

一种新型苝酰亚胺的合成及其与 C₆₀之间的电荷转移作用

刘 波^{①②} 施敏敏^{①②} 杨立功^{①②} 陈红征^{①②*} 汪 茫^{①②*}

(① 浙江大学高分子科学与工程学系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027; ② 浙江大学高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027)

摘要 设计和合成了一种新型苝酰亚胺电子受体——N,N'-二嘧啶基苝四羧基二酰亚胺(DMP), 利用傅里叶红外光谱和元素分析表征了DMP的分子结构。通过与N,N'-二苯基-3,4,9,10-苝四羧基二酰亚胺(DPP)的循环伏安实验的对比, 证明了嘧啶基的引入降低了分子的LUMO能级。研究了DMP与C₆₀层-层蒸镀(layer-by-layer evaporation)薄膜的荧光变化, 确认其界面处发生了由于能级位置差异导致的电荷转移。

关键词 苝酰亚胺 LUMO 能级 电荷转移 荧光猝灭

1 引言

与无机传输材料相比, 有机电荷传输材料由于具有成本低的优势, 近年来受到越来越多的关注^[1,2]。在众多有机电荷传输材料中, 并五苯显示出最高的空穴场效应迁移率, 几乎与无定形硅的场效应迁移率相当^[3,4]。相比之下, 有机电子传输材料的发展严重滞后, 不过五年来仍取得不小进展, 这其中包括人们熟知的足球烯C₆₀^[5]和含萘环或苝环稠环结构单元的化合物^[6,7], 也有在原来p型母体增加吸电子基团使之转化成优良的n型材料^[8,9]。以苝酰亚胺为例, 2002年Malenfant等^[10]以N,N'-双辛基苝酰亚胺为电子传输材料制备的有机薄膜晶体管(organic thin film transistor, OTFT)的迁移率达到了0.6 cm²·V⁻¹·s⁻¹。两年后, Chesterfield等^[11]采用相同的材料, 通过精确控制沉积条件(基底温度和沉积速率)来获得高度有序的薄膜, 从而将迁移率提高到1.7 cm²·V⁻¹·s⁻¹。到了2006年, Tatemichi等^[12]利用N,N'-十三烷基苝酰亚胺制成OTFT, 并在140℃的真空中退火, 也得到高度有序的

结构, 从而将有机电子迁移率提高到目前的最高水平: 2.1 cm²·V⁻¹·s⁻¹。

然而, 这些较高的迁移率数据均不是在空气中测试得到的, 大部分的OTFT在空气中工作时会失效或性能急剧变差^[13], 因此众多研究学者为了提高器件在空气中的稳定性做了不遗余力的努力。Jones等^[14]在苝核上增加了两个吸电子基团——腈基后, 使苝酰亚胺在空气中的稳定性大大提高, 其制成的OTFT在空气中测得的迁移率高达0.64 cm²·V⁻¹·s⁻¹。陈红征^[7,15-17]设计合成的N,N'-二全氟苯基苝酰亚胺在溶解性、稳定性、电子迁移率上都较未氟代的母体化合物——N,N'-二苯基苝酰亚胺有了明显的提高。他们认为, 引入多个电负性强的氟原子能够形成对氧气的动力学势垒, 促进分子的有序排列, 降低材料的LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)能级, 从而提高了材料的稳定性和迁移率。尽管如此, 提高有机电子传输材料在空气中的稳定性仍然任重而道远。

芳香族杂环特别是含氮六元环都具有较好的稳定性。这是因为与苯环相比，电负性强的氮原子会降低 π 电子云密度，从而使之不易氧化。例如，由于吡啶环的缺电子性，含吡啶单元的聚合物具有较高的电子亲和性和电子传输能力，从而，聚吡啶具有良好抗光化学和电化学氧化性能，是一种很好的有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)的电子传输材料^[18]。据此，本文设计合成了含氮杂环取代的菲酰亚胺——N,N'-二嘧啶基菲四羧基二酰亚胺(N,N'-dipyrimidinyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide, DMP)，并对其进行了结构表征，通过与N,N'-二苯基菲四羧基二酰亚胺(N,N'-diphenyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide, DPP)的比较，分析了含氮杂环对菲酰亚胺的能级的影响，并进一步研究了DMP与最常用的一种有机电子传输材料C₆₀之间的电荷转移作用，证明了DMP具有比C₆₀低得多的LUMO能级，预示着DMP有可能是一种高稳定性的有机电子传输材料。

