 然后依次向反应体系中正辛胺(0.65 g, 5.07 mmol)和冰醋酸(0.50 g, 8.33 mmol), 升温到 85℃ 反应 6 h. 体系冷却到室温以后过滤, 得到的固体用甲醇洗涤, 然后真空干燥. 用纯二氯甲烷做洗脱液, 硅胶柱层析分离得到目标产物为红色粉末(664 mg, 产率 50%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 9.48 (d, 2H), 8.92 (s, 2H), 8.71 (d, 2H), 4.21 (m, 4H), 1.75 ~ 1.25 (m, 24H), 0.88 (m, 6H). MASS (MALDI-TOF): 771.06 (M^+ , 100%).

1.3.11 P1 (P2 或 P3) 将 1,4-二乙炔基-2,5-二己氧基苯(0.5 mmol), N,N -二正辛基-1,7-二溴-3,4- η ,10- $\square$ 酰亚胺(386.28 mg, 0.5 mmol), 碘化亚铜(CuI , 14 mg, 0.075 mmol)和四(三苯基磷)合钯(0) [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$] (29 mg, 0.025 mmol) 的混合物加入 25 mL 的两颈瓶, 避光, 抽真空、冲氮气 3 次. 之后用注射器注入甲苯(14 mL)和二异丙胺(6 mL)的混合物, 室温搅拌 30 min. 加热到 70℃ 反应 48 h. 反应结束冷却到室温之后, 将产物倒入氯仿和水的混合体系, 充分搅拌, 之后用氯仿萃取. 旋蒸后的产物倒入氨水(50%)中, 再滴加盐酸稀溶液直到没有气泡产生. 用氯仿萃取得到有机相, 再用无水硫酸镁干燥. 旋蒸得到的粗产物再溶入微量的氯仿中, 在大量甲醇中沉降 3 次. 沉淀物以丙酮为溶剂, 在索氏提取器中抽提 48 h 除去催化剂和残留单体. 过滤后的固体在真空干燥箱中室温干燥 24 h 得到目标聚合物都为黑色颗粒状固体.

P1 ($\text{C}_{63}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_6$) $_n$ 元素分析理论值: C 79.38, H 7.61, N 2.94, O 10.07; 实验值: C 79.80, H 7.74, N 3.05. P2 ($\text{C}_{103}\text{H}_{128}\text{N}_2\text{O}_{10}$) $_n$ 元素分析理论值: C 79.60, H 8.30, N 1.80, O 10.29; 实验值: C 79.91, H 8.35, N 1.82. P3 ($\text{C}_{143}\text{H}_{184}\text{N}_2\text{O}_{14}$) $_n$ 元素分析理论值: C 79.70, H 8.61, N 1.30, O 10.39. 实验值: C 79.87, H 8.91, N 1.55.

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

采用钌催化的 Sonagashira 偶合反应,将 *N'*-二正辛基-1,7-二溴-3,4- β ,10-□酰亚胺分别与单聚、三聚、五聚苯炔单体反应,合成了一类不同 OPE 含量具有 p-n 结构的主链全共轭聚合物(P1, P2, P3).聚合反应结束后,产物在甲醇中沉降再用丙酮抽提 2 天,除去残余苯炔、□酰亚胺单体和催化剂.图 2 为聚合物的红外谱图,波数在 1700 ~ 1658 cm^{-1} 为□酰亚胺衍生物羰基的伸缩振动谱带,3 个聚合物在 2180 cm^{-1} 都出现快键的伸缩振动峰,说明聚合反应成功. P1 在二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃中溶解性较为有限,这是由于通过快键连接的聚合物具有较高的刚性以及聚合物中□酰亚胺单元本身溶解性低所引起. P3 具有较好的溶解性, GPC 结果显示 P3 的 M_n 为 7400, M_w 为 9420, 分散度为 1.3.

