新型金属卟啉共轭聚合物的合成与光电流响应

赵金玲 李滨松 薄志山*

(中国科学院化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080. *联系人, E-mail: zsbo@iccas.ac.cn)

摘要 采用 Sonogashira偶联反应, 制备了几种以苄或卟啉为间隔基的新型金属卟啉共轭聚合物. 这些新型金属卟啉共轭聚合物具有较高的分子量、很好的溶解性和成膜性. 其光谱性质和光电流响应结果表明, 聚合物中卟啉的含量是影响卟啉聚合物光电流响应的主要因素, 且卟啉基团的引入有利于卟啉聚合物光电流的产生.

关键词 卟啉 共轭聚合物 光电流响应

近年来, 共轭聚合物在发光二极管、光电器件以及传感器等领域都显示出巨大的应用前景^[1~2], 受到了越来越广泛的关注. 尤其在光电器件的制备上, 与无机材料相比共轭聚合物具有成本低、适于用溶剂处理、易于制成大面积器件等优点. 并且随着新结构共轭聚合物的不断涌现以及器件结构的不断优化, 此类光电器件的效率正不断得到提高. 因此光电性能优异的新型共轭聚合物的制备仍是该领域最具挑战性的研究.

我们的长期目标就是合成含卟啉基团的大分子化合物, 并开发其光电性能. 众所周知, 卟啉是绿色植物光合作用的中心, 因此将卟啉引入聚合物主链是一项十分有意义的工作. 一直以来, 许多研究者都在致力于含卟啉基团的大分子化合物的设计与合成, 例如: 含卟啉单元的树枝状分子^[8~11]、卟啉线性齐聚物^[12~17]以及卟啉聚合物^[18~31]等. 在以前的工作中, 我们已制得了一系列苄基卟啉单体、苄基卟啉星型齐聚物和苄基卟啉超支化聚合物^[32,33], 其中苄基团上的烷基链可以提高卟啉环的溶解性, 却未破坏化合物中的共轭连接. 本文将报道一系列含有卟啉基团、可用于制备太阳能电池的共轭聚合物的合成. 为了提高电荷的传输性能, 本文将卟啉单体与卟啉单体共聚. 在初步的光电性能测试中, 发现聚合物中卟啉和卟啉基团的含量对其光电流响应有较大的影响.

1 实验

1.1 实验原料与仪器设备

四氢呋喃(THF)是在氮气保护下经金属钠干燥, 以二苯甲酮为指示剂, 回流两小时以上, 收集使用的. 甲苯在氮气保护下经金属钠干燥, 回流两小时以上, 收集使用. 二异丙胺、三乙胺(TEA)、吡咯是在氮气

保护下加入了氢化钙(CaH_2), 回流后收集使用. 反应用二氯甲烷加入氢化钙(CaH_2)作干燥剂, 回流后收集使用. N,N-二甲基甲酰胺(DMF)经分子筛干燥. 其他溶剂直接使用. 2-溴-7-三甲基硅基-9,9-二辛基苄^[32], 3,6-二溴代卟啉^[34], 化合物 4b^[34], 化合物 5b^[35], 9-(4-溴丁基)卟啉^[36], 化合物 7^[15,37~38], 化合物 8^[39], 9,9-二辛基 2,7-二碘卟啉^[39]是已知化合物, 都是根据以上文献制备的.

薄层色谱(TLC)分析在HSG(F254)型硅胶板上进行. 用柱层析法提纯产品时, 使用的是青岛海洋公司的 200-300 目硅胶. 核磁共振氢谱(^1H NMR)和碳谱(^{13}C NMR)在 300 MHz Bruker DM300 或 400 MHz AV40 核磁仪上测得, 溶剂为氘代氯仿. MALDI-TOF MS在BIFLEXIV型质谱仪上进行测试. 元素分析(EA)采用的是Flash EA 1112 型分析仪. 凝胶渗透色谱(GPC)的测试使用的是Waters公司提供的Waters510泵及Model 410 微分折射仪, 其淋洗液是THF, 流速 1.0 mL/min, 标样是聚苯乙烯. 紫外可见光谱在UV-1601PC型紫外可见分光光度计上进行测试, 溶剂是四氢呋喃; 荧光发射光谱在F-4500 型荧光分光光度计上进行测试, 溶剂是四氢呋喃. 产品在甲苯溶液中的荧光量子效率(Φ_F)是以嵌锌的四苯基卟啉为标样(ZnTPP , $\Phi_F = 0.033$ in toluene^[40])进行计算的. 光电流测试以 500 W的氙灯为模拟太阳光源, 用标准 600 型的伏安法分析仪和电化学工作站进行信号采集和分析. 三电极体系由工作电极、铂丝对电极以及 Ag/Ag^+ (0.1mol/L AgNO_3)参比电极构成. 工作电极用聚合物的甲苯溶液, 通过甩膜法制得.

