

一种侧基横挂偶极单元的聚苯撑乙炔的光学性质

王金涛 李春晖 赵坤 王勃 王成智 陈星鹏 郑世军*

(郑州大学材料科学与工程学院 郑州 450052)

摘要 以对苯二乙炔和2,5-二溴苯衍生物为单体,无水 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,通过 Sonogashira 偶联反应,采用2种 Pd 催化剂($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)合成了一种侧基带有偶极基团的聚苯撑乙炔。单体的化学结构通过 IR、NMR 和元素分析等测试技术得到确证。聚合物外观为黄色粉状固体,室温下溶于 CHCl_3 和 THF 等有机溶剂。2种 Pd 催化剂对合成聚合物的分子量以及光学性质影响不大,但对聚合物的发光效率影响较大。不同溶剂环境以及聚合物固体膜的紫外以及荧光光谱研究结果表明,侧基偶极基团的相互静电排斥力,可以有效阻止大分子链之间的聚集,从而有效地抑制了聚苯撑乙炔聚集体的形成。

关键词 聚苯撑乙炔,聚集体,偶基单元

中图分类号:O631.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)08-0899-04

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90607

聚苯撑乙炔(Poly(*p*-phenylene ethynylene),PPE)具有圆柱状电子云分布,电子流动性好,共轭长度保持性好,在溶液中有较高的荧光量子效率。独特的光电性能使之广泛应用在分子导线、分子传感器、液晶显示背景光源、发光二极管和能量传输材料等领域^[1]。和其它平面线型共轭高分子一样,PPE 分子链也容易形成面对面的聚集,从而影响其发光和电学性能^[2]。在 PPE 的侧链引入空间位阻大的取代基可以有效抑制聚集体的形成^[3]。但分子链之间的距离增大不利于电荷及能量传输。本文报道了在 PPE 侧链上引入空间位阻小的偶极基团,在降低分子链间距离的同时,侧基偶极基团间的静电斥力有效地阻止了 PPE 大分子链之间的聚集。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

2,5-二溴甲苯、二乙烯基苯(比利时 Acros 公司)及其余试剂均为分析纯。WRS-1 型数字熔点仪,升温速率 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;MOD1106 型元素分析仪(意大利);Nicolet 460 型红外分光光度计(美国),KBr 压片;Bruker DPX-400 型核磁共振仪(瑞士),TMS 内标;Waters 515 型凝胶渗透色谱仪(GPC,美国),聚苯乙烯(PS)为标样,测试温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,DMF 为流动相;Perkin Elmer Lambda35 型紫外可见光谱仪(美国),HORI-BA JOBIN YVON Fluoro Max-3 型荧光光谱仪(法国);KW24A 型台式匀胶机。

1.2 单体及聚合物的合成

1.2.1 对苯二乙炔的合成 参照文献[4]方法。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ):3.16(s,2H,alkyne),7.44(s,4H,benzene ring); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ,TMS), δ :131.99,122.54,83.00,79.06; C_{10}H_6 元素分析实测(计算值)/%:C 95.20(95.21),H 4.76(4.79)。

1.2.2 单体 2-癸氧基-5-硝基苄基 2,5-二溴苄基醚的合成 参照文献[5]方法,Ar 气保护下,3.904 g (10 mmol) 5-硝基-2-癸氧基苯甲醇,20 mL 无水四氢呋喃(THF),0.600 g (15 mmol) NaH,加入到三口瓶中,室温反应 30 min 后,加入 3.288 g (10 mmol) 2,5-二溴苄基醚及痕量 18-冠-6, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 d。将反应物倒入水中,用 CH_2Cl_2 萃取。无水硫酸镁干燥,过滤,浓缩,硅胶柱分离(淋洗液: $V(\text{CH}_2\text{Cl}_2):V(\text{石油醚})=2:1$),得棕黄色固体,用石油醚重结晶得 4.562 g 淡黄色固体,产率 82.2%。 $\text{IR}(\text{KBr}),\sigma/\text{cm}^{-1}$:

2954, 2853, 1606, 1510, 1236; ^1H NMR (CDCl_3), δ : 8.34 (d, 1H, aromatic protons), 8.16 (q, 1H, aromatic protons), 7.66 (d, 1H, aromatic protons), 7.37 (d, 1H, aromatic protons), 7.25 (q, 1H, aromatic protons), 6.88 (d, 1H, aromatic protons), 4.66 (s, 2H, O—CH₂—Ph), 4.64 (s, 2H, O—CH₂—Ph), 4.07 (t, 2H, —CH₂—O—), 1.84 ~ 0.84 (m, 19H, —(CH₂)₈—CH₃); ^{13}C NMR (CDCl_3), δ : 161.32, 141.14, 139.48, 133.79, 131.90, 131.70, 127.52, 125.18, 124.36, 121.56, 120.84, 110.44, 71.73, 69.06, 67.17, 31.88, 29.54, 28.93, 25.97, 22.69, 14.14; $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{NO}_4$ 元素分析实测(计算值)/%: C 51.68(51.72), H 5.66(5.61)。