2 实验部分

2.1 主要试剂和仪器

主要试剂：3,4,9,10-菲四羧酸基二酐(PTCDA)购自江苏宜兴化工厂，工业品；在循环伏安(cyclic voltammetry, CV)测试中采用的支持电解质四丁基高氯酸铵(TBAP)购自Acros Organics公司，分析纯；C₆₀粉购自河南省濮阳市永新试剂经营部，分析纯；2-氨基嘧啶购自杭州江南化工有限公司，分析纯；用于与DMP作比较的DPP由本实验室根据相关报道合成^[6]。DMP与DPP的分子结构见图1。其余试剂均为市售分析纯试剂。除了PTCDA和DPP使用前经真空升华提纯、喹啉减压蒸馏后用分子筛脱水外，其他试剂使用前未经进一步处理。

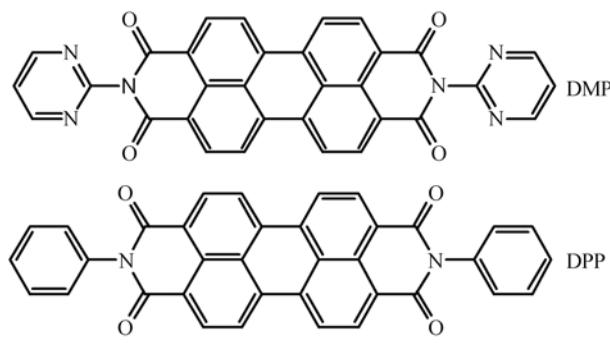


图1 DMP与DPP的分子结构

主要仪器：Vector 22型傅里叶红外光谱仪，Varian CARY Bio型紫外可见光谱仪，Hitachi F-4500型荧光光谱仪，Flash EA1112型元素分析仪，上海辰华仪器公司CHI 600A型电化学工作站。

2.2 DMP的合成

将1.568 g PTCDA(4 mmol)、1.536 g 2-氨基嘧啶(16 mmol)和0.5 g 无水醋酸锌加入到15 mL喹啉中，在N₂保护下在185℃搅拌反应12 h。用200 mL乙醇沉析、过滤、收集固体，依次用热的3%，2%，1% KOH水溶液反复洗去未反应的PTCDA和单取代副产物，直至滤液呈无色，再分别用去离子水和无水乙醇各洗涤3次，最后用丙酮洗涤1次，于100℃真空烘箱中干燥，得到1.94 g深紫红色粉末固体，产率88%。真空升华提纯粗产物，得0.9 g黑色粒状晶体。IR(KBr, cm⁻¹)：3049, 1708, 1670, 1575, 1408, 1356, 1259, 810。元素分析测试值(%)，理论值)：C, 70.18(70.33)；N, 15.46 (15.38)；H, 2.50(2.56)。

2.3 CV实验

用循环伏安法研究了菲酰亚胺的能级(图2)，电解池由三电极组成：工作电极为光滑的铂盘，辅助电极为铂丝，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)；电化学实验在DMF溶液中进行；使用四丁基高氯酸铵(TBAP)做支持电解质，其浓度为0.1 mol/L。

