

可溶液加工的吡咯并吡咯二酮光伏材料的合成

应伟江, 花建丽

(华东理工大学结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室和精细化工研究所, 上海 200237)

摘要: 利用 Suzuki 偶联反应合成一种新型的 D-A-D 型三苯胺-吡咯并吡咯二酮 (DPP)-三苯胺类衍生物 (DPPE), 通过核磁、质谱、紫外和稳态发光光谱等方法对其结构和性能进行表征和测试。该化合物具有良好的溶解性、宽的吸收光谱和优良的成膜性; 稳态发光光谱研究发现, DPPE 给体和 PCBM 受体共混时, DPPE 给体的荧光强烈猝灭。初步研究结果表明: 该化合物是一种潜在的可溶液加工的光伏材料。

关键词: 应用化学; 吡咯并吡咯二酮; 三苯胺; 合成; 本体异质结; 光伏材料

中图分类号: O69 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-2850(2011)04-0587-6

Synthesis of solution processable photovoltaic materials based on diketopyrrolopyrrole

YING Weijiang, HUA Jianli

(Key Laboratory for Advanced Materials and Institute of Fine Chemicals, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A new type of D-A-D type triphenylamine-diketopyrrolopyrrole-triphenylamine derivatives was synthesized via Suzuki coupling reaction, in which the structure and the performance were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectra (MS), ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption and steady-state photoluminescence spectra, respectively. The compound has a good solubility, wide absorption spectrum and fine film-forming properties. The steady-state photoluminescence of DPPE and PCBM blends shows the donor of DPPE is strongly quenched, the initial results suggest that the compound is a promising candidate for solution processable photovoltaic materials.

Key words: applied chemistry; diketopyrrolopyrrole; triphenylamine; synthesis; bulk heterojunction; photovoltaic materials

0 引言

能源是世界经济发展的首要问题, 新型的太阳电池是目前太阳能利用研究的重要内容, 有机太阳电池由于成本低、重量轻、制作工艺简单、可制备成柔性器件等优点, 目前已成为太阳电池研究领域的一个新热点^[1~3]。近几年来, 基于可溶液加工的小分子本体异质结 (bulk heterojunction, BHJ) 的有机薄膜太阳电池取得了重要进展^[4~7], BHJ 太阳电池通常由共轭有机化合物 (电子给体) 和 PCBM (电子受体) 的共混膜 (吸光活性层) 夹在 ITO 透光电极 (正极) 和 Al 等金属电极 (负极) 之间组成。到目前为止, 该类可溶液加工的小分子电池的光电转换效率已高达 4.8%^[6], 尽管还低于聚合物太阳能电池的 7.4%^[8], 但是有机小分子具有许多聚合物不可比拟的优势, 如合成及纯化简单、分子量小且容易确定、有较高的电荷迁移率和溶解性好等特点。

DPP 类化合物是一类全新结构的高性能有机颜料, 该类颜料的问世被誉为有机颜料发展史上一个

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 (200900074110004); 上海科委基金 (10520709700); 上海市人才发展基金

