氮杂茚酮聚合物的酸掺杂和碘离子响应特性

王德炜¹, 钱群^{1*}, 李洪祥^{2*}

1. 上海大学理学院, 上海 200444

2. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237

*通讯作者, E-mail: qianqun@shu.edu.cn; lihongxiang@ecust.edu.cn

收稿日期: 2021-08-25; 接受日期: 2021-09-26; 网络版发表日期: 2022-01-06

国家自然科学基金(编号: 21875279, 21790362, 22075080)资助项目

摘要 4,5-二氮杂茚酮具有热稳定性高、可掺杂和低LUMO能级等特点, 是潜在的聚合物半导体结构单元. 基于4,5-二氮杂茚酮的上述特点, 本文设计合成了一种含4,5-二氮杂茚酮的给受体型聚合物, 并对其掺杂特性开展了研究. 实验结果显示, 聚合物可以被甲磺酸进行两次掺杂, 并伴随着最大吸收峰的红移和溶液颜色变化. 酸掺杂后聚合物还可以被碘离子进行第三次掺杂. 电导测试显示掺杂前后聚合物电导率发生了明显的变化, 上述结果显示4,5-二氮杂茚酮结构单元在可多次掺杂聚合物半导体方面的应用.

关键词 聚合物半导体, 氮杂茚酮, 酸掺杂, 离子响应

1 引言

聚合物半导体作为聚合物光电器件如晶体管、太阳能电池和发光二极管等的关键组成, 决定着器件的性能^[1-4]. 对聚合物半导体进行掺杂是改变其性能的重要手段^[5-9]. 掺杂不仅能大幅度提高半导体的电导率, 也可以改变界面的电子结构. 2020年, Wang等^[10]应用单质碘对金属-酞菁基吡嗪连接的2D c-COF进行掺杂, 掺杂后COF的电导率提高了三个数量级, 且基于COF的霍尔迁移率高达 $22 \text{ cm}^2/(\text{V s})$. 2021年, Feng等^[11]对氰基官能化酞亚胺聚合物进行n型掺杂得到了高达 23.1 S/cm 的电导率.

酸碱化学掺杂是聚合物半导体的一种重要掺杂方式^[12-15], 如绝缘体聚苯胺通过质子酸掺杂后, 其电导可以与金属媲美. 与其他常见的掺杂方式如电荷转移

化学掺杂相比, 酸碱化学掺杂具有掺杂剂易选择、掺杂条件温和、掺杂后体系稳定的特点. 当前对聚合物半导体酸碱化学掺杂的研究比较少, 且研究体系大都只能被酸或碱进行单次掺杂^[16]. 发展可以多次酸碱化学掺杂的聚合物体系对于掺杂机制的研究和高性能光电器件的制备具有重要意义.

茚结构单元常被用于合成蓝光材料, 有着诸如热稳定性高、易于修饰、发光效率高等优点^[17-19]. 基于茚结构单元的优点, 研究者在茚结构中引入不同电负性的杂原子, 合成了如氧杂茚、氮杂茚等茚类衍生物. 4,5-二氮杂茚酮是一类氮杂茚衍生物, 由于其在4,5-位的氮原子和9-位酮羰基的吸电子特性, 其具有高的电子亲和能, 有利于电子注入^[20]. 此外, 4,5-二氮杂茚酮可以与金属离子、酸碱等产生响应. 4,5-二氮杂茚酮的特点显示含有4,5-二氮杂茚酮的聚合物是一类潜在

引用格式: Wang D, Qian Q, Li H. Acid doping and iodide ion response of 4,5-diazofluorenone-contained polymer. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 369–377, doi: 10.1360/SSC-2021-0190

的可多次酸碱化学掺杂, 并具有电子传输特性的聚合物半导体。

本文设计合成了一种含4,5-二氮杂茚酮的给受体(D-A)型聚合物, 并利用紫外可见吸收光谱对它们的酸化学掺杂特性进行了详细研究, 在此基础上发现聚合物酸掺杂体系可以被碘离子进一步掺杂, 实现了聚合物半导体的三次掺杂。此外我们还通过四探针法对聚合物掺杂前后的电导特性进行了研究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

