

聚(3-癸基噻吩)-co-聚(3-溴噻吩)的合成与 荧光性能研究

董延茂 汤晓蕾 周延慧

(苏州科技大学化学生物与材料工程学院, 苏州 215009)

摘 要 为了研究溴取代基对聚噻吩衍生物荧光性能的影响, 定量调控聚噻吩衍生物的光学性能, 用化学氧化法制备了聚(3-癸基噻吩)-co-聚(3-溴噻吩)(P3DT-co-P3BrT)。用红外光谱、核磁共振、X-射线衍射和透射电镜等对产物进行表征, 用紫外-可见吸收光谱和荧光分析等方法研究了 P3DT-co-P3BrT 的光学性能。研究表明, P3DT-co-P3BrT 的带宽较宽, 噻吩环上的溴取代基对 P3DT-co-P3BrT 的荧光强度和量子产率有明显影响。随着 P3BrT 含量的提高, P3DT-co-P3BrT 的荧光蓝移, 这与溴的吸电子诱导效应和基于结构的 D- π -A 效应有关。

关键词 聚(3-癸基噻吩)-co-聚(3-溴噻吩), 溴含量, D- π -A 效应, 禁带宽度, 荧光

中图分类号 O632.1

文献标识码 A

文章编号 1006-3536(2021)05-0154-05

DOI 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.035

Synthesis and photoluminescence property of poly(3-decylthiophene-co-3-bromothiophene)

Dong Yanmao Tang Xiaolei Zhou Yanhui

(School of Chemistry, Biology and Materials Engineering, Suzhou University of
Science and Technology, Suzhou 215009)

Abstract In order to study the effect of bromine substituents on the fluorescence properties of polythiophene derivatives and quantitatively tuned the optical properties of polythiophene derivatives, polythiophene (3-decyl thiophene)-co-poly (3-bromothiophene) (P3DT-co-P3BrT) was prepared by chemical oxidation method. The products were characterized by infrared (FT-IR), nuclear magnetic (NMR), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The optical properties of P3DT-co-P3BrT were studied by UV-Vis and photoluminescence (PL). The results showed that the bandwidth of P3DT-co-P3BrT was wider, and the bromine substituents on the thiophene ring had a significant effect on the fluorescence intensity and quantum yield of P3DT-co-P3BrT. With the increase of P3BrT content, the fluorescence blue shift of P3DT-co-P3BrT was related to the electron absorption induction effect of bromine and the structure-based D- π -A effect.

Key words Poly (3-decylthiophene-co-3-bromothiophene), bromine content, D- π -A effect, energy gap, photoluminescence

具有共轭结构的聚(3-癸基噻吩)(P3DT)在光电、微电子材料领域具有潜在的应用价值^[1-2]。影响 P3DT 光电性能尤其是能带宽度(E_g)的因素较多, 包括主链中的键长、噻吩环的扭曲角度、共振能量、链间相互作用和取代基等^[3-5]。在这些因素中, 具有释放和吸收电子性能的推拉(D-A)电子取代基可通

过改变最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)影响共轭高分子的 E_g ^[6]。P3DT 大多由 3-癸基噻吩(3DT)单体通过化学氧化法合成, 而 3DT 一般通过 3-溴噻吩(3BrT)合成^[7-8]。

在合成 3DT 的过程中, 受 3BrT 的转化率的限制, 目标产物中会残留微量的 3BrT。这样, 在进行

收稿日期: 2020-01-27; 修回日期: 2021-02-06

基金项目: 苏州市重点产业技术创新(前瞻性应用研究)项目(SYG201744)

作者简介: 董延茂(1970-), 博士, 教授, 主要研究方向为功能高分子, E-mail: dongyanmao@163.com。

化学氧化聚合 3DT 时,会得到聚(3-癸基噻吩)-co-聚(3-溴噻吩)(P3DT-co-P3BrT)。其中,P3BrT 具有拉电子的特性,P3DT 具有推电子的特性,从而形成了分子内的 D-A 效应。本研究合成了系列 P3DT-co-P3BrT,研究 P3BrT 含量对 P3DT-co-P3BrT 光学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