作者简介: 应伟江 (1985—), 男, 博士研究生, 主要研究方向: 有机光电功能材料

通信联系人: 花建丽, 教授, 主要研究方向: 有机光电功能材料. E-mail: jlhua@ecust.edu.cn

新的里程碑。DPP 颜料具有优异的化学、热和光化学稳定性,在 300~600 nm 附近具有很强的吸收性,未经取代的 DPP 是一种不具备可加工性能的有机颜料,被广泛用在高性能涂料、油墨或塑料中,而酰胺氮上氢经过简单的烷基取代之后其可加工性能得到明显改善,侧链烷基长度大于 4 个碳原子烷基取代的 DPP 衍生物即具备良好的溶解性,因此 DPP 类衍生物得到了广泛的研究^[9~11]。最近,以 DPP 为核的有机小分子作为太阳能电池中的给体材料已经被相继报道^[4~5],表现出良好的光谱响应和光伏性能。而三苯胺(TPA)是一类被广泛用于空穴传输研究的材料^[12~14],其非晶性提高了有机太阳能电池材料的各向同性光学性质和电荷传输。基于以上思路,设计合成了以 DPP 为核、三苯胺为给体的一种新型 D-A-D 型三苯胺-吡咯并吡咯二酮(DPP)-三苯胺类衍生物(DPPE),希望该化合物具有好的溶解性、宽的吸收光谱和优良的成膜性,可用作可溶液加工的光伏材料,获得较高的光电转换效率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N,N-二甲基甲酰胺先用无水 MgSO_4 干燥过夜,再用 CaH_2 回流数小时后减压蒸馏;四氢呋喃用 KOH 干燥,钠丝回流数小时后蒸馏。柱层析用硅胶,化学纯(青岛海洋化工厂)。其他所有试剂如无特别说明,均为市售分析纯并直接使用。

熔点在 X-4 型显微熔点仪上测定;紫外-可见光谱在 Varian Cary 500 型分光光度计上进行;氢核磁谱采用 Bruker AM-500 型核磁共振仪测定;质谱用美国 MA1212 质谱仪测定;稳态发光光谱用 FluoroSENS 荧光光谱仪测定。

1.2 合成路线

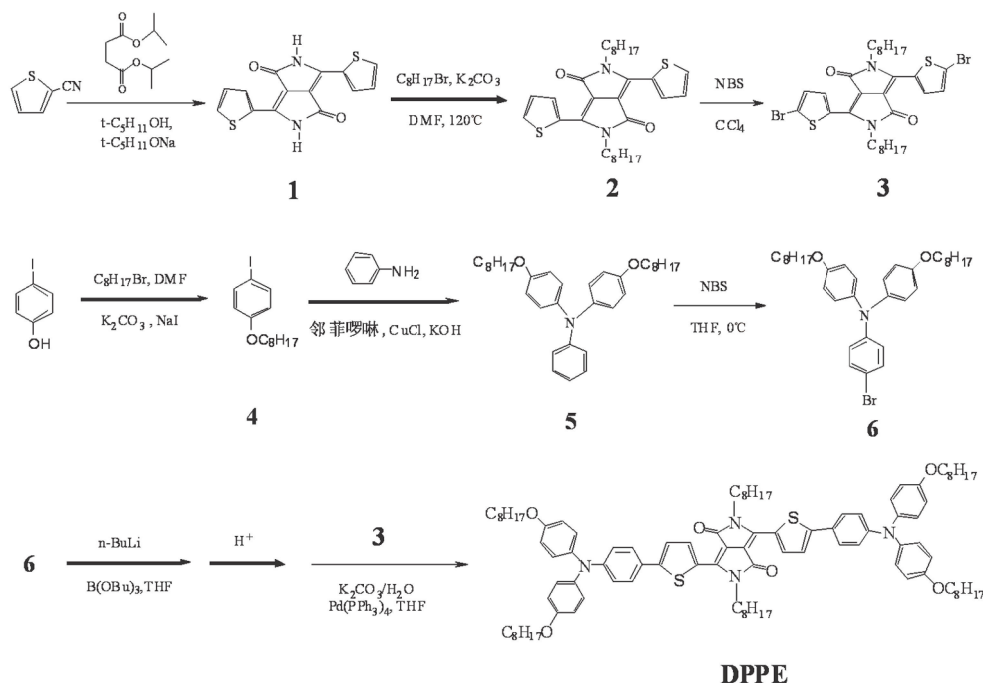


图 1 DPPE 的合成路径
Fig. 1 Synthetic route of DPPE

1.3 合成步骤与结构表征

1.3.1 化合物 1 的合成与表征

在 250 mL 三口瓶中加入 100 mL 叔戊醇,等温度稳定到 40°C 后加入 4.2 g 钠丝, 90°C 下反应

2.5 h. 降温至 60℃, 加入 10 g 2-氰基噻吩, 氩气保护。用针筒慢慢注入 9 mL 丁二酸二异丙酯。加完升温至 90℃, 反应 10 h. 停止反应后, 加入 30 mL 醋酸, 回流。趁热抽滤, 得到的粗产品用甲醇回流, 热过滤, 得到深红色固体, 产率 75%^[15~16]. mp: 143~144℃, ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 10⁻⁶): δ, 8.15 (dd, 1H), 7.92 (dd, 1H), 7.24 (t, 1H).