本文所用的试剂, 除特别说明外, 均为商业化试剂且不经纯化直接使用。四氢呋喃和甲苯均经钠干燥后使用。

核磁共振谱(^1H NMR): Varian Mercury或Bruker DRX 400M核磁共振波谱仪(德国); 质谱: HP 5989A质谱仪(EI-MS), Waters Micromass GCT Premier 质谱仪(HR-MS (EI), Bruker APEIII FTICRMS质谱仪(MALDI-TOF), InoSpec 4.7 Tesla FT-MS质谱仪(HR-MS, MALDI); 元素分析: Elementar Vario EL III型元素分析仪; 紫外可见吸收光谱: HITACHI-3900光谱仪; 半导体材料表征仪器: KEITHLEY4200; 凝胶渗透色谱(GPC): EcoSEC HLC-8321GPC/HT型凝胶渗透色谱仪。

2.2 实验方法

2.2.1 化合物2的合成

称取1,10-菲洛琳(10.0 g, 55.5 mmol)溶于500 mL 1,2-二氯乙烷(DCE), 依次加入吡啶(13.5 mL, 166 mmol)、二氯化二硫(13.5 mL, 166 mmol)、液溴(8.00 mL, 166 mmol), 加热回流12 h。将温度降至60℃, 向体系中慢慢加入适量水, 至反应瓶中烟雾较少后, 分批加入NaOH (17.0 g)的水溶液200 mL。趁热分离有机相, 水相用二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 抽滤分离除去硫酸镁, 滤液浓缩后硅胶柱纯化(洗脱液为二氯甲烷:甲醇=99:1), 得淡黄色固体6.20 g, 产率为36%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 9.21 (s, 2H), 8.44 (d, 2H, $J=1.9$ Hz), 7.78 (s, 2H)。

2.2.2 化合物3的合成

在三口瓶中加入化合物2 (6.40 g, 18.9 mmol), KBr

(2.70 g, 22.7 mmol), 再加入98%浓硫酸(10 mL), 65%浓硝酸(20 mL), 将反应液在90℃反应5 h。冷却至室温后, 将反应液分次倒入2 L水中稀释, 溶液为黄色。随后, 多次加入固态NaOH中和溶液至碱性, 溶液变为墨绿色。有机相使用氯仿萃取, 分液后通过布氏漏斗抽滤分离固体, 滤液浓缩后硅胶柱纯化(洗脱液为二氯甲烷)。得到黄色固体产物2.10 g, 产率为33%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 8.88 (d, 2H, $J=2.1$ Hz), 8.12 (d, 2H, $J=2.1$ Hz)。

2.2.3 受体A的合成

向三口瓶中加入化合物(2.00 g, 5.87 mmol), 四三苯基磷钨(678 mg, 0.580 mmol), 抽空换氮三次, 加入新蒸甲苯(80 mL)、六甲基二锡(2.50 mL, 14.7 mmol), 回流6 h, 加入1 M稀盐酸20 mL室温搅拌2 h。过滤后, 有机相用乙酸乙酯萃取, 分液浓缩后硅胶柱纯化(洗脱液为石油醚:乙酸乙酯=4:1), 得黄绿色产品1.61 g, 产率为54%。产品再用乙醇重结晶得到黄绿色晶体。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 8.80 (s, 2H), 8.10 (s, 2H), 0.41 (s, 18H)。

2.2.4 化合物5的合成

称取氯铬酸吡啶鎓盐(18.2 g, 84.6 mmol)溶于250 mL二氯甲烷, 搅拌10 min; 再缓慢加入3-癸基-1-十四醇(20.0 g, 58.9 mmol), 搅拌6 h; 反应液用砂芯漏斗过滤, 二氯甲烷冲洗, 滤液浓缩后硅胶柱纯化(洗脱液为石油醚:二氯甲烷=3:1), 得到无色透明液体13.8 g, 产率为69%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 9.54 (d, 1H, $J=3.0$ Hz), 2.20 (m, 1H), 1.59 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.25 (m, 36H), 0.86 (m, 6H)。

2.2.5 化合物6的合成

在三口瓶中加入3-溴噻吩(5.00 g, 30.7 mmol), 抽空换氮三次; 加入80 mL乙醚, 在-78℃条件下缓慢滴加正丁基锂(20.1 mL, 32.2 mmol), 维持-78℃反应2 h; 缓慢滴加化合物5 (12.0 g, 33.2 mmol), 恢复至室温反应过夜; 加水淬灭, 有机相用乙酸乙酯萃取, 分液后使用无水硫酸镁干燥; 使用砂芯漏斗抽滤除去硫酸镁, 滤液浓缩后硅胶柱纯化(洗脱液为石油醚:二氯甲烷=3:1), 得到淡黄色液体10.4 g, 产率为78%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.27 (m, 1H), 7.13 (m, 1H), 7.01 (m, 1H), 4.75 (d, 1H, $J=5.6$ Hz), 1.66 (m, 2H), 1.24 (m, 40H), 0.87

(t, 6H, $J=7.0$ Hz).