实验中所用化学试剂均为分析纯,其中 3BrT、溴代癸烷(购自 Aldrich)通过减压蒸馏精制,1,3-双-(二苯基膦基)丙烷/ NiCl_2 配合物 $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ 购自 Aldrich,使用前未处理。无水乙醇、无水乙醚、 CHCl_3 和甲醇购自苏州市联统仪器仪表试剂有限公司,使用前用无水氯化钙、4A 分子筛干燥 7d。无水 FeCl_3 、镁条、水合肼购自苏州市联统仪器仪表试剂有限公司,使用前未处理。

恒温磁力搅拌器(MYP11-2A 型),上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;循环水式多用真空泵(SHB-Ⅲ型),郑州长城科工贸有限公司;红外光谱分析仪(FT-IR,IR550),Nicolet MagNa 公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-2401PC),Shimadzu 公司;扫描电镜(SEM,S-570 型),Hitachi 公司;核磁共振仪(^1H -NMR,Inova-400 型),Agilent 公司;透射电镜(TEM,H-600-Ⅱ型),Hitachi 公司;荧光光谱分析仪(Shimadzu Edinburgh-920 型),岛津公司。

1.2 3DT 的合成

将 3g(0.12mol)金属镁用 2mol/L 盐酸处理,除去表面氧化物,用无水乙醇和无水乙醚清洗,倒入容积为 250mL 盛有 30mL 无水乙醚的三颈圆底烧瓶中,再放入 0.1mol 溴代癸烷,搅拌,用高纯氮保护反应体系;待镁条全部反应完毕后,放入 20mg $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ 和 0.1mol 3-溴噻吩,50℃回流 15h 后将混合物倒入 200mL 冰冷的 2mol/L 盐酸水溶液中;分离有机层,用乙醚萃取(30mL $\times$ 3)水层,合并有机液,再用无水 MgSO_4 干燥,常压蒸馏除去溶剂乙醚,在氮保护下常压蒸馏获得 3DT^[9]。

1.3 P3DT 和 P3DT-co-P3BrT 的合成

在 100mL 三颈圆底烧瓶中加入 2g 无水 FeCl_3 和 50mL 无水 CHCl_3 ,搅拌均匀后滴加 0.05mol 3DT,反应 1h;将产物在甲醇溶液中析出,先后用 0.1mol/L 稀盐酸和水合肼洗涤 3 次去除 Fe_2O_3 和

FeCl_3 ,以甲醇/水混合溶液(甲醇:水=1:1)索式提取 24h,除去小分子杂质,干燥后得到 P3DT^[10-11]。

按照以上操作,改变 3DT 和 3BrT 的配比(见表 1),用化学氧化法制备系列 P3DT-co-P3BrT 产物。

表 1 P3DT-co-P3BrT 样品组成及编号

样品	3DT:3BrT(摩尔比)
P3DT-co-P3BrT-1	100:10
P3DT-co-P3BrT-2	100:20
P3DT-co-P3BrT-3	100:40
P3DT-co-P3BrT-4	100:80
P3DT-co-P3BrT-5	100:100

1.4 表征方法与设备

FT-IR 表征:聚合物样品的 KBr 压片用红外光谱分析仪进行表征。

^1H -NMR 表征:将聚合物溶解在二甲基亚砜(DMSO)中,用核磁共振仪表征样品的结构。

EDS 分析:产物的元素组成用配有 X-射线能量色散(EDAX)的扫描电镜检测。

TEM 分析:产物的形态用透射电镜测试分析。

UV-Vis 分析:紫外-可见光谱在 Shimadzu UV-2401PC 分析仪上测试,溶液在 1cm 石英皿里测试,固体膜直接测试。

荧光分析:产物的光致发光用配有 450-W Xe 弧光灯和 PMT 检测器的荧光光谱分析仪在室温下测试。

2 结果与讨论

2.1 ^1H -NMR 表征分析

图 1 为 P3DT 的 400MHz 的 ^1H -NMR 谱图,其中有 7.05(1H)、2.31(2H)、1.60(2H)、1.27(14H)和 0.88(3H)共振峰。可见,P3DT 中 3DT 可能具有 HT、HH 和 TT 三种链接方式,从而产生

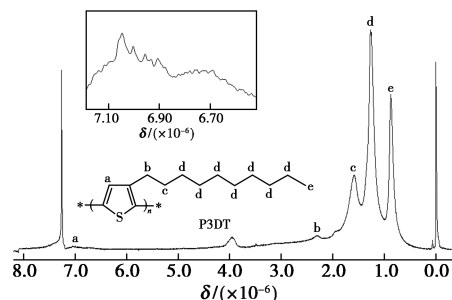


图 1 P3DT 的 ^1H -NMR 谱图(插图为局部放大图)