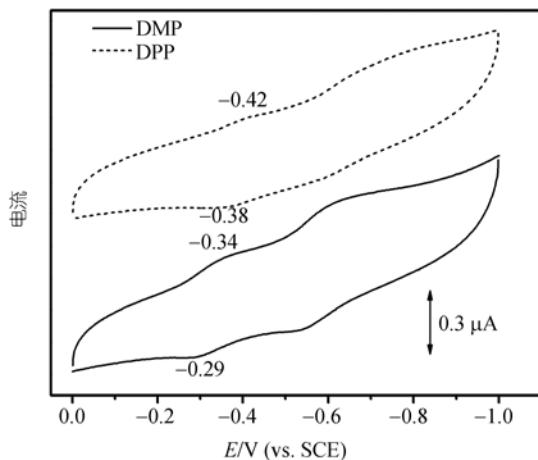


图2 DMP和DPP在DMF溶液中的循环伏安图

2.4 薄膜荧光

薄膜荧光实验中，制备了3片蒸镀膜(图3(a)A, B, C)，3次测试条件完全相同，选540 nm为激发波长。因为在该波长条件下，DMP荧光较强，而C₆₀膜的吸

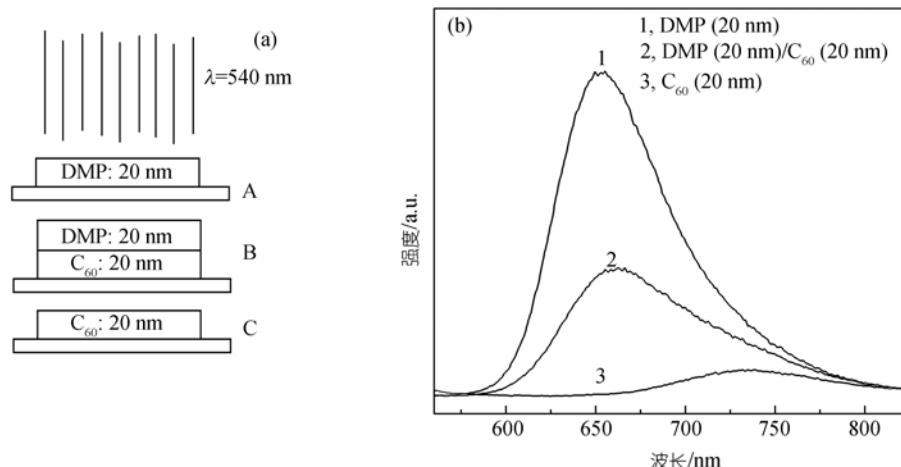


图 3 蒸镀薄膜结构示意图(衬底为石英)(a)及对应的荧光谱图(激发波长为 540 nm)(b)

收很弱。

2.5 溶液荧光

准备样品溶液如下：

A 溶液：过量的 DMP 粉末加入到一定量的甲苯中，超声、过滤，即得 A 液。

B 溶液：过量的 C₆₀ 粉末加入到一定量的 A 液中，超声、过滤，即得 B 液。

C 溶液：取 4 mL A 液与 2 mL B 液混合，即得 C 液。

D 溶液：取 2 mL A 液与 4 mL B 液混合，即得 D 液。

E 溶液：过量的 C₆₀ 粉末加入到一定量的甲苯中，超声、过滤，即得 E 液。

5 次荧光测试条件完全相同，选取 440 nm 为激发波长(图 4)。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

从 DMP 的 FTIR 光谱可知，菲醌的羰基(C=O)伸缩振动峰(1774 和 1743 cm⁻¹)消失，出现了菲醌亚胺 C=O 的振动峰，DMP 的出现在 1708 和 1670 cm⁻¹，比 DPP 的振动峰 1702 和 1664 cm⁻¹ 向高波数方向移动了 6 cm⁻¹。这是因为缺电子的嘧啶基对 N 原子上孤对电子的吸引，使孤对电子向羰基上 C 原子的偏移程度减弱，导致羰基的双键性增强。

元素分析的误差没有超过千分之二，再结合 FTIR 谱图，可以确定确实得到了目标化合物 DMP。

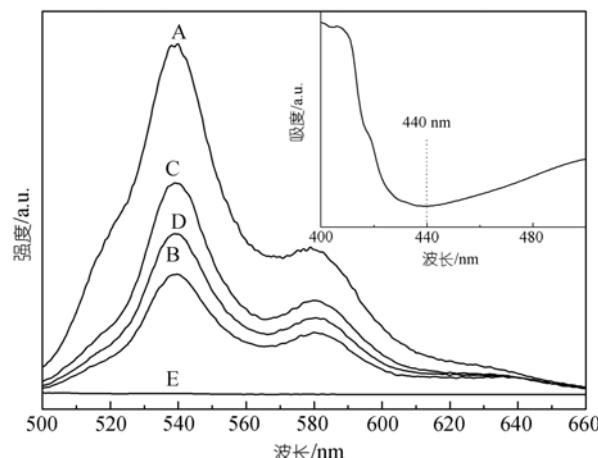


图 4 DMP 和 C₆₀ 的溶液荧光图
激发波长为 440 nm。A→C→D→B, DMP 浓度不变, C₆₀ 浓度依次增大,
E 为 C₆₀ 的饱和溶液。插图为 C₆₀ 的甲苯饱和溶液的 UV-vis 光谱