2.2.6 化合物7的合成

向三口瓶中加入化合物6 (8.00 g, 18.0 mmol), 抽空换氮三次; 加入三乙基硅烷(8.52 g, 72.0 mmol), 二氯甲烷200 mL; 在 -20°C 条件下缓慢滴加三氟乙酸(8.24 mL, 12.3 g, 108 mmol), 然后恢复室温过夜; 加水淬灭, 有机相用二氯甲烷萃取, 分液后使用无水硫酸镁干燥; 使用砂芯漏斗抽滤除去硫酸镁, 滤液浓缩后硅胶柱纯化(洗脱液为石油醚), 得到无色液体7.08 g, 产率为92%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.21 (m, 1H), 6.87 (m, 2H), 2.54 (d, 2H, $J=6.4$ Hz), 1.24 (m, 41H), 0.87 (m, 6H).

2.2.7 化合物8的合成

向三口瓶中加入化合物7 (6.00 g, 14.1 mmol), 抽空换氮三次; 加入90 mL氯仿, 30 mL冰乙酸; 在 0°C 条件下加入 N -溴代丁二酰亚胺(NBS) (2.54 g, 14.1 mmol), 然后室温反应过夜; 加水淬灭, 有机相用二氯甲烷萃取, 分液后使用无水硫酸镁干燥; 使用砂芯漏斗抽滤除去硫酸镁, 滤液浓缩后硅胶柱纯化(洗脱液为石油醚), 得到淡黄色液体6.33 g, 产率为89%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.15 (d, 1H, $J=5.6$ Hz), 6.74 (d, 1H, $J=5.6$ Hz), 2.48 (d, 2H, $J=7.2$ Hz), 1.24 (m, 41H), 0.87 (m, 6H).

2.2.8 化合物9的合成

在三口瓶中加入5,5'-二溴-2,2'-联噻吩(2.00 g, 6.10 mmol), 抽空换氮三次; 加入100 mL四氢呋喃, 在 -78°C 条件下缓慢滴加正丁基锂四氢呋喃溶液(2.5 M, 5.20 mL, 13.1 mmol), 维持 -78°C 条件反应2 h; 加入三丁基氯化锡(4.00 mL, 15.0 mmol), 然后恢复室温过夜; 加入氟化钾(0.50 g, 8.60 mmol)搅拌15 min; 加水淬灭, 有机相用乙酸乙酯萃取, 分液后使用无水硫酸镁干燥; 抽滤除去硫酸镁, 滤液浓缩后, 得到4.01 g淡灰色液体, 产率为87%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.28 (d, 1H, $J=3.2$ Hz), 7.05 (d, 1H, $J=3.2$ Hz), 1.57 (m, 6H), 1.35 (m, 6H), 1.12 (m, 6H), 0.90 (m, 9H).

2.2.9 化合物10的合成

依次向三口瓶中加入三(二亚苄基丙酮)二钯(50.0 mg, 0.0546 mmol), 三(邻甲基苯基)磷(150 mg,

0.492 mmol), 抽空换氮三次, 加入化合物8 (4.50 g, 9.0 mmol), 化合物9 (3.05 g, 4.05 mmol), 甲苯(100 mL), 回流6 h; 在室温条件下加入氟化钾(500 mg, 8.60 mmol)搅拌20 min, 加水淬灭, 有机相用乙酸乙酯萃取, 分液后使用无水硫酸镁干燥; 使用砂芯漏斗抽滤除去硫酸镁, 滤液浓缩后硅胶柱纯化(洗脱液为石油醚), 得到亮黄色液体1.26 g, 产率为31%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.17 (d, 2H, $J=5.2$ Hz), 7.10 (d, 2H, $J=4.0$ Hz), 7.00 (d, 2H, $J=3.6$ Hz), 6.89 (d, 2H, $J=5.2$ Hz), 2.70 (d, 4H, $J=7.2$ Hz), 1.22 (m, 82H), 0.86 (m, 12H). MS (MALDI-TOF): m/z 1002.5(M) $^+$, HRMS (MALDI, m/z) Calcd. For $\text{C}_{64}\text{H}_{106}\text{S}_4(\text{M})^+$: 1002.7145 (M) $^+$; Found: 1002.7171.