1.2 单体的合成

7-三甲基硅基-9,9-二辛基苄-2-苯甲醛(化合物 1): 在-78℃氮气保护下, 向 2-溴-7-三甲基硅基-9,9-二辛

基苄(8.34 g, 15.4 mmol)的乙醚溶液中(100.0 mL)缓慢逐滴加丁基锂(5.9 mL, 2.89 mol/L正己烷中, 16.94 mmol). 首先在 -78°C 下反应 40 min, 再升温至 0°C 反应 0.5 h. 然后再冷却至 -78°C , 加入DMF(3.6 mL, 46.2 mmol). 最后自然升至室温, 搅拌过夜. 加入 2 mol/L的HCl水溶液(50 mL), 搅拌 2 h中止反应. 萃取、干燥后将所得油层再用柱层析法提纯得到白色固体化合物 **1**(6.8 g, 90%), 淋洗液是正己烷/二氯甲烷(3:1 体积比). ^1H NMR δ 10.04 (s, 1H), 7.86-7.83 (m, 3H), 7.75-7.73 (d, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.51-7.49 (d, 1H), 2.02-1.96 (m, 4H), 1.19-1.05 (m, 20H), 0.81-0.77 (m, 6H), 0.58 (m, 4H), 0.31 (s, 9H). ^{13}C NMR δ 192.4, 151.7, 151.2, 147.5, 141.5, 140.0, 135.3, 132.0, 130.5, 127.7, 123.1, 120.1, 120.0, 55.1, 39.9, 31.7, 29.9, 29.8, 29.1, 23.7, 22.6, 14.0, -1.0 . $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{OSi}$ 的元素分析实验值(%): C, 80.75; H, 10.27. 理论值(%): C, 79.91; H, 9.40.

7-碘-9,9-二辛基苄-2-苯甲醛(化合物 **2**): 将ICl溶液(17.1 mL, 1 mol/L CH_2Cl_2 中, 17.1 mmol)在 0°C 下滴加到化合物 **1**(7.0 g, 14.26 mmol)的 CH_2Cl_2 (50.0 mL)溶液中. 避光反应 12 h即可. 加入 0.1 mol/L NaOH水溶液(50.0 mL)中止反应. 将二氯甲烷和水萃取得到的油层用无水 Na_2SO_4 干燥. 旋干溶剂后, 用柱层析法提纯得到淡黄色固体化合物 **2**(7.43 g, 95.7%), 淋洗液是正己烷/二氯甲烷(2:1, 体积比). ^1H NMR δ 10.06 (s, 1H), 7.87-7.85 (d, 2H), 7.82-7.80 (d, 1H), 7.72-7.70 (d, 2H), 7.53-7.51 (d, 1H), 2.05-1.90 (m, 4H), 1.22-1.17 (m, 4H), 1.10-1.03 (m, 16H), 0.83-0.80 (m, 6H), 0.48 (m, 4H). ^{13}C NMR δ 191.8, 153.9, 150.4, 145.9, 138.7, 135.8, 135.2, 131.9, 130.1, 122.6, 122.0, 119.7, 94.4, 55.0, 39.6, 31.2, 29.3, 28.8, 28.7, 23.2, 22.1, 13.6. $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{IO}$ 的元素分析实验值(%): C, 66.17; H, 7.59. 理论值(%): C, 66.16; H, 7.48.

卟啉 **3**: 依次向圆底烧瓶中加入化合物 **2**(489.8 mg, 0.9 mmol)、5-(2,4,6-三甲基苯基)二吡咯甲烷(237.7 mg, 0.9 mmol)、干燥二氯甲烷(90.0 mL), 通 10 min 氮气后, 加入三氟醋酸(123 μL , 1.61 mmol). 体系在室温下搅拌 30 min 后加入四氯苯醌(442.6 mg, 1.8 mmol), 1 h 后加入三乙胺(224 μL , 1.61 mmol). 用柱层析法提纯得到紫色固体产品-自由碱基卟啉, 淋洗液是正己烷/二氯甲烷(1:1 体积比).

向自由碱基卟啉的四氢呋喃溶液中加入二水合醋酸锌(12 g, 5.5 mmol), 回流 4 h 以上. 旋干溶剂后, 用柱层析法提纯得到紫色固体卟啉 **3**(220 mg, 29%).

淋洗液是二氯甲烷. ^1H NMR δ 8.87 (m, 4H), 8.73 (m, 4H), 8.24 (m, 4H), 8.15 (m, 4H), 8.01 (d, 2H), 7.80 (m, 4H) 7.69 (d, 2H), 2.61 (m, 6H), 2.10 (m, 8H), 1.86 (m, 12H), 1.16 (m, 40H), 1.01 (m, 4H), 0.88 (m, 4H), 0.80 (t, 12H). $\text{C}_{96}\text{H}_{110}\text{I}_2\text{N}_4\text{Zn}$ 的元素分析实验值(%): C, 70.34; H, 6.76; N, 3.42. 理论值(%): C, 69.95; H, 6.85; N, 3.46.