1.3.2 化合物 2 的合成与表征

在 100 mL 三口烧瓶中, 加入 2.0 g (6.66 mmol) 化合物 3, 2.76 g (20 mmol) K₂CO₃, 氩气保护, 注入 45 mL 处理过的 DMF, 加热至 120℃, 保持 1 h. 恒压滴液漏斗慢慢滴入 3 mL (16.6 mmol) 正溴辛烷 (溶于 15 mL DMF), 加热至 130℃, 反应 24 h. 停止反应, 将反应液倒入 600 mL 水中, 搅拌过夜, 析出固体, 抽滤。用石油醚: 二氯甲烷=2:1 柱层析, 得亮棕色固体 2.2 g, 产率 63.2%. mp: 142~144℃; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 10⁻⁶): δ, 8.94 (d, *J*=4.0 Hz, 2H), 7.65 (d, *J*=4.8 Hz, 2H), 7.29 (d, *J*=5.0 Hz, 2H), 4.08 (m, 4H), 1.75 (m, 4H), 1.48~1.18 (m, 20H), 0.88 (m, 6H).

1.3.3 化合物 3 的合成与表征

100 mL 两口烧瓶 (包裹铝纸) 中加入 1.58 g (3 mmol) 化合物 4, NBS 1.12 g (6.3 mmol), 50 mL CCl₄, 氩气保护, 常温反应 48 h. 停止反应后, 向溶液中加入甲醇猝灭反应, 旋蒸除去溶剂后, 用热甲醇超声洗涤, 抽滤, 得到 1.53 g 紫色固体, 产率 74.7%. mp: 194~195℃, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 10⁻⁶): δ, 8.69 (d, *J*=4.0 Hz, 2H), 7.25 (d, *J*=4.0 Hz, 2H), 3.99 (m, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.44~1.24 (m, 20H), 0.88 (m, 6H).

1.3.4 化合物 4 的合成与表征

在 250 mL 三口瓶中加入 8.8 g (40 mmol) 对碘苯酚, 8.5 g (44 mmol) 正溴辛烷, 10 g (80 mmol) K₂CO₃, 6 g (40 mmol) KI, 80 mL DMF, 氩气保护。90℃下搅拌 24 h, 倒入水中。产物用二氯甲烷萃取, 再水洗, 无水 MgSO₄ 干燥^[17]。用石油醚柱层析得到浅黄色液体, 产率 86.3%. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 10⁻⁶): δ, 7.53 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 6.66 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 3.90 (m, 2H), 1.75~0.88 (m, 15H).

1.3.5 化合物 5 的合成与表征

在 100 mL 三口烧瓶中加入 4 g (6 mmol) 化合物 4, 560 mg (3 mmol) 苯胺, 0.4 g 邻菲罗啉, 0.4 g CuCl, 2.54 g KOH 和 35 mL 甲苯, 氩气保护, 加热回流 24 h. 反应完后, 冷却至 55℃左右, 加入适量甲苯和水, 趁热分液, 有机层水洗, 旋干。用石油醚: 二氯甲烷=8:1 柱层析, 得到浅黄色溶液 1.90 g, 产率 63.3%. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 10⁻⁶): δ, 7.28~6.83 (m, 13H), 3.95 (m, 4H), 1.80~0.92 (m, 30H).

1.3.6 化合物 6 的合成与表征

在 50 mL 两口烧瓶中加入 1.5 g (3 mmol) 化合物 5, 534 mg (3 mmol) NBS 和 20 mL THF, 氩气保护, 在 0℃下反应 3 h. 把反应液倒入水中, 用二氯甲烷萃取, 无水 MgSO₄ 干燥, 过滤, 旋干。用石油醚: 二氯甲烷=8:1 柱层析, 真空抽干, 得到黄色液体 1.58 g, 产率 90.8%. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 10⁻⁶): δ, 7.23 (m, 2H), 7.01 (m, 4H), 6.79 (m, 6H), 3.92 (m, 4H), 1.77~0.92 (m, 30H).