1.2.3 聚合物的合成 采用2种不同的Pd催化剂进行Sonogashira反应^[6]分别得到聚合物PA和PB。

聚合物PA的合成: 0.5575 g(1.000 mmol)单体溶解于15 mL无水DMF, 加入到Ar气保护下的三口瓶中, 然后加入0.1261 g(1.000 mmol)对苯二乙炔和2 mL三乙胺。除氧后, 加入0.0095 g(0.05 mmol) CuI和0.0578 g(0.05 mmol) Pd(PPh₃)₄。升温至100 °C反应72 h。反应结束后, 将反应混合物倒入400 mL甲醇与50 mL 10% HCl的混合溶液中, 搅拌24 h。抽滤, 将滤饼用少量THF溶解, 通过直径为0.044 mm的针筒过滤器, 滴加至400 mL甲醇与50 mL 10% HCl的混合溶液中, 搅拌24 h, 重复上面操作1次。将最终得到的产物真空干燥, 得黄色粉末固体产物。产率74%。

聚合物PB的合成: 合成步骤同上, 只是将催化剂换成PdCl₂(PPh₃)₂, 产率76%。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂对聚合物的分子量以及聚合物链立构规整性的影响

采用2种不同Pd催化剂(Pd(PPh₃)₄和PdCl₂(PPh₃)₂)制备得到的聚合物PA和PB分子量及产率大致相同。聚合物外观为黄色粉状固体, 室温下能溶于THF和CHCl₃等有机溶剂。由凝胶渗透色谱法测得的聚合物PA和PB的分子量分别为 8.4×10^3 和 7.3×10^3 , 对应的聚合度为16和14。核磁共振分析表明, 用催化剂PdCl₂(PPh₃)₂所获聚合物的链中, 头-尾和头-头比例为1:1。用催化剂Pd(PPh₃)₄所获聚合物的链中头-尾和头-头比例为10:1。使用催化剂Pd(PPh₃)₄所得的聚合物具有比较高的链立构规整性^[5]。

2.2 聚合物的光学性质

侧基烷氧基取代的聚苯撑乙炔随着溶液浓度的增加, 很容易形成面对面的聚集, 使得高分子主链的平面性增加, 聚合物最大吸收峰红移, 同时紫外光谱出现新的低能吸收峰, 相对应的发射光谱的最大发射峰也发生红移, 同时出现新的低能发射峰^[7]。图1为不同浓度的PA和PB氯仿溶液的吸收光谱。图中可见, 当达到一定浓度时, 聚合物的吸光度偏离朗伯-比耳定律。说明分子链之间有明显的相互作用。而聚合物的最大吸收波长不随浓度变化而明显变化, 同时也没有新的显示聚集体形成的低能吸收峰出现。图2为不同浓度的PA和PB在氯仿溶液中的激发和发射光谱。随溶液浓度增加, 聚合物发射强度

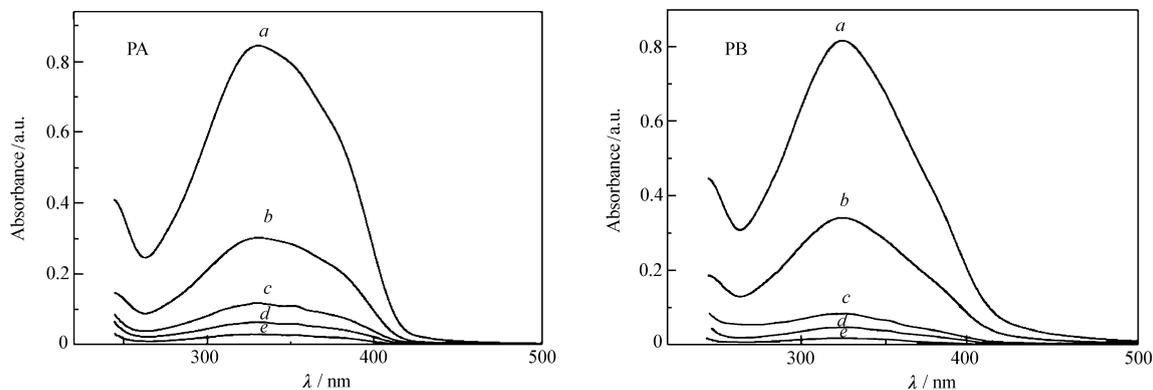


图1 聚合物PA和PB在不同浓度的氯仿溶液中的紫外光谱

Fig. 1 UV-Vis spectra of PA and PB in chloroform

$c(\text{PA or PB})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 12; b. 1.2; c. 0.6; d. 0.3