化合物 **4a**: 将 3,6-二溴代卟啉(237.4 mg, 0.74 mmol)、9-(4-溴丁基)卟啉(232.4 mg, 0.77 mmol)、50%的氢氧化钠水溶液(5.0 mL)和甲苯(8.0 mL)加入一个干燥的圆底烧瓶中, 脱气后在氮气保护下加热到 60°C 反应 12 h. 先将油层分离出来, 然后用二氯甲烷将水层萃取 3 遍, 再将合并的油层用水洗 3 遍, 并用无水硫酸钠干燥. 旋干溶剂后, 用柱层析法提纯得到白色固体化合物 **4a**(290 mg, 72.3%). 淋洗液是正己烷/二氯甲烷(6:1 体积比). ^1H NMR δ 8.11 (m, 4H), 7.50-7.42 (m, 4H), 7.28-7.20 (m, 4H), 7.06-7.03 (d, 2H), 4.25-4.20 (t, 2H), 4.11-4.09 (t, 2H), 1.91 (m, 4H). ^{13}C NMR δ 140.2, 139.1, 129.1, 125.7, 123.5, 123.3, 122.9, 120.5, 119.0, 112.1, 110.2, 108.4, 42.9, 42.5, 26.5. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2$ 的元素分析实验值(%): C, 61.52; H, 4.27; N, 4.75. 理论值(%): C, 61.56; H, 4.06; N, 5.13.

化合物 **5a**: 将化合物 **4a**(142.9 mg, 0.262 mmol)、三甲基硅乙炔(100 μL , 0.71 mmol)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (15 mg, 0.0261 mmol)、 PPh_3 (34.5 mg, 0.13 mmol)、 CuI (7.5 mg, 0.039 mmol)、DMF(8.0 mL)和二异丙胺(4.0 mL)加到一个干燥的节门试管中. 体系在氮气保护下加热到 60°C 反应 6 d. 旋干溶剂后, 用柱层析法提纯得到淡黄色固体化合物 **5a**(120 mg, 78.9 %). 淋洗液是正己烷/二氯甲烷(4:1 体积比). ^1H NMR δ 8.17 (s, 2H), 8.11-8.09 (d, 2H), 7.52-7.50 (d, 2H), 7.47-7.43 (m, 2H), 7.30-7.23 (m, 4H), 7.11-7.09 (d, 2H), 4.26-4.23 (t, 2H), 4.12-4.09 (t, 2H), 2.05 (m, 4H), 0.30 (s, 18H). ^{13}C NMR δ 139.0, 138.9, 128.8, 124.5, 123.4, 121.6, 121.0, 119.2, 117.7, 112.7, 107.4, 107.2, 105.0, 90.9, 41.6, 41.2, 25.4, -1.1 . $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2$ 的元素分析实验值(%): C, 78.67; H, 6.93; N, 4.61. 理论值(%): C, 78.57; H, 6.94; N, 4.82.

化合物 **5b**: 将化合物 **4b**(207.2 mg, 0.48 mmol)、三甲基硅乙炔(200 μL , 1.43 mmol)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (10 mg, 0.017 mmol)、 PPh_3 (24.5 mg, 0.093 mol)、 CuI (3.5 mg, 0.018 mmol)和三乙胺(8.0 mL)加到一个干燥的节门试管中. 体系在氮气保护下加热到 60°C 反应 2 d. 旋干溶剂后, 用柱层析法提纯得到淡黄色油状物化合物 **5b**(180 mg, 80%). 淋洗液是正己烷/二氯甲烷(5:1 体

积比). ^1H NMR δ 8.19 (s, 2H), 7.59-7.56 (d, 2H), 7.33-7.28 (d, 2H), 4.27-4.22 (t, 2H), 1.86-1.79 (t, 2H), 1.43-1.23 (m, 10H), 0.88-0.84 (t, 3H), 0.29 (s, 18H). ^{13}C NMR δ 140.5, 129.9, 124.6, 122.3, 113.7, 108.7, 106.3, 92.0, 43.3, 31.7, 29.2, 29.1, 28.8, 27.2, 22.5, 14.0, 0.1. $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{NSi}_2$ 的元素分析实验值(%): C, 76.34; H, 8.66; N, 3.00. 理论值(%): C, 76.37; H, 8.76; N, 2.97.

化合物 **6a**: 将四正丁基氟化胺(TBAF, 0.9 mL, 0.9 mmol)加到化合物 **5a**(200 mg, 0.34 mmol)的二氯甲烷(50.0 mL)溶液中, 室温搅拌 1 h. 将反应后的溶液倒入一个短的干硅胶柱, 用二氯甲烷淋洗, 得到黄色固体化合物 **6a**(140 mg, 93 %). ^1H NMR δ 8.21 (s, 2H), 8.13-8.11 (d, 2H), 7.58 (d, 1H), 7.56-7.55 (d, 1H), 7.49-7.44 (m, 2H), 7.32-7.24 (m, 4H), 7.17-7.13 (d, 2H), 4.30-4.28 (t, 2H), 4.17-4.12 (t, 2H), 3.11 (s, 2H), 2.00-1.91 (m, 4H). ^{13}C NMR δ 139.9, 139.7, 129.7, 125.2, 124.2, 122.4, 121.7, 119.9, 118.5, 112.4, 108.3, 107.9, 84.1, 75.0, 42.4, 42.0, 26.1, 26.1. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_2$ 的元素分析实验值: C, 87.14; H, 5.78; N, 6.19. 理论值(%): C, 88.04; H, 5.54; N, 6.42.