1.3.7 目标产物 DPPE 的合成与表征

1) 做好充分的干燥工作。在 25 mL 克氏反应器中加入 1.16 g (2 mmol) 化合物 6, 氩气保护后注入 10 mL 重蒸的 THF 溶解, -78℃下冷却 0.5 h. 氩气保护下注入 1.9 mL (3 mmol) 丁基锂, 反应 30 min 后注入 0.82 mL (3 mmol) 硼酸三丁酯, 反应 2 h. 从冷冻机中取出, 室温反应 2 h. 然后用针筒向容器中滴加 3 mol/L 的盐酸, 溶液慢慢分层, 至上层溶液不再变化, 使 pH=1~2, 再向反应容器中滴加饱和的 K₂CO₃ 溶液至不再有气泡产生。

2) 在 100 mL 三口瓶中加入 341 mg (0.5 mmol) 化合物 3, 1 g K_2CO_3 , 5 mL 水, 催化量 $[Pd(PPh_3)_4]$, 20 mL THF, 在 50℃ 下保持 30 min. 将 1) 中上层溶液用针筒注入三口瓶中, 回流 15 h. 停止反应, 分液, 取上层溶液。旋蒸除去 THF, CH_2Cl_2 溶解, 无水 $MgSO_4$ 干燥, 过滤, 旋干。用石油醚: 二氯甲烷 = 2 : 1 柱层析分离纯化得到 647 mg 蓝紫色固体, 产率 85%。 ^1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 10^{-6}): δ , 8.98 (d, $J=4.1$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8.7$ Hz, 4H), 7.33 (d, $J=4.1$ Hz, 2H), 7.08 (d, $J=8.9$ Hz, 8H), 6.91 (d, $J=8.7$ Hz, 4H), 6.85 (d, $J=8.9$ Hz, 8H), 4.10 (m, 4H), 3.94 (m, 8H), 1.78 (m, 12H), 1.45 (m, 12H), 1.31 (m, 48H), 0.90 (m, 18H); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 155.99; 139.85; 127.07; 126.82; 119.56; 115.37; 77.35; 77.04; 76.72; 68.28; 31.84; 30.05; 29.40; 29.35; 29.27; 26.95; 26.10; 22.69; 22.65; 14.13; MS (ESI) m/z (%): 1 523.1 ($[M+H]^+$, 100).

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成讨论

在制备化合物 1 时, 反应需氩气保护, 防止噻吩在高温下开环导致产率降低; 化合物 2 的合成中, 原料加热保持 1 h 后再加入溴辛烷, 能提高反应产率; 3 是合成目标产物的关键中间体, 为防止在合成过程中生成大量单溴取代产物和副产物, 溴代时以原料 2 : NBS = 1 : 2.1 投料为最佳。其中, 单溴产物可以用热的甲醇溶液洗去; 中间体 5 的合成也是关键, 因为乌尔曼反应不易进行, 一般产率较低。实验表明, 加入原料质量 10% 的催化剂可以得到比较高的产率。化合物 3 和 6 通过 Suzuki 偶联得到目标产物 DPPE, 丁基锂反应要进行严格的干燥除水, 终产物结构经过核磁、质谱等光谱确证。

DPPE 在氯苯和氯仿中有很好的溶解性, 将其旋涂在石英片上能形成一层薄膜; 同样, DPPE 和 PCBM 共混旋涂也能形成膜, 因此该化合物是一种潜在的可溶液加工的光伏材料, 可以较好地制成本体异质结太阳能电池器件。