增大,没有浓度猝灭效应,发射峰的形状以及位置不随浓度的变化而明显变化。表明 PA 和 PB 的聚集现象基本得到抑制。2,5-双十二烷基取代聚苯撑乙炔有很强的聚集效应^[8],PA 和 PB 仅有 1 个十烷基取代基,因此,上述现象可以归因于侧基偶极基团间的静电斥力有效阻止了 PPE 大分子链之间的聚集。

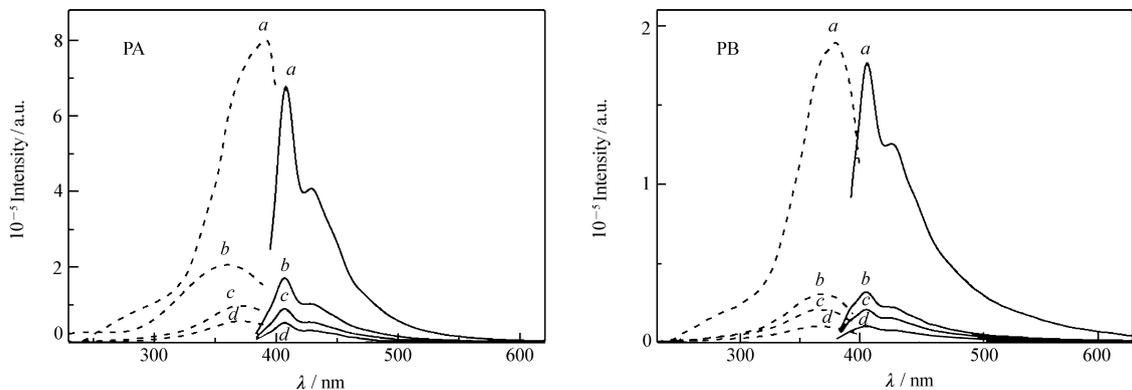


图 2 聚合物 PA 和 PB 在不同浓度的氯仿溶液中的荧光激发(虚线)及发射(实线)光谱

Fig. 2 Photoluminescent excitation(dotted line) and emission spectra(solid line) of PA and PB in chloroform
 $c(\text{PA or PB})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$: a. 12; b. 1.2; c. 0.6; d. 0.3

聚合物在不良溶剂中,可以形成各种聚集状态^[9]。图 3 为聚合物在不同体积比的甲醇和氯仿混合溶液中的激发和发射光谱。当体积比为 5:5 以下时,聚合物发射峰的形状以及最大发射峰位置与稀溶液相似;当体积比超过 5:5 以后,最大发射峰位置由 407 nm 蓝移至 390 nm。这是因为甲醇的增加使分子链之间的距离缩小,PA 和 PB 侧基偶极基团间的静电斥力阻止了 PPE 大分子链之间的聚集,使得 PPE 大分子链的有效共轭长度降低,因此聚合物最大发射峰位置发生明显的蓝移。

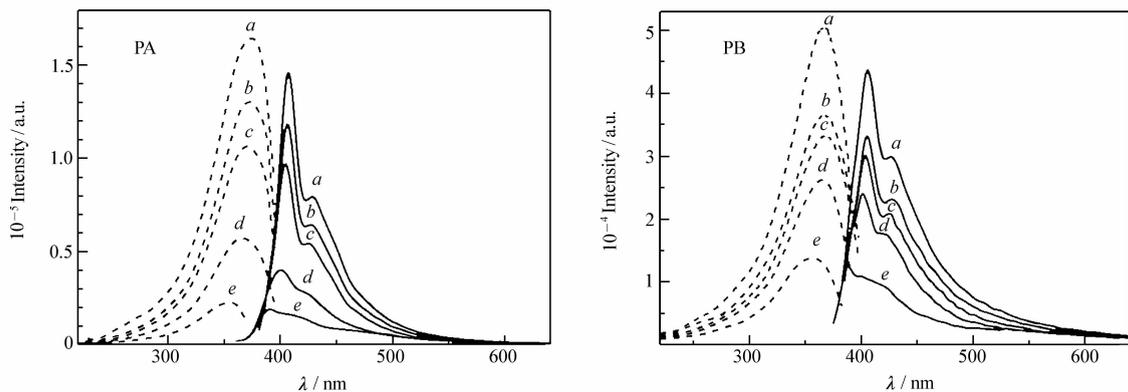


图 3 聚合物 PA 和 PB 在不同体积比的甲醇和氯仿混合溶液中的激发(虚线)和发射(实线)光谱

Fig. 3 Photoluminescent excitation(dotted line) and emission spectra(solid line) of PA and PB in mixture of methanol/chloroform
 $c(\text{PA or PB}) = 2 \text{ g/L}$, $V(\text{methanol}):V(\text{chloroform})$: a. 1:9; b. 3:7; c. 5:5; d. 7:3; e. 9:1