化合物 **6b**: 将TBAF(0.8 mL, 0.8 mmol)加到化合物 **5b**(150 mg, 0.32 mmol)的二氯甲烷(50.0 mL)溶液中, 室温搅拌 1 h. 将反应后的溶液倒入一个短的干硅胶柱, 用二氯甲烷淋洗, 提纯后得到黄色固体化合物 **6a**(100 mg, 96 %). ^1H NMR δ 8.22 (s, 2H), 7.62-7.60 (d, 2H), 7.35-7.33 (d, 2H), 4.30-4.25 (t, 2H), 3.08 (s, 2H), 1.87-1.83 (t, 2H), 1.32-1.18 (m, 10H), 0.88-0.84 (t, 3H). ^{13}C NMR δ 139.5, 129.0, 123.7, 121.1, 111.5, 107.8, 83.6, 74.3, 42.2, 30.6, 28.2, 28.0, 27.8, 26.1, 21.5, 12.9. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}$ 的元素分析实验值(%): C, 87.17; H, 7.72; N, 4.26. 理论值(%): C, 88.03; H, 7.70; N, 4.28.

1.3 聚合物的合成

先向干燥的节门瓶中加入芳基双碘代物和双炔基化合物, 脱气后加入溶剂THF/二异丙胺, 再次脱气后加入催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (1%摩尔分数)和 CuI (2%摩尔分数). 此混合物在氮气保护下加热到 60 反应 2 d. 反应结束后, 旋干反应溶剂后, 依次用甲醇和正己烷作为不良溶剂, 用沉淀法提纯产品.

聚合物 **9**: 根据聚合物的合成过程, 将卟啉 **7**(56.5 mg, 0.056 mmol)、化合物 **8**(24.4 mg, 0.056 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.4 mg, 0.0005 mmol)、 CuI (0.2 mg, 0.0011 mmol)以及THF(6.0 mL)和二异丙胺(2.0 mL)加到一个干燥节门试管里, 沉淀后得到紫色固体

聚合物 **9**(58 mg, 87 %). ^1H NMR δ 8.96-8.83 (br, 8H), 8.28-8.27 (br, 4H), 8.00-7.97 (br, 4H), 7.71-7.66 (br, 6H), 7.31 (br, 4H), 2.66 (br, 6H), 1.92-1.87 (br, 12H), 1.26-1.19 (br, 28H), 0.90-0.87 (br, 6H).

聚合物 **10**: 根据聚合物的合成过程, 将卟啉 **3**(50 mg, 0.031 mmol)、化合物 **8**(13.4 mg, 0.031 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.2 mg, 0.0003 mmol)、 CuI (0.2 mg, 0.0011 mmol)以及THF(6.0 mL)和二异丙胺(2.0 mL)加入一个干燥节门试管. 沉淀后得到紫色固体聚合物 **10**(46 mg, 83 %). ^1H NMR δ 8.95-8.80 (br, 8H), 8.29-8.22 (br, 4H), 8.08-7.97 (br, 4H), 7.73-7.58 (m, 10H), 7.31 (br, 4H), 2.63 (br, 6H), 2.18-2.02 (br, 12H), 1.88 (br, 12H), 1.19 (br, 72H), 0.82 (br, 18H).

聚合物 **11**: 根据聚合物的合成过程, 将卟啉 **3**(30.5 mg, 0.019 mmol)、化合物 **8**(16.3 mg, 0.038 mmol)、9,9-二辛基-2, 7-二碘基芴(11.9 mg, 0.019 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.3 mg, 0.0004 mmol)、 CuI (0.2 mg, 0.0011 mmol)以及THF(6.0 mL)和二异丙胺(2.0 mL)加入一个干燥节门试管. 沉淀后得到紫色固体聚合物 **11**(40 mg, 81 %). ^1H NMR δ 8.95-8.80 (br, 8H), 8.29-8.20 (br, 4H), 8.08-7.96 (br, 4H), 7.77-7.72 (m, 12H), 7.67-7.57 (m, 18H), 7.31 (br, 4H), 2.63 (br, 6H), 2.11-2.01 (br, 18H), 1.88 (br, 12H), 1.18 (br, 178H), 0.82 (br, 42H).

聚合物 **12a**: 根据聚合物的合成过程, 将卟啉 **7**(50 mg, 0.049 mmol)、化合物 **6a**(21.6 mg, 0.049 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.7 mg, 0.0009 mmol)、 CuI (0.4 mg, 0.0021 mmol)以及THF(6.0 mL)和二异丙胺(2.0 mL)加入一个干燥节门试管. 沉淀后得到紫色固体聚合物 **12a**(45 mg, 76%). ^1H -NMR δ 8.94-8.81 (br, 8H), 8.55-8.39 (br, 4H), 8.31-7.98 (br, 12H), 8.84-7.61 (br, 4H), 7.47 (br, 6H), 4.30-4.23 (br, 4H), 2.63 (br, 6H), 1.84 (br, 12H), 1.26 (br, 4H).