2.2.10 化合物B的合成

向三口瓶加入化合物10 (1.20 g, 1.20 mmol), 抽空换氮三次, 加入30 mL氯仿, 15 mL冰乙酸; 在 0°C 条件下加入NBS (445 mg, 2.50 mmol), 然后恢复室温过夜; 加水淬灭, 有机相用二氯甲烷萃取, 分液后使用无水硫酸镁干燥; 使用砂芯漏斗抽滤除去硫酸镁, 滤液浓缩后硅胶柱纯化(洗脱液为石油醚), 得到亮黄色液体1.26 g, 产率为91%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.11 (d, 2H, $J=3.6$ Hz), 6.97 (d, 2H, $J=3.6$ Hz), 6.88 (s, 2H), 2.67 (d, 4H, $J=6.8$ Hz), 1.26 (m, 82H), 0.89 (m, 12H). MS (MALDI-TOF): m/z 1160.7(M) $^+$, HRMS (MALDI, m/z) Calcd. For $\text{C}_{64}\text{H}_{104}\text{S}_4\text{Br}_2(\text{M})^+$: 1158.5358(M) $^+$; Found: 1158.5382.

2.2.11 聚合物P的合成

依次向封管中加入化合物A (349 mg, 0.69 mmol)、四三苯基磷钯(80.0 mg, 0.069 mmol)、化合物B (800 mg, 0.69 mmol), 抽空换氮三次, 加入甲苯(5 mL), 回流72 h; 冷却至室温, 将反应液倒入300 mL甲醇中沉析, 聚合物分别用丙酮、石油醚、二氯甲烷、氯仿索氏提取纯化, 最后聚合物P通过氯仿提取出来; 将最后提取出的溶液滴入甲醇, 过滤, 真空干燥除去溶剂, 产率为23%. Anal. Calcd. for $\text{C}_{77}\text{H}_{114}\text{N}_2\text{OS}_4$: C, 76.31; H, 9.48; N, 2.31; Found: C, 75.86; H, 9.11; N, 2.35.

2.2.12 化合物12的合成

向三口瓶中加入化合物11 (0.947 g, 3.40 mmol),

抽空换氮三次, 加入30 mL氯仿, 15 mL冰乙酸; 在0℃条件下加入NBS (445 mg, 2.50 mmol), 然后恢复室温过夜; 加水淬灭, 有机相用二氯甲烷萃取, 分液后使用无水硫酸镁干燥; 使用砂芯漏斗抽滤除去硫酸镁, 滤液浓缩后硅胶柱纯化(洗脱液为石油醚), 得到白色固体1.10 g, 产率为91%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 6.92 (d, 1H, $J=4.0$ Hz), 6.89 (d, 1H, $J=3.6$ Hz), 6.81 (d, 1H, $J=4.0$ Hz), 6.65 (d, 1H, $J=3.2$ Hz), 2.76 (t, 2H, $J=7.6$ Hz), 1.65 (m, 2H), 1.26 (m, 10H), 0.87 (t, 3H, $J=6.8$ Hz).

2.2.13 小分子S1的合成

向三口瓶中加入四三苯基膦钯 (51.0 mg, 0.044 mmol)、化合物12 (0.350 g, 0.98 mmol)、化合物A (0.226 g, 0.44 mmol)、甲苯(20 mL), 抽空换氮三次. 反应混合物回流18 h; 在室温条件下加入氟化钾 (50.0 mg, 0.860 mmol)搅拌20 min, 加水淬灭, 有机相用氯仿萃取, 使用布氏漏斗抽滤, 乙酸乙酯、石油醚冲洗滤饼, 固体使用氯仿重结晶纯化, 得到黄色固体0.201 g, 产率为61%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 8.96 (s, 2H), 8.07 (d, 2H, $J=2.0$ Hz), 7.34 (d, 2H, $J=3.6$ Hz), 7.09 (d, 2H, $J=4.0$ Hz), 7.04 (d, 2H, $J=3.6$ Hz), 6.69 (d, 2H, $J=3.6$ Hz), 2.78 (t, 4H, $J=7.6$ Hz), 1.67 (m, 4H), 1.28 (m, 20H), 0.88 (t, 6H, $J=6.8$ Hz). MS (MALDI-TOF): m/z 571.3(M) $^+$, HRMS (MALDI, m/z) Calcd. For $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{OS}_2$ (M) $^+$: 571.2831(M) $^+$; Found: 571.2811.