聚合物氯仿溶液的旋涂膜在 Ar 气保护下,于聚合物玻璃化转变温度以上加热 12 h 后得到退火膜。表 1 列出了聚合物 PA 和 PB 的溶液、旋涂膜及退火膜的荧光激发及发射光谱数据。由于固体的堆积效应^[10],聚合物荧光光谱在加入不良溶剂时蓝移,而薄膜时红移。在固体状态下,聚合物的激发和发射峰宽均变窄,Stoke 位移变小。这是因为引入的极性侧基增加了分子链之间的相互作用,抑制了分子的振动,振动弛豫损耗的能量小了,因此聚合物的激发和发射峰宽均变窄,Stoke 位移变小。PA 和 PB 的发射光谱性质相差很小,这归因于主链圆柱状电子云密度分布,PPE 主链的共轭长度受主链上相邻苯环之间二面角变化的影响比较小,共轭长度保持性好,因此主链发光性质基本相同。但是以硫酸奎宁的硫酸稀溶液为参比测定 PA 和 PB 的溶液荧光效率发现,PA 溶液荧光效率为 61%,PB 的溶液荧光效率为 49%。其差异来归因 PA 分子链的立构规整性大于 PB,因为分子链立构规整性高的聚合物具有较高的

溶液荧光效率。

表 1 聚合物的光学性质

Table 1 Optical properties of the polymers

Polymer	UV-Vis, λ_{\max}/nm			Fluorescence ^a / nm		
	Solution	Cast film	Annealed film	Solution	Cast film	Annealed film
PA	331	331	331	407	425	424
PB	330	331	330	407	427	425

a. The emission spectra were recorded by excitation at the maximum absorption wavelength.

参 考 文 献

- 1 Bunz U H F. *Chem Rev*[J], 2000, **100**:1605 and references therein
- 2 Schwartz B J. *Annu Rev Phys Chem*[J], 2003, **54**:141
- 3 Kim J, Levitsky I A, McQuade D T, Swager T M. *J Am Chem Soc*[J], 2002, **124**:7710
- 4 Hay A S. *J Org Chem*[J], 1960, **25**:637
- 5 ZHENG Shi-Jun(郑世军), HUANG Yuan-Can(黄元灿), WEN Gang(温刚), LUO Fei(罗飞), LI Shao-Feng(李韶峰), CAO Shao-Kui(曹少魁), CHEN Si(陈思). *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*[J], 2008, **29**:1033
- 6 Diederich F, Stang P J, Tykwinski R R, Edited. *Acetylene Chemistry Chemistry, Biology and Material Science*[M]. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005:233
- 7 Levitus M, Schmieder K, Ricks H, Shimizu K D, Bunz Uwe H F, Garcia-Garibay M A. *J Am Chem Soc*[J], 2001, **123**:4259
- 8 Bunz U H F, Imhof J M, Bly R K, Bangcuyo C G, Rozanski L, Vanden Bout D A. *Macromolecules*[J], 2005, **38**:5892
- 9 Nolwenn L, Garreau S, Louarn G, Bellet te M, Durocher G, Leclerc M. *Macromolecules*[J], 2005, **38**:9631
- 10 Yamamoto T, Komarudin D, Arai M, Lee B L, Sukanuma H, Asakawa N, Inoue Y, Kubota K, Sasaki S, Fukuda T, Matsuda H. *J Am Chem Soc*[J], 1998, **120**:2047

Optical Properties of Poly(*p*-phenylene ethylene)s with Laterally Attached Dipolar Unit

WANG Fang-Wen, LI Chun-Hui, ZHAO Kun, WANG Bo, WANG Cheng-Zhi,
CHEN Xing-Peng, ZHENG Shi-Jun*

(College of the Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract Poly(*p*-phenylene ethylene)s containing laterally attached push-pull unit were synthesized by Sonogashira coupling reaction in the presence of different Pd catalysts ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ and $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 : $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). The structures and properties of the intermediate were identified by elemental analysis, IR, NMR, and so on. The polymers are soluble in common organic solvents and exhibits blue fluorescence. It has been found that the polymers prepared in the presence of different Pd catalysts have similar molecular mass and optical properties. The fact that the absorption maximum wavelength and emission maximum wavelength do not change with the increase of the concentration of the polymers implies the electrostatic repulsion among the side chains can restrain the formation of aggregates. The optical study of the solid film of the polymers has supported the result.

Keywords poly(*p*-phenylene ethynylene), aggregates, dipolar unit