聚合物 **12b**: 根据聚合物的合成过程, 将卟啉 **7**(42.5 mg, 0.042 mmol)、化合物 **6b**(13.7 mg, 0.042 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.6 mg, 0.0008 mmol)、 CuI (0.3 mg, 0.0016 mmol)以及THF(6.0 mL)和二异丙胺(2.0 mL)加入一个干燥节门试管. 沉淀后得到紫色固体聚合物 **12b**(35 mg, 77%). ^1H NMR δ 8.93-8.80 (br, 8H), 8.51-8.38 (br, 4H), 8.23 (br, 4H), 8.05 (br, 4H), 7.98 (br, 4H), 7.82-7.61 (br, 4H), 7.48 (br, 2H), 4.35-4.30 (br, 2H), 2.62 (br, 6H), 1.84 (br, 12H), 1.29 (br, 12H), 0.88 (br, 3H).

聚合物 **13a**: 根据聚合物的合成过程, 将卟啉 **3**(43.4 mg, 0.026 mmol)、化合物 **6a**(11.5 mg, 0.026 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.6 mg, 0.0008 mmol)、 CuI (0.3

mg, 0.0016 mmol)以及THF(6.0 mL)和二异丙胺(2.0 mL)加入一个干燥节门试管. 沉淀后得到紫色固体聚合物 **13a**(38 mg, 79%). ^1H NMR δ 8.95-8.94 (br, 4H), 8.79-8.77 (br, 4H), 8.39-7.95 (br, 14H), 7.74-7.70 (br, 6H), 7.50-7.45 (br, 4H), 7.38-7.29 (br, 6H), 4.34-4.30 (br, 4H), 2.61 (br, 6H), 2.18-2.00 (br, 16H), 1.85 (br, 12H), 1.27-1.03 (br, 44H), 0.85-0.77 (br, 12H).

聚合物 **13b**: 根据聚合物的合成过程, 将卟啉 **3**(50.5 mg, 0.031 mmol)、化合物 **6b**(21.6 mg, 0.031 mmol)、Pd(PPh₃)₂Cl₂(0.4 mg, 0.0005 mmol)、CuI(0.4 mg, 0.0021 mmol)以及THF(6.0 mL)和二异丙胺(2.0 mL)加入一个干燥节门试管. 沉淀后得到紫色固体聚

合物 **13b**(45 mg, 86%). ^1H NMR δ 8.95-8.94 (br, 4H), 8.79-8.78 (br, 4H), 8.41-8.36 (br, 2H), 8.28-8.26 (br, 2H), 8.22-8.18 (br, 2H), 8.07-8.03 (br, 2H), 7.97-7.94 (br, 2H), 7.78-7.68 (br, 8H), 7.46-7.41 (br, 2H), 7.29 (br, 2H), 4.35 (br, 2H), 2.61 (br, 6H), 2.17 (br, 10H), 1.95-1.85 (br, 18H), 1.27-1.01 (br, 50H), 0.89-0.77 (br, 15H).

2 结果与讨论

新型苝基卟啉 **3** 的合成如图 1 所示. 以 2-溴-7-三甲基硅基-9,9-二辛基芴为起始原料, 在-78 下, 向其乙醚溶液中加入丁基锂, 进行反应, 最后加入 DMF 结束反应, 以 90%的产率得到了相应的醛(化合

图 1 卟啉单体和卟啉单体的合成路线

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2006-51-5-524>

物1)。在0℃下,化合物1与ICl₂的二氯甲烷溶液反应以96%的产率得到了7-碘-9,9-二辛基芴-2-苯甲醛(化合物2)。化合物2与等摩尔量的5-(2,4,6-三甲基苯基)二吡咯甲烷,以三氟醋酸为催化剂,通过缩合反应,制得了自由碱基卟啉;再以四氢呋喃和甲醇为溶剂,使自由碱基卟啉与过量的醋酸锌反应,就以29%的产率得到了相应的锌卟啉3。带有4个辛基侧链的卟啉3在普通溶剂中表现出了良好的溶解性。两种带有双炔基的卟啉单体6a和6b的合成如图1所示。首先,3,6-二溴代卟啉和9-(4-溴丁基)卟啉在50%NaOH水溶液和甲苯构成的两相体系中,以三乙基苯基氯化铵为相转移催化剂,以72%的产率反应得到了化合物4a。化合物4a与三甲基硅乙炔在大极性溶剂DMF中,以Pd(dba)₃/PPh₃和CuI为催化剂在60℃下反应6d,最终以较高的产率(79%)制得了化合物5a。化合物5a在二氯甲烷中经去保护反应最终以93%的产率得到了带有双炔基官能团的双卟啉单体6a。随后经过同样过程制得了单卟啉单体5b和6b。这些单体的结构都经过了¹H和¹³C NMR以及元素分析的表征。

