

非对称茱萸酰亚胺衍生物的研究

杨志胜^{1,2} 柯蔚芳³ 王艳香² 黄丽群² 朱 华⁴

(1.上饶师范学院物理与电子信息系,上饶 334001;
2.景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院,景德镇 333403;
3.景德镇陶瓷大学陶瓷美术学院,景德镇 333403;
4.景德镇陶瓷大学机电学院,景德镇 333403)

摘 要 有机半导体材料具有低成本、可制备柔性器件等优点,广泛应用于有机薄膜光电器件。如今迫切需求同时具有较高迁移率和较好溶解性能可溶液加工的有机电子传输材料来支撑其发展。但分子的功能化使其刚性越来越大,溶解性能受到了影响。设计合成了 N,N' -二苯基茱萸四羧基二酰亚胺(DiPP)和 N -十二烷基- N' -苯基-茱萸酰亚胺(DoPP)两种茱萸酰亚胺衍生物,研究长链烷基对茱萸酰亚胺衍生物性能的影响。结果表明,长链烷基的引入大幅度提升了茱萸酰亚胺衍生物的溶解性能,但是其在空气中的热稳定性和抗氧化性有所降低。

关键词 茱萸酰亚胺,长链烷基,非对称

Study on asymmetric perylene diimide derivative

Yang Zhisheng^{1,2} Ke Weifang³ Wang Yanxiang² Huang Liqun² Zhu Hua⁴

(1.Department of Physics and Electronics, Shangrao Normal University, Shangrao 334001;
2.Department of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute,
Jingdezhen 333403; 3.Department of Ceramic Art, Jingdezhen Ceramic Institute,
Jingdezhen 333403; 4.Department of Mechanical and Electrical Engineering, Jingdezhen
Ceramic Institute, Jingdezhen 333403)

Abstract Organic semiconductor materials are widely used in thin-film organic devices due to their advantages of low cost and flexible. There is an urgent need to support the development of organic semiconductor materials that have both high mobility and good solubility. However, the functionalization of molecules make it more rigid and solubility is limited. Two kinds of perylene imide derivatives, N,N' -diphenyl perylene tetracarboxylic diimide (DiPP) and N -dodecyl N' -phenyl perylene imide (DoPP) were synthesized to study the effect of long chain alkyl groups on the performance of perylene imide derivatives. The results showed that the introduction of long-chain alkyl greatly improved the solubility of perylene imide derivative, but its thermal stability and oxidation resistance in air decreased.

Key words perylene diimide, long chain of alkyl, asymmetry

有机半导体材料具有成本低廉、柔性、可大面积溶液法制备等优点,因而受到广泛关注^[1]。其中有机关空穴传输材料发展较快,但如何设计合成具有高迁移率、高稳定性和高溶解性的 n 型有机材料仍存在巨大挑战。茱萸酰亚胺是最常见的有机电子传输材料之一,人们对其进行了一系列的改性研究^[2-4]。通过引入双辛基或者双十三烷基等,陆续将其迁移率提升至 $2.1\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[5-6]。

吸电子基团的引入可以促进分子有序排列,降

低 LUMO 能级,从而使茱萸酰亚胺衍生物在空气中的稳定性大幅度提高^[7]。但氟代后分子刚性增加,为了降低分子的刚性,提高溶解性能,在分子中引入长链烷基,从而有利于采用溶液法制备柔性器件。此外长链烷基在退火时更易形成有序薄膜结构,有利于器件性能的稳定^[8]。因此,设计了 N,N' -二苯基茱萸四羧基二酰亚胺(DiPP)和 N -十二烷基- N' -苯基-茱萸酰亚胺(DoPP)两种茱萸酰亚胺衍生物,研究长链烷基对茱萸酰亚胺衍生物性能的影响。

基金项目:国家自然科学基金(51403090,51863010);江西省教育厅青年自然科学基金(GJJ150897)

作者简介:杨志胜(1981-),男,博士,副教授,主要研究杂化太阳能电池材料及器件。

1 实验部分

1.1 主要试剂

3,4,9,10-苝四羧酸二酐(PTCDA)、四丁基高氯酸铵(TBAP),Sigma-Aldrich;苯胺、无水醋酸锌、十二烷基胺、喹啉,阿拉丁试剂有限公司。

1.2 仪器设备

采用美国 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪进行元素分析;采用德国 Bruker 公司 VII 型傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱测试;采用美国 PE 公司的 Lambda850 进行紫外-可见吸收光谱测试;采用上海辰华仪器公司 CHI 600A 型电化学工作站进行循环伏安(CV)测试;采用美国 SDT 公司 Q600 型热分析仪进行热稳定性分析(TGA)。