2.2.14 小分子S2的合成

向三口瓶中加入四三苯基膦钯 (60.0 mg, 0.0519 mmol)、化合物13 (0.250 g, 0.90 mmol)、化合物A (0.206 g, 0.40 mmol)、甲苯(15.0 mL), 抽空换氮三次. 反应混合物回流18 h; 在室温条件下加入氟化钾 (50.0 mg, 0.86 mmol)搅拌20 min, 加水淬灭, 有机相用氯仿萃取, 使用布氏漏斗抽滤, 乙酸乙酯、石油醚冲洗滤饼, 固体使用氯仿重结晶纯化, 得到黄色固体0.157 g, 产率为67%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 8.95 (d, 2H, $J=2.0$ Hz), 8.08 (d, 2H, $J=2.4$ Hz), 7.28 (d, 2H, $J=3.6$ Hz), 6.81 (d, 2H, $J=3.6$ Hz), 2.84 (t, 4H, $J=7.6$ Hz), 1.71 (m, 4H), 1.25 (m, 20H), 0.87 (m, 6H). MS (MALDI-TOF): m/z 735.4(M) $^+$, HRMS (MALDI, m/z)

Calcd. For $\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{OS}_4$ (M) $^+$: 735.2571(M) $^+$; Found: 735.2565.

3 结果与讨论

3.1 材料合成

目标聚合物的合成路线如图1所示, 我们以1,10-菲洛琳为起始原料, 通过液溴引入溴取代基制备得到化合物2, 随后用硝酸氧化, 得到4,5-二氮杂茛酮二溴试剂3, 再通过Stille反应得到关键中间体二氮杂茛酮锡试剂A. 化合物A具有很好的稳定性, 可以通过柱层析进行分离, 随后由乙醇重结晶纯化得到的黄绿色晶体. 对于聚合物的另一关键结构单元B, 二溴代联四噻吩衍生物, 我们先制备了2-溴-3-(2-壬基十四烷基)噻吩化合物8, 化合物8与连二噻吩锡试剂在钯络合物催化下得到联四噻吩化合物10. 化合物10与两当量NBS反应得到化合物B. 化合物B与二氮杂茛酮锡试剂A进行Stille偶联反应得到目标聚合物P. 我们利用索氏提取器依次使用丙酮、石油醚、二氯甲烷、氯仿对聚合物P进行纯化. 最后将聚合物P的氯仿提取液滴入大量甲醇中沉析得到聚合物P的固体粉末. 聚合物P的纯度经元素分析进行了表征, 实验值与理论值的误差在5%以内. 高温凝胶渗透色谱(GPC)结果显示聚合物P数均分子量为16 KDa, 分散度为2.18.

3.2 聚合物的掺杂研究

首先, 我们对聚合物P的酸掺杂进行了探究. 由于聚合物P是由氯仿索氏提取纯化得到, 所以我们选用氯仿作为溶剂, 甲磺酸作为掺杂剂, 通过吸收光谱来研究聚合物P酸掺杂前后的变化. 图2a给出了聚合物P的甲磺酸滴定曲线, 未掺杂前聚合物P溶液(0.01 mg/mL)在400~700 nm间有一强的吸收峰, 吸收峰的波长为493 nm. 随着甲磺酸的加入, 聚合物在493 nm处吸收峰的强度逐渐降低, 并在593 nm处出现新的吸收峰. 加入10当量甲磺酸时, 593 nm处的吸收峰强度达到最高. 进一步滴加甲磺酸, 593 nm处的吸收峰强度逐渐降低, 在693 nm处出现新的吸收峰. 向上述溶液滴加过量三乙胺后, 聚合物P的吸收恢复(图2b), 证明上述吸收的改变是由聚合物中氮原子的质子化引起的. 由于聚合物P中氮杂茛单元上有两个氮原子, 我们认为593 nm处的吸收峰是一个氮原子质子化产物(P-H $^+$)的

图 1 聚合物P的合成路线

Figure 1 The synthetic routes of polymer P.