2.2 化合物的光学性质

2.2.1 化合物及膜的紫外-可见吸收光谱

图 2 为 DPPE 的氯仿溶液和膜的紫外可见吸收光谱。两者在 300~400 nm 和 500~700 nm 有吸收, 分别是三苯胺和 DPP 的特征吸收。从图谱中可以看出: 化合物膜的吸收峰出现蓝移和红移现象, 吸收光谱大大的拓宽。DPP 类衍生物 (DPPE) 结构设计的目的之一是提高其在可见光区的吸收范围, 因此选择在 DPP 两边连上三苯胺结构, 成功拓展了其吸收光谱范围, 这对于提高太阳光谱的吸收是有利的。

2.2.2 共混物膜的吸收光谱

图 3 显示 DPPE 膜和 DPPE/PCBM (1 : 1) 膜的光密度吸收光谱。由图 3 可以看出: 共混膜在 200~400 nm 处加强的吸收为 PCBM 吸收, 并且共混膜的吸收有红移, 说明共混物能形成较好的晶型。

光照下共混物膜有好的吸收是太阳能电池有好的转换效率的前提之一。

2.2.3 稳态发光

通过给体和受体混合物膜的发射光谱的对比可以研究混合物中电子/能量传递情况, 因为激子在混合物中的辐射衰减将会引起荧光的猝灭。

由图 4 中膜和 DPPE/PCBM (1 : 1) 共混物膜的稳态发光光谱可以看出: DPPE 的发射光谱被

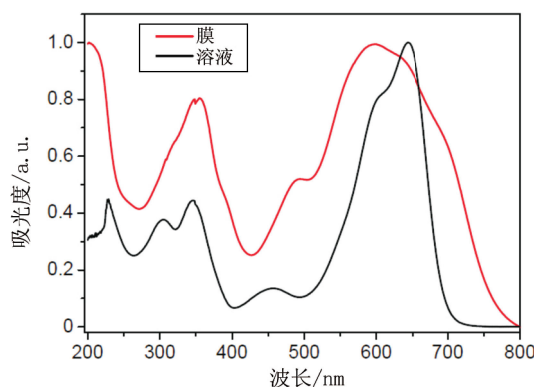


图 2 DPPE 的氯仿溶液 (1×10^{-5} mol/L) 和膜的吸收光谱

Fig. 2 Absorbance of the DPPE in chloroform (1×10^{-5} mol/L) and as film spun from chloroform solution

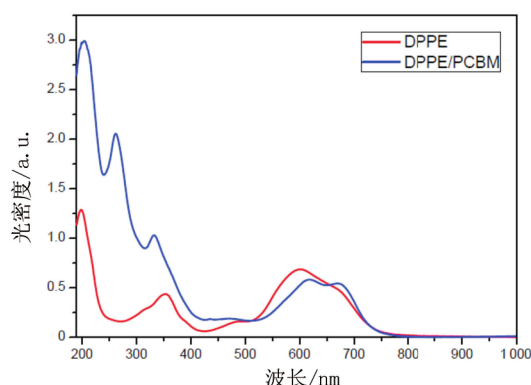


图3 DPPE膜和DPPE/PCBM(1:1)共混物膜的光密度测定

Fig. 3 Measurement of the optical density of DPPE films and DPPE/PCBM (1:1) blends

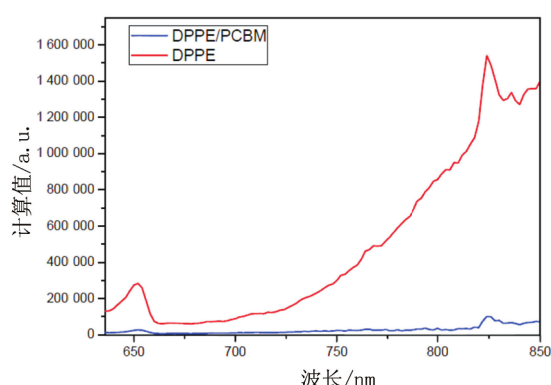


图4 膜和DPPE/PCBM(1:1)共混物膜的稳态发光光谱

Fig. 4 Steady-state photoluminescence of DPPE and DPPE/PCBM (1:1) blends (spun from chloroform).