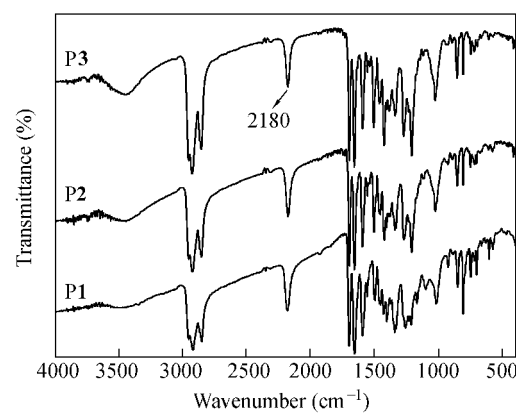


Fig. 2 FT-IR spectra of P1, P2 and P3

2.2 聚合物的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱

图 3(a) 为 P1、P2、P3 在氯仿中的紫外-可见吸收光谱,□酰亚胺单体(10)的吸收作为比较,所有谱线均经过归一化处理.□酰亚胺单体的最大吸收波长在 526 nm, 对应于电子在 S_0-S_1 轨道间的跃迁^[19]. 聚合物在整个检测波长区域有两个明显的吸收带. P1、P2、P3 的最大吸收波长位于 710 nm 处,与□酰亚胺单体相比,吸收峰红移了 170 nm 且峰宽变宽,这与之之前 OPV-Perylene 体系中所观察到的通过醚键连接的聚合物吸收峰为两单体吸收峰 1:1 叠加有较大的区别^[8]. 其原因可能在于,苯炔直接连接在□酰亚胺大稠环上,有利于提高电子给-受体之间的相互作用,主链全共轭的结构延长了有效共轭长度,这些共同作用使最大吸收

波长有较大红移^[19~21]. P3 在 710 nm 处的吸收峰强度有较大的降低是由于 P3 中□酰亚胺相对含量降低所引起. 在短波长区域, P1 在 390 nm、P2 和 P3 在 430 nm 的吸收峰来自 OPE 单元,同样分别与苯炔单聚(338 nm)、三聚(396 nm)、五聚(417 nm)单体的吸收相比产生了红移,这也是因为与□酰亚胺聚合后共轭程度增加所引起^[19,22]. 3 个聚合物的吸收覆盖了整个可见光范围(380 ~ 780 nm),作为太阳能电池材料具有较高的光吸收效率.

图 3(b) 为 P1、P2、P3 在氯仿中的荧光光谱. 激发受体□酰亚胺单元(激发波长为 710 nm), 3 个聚合物在检测波长范围内都没有发射,与文献观察到的现象类似^[8],是由于激发受体单元产生给-受体间的电荷转移,形成的分子内电荷分离状态(charge separated state)导致了发光猝灭. 当激发 OPE 单元时, 3 个聚合物的发射峰值分别为 430 nm、470 nm、470 nm, 根据发射峰的位置判断,发射来自于体系内受激的 OPE 单元,□酰亚胺单元的发射并没有观察到,没有分子内能量传递.

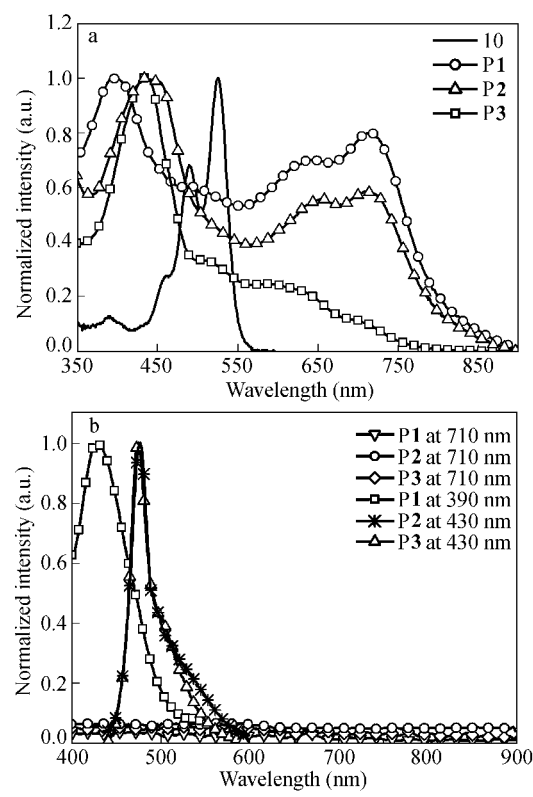


Fig. 3 UV-Vis absorption (a) and PL emission spectra (b) in chloroform

2.3 聚合物的电化学性质

通过循环伏安法研究了聚合物的电化学行为.

所有测试均在 0.1 mol/L 四丁基六氟磷酸铵 (*n*-Bu₄NPF₆) 乙腈溶液(实验前经高纯氮气除氧 30 min)中进行,扫描速率为 20 mV/s. 铂丝为对电极, Ag/AgNO₃ 电极为参比电极,涂有聚合物薄膜的玻璃碳电极为工作电极(玻璃碳电极). 在每次涂膜前,分别用 1 μm 和 0.5 μm 的 Al₂O₃ 抛光粉在绒布上抛光至镜面光滑和超纯水淋洗). 聚合物最高占有轨道(HOMO)与最低未占有轨道(LUMO)的能级参照经验公式 $E^{\text{HOMO}}/E^{\text{LUMO}} = [- (E^{\text{onset}} - 0.45) - 4.8]$ eV 算得,所有数据如表 1 所示.