图2是金属卟啉共轭聚合物9、10、11、12a、12b、13a和13b的合成路线。所有聚合物都是通过Sonogashira反应,以Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI为催化剂、THF为溶剂、二异丙胺为碱,在60℃下反应2d制得的。此反应条件温和,制备过程简单。7种聚合物均为紫色固体,产率在76%至87%之间。卟啉聚合物9、10和11是以芴和卟啉为结构单元构建的,其卟啉的含量依次降低。由于间隔基芴是通过2、7位与卟啉连接的,因此这三个聚合物为线性结构。卟啉聚合物12a、12b、13a和13b是通过3,6-二炔基卟啉(化合物6a和6b)与二碘代卟啉(卟啉3或7)的偶合反应制得的。卟啉是通过3、6位的连接引入卟啉聚合物主链

的,因此这四种聚合物的构型呈螺旋形或不规则扭转结构。芴和卟啉上的辛基侧链使得7种聚合物在四氢呋喃、甲苯等常用有机溶剂中都具有较好的溶解性,且通过溶液甩膜,可得到均一稳定的聚合物薄膜。卟啉聚合物的结构都经过了¹H NMR的表征,并用GPC测定了卟啉聚合物的分子量。卟啉聚合物的分子量、分散度、溶解性等性质总结于表1。

图3是卟啉聚合物9、10、11、12a、12b、13a和13b的紫外吸收和荧光发射谱图。在吸收谱图中(图3(a)),所有聚合物都具有锌卟啉的特征吸收,即在427~434 nm处有很强的Soret谱带,在500~650 nm之间有两个较弱的Q带。卟啉聚合物的Soret谱带都比卟啉3的Soret谱带宽些,并出现了轻微的红移。与卟啉聚合物12a、12b、13a和13b相比,卟啉聚合物9、10和11在吸收谱图中表现出了更大的红移,这可能是由于卟啉聚合物9、10和11的线性结构使其具有了更长的有效共轭长度。对于卟啉聚合物9、10和11,在350 nm和400 nm之间的吸收峰属于芴的吸收,其强度随芴基团的增多而增强,并随之红移。对于卟啉聚合物12a、12b、13a和13b,在300和400 nm之间的吸收峰属于芴和卟啉的吸收。在吸收谱图中,我们没有观察到Soret谱带的裂分,这表明在溶液中,卟啉单元在基态存在受限的电子间相互作用。

所有聚合物在四氢呋喃溶液中都表现出了相似的荧光发射谱图(图3(b)),即在600 nm左右有一个较强的红光发射,在644 nm处有一个肩峰。对于聚合物11,在450 nm处出现了较强的蓝光发射,这是由于在此聚合物中,从芴单元到卟啉环存在不充分的能量转移。本文还以ZnTPP($\Phi_F = 0.033$)^[36]为参比在甲苯溶液中测定了7种卟啉聚合物的荧光量子效率,并总结于表1。与卟啉聚合物12a、12b、13a和13b相比,卟啉-芴的共聚物9、10和11具有较高的荧光量子

表1 聚合物的产率、分子量、分子量分布(PD)、荧光量子效率(Φ_F)和光电流(I_p)

聚合物	产率(%)	溶解性 ^{a)}			$M_n^{b)}$	$M_w^{b)}$	PD	Φ_F	$I_p/\mu A$
		CH ₂ Cl ₂	THF	甲苯					
9	87	Δ			133.5×10 ³	229.2×10 ³	1.72	0.066	0.78
10	83				47.5×10 ³	82.2×10 ³	1.73	0.065	0.36
11	81				28.2×10 ³	55.6×10 ³	1.97	0.061	0.32
12a	76				10.5×10 ³	26.0×10 ³	2.74	0.045	0.61
12b	77				15.7×10 ³	30.7×10 ³	1.96	0.038	1.20
13a	79				14.0×10 ³	27.4×10 ³	1.96	0.064	0.42
13b	86				20.2×10 ³	39.7×10 ³	1.97	0.043	0.55

a) Δ, 溶解; Δ, 部分溶解; b) 通过GPC检测, 以聚苯乙烯为标样

图 2 聚合物 9, 10, 11, 12a, 12b, 13a 和 13b 的合成路线

效率。卟啉基团的引入使得卟啉聚合物的荧光量子效率降低, 从而可能使此类卟啉聚合物获得较高的光电流响应。

用于光电流测试的聚合物薄膜是用 1% 四氢呋喃溶液, 通过甩膜法制得的。图 4 是卟啉聚合物在三电

极体系中的光电流-时间响应图。以 500 W 的氙灯为模拟太阳光源, 卟啉聚合物的光电流响应是即时的、可重复的, 且在整个测试阶段都是稳定的。实验结果表明, 卟啉聚合物 9, 10 和 11 的光电流响应值随聚合物中芳单元的减少, 卟啉单元的减少而减小。卟啉聚