3.2 能级结构

由图 2 可知，DMP 的第一组氧化还原峰的半峰电势 $E_{1/2}=-0.315$ V (vs. SCE)，比 DPP 的第一组氧化还原电势 $E_{1/2}(-0.4$ V) 高出了 0.085 V，说明 DMP 更容易得到电子，LUMO 能级更低。由于菲醌亚胺是一种 n 型半导体材料，LUMO 能级越低意味着越容易注入电子，也意味着材料在电子传输过程中越不易被氧气氧化^[13]。因此，本实验结果表明，在分子中引入缺电子的含氮杂环能够有效地降低材料的 LUMO 能级，同时提高材料的抗氧化能力。预计用 DMP 可以制成具有良好空气稳定性的有机半导体器件。

有机物能级与第一组氧化还原峰的半峰电势关系为： $E_{\text{LUMO}} = -|E_A| = -|eE_{1/2} + 4.5 \text{ eV}|^{[19]}$ ，其中 4.5 eV

是标准氢电极与真空能级之差。但本文中采用的参比电极是饱和甘汞电极(SCE), $E_{\text{SCE}} = 0.241 \text{ eV}$, 则公式变为: $E_{\text{LUMO}} = -|eE_{1/2} + 4.5 \text{ eV} + E_{\text{SCE}}| = -|eE_{1/2} + 4.741 \text{ eV}|$ 。根据本文循环伏安的数据求得DMP的 $E_{\text{LUMO}} = -4.43 \text{ eV}$ 。由带隙 2.353 eV(发色团没变, 带隙也不变)求得DMP的 $E_{\text{HOMO}} = -6.78 \text{ eV}$ 。

3.3 荧光猝灭

花类衍生物都具有较强的可见光吸收和光发射性能, 经常用作太阳能电池的敏化剂^[20]。DMP也不例外, 其蒸镀膜有较强的荧光。为了验证DMP作为电子受体的能力, 在C₆₀层上蒸镀DMP并观察其荧光的变化, 从而进一步研究DMP的能级。C₆₀及其衍生物是著名的电子受体, 在关于“本体异质结”的报道中经常被用作受体^[21,22]。花酰亚胺也经常被用作电子受体, 但给体受体的定义是相对而言的, 有能级差别必然产生相互作用, 只是程度和性质不同罢了。

从图3可看出, DMP-C₆₀双层膜的荧光相对于DMP单层膜来说已经有大幅度的下降。为了证明其荧光猝灭是源于分子间作用而不是界面的散射, 我们做了对应的溶液荧光光谱加以证明。

图4中插图为C₆₀溶液的紫外-可见光谱图, 在440 nm下其吸收很弱, 基本上可以忽略。从A→C→D→B, DMP溶液浓度不变, C₆₀浓度依次增大。而随着C₆₀的浓度递增, 荧光强度明显减弱, 到B液时竟猝灭掉一半。虽然由于C₆₀溶解度有限导致DMP的荧光并没有猝灭到接近C₆₀溶液(E)荧光的程度, 但荧光强度的明显降低证明了无论是双层薄膜还是混合溶液的荧光猝灭均是源于两分子间的作用。

荧光猝灭的原因是分子间发生了能够和发光过程相竞争的电荷分离、能量转移等物理过程^[23]。这就涉及到DMP和C₆₀的能级相对位置的确定。DMP的能级在循环伏安实验中已经确定, $E_{\text{LUMO}} = -4.43 \text{ eV}$, $E_{\text{HOMO}} = -6.78 \text{ eV}$ 。同时已知C₆₀的 $E_{\text{LUMO}} = -3.6 \text{ eV}$, $E_{\text{HOMO}} = -6.2 \text{ eV}$ ^[24]。由此可以认为本文中荧光猝灭可以通过能级结构图来解释(图5)。