Table 1 Electrochemical properties of the copolymers					
Copolymer	$E_{\text{on}}^{\text{red1/onset}}$ (V)	$E_{\text{on}}^{\text{red2/onset}}$ (V)	$E_{\text{on}}^{\text{ox/onset}}$ (V)	E^{HOMO} (eV)	E^{LUMO} (eV)
P1	-0.85	-2.33	0.98	-5.33	-3.50
P2	-0.99	-2.22	0.86	-5.21	-3.36
P3	-1.10	-1.82	0.82	-5.17	-3.25

$E_{\text{on}}^{\text{ox/onset}}$ (PPE) = 0.65 V

P1、P2、P3 都具有两个还原峰和一个氧化峰,其中第一还原峰可逆. 从 P1 到 P3,聚合物第一还

原电位逐渐降低(从 P1 的 -0.85 eV 到 P3 的 -1.1 eV),这是由于共聚 OPE 单元长度增加 p 型掺杂浓度增加所引起. 在氧化方面,□酰亚胺单元由于溶剂效应没有观察到其氧化峰^[13],因此聚合物的不可逆氧化峰来自 OPE 单元. 与纯 PPE 相比(PPE 的 $E_{\text{on}}^{\text{ox/onset}} = 0.65$ V),P1、P2、P3 具有较高的氧化电位,来自于体系中□酰亚胺强的吸电子作用. 从 P1 到 P3,氧化电位逐渐降低,与共聚 OPE 单元长度增加,共轭程度增加一致^[18].

3 结论

通过 Sonagashira 偶合反应合成了一系列不同长度低聚亚苯基亚乙炔基与□酰亚胺衍生物的交替共聚物. 实验结果表明,这类材料具有较宽的光吸收范围,存在分子内受激产生的电荷分离现象,并通过循环伏安法研究了不同 p 型掺杂浓度对聚合物电性质的影响,为该类材料应用于有机太阳能电池领域做了初步探索.

REFERENCES

1 Ego C, Marsitzky D, Becker S, Zhang J Y, Grimsdale A C, Mullen K, MacKenzie J D, Silva C, Friend R H. J Am Chem Soc, 2003, 125 437 ~ 443

2 Sadrai M. J Phys Chem, 1992, 96 7988 ~ 7996

3 Xia Shengqin(夏盛钦), Li Chengzhi(李承志), Mao Xianghui(毛向辉). Dyestuff Industry(染料工业), 2000, 37(1) 16 ~ 32

4 Hippus C, Schlosser F, Vysotsky M O, Bohmer V, Wurthner F. J Am Chem Soc, 2006, 128 3870 ~ 3871

5 Lee S K, Zu Y B, Herrmann A, Geerts Y, Mullen K, Bard A J. J Am Chem Soc, 1999, 121 3513 ~ 3520

6 Halls J J M, Friend R H. Synth Met, 1997, 85(1-3) 1307 ~ 1308

7 Zhou Feng(周峰), Feng Wei(封伟), Yan Xuejia(焉学佳), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (2) 281 ~ 284

8 Neuteboom E E, Meskers S C J, van Hal P A, van Duren J K J, Meijer E W, Janssen R A J, Dupin H, Pourtois G, Cornil J, Lazzaroni R, Bredas J L, Beljonne D. J Am Chem Soc, 2003, 125 8625 ~ 8638

9 Liu Y, Yang C H, Li Y J, Li Y L, Wang S, Zhuang J P, Liu H B, Wang N, He X R, Li Y F, Zhu D B. Macromolecules, 2005, 38 716 ~ 721

10 Halussler M, Zheng R H, Lam J W Y, Tong H, Dong H C, Tang B Z. J Phys Chem B, 2004, 108 10645 ~ 10650

11 Li Z, Qin A J, Lam J Y W, Dong Y P, Dong Y Q, Ye C, Williams I D, Tang B Z. Macromolecules, 2006, 39 1436 ~ 1442

12 Devadoss C, Bharathi P, Moore J S. J Am Chem Soc, 1996, 118 9635 ~ 9644

13 Atas E, Peng Z H, Kleiman V D. J Phys Chem B, 2005, 109 13553 ~ 13560

14 Zhao Y M, Shirai Y, Slepko A D, Cheng L, Alemany L B, Sasaki T, Hegmann F A, Tour J M. Chem Euro J, 2005, 11 3643 ~ 3658