PCBM强烈猝灭(~95%),说明在DPPE和PCBM间可能发生了电子/能量传递。将膜置于610 nm光持续照射下,可以看到高光致发光点。这部分可能是尺度大于材料的激子扩散长度的相分离区域。

3 结论

以DPP为原料,经过乌尔曼反应和Suzuki偶联等经典反应得到目标产物DPPE,其结构通过核磁、质谱等光谱表征。测试发现,化合物DPPE在甲苯、氯苯、氯仿、四氢呋喃等常用溶剂中都表现出很好的溶解性;从紫外可见光谱图中可以看出:目标产物DPPE的溶液和膜在可见光区有宽的吸收,并且可以较好地与PCBM共混旋涂成膜。这个新型的具有好溶解性、成膜性和宽吸收光谱的DPPE化合物能应用于本体异质结太阳能电池中,其溶液可加工的小分子光伏性能测试正在进行中。

[参考文献] (References)

- [1] YU G, GAO J, HUMMELEN J C, et al. Polymer photovoltaic cells-enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions[J]. Science, 1995, 270(5243): 1789-1791.
- [2] KIM J Y, LEE K, COATES N E, et al. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing[J]. Science, 2007, 317(5835): 222-225.
- [3] RICCARDO P O, MAGGINI M, CAMAIONI N. Polymer solar cells: recent approaches and achievements[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(2): 695-706.
- [4] TAMAYO A B, WALKER B, NGUYEN T Q, et al. A low band gap, solution processable oligothiophene with a diketopyrrolopyrrole core for use in organic solar cells[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(30): 11545-11551.
- [5] WALKER B, TOMAYO A B, DANG X D, et al. Nanoscale phase separation and high photovoltaic efficiency in solution-processed, small-molecule bulk heterojunction solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(19): 3063-3069.
- [6] MEI J G, GRAHAM K R, STALDER R, et al. Synthesis of isoindigo-based oligothiophenes for molecular bulk heterojunction solar cells[J]. Organic Letters, 2010, 12(4): 660-663.
- [7] COLELLA S, MAZZEO M, GRISORIO R, et al. Monodispersed molecular donors for bulk hetero-junction solar cells: from molecular properties to device performances[J]. Chemical Communication, 2010, 46(34): 6273-6275.
- [8] LIANG Y Y, XU Z, XIA J B, et al. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%[J]. Advanced Materials, 2010, 22(20): E135-E138.
- [9] TAMAYO A B, TANTIWIWAT M, WALKER B, et al. Design, synthesis, and self-assembly of oligothiophene

- derivatives with a diketopyrrolopyrrole core[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(39): 15543-15552.
- [10] ZHOU E J, WEI Q S, YAMAKAWA S, et al. Diketopyrrolopyrrole-based semiconducting polymer for photovoltaic device with photocurrent response wavelengths up to 1.1 μm [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(2): 821-826.
- [11] ZOU Y P, GENDRON D, NEAGU-PLESU R, et al. Synthesis and characterization of new low-bandgap diketopyrrolopyrrole-based copolymers[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(17): 6361-6365.
- [12] SHIROTA Y, KAGEYAMA H. Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices[J]. *Chemical Review*, 2007, 107(4): 953-1010.
- [13] WALZER K, MAENNIG B, PFEIFFER M, et al. Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers[J]. *Chemical Review*, 2007, 107(4): 1233-1271.
- [14] ZENG H P, WANG T T, SANDANAYAKA A S, et al. Photoinduced charge separation and charge recombination in [60] fullerene-ethylcarbazole and [60] fullerene-triphenylamines in polar solvents[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109(21): 4713-4720.
- [15] IQBAL A, JOST M, KIRCHMAYR R, et al. The synthesis and properties of 1A-diketo-pyrrolo[3,4-C]pyrroles[J]. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 1988, 97: 615.
- [16] YAMAMOTO, H. Fluorescent diketopyrrolopyrroles[P]. Switzerland, WO2004/090046, 2004-10-21.
- [17] WAN M X, SANG G Y, ZOU Y P, et al. A polythiophene derivative with dioctyloxyltriphenylamine-vinylene conjugated side chain: synthesis, hole mobility, and photovoltaic property[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(3): 1415-1421.