HT-HT、TT-HT、HT-HH 和 HH-TT 四种规整结构的 P3DT, 分别对应于化学位移(δ) 6.91×10^{-6} 、 6.96×10^{-6} 、 7.03×10^{-6} 和 7.05×10^{-6} 的共振吸收。由图中化学位移 7.05×10^{-6} 与 6.91×10^{-6} 峰积分强度的对比分析可知, P3DT 含有 12% 的 HT-HT 结构, 这是由于 P3DT 的空间位阻较大, 影响主链的规整排列^[12-14]。

图 2 为 P3DT-co-P3BrT 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 由图可见, 除了有较强的 P3DT 特征峰[2.31(2H)、1.60(2H)、1.27(14H)、0.88(3H)]外, 还可见 3BrT 的弱共振峰[7.0(1H)], 这是由于—Br 官能团具有较强的吸电子诱导效应。

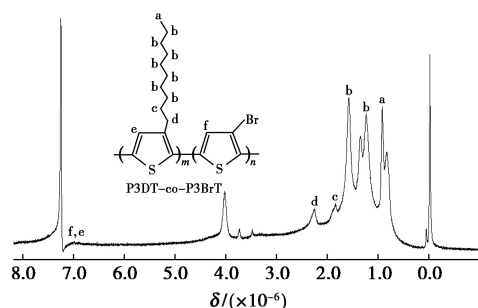


图 2 P3DT-co-P3BrT 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.2 FT-IR 分析

P3DT 和 P3DT-co-P3BrT 的 FT-IR 谱图分别见图 3 和图 4。由图 3 可见, 波数 2956cm^{-1} 对应—CH 基团的不对称伸缩振动峰; 2925 和 2856cm^{-1} 对应—CH₂ 基团的伸缩振动峰; 1628 和 1458cm^{-1} 对应 C=C 键的伸缩振动峰; 1381 和 710cm^{-1} 对

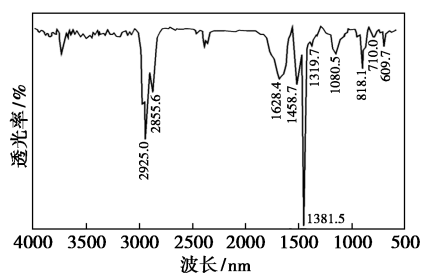


图 3 P3DT 的 FT-IR 谱图

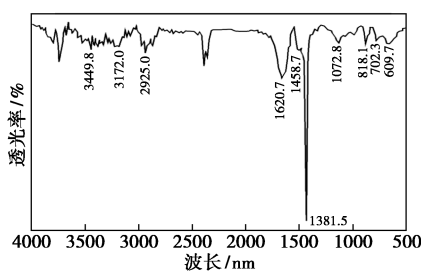


图 4 P3DT-co-P3BrT 的 FT-IR 谱图

应—CH₃ 基团的对称变形振动峰; 1319 、 1080 和 818cm^{-1} 对应—CH 基团的面内弯曲振动峰; 609 、 548 和 470cm^{-1} 对应 C—S 键的伸缩振动峰^[15]。说明合成的产物为 P3DT。

图 4 显示, 波长 2925cm^{-1} 处为—CH₃ 基团的不对称伸缩振动峰; 2856cm^{-1} 对应—CH₂ 基团的不对称伸缩振动峰; 1620cm^{-1} 对应 C=C 基团的伸缩振动峰; 1381cm^{-1} 对应—CH₃ 基团的对称变形振动峰; 1072cm^{-1} 对应—CH 基团的面内弯曲振动峰; 702cm^{-1} 对应—CH₃ 基团的对称变形振动峰; $609/548/470\text{cm}^{-1}$ 对应 C—S 基团的伸缩振动峰。说明合成了 P3DT-co-P3BrT 共聚物。对比 P3DT 和 P3DT-co-P3BrT 的 FT-IR 谱图可知, P3DT-co-P3BrT 的特征基团振动相对于 P3DT 红移, 说明 P3DT-co-P3BrT 中存在—Br 官能团导致的吸电子诱导效应。