15 Voskerician G, Weder C. Adv Polym Sci, 2005, 177 209 ~ 248

16 Mwaura J K, Pinto M R, Witker D, Ananthakrishnan N, Schanze K S, Reynolds J R. Langmuir, 2005, 21 10119 ~ 10126

17 Umnov A G, Korovyanko O J. Appl Phys Lett, 2005, 87 113506-1 ~ 3

18 Lu S L, Yang M J, Luo J, Cao Y. Synth Met, 2004, 140 199 ~ 202

19 Chen S Y, Liu Y Q, Qiu E F, Sun X B, Ma Y Q, Zhu D B. Chem Mater, 2005, 17 2208 ~ 2215

20 Zhao Y, Wasielewski M R. Tetrahedron Lett, 1999, 40 7047 ~ 7050

21 Muto T, Temma T, Kimura M, Hanabusa K, Shirai H. J Org Chem, 2001, 66 6109 ~ 6115

22 Pei J, Wang J L, Cao X Y, Zhou X H, Zhang W B. J Am Chem Soc, 2003, 125 9944 ~ 9945

SYNTHESIS, OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NOVEL COPOLYMERS CONTAINING OLIGO(*p*-PHENYLENE ETHYNYLENE) MOIETIES CONNECT AT BAY POSITION OF PERYLENE BISIMIDE

WANG Ruijie¹, PU Kanyi¹, QIN Chunyang¹, PENG Bo¹, HUANG Wei², WEI Wei¹

(¹ School of Information Science and Engineering, State Key Laboratory for Advanced Photonic Materials & Devices, Fudan University, Shanghai 200433) (² Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210003)

Abstract Three conjugated copolymers containing different length of oligo(*p*-phenylene ethynylene) moieties (OPE) connecting at the bay position of *N,N'*-dioctylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid bisimide were designed and synthesized. The three OPE monomers were prepared according to a stepwise synthesis method. This method involves two sets of reaction conditions: desilylation and Pd/Cu-catalyzed coupling. In every two steps, 2,5-dihexyloxy-4-[(trimethylsilyl) ethynyl] iodobenzene was coupled with the diethynyl compounds which were desilylated from the di(trimethylsilyl)-ethynyl compounds. Through this approach, undesired oligomerization was avoided and OPE monomer, trimer, pentamer were readily prepared in high purity. The bromination of perylene bisanhydride was carried out under reaction condition with a more than two-fold of bromine in 98% sulfuric acid. After imidization by *n*-octylamine with acetic acid as catalyst in NMP, the resultant compound was soluble in dichloromethane, which facilitated its purification. The coupling polymerization was performed by a standard Sonagashira reaction between the acetylene-terminated OPE monomers and perylene monomer, leading to the final three alternative copolymers (**P1**, **P2**, **P3**). After polymerization reaction has been finished, all polymers dissolved in chloroform and then reprecipitated in methanol for three times, followed by Soxhlet extraction with acetone for 48 h to remove residual catalyst and monomers. The structures of the three polymers were characterized by IR, Elementary analysis and GPC. **P1** has limited solubility in common solvents such as THF, dichloromethane, toluene, etc, due to the high rigidity of the backbone as well as the high content of perylene. But the solubility of **P2** and **P3** was improved dramatically. The photophysical characteristics of the polymers were investigated by UV-Vis and PL spectra in solution. In UV-Vis, the absorptions of perylene in polymers show a large red-shift (nearly 170 nm) compared to that of the perylene monomer, indicating a strong interaction between electron donor and acceptor on the ground state. Together with a non-interfered conjugated backbone, all polymers absorb from 350 to 900 nm which makes them promising in photovoltaic applications. In PL experiments, when exciting the perylene part, a complete fluorescent quenching was observed in all three polymers, which can be attributed to the electron transfer process between the electron donor and acceptor induced by excitation of the electron acceptor segment to a charge separated state. When exciting the OPE unit in each polymer, only the emission from the OPE chromophore was observed in all three polymers. Cyclic voltammetry (CV) was used to assess the electrochemical behavior of the polymers. All three polymers show a reversible reduction wave, an irreversible wave in the more negative field and an irreversible oxidation wave. The first reversible reduction wave comes from the *n*-doping of perylene unit in polymers. From **P1** to **P3**, the onset potential of first reduction wave decreases, which is in accordance with the *p*-doping degree increasing in each polymer. At the oxidation side, the onset potential of oxidation goes to the opposite way that is increasing from **P1** to **P3**. By changing the amount of electron donating or accepting content in the polymers, the electronic properties of the corresponding polymers can be manipulated, which can serve as a guide for new material design in the kind and facilitating the photovoltaic device fabrication. It is hoped that these new polymers would be a promising candidate used for polymeric solar cells.

Keywords Perylene bisimide, Oligo(*p*-phenylene ethynylene), Charge separate state, Electrochemical property