图3 聚合物 9, 10, 11, 12a, 12b, 13a, 13b 在甲苯稀溶液中的紫外可见吸收光谱(a)和荧光发射光谱(b)

图4 聚合物 9, 10, 11, 12a, 12b, 13a 和 13b 的光电流-时间响应

在 0.1 mol/L KCl 溶液中使用 $10.2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 白光照射, 未施加偏压

合物 12b 表现出了最强的光电流响应, 达到了 $1.2 \mu\text{A}$. 将空穴传输材料咔唑基团引入聚合物主链, 在一定

程度上, 起到了提高聚合物光电流响应值的作用. 而将咔唑作为侧链基团引入聚合物, 并没有如我们预想的那样起到提高聚合物光电流响应值的作用. 卟啉聚合物的光电流强度主要依赖于卟啉在聚合物中的含量. 卟啉聚合物 12b 的卟啉含量最高, 且以空穴传输材料咔唑基团为间隔基, 因此表现出了最强的光电流响应. 卟啉聚合物 11 的卟啉含量最低, 因此其光电流响应强度也最低. 其他聚合物表现出了居中的光电流响应.

3 结论

本文通过钯催化的 Sonogashira 偶合反应, 制得了一系列以芴或咔唑为间隔基团的新型金属卟啉共轭聚合物. 这些卟啉聚合物具有较高分子量, 在常用溶剂中有很好的溶解性, 并能通过溶液甩膜法在导电玻璃上形成高质量薄膜. 所得卟啉聚合物的光电流响应主要依赖于聚合物中卟啉的含量. 卟啉含量最高的聚合物表现出了最强的光电流响应, 而且将咔唑基团引入聚合物主链在一定程度上有利于光电流的产生. 这些试验结果将有助于设计、合成光电性能优异的共轭聚合物.

致谢 本工作作为国家自然科学基金(批准号: 20225415, 20423003 和 20374053)和国家基础研究发展规划(批准号: 2002CB613401)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Kraft A, Grimsdale A C, Holmes A B. Electroluminescent conjugated polymers-seeing polymers in a new light. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37(4): 402~428[DOI]
- 2 Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 1999, 397: 121~128[DOI]
- 3 Ho P K H, Kim J-S, Burroughes J H, et al. Molecular-scale interface engineering for polymer light-emitting diodes. *Nature*, 2000, 404: 481~484[DOI]
- 4 Sirringhaus H, Tessler N, Friend R H. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*, 1998, 280: 1741~1744[DOI]
- 5 Halls J J M, Walsh C A, Greenham N C, et al. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, 1995, 376: 498~500[DOI]
- 6 Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 1995, 270: 1789~1791
- 7 Dai L, Winkler B, Dong L, et al. Conjugated polymers for light-emitting applications. *Adv Mater*, 2001, 13(12-13): 915~925[DOI]
- 8 Choi M -S, Aida T, Yamazaki T, et al. Dendritic multiporphyrin arrays as light-harvesting antennae: effects of generation number and morphology on intramolecular energy transfer. *Chem Eur J*,