2.3 EDS 分析

样品的 EDS 元素分析分别见图 5 和图 6, 由图可见, P3DT-co-P3BrT-2 和 P3DT-co-P3BrT-3 中 S/Br 的原子个数比例分别为 $89.20/10.80(9:1)$ 和 $49.94/50.06(1:1)$, 说明随着 3DT 与 3BrT 的投料比由 $5:1$ (摩尔比, 下同) 提高到 $5:2$, P3DT-co-P3BrT 中的 Br 含量显著上升。

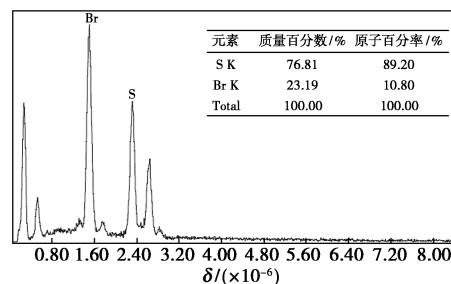


图 5 P3DT-co-P3BrT-2 的 EDS 谱图

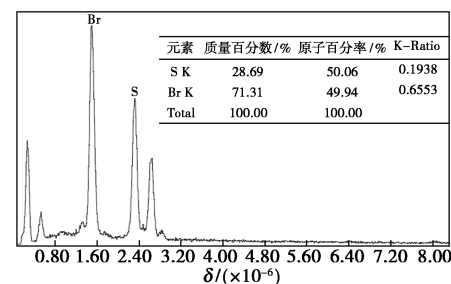


图 6 P3DT-co-P3BrT-3 的 EDS 谱图

2.4 TEM 分析

P3DT-co-P3BrT 的 TEM 形貌如图 7 所示, 图 7(a)显示, P3DT-co-P3BrT 由于自组装而呈规则

的链状聚集态,链宽约 50nm。图 7(b)深色部分清晰呈现出聚合物的交叠结构,这是聚噻吩衍生物 π -聚集行为的体现。聚噻吩衍生物的 π -聚集有利于电子的传输和光电转换^[16]。

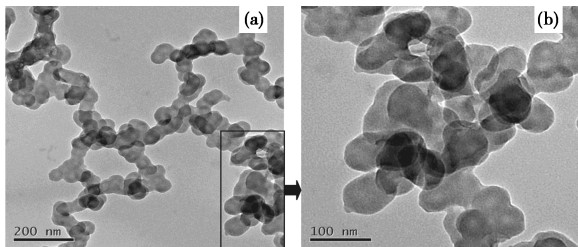


图 7 P3DT-co-P3BrT 的 TEM 图(a)及局部放大图(b)

2.5 光学性能分析

P3DT-co-P3BrT 的 UV-Vis 谱图如图 8 所示,由图可知,随着 P3DT 含量的上升,P3BrT 含量的下降,P3DT-co-P3BrT 的紫外吸收逐渐增强,带边位移由 P3DT-co-P3BrT-1 的 300nm 逐渐红移到 P3DT-co-P3BrT-5 的 350nm,相应的禁带宽度由 4.13eV 下降到 3.54eV。这是由于在 P3DT-co-P3BrT 中,3DT 和 3BrT 之间形成推拉(D- π -A)电子结构,发生类似双键共轭作用,电子流动增强,导致能级下降,波长红移,吸收增强^[17]。

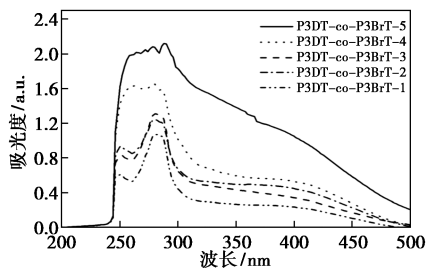


图 8 P3DT-co-P3BrT 的 UV-Vis 谱图

P3DT-co-P3BrT 的稳态荧光(PL)光谱如图 9 所示,由图可见,随着 P3BrT 含量的减少、P3DT 含量的增加,P3DT-co-P3BrT-1 至 P3DT-co-P3BrT-4 的荧光逐渐增强并蓝移。继续提高 P3DT 含量达到投料比 3DT:3BrT=1:1(即样品 P3DT-co-P3BrT-5),