吸收, 693 nm处的吸收峰为两个氮原子质子化产物 ($P-2H^+$) 的吸收。

在此基础上我们发现, 向单质子化产物 $P-H^+$ 溶液中滴加碘离子后, 溶液最大吸收峰红移约 30 nm, 显示聚合物 **P** 在酸掺杂的基础上可以进一步被碘离子掺杂。双质子化产物 $P-2H^+$ 同样可以被碘离子进一步掺杂, 掺杂后的吸收光谱发生蓝移, 且与碘离子掺杂的 $P-H^+$ 吸收光谱重合, 表明 $P-H^+$ 和 $P-2H^+$ 被碘离子掺杂后生成同一产物 (图 3a)。未被酸掺杂的聚合物 **P** 对碘离子无响应 (图 3b)。为了排除甲磺酸和碘离子的影响, 我们对四丁基碘化铵和甲磺酸自身的吸收光谱进行了测试, 发现在 300~800 nm 两者都无吸收峰, 但两者混合后在 380 和 300 nm 左右会出现两个特征吸收峰。向聚合物 **P**、

$P-H^+$ 和 $P-2H^+$ 的溶液中分别滴加其他卤素离子如氟离子、氯离子和溴离子, 它们的吸收光谱均无明显变化 (图 4), 显示了 $P-H^+$ 和 $P-2H^+$ 对碘离子的选择性响应。

由于聚合物结构复杂, 分子间存在多种相互作用, 为探究碘离子的掺杂机制和掺杂位点, 我们设计合成了含有 4,5-二氮杂茚酮和噻吩的 D-A 型小分子 **S1** 和 **S2**。两个小分子拥有不同的共轭长度, 其合成路线如图 5 所示。

图 6 给出了 **S1** 和 **S2** 溶液 (浓度皆为 0.01 mg/mL) 先后加入甲磺酸和碘离子后的吸收光谱。与 **S1** 相比, 单质子化产物 $S1-H^+$ 的最大吸收峰发生红移 (红移近 80 nm), 溶液颜色由橙色变为紫色; 双质子化产物 $S1-2H^+$ 的最大吸收峰进一步红移约 140 nm, 溶液颜色变为深蓝色。

图 2 (a) 聚合物P的酸滴定吸收光谱; (b) 聚合物P质子化产物加入三乙胺后的吸收光谱(溶液浓度为0.01 mg/mL) (网络版彩图)

Figure 2 (a) The acid titrated absorption spectra of polymer P; (b) the absorption spectra of protonated polymers upon addition of triethylamine (solution concentration: 0.01 mg/mL) (color online).

图 3 (a) 聚物质子化产物P-H⁺和P-2H⁺被碘离子掺杂前后的吸收光谱; (b) 聚合物P溶液加入卤素离子前后的吸收光谱(溶液浓度为0.01 mg/mL) (网络版彩图)

Figure 3 (a) The absorption spectra of P-H⁺ and P-2H⁺ solutions before and after doping with iodide ion; (b) absorption spectra of polymer P solution before and after adding halogen ions (solution concentration: 0.01 mg/mL) (color online).

图 4 聚物质子化产物P-H⁺(a)和P-2H⁺(b)溶液加入卤素离子前后的吸收光谱(溶液浓度为0.01 mg/mL) (网络版彩图)

Figure 4 UV-vis absorption spectra of P-H⁺ (a) and P-2H⁺ (b) solutions before and after adding halogen ions (solution concentration: 0.01 mg/mL) (color online).

随着碘离子的加入, S1-H⁺的吸收光谱发生红移, 而S1-2H⁺的吸收光谱发生蓝移, 且两者加入碘离子后的吸收光谱重合。

与S1类似, 随着甲磺酸的加入, S2吸收光谱中最大吸收峰发生红移, 溶液颜色先由无色变为黄色(单质子化产物S2-H⁺)再变为红色(双质子化产物S2-2H⁺), 滴

图 5 小分子S1和S2的合成路线

Figure 5 The synthetic routes of S1 and S2.