- 2002, 8(12): 2667~2678[DOI]
- 9 Nishioka T, Tashiro K, Aida T, et al. Molecular design of a novel dendrimer porphyrin for supramolecular fullerene/dendrimer hybridization. *Macromolecules*, 2000, 33(25): 9182~9184[DOI]
- 10 Officer D L, Burrell A K, Reid D C W. Building large porphyrin arrays: pentamers and nonamers. *Chem Commun*, 1996, (14): 1657~1658
- 11 Imaoka T, Tanaka R, Arimoto S, et al. Probing stepwise complexation in phenylazomethine dendrimers by a metallo-porphyrin core. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(40): 13896~13905[DOI]
- 12 Nielsen K T, Spanggaard H, Krebs F C. Synthesis, light harvesting, and energy transfer properties of a zinc porphyrin linked poly(phenyleneethynylene). *Macromolecules*, 2005, 38(4): 1180~1189[DOI]
- 13 Anderson H L. Building molecular wires from the colours of life: conjugated porphyrin oligomers. *Chem Commun*, 1999, (23): 2323~2330
- 14 Anderson H L. Conjugated porphyrin ladders. *Inorg Chem*, 1994, 33(5): 972~981 [DOI]
- 15 Wagner R W, Johnson T E, Lindsey J S. Soluble synthetic multiporphyrin arrays 1 modular design and synthesis. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(45): 11166~11180[DOI]
- 16 Tsuda A, Osuka A. Fully conjugated porphyrin tapes with electronic absorption bands that reach into infrared. *Science*, 2001, 293: 79~82[DOI]
- 17 Seth J, Palaniappan V, Wagner R W, et al. Soluble synthetic multiporphyrin arrays 3 static spectroscopic and electrochemical probes of electronic communication. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(45): 11194~11207[DOI]
- 18 Anderson H L. Supramolecular orientation of conjugated porphyrin oligomers in stretched polymers. *Adv Mater*, 1994, 6(11): 834~836[DOI]
- 19 Anderson H L, Martin S J, Bradley D D C. Synthesis and third-order nonlinear optical properties of a conjugated porphyrin polymer. *Angew Chem Int Ed*, 1994, 33(6): 655~657[DOI]
- 20 Taylor P N, Anderson H L. Cooperative self-assembly of double-strand conjugated porphyrin ladders. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(49): 11538~11545[DOI]
- 21 Hecht S, Ihre H, Frechet J M J. Porphyrin core star polymers: synthesis, modification, and implication for site isolation. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(39): 9239~9240[DOI]
- 22 Hamata K, Kajiwar A, Kamachi M. Polymerization of an acetylene derivative containing tetraphenylporphyrin in its side chain: 5-(4-Ethynylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin. *Macromolecules*, 1995, 28(13): 4774~4776
- 23 Krebs F C, Hagemann O, Spanggaard H. Directional synthesis of a dye-linked conducting homopolymer. *J Org Chem*, 2003, 68(6): 2463~2466
- 24 Jiang B, Yang S-W, Barbini D C, et al. Synthesis of soluble conjugated metalloporphyrin polymers with tunable electronic properties. *Chem Commun*, 1998, (2): 213~214
- 25 Jiang B, Yang S-W, Jones Jr W E. Conjugated porphyrin polymers: control of chromophore separation by oligophenylenevinylene bridges. *Chem Mater*, 1997, 9(10): 2031~2034[DOI]
- 26 Bao Z N, Chen Y M, Yu L P. New metalloporphyrin containing polymers from the heck coupling reaction. *Macromolecules*, 1994, 27(16): 4629~4631[DOI]
- 27 Yamamoto T, Fukushima N, Nakajima H, et al. Synthesis and chemical properties of π -conjugated zinc porphyrin polymers with arylene and aryleneethynylene groups between zinc porphyrin units. *Macromolecules*, 2000, 33(16): 5988~5994[DOI]
- 28 Nielsen K T, Spanggaard H, Krebs F C. Synthesis, light harvesting, and energy transfer properties of a zinc porphyrin linked poly(phenyleneethynylene). *Macromolecules*, 2005, 38(4): 1180~1189[DOI]
- 29 Jiang B, Jones Jr W E. Synthesis and characterization of a conjugated copolymer of poly(phenylenevinylene) containing a metalloporphyrin incorporated into the polymer backbone. *Macromolecules*, 1997, 30(19): 5575~5581[DOI]
- 30 Hou Q, Zhang Y, Li F Y, et al. Red electrophosphorescence of conjugated organoplatinum(ii) polymers prepared via direct metalation of poly(fluorene-co-tetraphenylporphyrin) copolymers. *Organometallics*, 2005, 24(19): 4509~4518[DOI]
- 31 Wang N, Li Y J, Lu F S, et al. Fabrication of novel conjugated polymer nanostructure: porphyrins and fullerenes conjugately linked to the polyacetylene backbone as pendant groups. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43(13): 2851~2861[DOI]
- 32 Li B S, Li J, Fu Y Q, et al. Porphyrins with four monodisperse oligofluorene arms as efficient red light-emitting materials. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(11): 3430~3431[DOI]
- 33 Fei Z P, Li B S, Bo Z S, et al. Synthesis and properties of hyperbranched conjugated porphyrins. *Org Lett*, 2004, 6(25): 4703~4706[DOI]
- 34 Huang J, Niu Y H, Yang W, et al. Novel electroluminescent polymers derived from carbazole and benzothiadiazole. *Macromolecules*, 2002, 35(16): 6080~6082[DOI]
- 35 Li X, Wang J, Mason R, et al. Combined phase transfer catalysis and ultrasound to enhance tandem alkylation of azo dyes. *Tetrahedron*, 2002, 58(19): 3747~3753[DOI]
- 36 Bo Z S, Zhang W, Zhang X, et al. Synthesis and properties of polyester dendrimers bearing carbazole groups in their periphery. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199(7): 1323~1327
- 37 Lee C -H, Lindsey J S. One-flask synthesis of *meso*-substituted dipyrromethanes and their application in the synthesis of *trans*-substituted porphyrin building blocks. *Tetrahedron*, 1994, 50(39): 11427~11440[DOI]
- 38 Olivier M, Cyril P, Nicolas H. Modular synthesis of benzene-centered porphyrin trimers and a dendritic porphyrin hexamer. *J Org Chem*, 1998, 63(16): 5568~5580[DOI]
- 39 Liu B, Yu W -L, Pei J, et al. Design and synthesis of bipyridyl-containing conjugated polymers: effects of polymer rigidity on metal ion sensing. *Macromolecules*, 2001, 34(23): 7932~7940[DOI]
- 40 Quimby D J, Iango F R. Luminescence studies on several tetraarylporphyrins and their zinc derivatives. *J Am Chem Soc*, 1975, 97(18): 5111~5117

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2006-51-5-524>

(2005-11-04 收稿, 2005-12-22 接受)