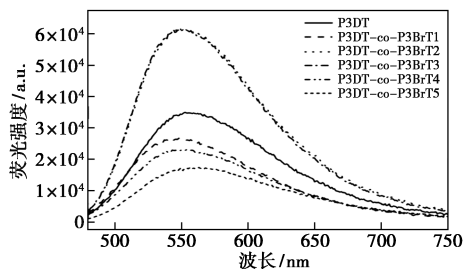


图 9 P3DT-co-P3BrT 和 P3DT 的稳态荧光光谱图

P3DT-co-P3BrT 荧光强度下降。这是因为随着 P3DT 含量提高,癸烷基柔性链含量增加,P3DT-co-P3BrT 刚性减小,分子振动增加,分子间碰撞失活的机率上升,荧光量子效率下降,产生浓度(碰撞)猝灭。此外,D-A 效应过大也会导致电子转移猝灭等。对比 P3DT 的 PL 谱线可知,通过 P3BrT 含量可调节 P3DT-co-P3BrT 的荧光发射强度和波长^[18-19]。

由于 P3BrT 在溶剂中溶解性较差,本研究测试了 P3BrT 的固体粉末荧光光谱图,结果如图 10 所示。由图可见,P3BrT 的激发波长为 345nm,发射波长为 718nm,相应禁带宽度为 3.10eV,低于 P3DT-co-P3BrT (3.54 ~ 4.13eV, 溶液),但高于 P3DT (2.53eV, 溶液)^[20-21]。

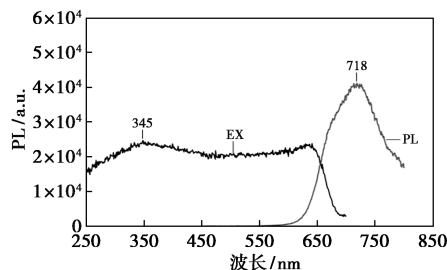


图 10 P3BrT 粉末的荧光光谱图

P3DT、P3BrT 和 P3DT-co-P3BrT 的光学性质汇总于表 2。其中,能隙带宽用公式计算得出式(1)。

$$\Delta E_{\text{opt}} = 1240 / \lambda_{\text{abs-onset}} \quad (1)$$

式中, ΔE_{opt} 为能隙带宽,eV; $\lambda_{\text{abs-onset}}$ 为起始吸收波长,nm。

随着 P3DT-co-P3BrT 中 P3DT 成分的增加, $\lambda_{\text{abs-onset}}$ 由 P3DT-co-P3BrT-1 的 300nm 增加到 P3DT-co-P3BrT-5 的 350nm, ΔE_{opt} 由 4.13eV 降低到 3.54eV。相应地,最大荧光波长(λ_{max})从 561nm 蓝移到 544nm。

表 2 P3DT、P3BrT 和 P3DT-co-P3BrT 的光学性质

样品	$\lambda_{\text{abs-max}} /$ nm	$\lambda_{\text{abs-onset}} /$ nm	PL $\lambda_{\text{max}} /$ nm	$\Delta E_{\text{opt}} /$ eV
P3DT	410	490	540	2.53
P3BrT 粉末	345	400	718	3.10
P3DT-co-P3BrT-1	280	300	544	4.13
P3DT-co-P3BrT-2	280	308	549	4.03
P3DT-co-P3BrT-3	280	311	550	3.99
P3DT-co-P3BrT-4	280	325	550	3.82
P3DT-co-P3BrT-5	280	350	561	3.54

3 结论

通过调节 P3DT-co-P3BrT 中 3BrT 的摩尔比,研究了定量调控聚噻吩衍生物的光学性能的可能性。研究发现,溴取代基对 P3DT-co-P3BrT 的荧光强度和量子产率有明显影响,随着 P3DT-co-P3BrT 共聚物中 3BrT 含量的提高,P3DT-co-P3BrT 的荧光逐渐蓝移。3BrT 以及溴含量对 P3DT-co-P3BrT 在固体和溶液中的形貌、聚集态的影响有待深入研究。