1.3 DiPP 的合成

将 4mmol 的 PTCDA、16mmol 苯胺和 0.5g 无水醋酸锌加入到 10mL 的喹啉溶液中, N_2 保护下 180°C 反应 12h。乙醇沉析后,收集过滤固体,碱洗后用丙酮洗涤干燥后得到深紫红色粉末固体,产率 91%。元素分析测试值(% ,理论值):C 79.52 (79.70);N 5.24(5.16);H 3.28(3.34)。

1.4 DoPP 的合成

根据文献[9]合成 *N*-十二烷基苝单酐单酰亚胺。将 0.5mmol 的 *N*-十二烷基苝单酐单酰亚胺、10mmol 苯胺和 0.2g 无水醋酸锌加入到 10mL 喹啉中, N_2 保护下 180°C 反应 12h。收集乙醇沉析固体,碱洗后用丙酮洗涤干燥得到红色粉末固体,产率 87%。元素分析测试值(% ,理论值):C 79.38 (79.47);N 4.33(4.41);H 5.76(6.03)。

2 结果与讨论

2.1 DiPP 和 DoPP 的红外光谱表征

图 1 是 DiPP 和 DoPP 的红外光谱图。可以看出,苝酐的羰基伸缩振动峰(1774 和 1743cm^{-1})均已消失,出现了苝酰亚胺羰基的振动峰。DiPP 的振动峰出现在 1700 和 1663cm^{-1} ,DoPP 的振动峰出

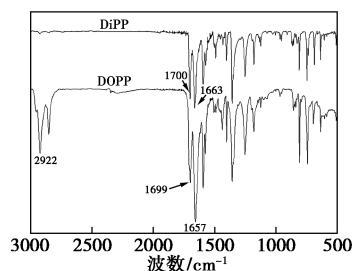


图 1 DiPP 和 DoPP 的红外光谱图

现在 1699 和 1657cm^{-1} ,两者没有明显变化。DoPP 还出现了位于 2922cm^{-1} 左右的长链烷基的 C—H 伸缩振动峰。结合元素分析的误差在 5% 以下,认为得到了目标产物 DiPP 和 DoPP。

2.2 DiPP 与 DoPP 的能带结构分析

2.2.1 DiPP 与 DoPP 的带隙

图 2 是 DiPP 和 DoPP 在 CHCl_3 溶液中的紫外-可见吸收光谱,三组吸收峰按波长从大到小依次对应从基态最低振动能级到第一(0,0)、第二(0,1)和第三(0,2)激发态的最低振动能级的跃迁。从图 2 可知,与对称的 DiPP 相比,非对称的 DoPP 的(0,0)、(0,1)和(0,2)跃迁峰均只红移了 1~2nm。说明引入非对称的长链烷基对苝酰亚胺衍生物的紫外-可见吸收光谱影响较小。

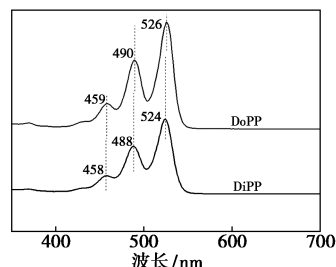


图 2 DiPP 和 DoPP 在 CHCl_3 溶液中的紫外-可见吸收光谱图

可以根据有机半导体材料的紫外-可见吸收光谱在可见区出现的最大波长吸收峰的位置 λ_{max} 来粗略计算有机半导体的带隙 E_g ,如式(1)。

$$E_g(\text{eV}) = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = hc/\lambda_{\text{max}} = 1240/\lambda_{\text{max}} \quad (1)$$

其中, E_{LUMO} 是最低未占有轨道能级,eV; E_{HOMO} 是最高占有轨道能级,eV; λ_{max} 是最大吸收波长,nm; h 是普朗克常量,取值 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; c 是真空中光速,取值 $2.998 \times 10^{17} \text{ nm/s}$ 。

将 DiPP 和 DoPP 的吸收峰位置 524nm 和 526nm 代入式(1),可得 DiPP 和 DoPP 的带隙分别为 2.37eV 和 2.36eV,两者带隙相差很小。

2.2.2 DiPP 与 DoPP 的能级

用循环伏安法对两种苝酰亚胺衍生物的可逆氧化还原过程进行了研究,其扫描结果如图 3 所示。

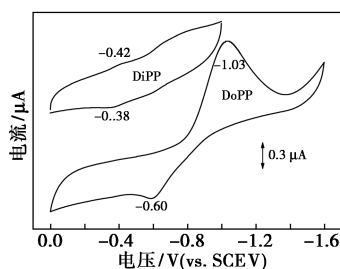


图 3 DiPP 和 DoPP 在氯仿溶液中的循环伏安图

当使用饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极时,有机物的氧化还原电位与电子第一对氧化还原峰的半波电位^[10] $E_{1/2} = (E_{\text{red},1} + E_{\text{ox},1})/2$ 、亲和势(E_A)及其能带参数之间有如式(2)的关系:

$$E_{\text{LUMO}} = -|E_A| = -|eE_{1/2} + 4.74\text{eV}| \quad (2)$$

其中, $E_{\text{red},1}$ 和 $E_{\text{ox},1}$ 分别是第一还原和氧化电位,V; e 是单位电子,带电量为 $1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ 。