由于电子向低能级迁移, 空穴向高能级迁移, 导致DMP激发时产生的空穴转移给C₆₀, 而C₆₀则将部分电子转移给LUMO能级更低的DMP, 因此, 原本要复合发光的激子在界面处发生电荷转移从而导致激子分离, 这正是荧光猝灭的原因。然而, 激子扩散有一定距离, 超过这个距离激子就会复合掉。也就是

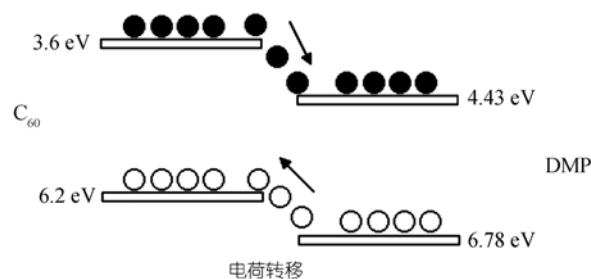


图5 C₆₀和DMP接触时的能级结构图

说只有离界面处一定距离内的激子才有可能扩散到界面处实现电荷转移, 而这个距离外的激子则来不及扩散到界面处就已经复合发光了。这也是DMP-C₆₀双层膜的荧光没有全部猝灭掉的主要原因。

另外, Würthner^[25]在对花酰亚胺系列进行晶型分析中提到, 红色花类颜料晶体结构中π共轭体系重叠面积较小, 黑色花类颜料晶体结构中π共轭体系重叠面积较大, 有利于电子的传输。这也是很多具有大π共轭的分子化合物的共性^[26]。本文中升华得到的DMP正是一种黑色粉末晶体。目前, 聚集态结构及OTFT器件性能的研究工作正在进行中。

4 结论

成功合成了一种新型含嘧啶基的花酰亚胺电子受体DMP, 缺电子的嘧啶环的引入降低了分子的LUMO能级, 从而有利于提高电子传输材料的空气稳定性。DMP与C₆₀的双层薄膜和混合溶液的荧光均发生猝灭, 其物理机制是源于两分子间的相互作用, 发现DMP-C₆₀双层膜界面处发生了电荷转移。

参考文献

- Dimitrakopoulos C D, Malenfant P R L. Organic thin film transistors for large area electronics. *Adv Mater*, 2002, 14: 99–117 [DOI]
- Forrest S R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, 2004, 428: 911–918 [DOI]
- Dimitrakopoulos C D, Purushothaman S, Kymmissis J, Callegari A, Shaw J M. Low-voltage organic transistors on plastic comprising high-dielectric constant gate insulators. *Science*, 1999, 283: 822–824 [DOI]
- Kang S J, Noh M, Park D S, Kim H J, Whang C N, Chang C H. Influence of postannealing on polycrystalline pentacene thin film transistor. *J Appl Phys*, 2004, 95: 2293–2296 [DOI]
- Kobayashi S, Takenobu T, Mori S, Fujiwara A, Iwasa Y. Fabrication and characterization of C₆₀ thin-film transistors with high field-effect mobility. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(25): 4581–4583 [DOI]
- Katz H E, Johnson J, Lovinger A J, Li W. Naphthalenetetracar-