图 6 小分子化合物S1和S2被酸化学掺杂和酸化学掺杂后再被碘离子掺杂的吸收光谱(a, b)及溶液颜色变化(c) (溶液浓度为0.01 mg/mL). (I~IV为小分子S1; V~VIII为小分子S2; 其中I、V为S1和S2; II、VI为单质子化产物S1-H⁺和S2-H⁺; III、VII为双质子化产物S1-2H⁺和S2-2H⁺; IV、VIII为酸化学掺杂体系再被碘离子掺杂) (网络版彩图)

Figure 6 UV-Vis absorption spectra (a, b) and solution color (c) of S1 and S2 before and after doping with acid and iodide ion (solution concentration: 0.01 mg/mL). (for (c): I, S1; II, S1-H⁺; III, S1-2H⁺; IV, S1-H⁺ further doping with iodide ion; V, S2; VI, S2-H⁺; VII, S2-2H⁺; VIII, S2-H⁺ further doping with iodide ion) (color online).

加碘离子后, S2-H⁺的最大吸收峰红移了近60 nm, S2-2H⁺的最大吸收峰则蓝移了近40 nm, S2-H⁺和S2-2H⁺加碘离子后的吸收光谱重合。

上述结果表明, 与聚合物P类似, 小分子S1和S2可以先被酸两次掺杂, 再被碘离子掺杂, 并且它们的单质子化产物和双质子化产物与碘离子作用后的产物相同, 即小分子S1和S2与聚合物P具有相同的掺杂行为

和掺杂机制。由于用于掺杂研究的S1和S2溶液浓度很低, 且小分子化合物S1和S2分子间相互作用弱, 我们认为对于S1和S2的酸掺杂、碘离子掺杂发生在单个分子上。由于聚合物P与碘离子无相互作用, 而P-H⁺可以与碘离子相互作用, 表明质子化是聚合物与碘离子相互作用的基础。此外双质子化产物和单质子化产物与碘离子作用后的产物一致, 显示在双质子化产物溶

液中加入碘离子后, 发生了去质子化, 即双质子化产物失去一个质子. 基于上述结果, 我们认为碘离子的掺杂机制是碘离子与质子化的4,5-二氮杂茚酮结构单元通过氢键和N...I相互作用生成一个稳定的六元环结构(图7), 类似六元环结构已被单晶结构证实^[21].

我们采用四探针法对聚合物P掺杂前后的电导特性进行了初步研究(图8). 电导率(σ , S/cm)由公式 $\sigma=L/(R*W*d)$ 计算出, 其中 L 是器件的沟道长度, W 是器件的宽度, d 是薄膜的厚度. 掺杂前聚合物P的电导率为 10^{-4} S/cm, 甲磺酸掺杂后的聚合物薄膜的电导率提升一个数量级, 达 10^{-3} S/cm. 进一步引入碘离子掺杂后电导率约为 2.8×10^{-4} S/cm.

4 结论

我们设计合成了一种含4,5-二氮杂茚酮结构单元的共轭聚合物, 并通过吸收光谱对其掺杂特性和掺杂机制进行研究. 紫外可见吸收光谱显示, 聚合物可以被甲磺酸进行两次掺杂, 掺杂后溶液最大吸收峰发生红移, 最大红移近200 nm. 酸掺杂后的体系可以进一步被碘离子第三次掺杂. 借助含4,5-二氮杂茚酮结构单元的共轭小分子, 我们推测碘离子的掺杂机制是碘离子与质子化的氮杂茚酮结构单元通过氢键和N...I相互作用生成一个稳定的六元环结构. 采用四探针法对

图7 推测的碘离子复合物结构

Figure 7 The plausible structure of iodide ion adduct.

图8 多次掺杂前后聚合物的电阻曲线(网络版彩图)

Figure 8 The resistance measurements of polymer before and after doping (color online).

聚合物掺杂前后的电导率进行了测试, 酸掺杂后聚合物的电导率达到 10^{-3} S/cm. 上述结果表明4,5-二氮杂茚酮共轭分子是一类潜在的可多次掺杂半导体分子.