从图3可知,DoPP的 $E_{1/2}$ (-0.81eV)比DiPP的 $E_{1/2}$ (-0.40eV)降低了 0.41eV ,说明DoPP比DiPP更难得到电子,LUMO能级较高^[11]。

可以求得DoPP的 E_{LUMO} 为 -3.93eV ,结合紫外-可见吸收光谱带隙 2.36eV 可得其 E_{HOMO} 为 -6.29eV 。同样得到DiPP的 E_{LUMO} 与 E_{HOMO} 分别为 -4.34 和 -6.71eV 。引入长链烷基后,DoPP的LUMO能级显著提高,使其在空气中抗氧化性能有所降低,可以通过氟代来进一步提高抗氧化性能。此外,DoPP的峰形比DiPP更加明显,电流有所增加,说明长链烷基的引入改善了茚酮亚胺衍生物的溶解性能,从而有利于采用低成本的溶液法制备器件。

2.3 DiPP与DoPP的热稳定性

DiPP和DoPP的热失重分析曲线如图4所示,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。由图可知,长链烷基的引入使得茚酮亚胺衍生物在空气中的热稳定性和抗氧化性大幅度降低,长链烷基的引入提高了分子的LUMO能级,使材料更容易被氧化。DoPP在 300°C 左右就开始分解,而DiPP分解温度接近 500°C 。失重5%时DiPP和DoPP的温度分别为 530°C 和 367°C 。

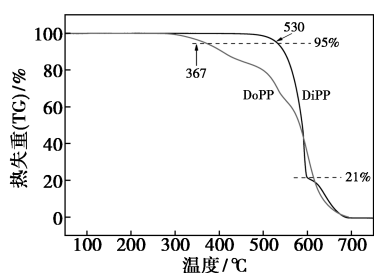


图4 DiPP和DoPP的热失重曲线

非对称DoPP刚开始较缓分解对应长链烷基的破坏,长链烷基的化学键能比芳香环小,从而优先分解。烷基链的断裂位置随机,因此失重较缓,之后整体脱去芳香环使得曲线变陡。

3 结论

设计合成了两种茚酮亚胺衍生物DiPP和DoPP,通过引入非对称的长链烷基单元来改善了茚

酮亚胺衍生物的溶解性能。但是长链烷基的引入提高了分子的LUMO能级,使其在空气中的热稳定性和抗氧化性大幅度降低。后期可以通过氟代进一步改善茚酮亚胺衍生物的性能。

参考文献

- [1] Bao Z, Rogers J A, Katz H E. Printable organic and polymeric semiconducting materials and devices[J]. Journal of Materials Chemistry, 1999, 9(9): 1895-190.
- [2] Cheng H, Huai J, Cao L, et al. Novel self-assembled phosphonic acids monolayers applied in N-channel perylene diimide (PDI) organic field effect transistors[J]. Applied Surface Science, 2016, 378: 545-551.
- [3] Lu Z H, Jiang B, Zhang X, et al. Perylene-diimide based non-fullerene solar cells with 4.34% efficiency through engineering surface D/A compositions [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(9): 2907-2914.
- [4] Zhang Z G, Qi B, Jin Z, et al. Perylene diimides: a thickness-insensitive cathode interlayer for high performance polymer solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(6): 1966-1973.
- [5] Malenfant P R, Dimitrakopoulos C D, Gelorme J D, et al. N-type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on a N,N'-dialkyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide derivative [J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(14): 2517-2519.
- [6] Tatemichi S, Lchikawa M, Koyama T, et al. High mobility n-type thin-film transistors based on N,N'-ditridecyl perylene diimide with thermal treatments[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(11): 112108-112110.
- [7] Jones B A, Ahrens M J, Yoon M H, et al. High-mobility air-stable n-type semiconductors with processing versatility: dicyanoperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximides) [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(46): 6363-6366.
- [8] Zhao H, Zhang Y Y, Xu H, et al. Synthesis and properties of perylene diimide dyes bearing unsymmetrical and symmetrical phenoxy substituents at bay positions [J]. Tetrahedron, 2015, 71(40): 7752-7757.
- [9] 杨新国. 卟啉-茚酮亚胺分子阵列的合成及其电子结构与聚集态结构[D]. 杭州: 浙江大学博士论文, 2003.
- [10] Aguilar-Martinez M, Cuevas G, Jimenez-Estrada M, et al. An experimental and theoretical study of the substituent effects on the redox properties of 2-[(R-phenyl) amine]-1,4-naphthalenediones in acetonitrile [J]. The Journal of Organic Chemistry, 1999, 64(10): 3684-3694.
- [11] Newman C R, Frisbie C D, Ewbank P C, et al. Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel organic semiconductors[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(23): 4436-4451.

收稿日期: 2017-12-19