参考文献

- [1] Gondek E, Kityk I V, Daniel A. Photovoltaic effect in single layer 1H-pyrazolo 3,4-b quinoline and 1H-pyrazolo 3,4-b quinoxaline/poly(3-decylthiophene) polymer cells[J]. Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences, 2009, 64(9-10): 632-638.
- [2] Manuelli A, Persano L, Pisignano D. Flexible organic field-effect transistors based on electrospun conjugated polymer nanofibers with high bending stability[J]. Organic Electronics, 2014, 15(5): 1056-1061.
- [3] Bolognesi A, Catellani M, Destri S, et al. Evidence of chain planarity in polyalkylthiophene-low-temperature structural-analysis of poly(3-decylthiophene)[J]. Makromolekulare Chemie-Rapid Communications, 1991, 12(1): 9-14.
- [4] Bubeck C, Kaltbeitzel A, Grund A, et al. Resonant degenerate 4-wave-mixing and scaling laws for saturable absorption in thin-films of conjugated polymers and rhodamine-6g [J]. Chemical Physics, 1991, 154(2): 343-348.
- [5] Neher D, Wolf A, Leclerc M, et al. Optical 3rd-harmonic generation in substituted poly(phenylacetylenes) and poly(3-decylthiophenes) [J]. Synthetic Metals, 1990, 37(1-3): 249-253.
- [6] Millefiorini S, Kozma E, Catellani M, et al. Dithienothiophene based polymer as electron donor in plastic solar cells[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(20): 7205-7208.
- [7] Oztemiz S, Beaucauge G, Ceylan O, et al. Synthesis, characterization and molecular weight studies of certain soluble poly(3-alkylthiophene) conducting polymers [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2004, 8(11): 928-931.
- [8] Hanna R, Leclerc M. Synthesis and characterization of new processible conducting copolymers derived from thiophenes [J]. Chemistry of Materials, 1996, 8(7): 1512-1518.
- [9] Oztemiz S, Beaucauge G, Ceylan O, et al. Synthesis, characterization and molecular weight studies of certain soluble poly(3-alkylthiophene) conducting polymers [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2004, 8(11): 928-931.
- [10] Zhang J C, Zheng X, Chen M, et al. Synthesis and application of solar cells of poly(3-decylthiophene)/N/titanium dioxide hybrid[J]. Express Polymer Letters, 2011, 5(5): 401-408.
- [11] Dong Y, Lu J, Yan F, et al. Optical study of poly(3-decylthiophene)/CdS nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2009, 30(6): 723-730.
- [12] Stein P C, Botta C, Bolognesi A, et al. NMR-study of the structural defects in poly(3-alkylthiophene)s-influence of the polymerization method[J]. Synthetic Metals, 1995, 69(1-3): 305-306.
- [13] Efimov I, Hillman A R. Correlation of viscoelastic properties with solvation of regioregular poly(3-dodecylthiophene) films [J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(11): 3616-3623.
- [14] Prosa T J, Winokur M J, McCullough R D. Evidence of a novel side chain structure in regioregular poly(3-alkylthiophenes) [J]. Macromolecules, 1996, 29(10): 3654-3656.
- [15] Louarn G, Trznadel M, Zagorska M, et al. Spectroscopic studies of regioregular poly(3-decylthiophene) [J]. Synthetic Metals, 1997, 84(1-3): 579-580.
- [16] Luzny W. X-ray-diffraction and computer modeling study of the structure and conformation of poly(3-decylthiophene) [J]. Acta Crystallographica Section B-Structural Science, 1995, 51: 255-260.
- [17] Hapip A I A, Abd Wahab F, Sulaiman K. Influence of poly(3-alkylthiophene)(P3ATs) structure on P3AT/GaQ3 films for organic solar cells[J]. Materials Research Innovations, 2011, 15: 198-201.
- [18] Luzny W, Zagorska M. Effect of uniaxial stretching on structural properties of poly(3-alkylthiophenes) [J]. Acta Physica Polonica A, 1997, 92(3): 491-500.
- [19] Donuru V R, Vegesna G K, Velayudham S, et al. Synthesis and optical properties of red and deep-red emissive polymeric and copolymeric BODIPY dyes [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(10): 2130-2138.
- [20] Back J W, Song E A, Lee K J, et al. Structures and properties of poly(3-alkylthiophene) thin-films fabricated through vapor-phase polymerization [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, 12(2): 1461-1465.
- [21] Zhang J C, Yu W, Li Q Y, et al. Electronic structure effect of polythiophene derivatives and nano N-Zn-Ag/TiO₂ on performance of organic thin film solar cell [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2013, 29(5): 998-1002.