参考文献

- 1 Park NG. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 2983–2985
- 2 Hättig C, Kloppe W, Köhn A, Tew DP. *Chem Rev*, 2012, 112: 4–74
- 3 Takimiya K, Osaka I, Nakano M. *Chem Mater*, 2014, 26: 587–593
- 4 Cheng YJ, Yang SH, Hsu CS. *Chem Rev*, 2009, 109: 5868–5923
- 5 Lu G, Blakesley J, Himmelberger S, Pingel P, Frisch J, Lieberwirth I, Salzmann I, Oehzelt M, Di Pietro R, Salleo A, Koch N, Neher D. *Nat Commun*, 2013, 4: 1588
- 6 Yurash B, Cao DX, Brus VV, Leifert D, Wang M, Dixon A, Seifrid M, Mansour AE, Lungwitz D, Liu T, Santiago PJ, Graham KR, Koch N, Bazan GC, Nguyen TQ. *Nat Mater*, 2019, 18: 1327–1334
- 7 Kiefer D, Kroon R, Hofmann AI, Sun H, Liu X, Giovannitti A, Stegerer D, Cano A, Hynynen J, Yu L, Zhang Y, Nai D, Harrelson TF, Sommer M, Moulé AJ, Kemerink M, Marder SR, McCulloch I, Fahlman M, Fabiano S, Müller C. *Nat Mater*, 2019, 18: 149–155
- 8 Krukiewicz K, Katunin A. *Synth Met*, 2016, 214: 45–49
- 9 Ashokan S, Ponnuswamy V, Jayamurugan P, Chandrasekaran J, Subba Rao YV. *Superlattices Microstruct*, 2015, 85: 282–293
- 10 Wang M, Wang M, Lin HH, Ballabio M, Zhong H, Bonn M, Zhou S, Heine T, Cánovas E, Dong R, Feng X. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 21622–21627
- 11 Feng K, Guo H, Wang J, Shi Y, Wu Z, Su M, Zhang X, Son JH, Woo HY, Guo X. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 1539–1552
- 12 Liu J, Liu W, Aydin E, Harrison GT, Isikgor FH, Yang X, Subbiah AS, De Wolf S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 23874–23884

- 13 Wang C, Sun K, Fu J, Chen R, Li M, Zang Z, Liu X, Li B, Gong H, Ouyang J. *Adv Sustain Syst*, 2018, 2: 1800085
- 14 Shao X, Wang J, Marder TB, Xie Z, Liu J, Wang L. *Macromolecules*, 2021, 54: 6718–6725
- 15 Harris JD, Liu J, Carter KR. *Macromolecules*, 2015, 48: 6970–6977
- 16 Green JP, Dai H, Aniés F, Heeney M. *Macromolecules*, 2020, 53: 6649–6655
- 17 Kanibolotsky AL, Perepichka IF, Skabara PJ. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2695–2728
- 18 Solodukhin AN, Luponosov YN, Mannanov AL, Savchenko PS, Bakirov AV, Shcherbina MA, Chvalun SN, Paraschuk DY, Ponomarenko SA. *Energies*, 2021, 14: 3596
- 19 Green JP, Han Y, Kilmurray R, McLachlan MA, Anthopoulos TD, Heeney M. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7148–7151
- 20 Annibale VT, Dalessandro DA, Song D. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16175–16183
- 21 Vlasenko YA, Postnikov PS, Trusova ME, Shafir A, Zhdankin VV, Yoshimura A, Yusubov MS. *J Org Chem*, 2018, 83: 12056–12070

Acid doping and iodide ion response of 4,5-diazofluorenone-contained polymer

Dewei Wang¹, Qun Qian^{1*}, Hongxiang Li^{2*}

¹ School of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China

² School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

*Corresponding authors (email: qianqun@shu.edu.cn; lihongxiang@ecust.edu.cn)

Abstract: 4,5-Diazofluorenone is a potential polymer semiconductor unit because it has high thermal stability, low LUMO energy level, and can be doped with acid. In this article, 4,5-diazofluorenone-contained donor-acceptor type polymer semiconductor is designed and synthesized. Experimental results show that the polymer can be doubly doped with mesylate acid, accompanied with the maximum solution peak absorption red-shifting and distinct color change. Interestingly, after acid doping, the polymer can be further doped with iodide ion. Film conductance measurement shows that the conductance of the polymer changes significantly before and after doping. These results demonstrate the 4,5-diazofluorenone unit can be applied into the polymer semiconductor with multiple doping character.

Keywords: polymer semiconductor, 4,5-diazofluorenone, acid doping, ion-response

doi: [10.1360/SSC-2021-0190](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0190)