

芴与噻吩发光共聚物的合成及其电致发光性能*

侯 琼 牛于华 杨 伟 阳仁强 袁 敏 曹 镛**

(华南理工大学高分子光电材料与器件研究所 广州 510640)

摘 要 采用 Suzuki 偶合方法合成出了一系列新型的 9,9-二辛基芴 (DOF) 和噻吩 (Th) 的共聚物. 其中, DOF 与 Th 的投料比(摩尔比)分别为 95:5 (PTF5)、90:10 (PTF10)、85:15 (PTF15)、70:30 (PTF30)、50:50 (PTF50). 所有的聚合物均可溶于常用的有机溶剂, 如 THF, CHCl₃ 等, 其分子量在 6000 ~ 53000 之间. 当在聚芴主链中引入噻吩后, 其发光波长发生了红移, 最大发光波长由 PTF5 时的 490 nm 红移到 PTF50 时的 541 nm. 随着聚芴主链中噻吩含量的增加, 最大电致发光和光致发光效率都逐渐降低. 由这些聚合物所制成的器件, 最大电致发光效率为 PTF5 和 PTF10 的 0.45%. 由此表明, 在聚芴主链中引入少量的低带隙单体噻吩可以调节聚芴的发光颜色及发光效率.

关键词 Suzuki 偶合, 芴, 噻吩, 共聚物, 红移, 电致发光

聚合物发光材料及器件的研究已发展成为多学科交叉联合攻关的国际前沿课题和各国高科技竞争的焦点. 而目前研究较多的聚合物电致发光材料主要有 PPV, 聚噻吩 (Polythiophene), 聚芴 (Polyfluorene) 以及聚对苯等. 聚芴及其衍生物由于含有一刚性的平面内联苯单元, 因此其热稳定性和化学稳定性都比较高, 在固态时具有较高的荧光量子产率 (0.6 ~ 0.8)^[1]. 聚芴在 C₉ 位的氢易于被取代, 使其溶解性及聚合物的加工性能提高而且 C₉ 位的取代同时也可控制诸如激基复合物形成或交链反应. 聚芴还可通过共聚、共混和改性的方法得到不同的发光颜色, 因此, 聚芴类材料是一种有希望取得突破的新型发光材料^[2]. 但是在通常的情况下, 聚芴均聚物具有较大的带隙^[3], 为发蓝光的材料. 若在聚芴主链中引入低带隙的单体则可在整个可见光范围内调节聚芴的发光颜色^[4]. 通常, 可采用以下方法来合成低带隙的聚合物. 通过在聚合物主链中引入杂环、多芳环或者芳杂环分子来增大聚合物骨架电子云的密度, 或采用交替的电子给体-受体体系^[5]. 本文主要研究在聚芴主链中引入杂环分子噻吩对聚芴发光性能的影响. Larmer^[6] 等采用电化学氧化方法, Tsui^[7] 等采用 Stille 偶合方法以及 Inbasekaran^[8], Ranger^[9], Blondin^[10], Anne^[11], Bernius^[12], Isabelle^[13], Charas^[14], Liu^[15,16] 和 Leclerc^[17] 等采用 Suzuki 偶合方法合成出了芴与噻吩的共聚物, 但是, 他们合成

的都是芴与噻吩的交替共聚物^[11,13], 所报道的聚合物的分子量及其发光效率大多较低. 本文主要是通过通过在聚芴主链中引入不同含量 (等于或小于 50% 克分子) 的噻吩, 采用 Suzuki 偶合方法合成出了一系列不同比例的芴与噻吩的无规共聚物, 并对所得到的发光聚合物及由其组成的发光二极管 (LED) 的性能进行了测试和讨论.

1 实验部分

1.1 原料

本文所用原料均为分析纯试剂. 其中 THF、CHCl₃、CCl₄、甲苯等试剂在使用前都经过除水精制处理.

1.2 单体的合成

1.2.1 9,9-二辛基芴(1)的合成^[18] 将芴溶于 THF 中, 在 -78℃ 下滴加正丁基锂, 在 N₂ 气氛下反应 1 h, 再滴加 1-溴辛烷和 THF 的混合液, 然后在室温下搅拌直至红色消失. 将反应液倒入蒸馏水中并用乙醚萃取, 有机层用饱和食盐水洗涤并用无水 MgSO₄ 干燥. 减压下除去溶剂, 再减压蒸馏除去多余的 1-溴辛烷后得到黄色油状液体. 产率 92%. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.69 (dd, 2H), 7.29 (m, 6H), 1.94 (m, 4H), 1.11 ~ 1.06 (m, 20H), 0.81 (t, 6H), 0.60 (m, 4H).

1.2.2 2,7-二溴-9,9-二辛基芴(2)的合成^[18]

* 2002-04-03 收稿, 2002-06-02 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 29992530-6) 和广东省自然科学基金 (基金号 990623) 资助项目;

** 通讯联系人

将(1)溶于 CHCl_3 中,再加入 Fe 粉,在 0°C 时加入 Br_2 ,然后在室温反应 7 h,将反应混合物倒入水中并用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 洗涤直至红色消失,水层用 CHCl_3 萃取,混合有机层用无水 MgSO_4 干燥.除去溶剂后用丙酮重结晶得到白色针状固体.熔点 $52 \sim 54^\circ\text{C}$;产率 80%. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.53 (d, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.44 (d, 2H), 1.91 (m, 4H), 1.24 ~ 1.04 (m, 20H), 0.83 (t, 6H), 0.58 (m, 4H).