- boxylic diimide-based n-channel transistor semiconductors: structural variation and thiol-enhanced gold contacts. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 7787—7792[\[DOI\]](#)
- 7 Chen H Z, Ling M M, Mo X, Shi M M, Wang M, Bao Z. Air-stable n-channel organic semiconductors for thin film transistors based on fluorinated derivatives of perylene diimides. *Chem Mater*, 2007, 19(4): 816—824[\[DOI\]](#)
- 8 Facchetti A, Yoon M H, Stern C L, Katz H E, Marks T J. Building blocks for n-type organic electronics: regiochemically modulated inversion of majority carrier sign in perfluoroarene-modified polythiophene semiconductors. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 3900—3903[\[DOI\]](#)
- 9 Ling M M, Bao Z, Erk P. Air-stable n-channel copper hexachlorophthalocyanine for field-effect transistors. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 163516—163518[\[DOI\]](#)
- 10 Malenfant P R, Dimitrakopoulos C D, Gelorme J D, Kosbar L L, Graham T O. 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. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 2517—2519[\[DOI\]](#)
- 11 Chesterfield R J, McKeen J C, Newman C R, Ewbank P C, da Silva Filho D A, Bredas J L, Miller L L, Mann K R, Frisbie C D. Organic thin film transistors based on N-alkyl perylene diimides: charge transport kinetics as a function of gate voltage and temperature. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 19281—19292[\[DOI\]](#)
- 12 Tatemichi S H, Lchikawa M, Koyama T, Taniguchi Y. High mobility n-type thin-film transistors based on *N,N'*-ditridecyl perylene diimide with thermal treatments. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 112108—112110[\[DOI\]](#)
- 13 Newman C R, Frisbie C D, da Silva Filho D A, Bredas J L, Ewbank P C, Mann K R. Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel organic semiconductors. *Chem Mater*, 2004, 16: 4436—4451[\[DOI\]](#)
- 14 Jones B A, Ahrens M J, Yoon M H, Facchetti A, Marks T J, Wasielewski M R. High-mobility air-stable n-type semiconductors with processing versatility: dicyanoperylene-3,4: 9,10-bis(dicarboximides). *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 6363—6366[\[DOI\]](#)
- 15 Shi M M, Chen H Z, Sun J Z, Ye J, Wang M. Fluoroperylene diimide: a soluble and air-stable electron acceptor. *Chem Commun*, 2003(14): 1710—1711
- 16 Shi M M, Chen H Z, Shi Y W, Sun J Z, Wang M. Unique aggregate structure of fluoroperylene diimide thin film. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 5901—5904[\[DOI\]](#)
- 17 Chen H Z, Shi M M, Aernouts T, Wang M, Borghs G, Heremans P. A novel organic n-type material: fluorinated perylene diimide. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, 87: 521—527[\[DOI\]](#)
- 18 Hwang M Y, Hua M Y, Chen S A. Poly(pyridine-2,5-diyl) as electron-transport/hole blocking layer in poly(phenylene vinylene) light-emitting diode. *Polymer*, 1999, 40: 3233—3235[\[DOI\]](#)
- 19 Aguilar-Martinez M, Cuevas G, Jimenez-Estrada M, Gonzalez I, Lotina-Hennsen B, Macias-Ruvalcaba N. An experimental and theoretical study of the substituent effects on the redox properties of 2-[*R*-phenyl]amine]-1,4-naphthalenediones in acetonitrile. *J Org Chem*, 1999, 64(10): 3684—3694[\[DOI\]](#)
- 20 王忠胜, 黄春辉, 李富友, 杨术明, 翁师甫, 付小艺, 吴念祖, 奎热西, 刘凤琴, 钱海杰. 菲四羧酸铈在 TiO₂ 纳米晶膜上的光电转化性质. *中国科学 B 辑: 化学*, 2001, 31(2): 191—196
- 21 Shaheen S E, Brabec C J, Sariciftci N S, Padinger F, Fromherz T, Hummelen J C. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 841—843[\[DOI\]](#)
- 22 Wienk M M, Kroon J M, Verhees W J H, Knol J, Hummelen J C, van Hal P A, Janssen R A J. Efficient methano[70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 3371—3375[\[DOI\]](#)
- 23 吴世康. 超分子光化学导论: 基础与应用. 北京: 科学出版社, 2005. 57—91
- 24 Mitsumoto R, Araki T, Ito E, Ouchi Y, Seki K, Kikuchi K, Achiba Y, Kuroasaki H, Sonoda T, Kobayashi H, Boltalina O V, Pavlovich V K, Sidorov L N, Hattori Y, Liu N, Yajima S, Kawasaki S, Okino F, Touhara H. Electronic structures and chemical bonding of fluorinated fullerenes studied by NEXAFS, UPS, and vacuum-UV absorption spectroscopies. *J Phys Chem A*, 1998, 102: 552—560[\[DOI\]](#)
- 25 Würthner F. Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. *Chem Commun*, 2004, 4(14): 1564—1579[\[DOI\]](#)
- 26 Li X G, Huang M R, Li S X. Facile synthesis of poly(1,8-diamino naphthalene) microparticles with a very high silver-ion adsorbability by a chemical oxidative polymerization. *Acta Materialia*, 2004, 52: 5363—5374[\[DOI\]](#)