1.2.3 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴(3)的合成 将(2)溶于 THF 中,在 -78°C 下逐滴加入正丁基锂,在 N_2 气氛下反应 2 h,然后再快速加入 2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷,然后在室温反应 24 h.将反应混合物倒入水中,并用乙醚萃取.有机层用食盐水洗涤并用无水 MgSO_4 干燥.减压除去溶剂后得到淡黄色固体,用甲醇/四氢呋喃重结晶得到白色粉末状固体,然后再用硅胶/乙酸乙酯/正己烷柱层析.熔点 $128 \sim 131^\circ\text{C}$,产率 46%. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.81 (d, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.71 (d, 2H), 1.99 (m, 4H), 1.39 (s, 24H), 1.22 ~ 1.00 (m, 20H), 0.81 (t, 6H), 0.56 (m, 4H).

1.3 聚合物的合成^[8]

将经过仔细纯化的 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴(3), 2,7-二溴-9,9-二辛基芴(2)和 2,5-二溴噻吩以不同的配比溶于甲苯和 2 mol/L Na_2CO_3 水溶液中,然后再加入 $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}(0)$ (1.5 mol% ~ 0.5 mol%) 以及 Aliquat336,在 Ar 气氛下回流 48 h 后,加入少量的 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴反应 12 h 后再加入溴苯封端.然后用甲醇沉淀,再用丙酮洗涤以除去低聚物和催化剂残渣,在真空下干燥 24 h.得到一系列的芴与噻吩的共聚物.其中,9,9-二辛基芴和噻吩的投料比(摩尔

比)分别为 95:5、90:10、85:15、70:30、50:50.相应的共聚物分别命名为: PTF5、PTF10、PTF15、PTF30、PTF50.产率 70% ~ 83%.

为了确定共聚物的组成,对每一种共聚物的碳和硫的含量进行了元素分析.元素分析结果如下 PTF5: C, 81.74, S, 未检测出; PTF10: C, 87.46, S, 0.69; PTF15: C, 87.57, S, 1.29; PTF30: C, 85.97, S, 2.52; PTF50: C, 80.60, S, 6.96.

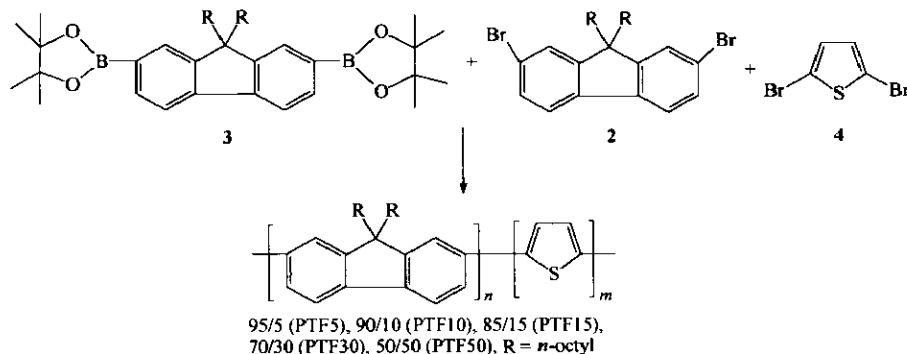
1.4 器件制备及其发光性能测试

LED 器件采用高速离心旋涂成膜、真空热蒸镀阴极的方法制备.器件的基本结构为: ITO/PEDT/聚合物/Ba/Al.聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 在 Varian Inova 500 型仪器上测定, CDCl_3 作溶剂, TMS 为内标; UV-Vis 吸收光谱在 HP 8453 型紫外可见分光光度计(美国 Agilent 公司)上测定,样品成膜于石英基片; M_n 和 M_w 在 GPC 2410 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司)上测定,溶剂 THF,标样为聚苯乙烯; PL 和 EL 光谱在 Intraspex IV 型 CCD 光栅光谱仪(美国 Oriel 公司)上测定;电致发光效率在校准的硅光电二极管上测定;光致发光效率用 S80 型积分球(美国 LabShere 公司)配合 UDT370 数字光度计测定,激发光源为 He-Cd 激光器(美国 OmniChrome 公司)的 442 nm 谱线;循环伏安特性用 CHI660A 型电化学工作站测定;元素分析由 vario EL 元素分析仪(德国 Elementar 公司)进行.

2 结果与讨论

以 2,7-二溴-9,9-二辛基芴(2), 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴(3)和 2,5-二溴噻吩为原料,采用钯催化的 Suzuki 偶合方法合成了一系列新型的芴与噻吩的共聚物(反应式 1).

两种共聚单体的投料比(DOF:Th)分别为 95



Scheme 1 Synthesis of the copolymers of fluorene and thiophene

:5 (PTF5)、90:10 (PTF10)、85:15 (PTF15)、70:30 (PTF30)、50:50 (PTF50)。而由元素分析结果表明,在聚茆主链中实际引入的噻吩的量要比反应时的投料量略少(表 1)。PTF10、PTF15、PTF30 为无规共聚物,PTF50 为交替共聚物。无规共聚物的组成可通过加入噻吩的量来调节。我们指出用 Suzuki 偶合方法合成的共聚物的一个特点。当噻吩的当量小于 50% 时,每一个噻吩单元的两端只可能是与 PFO 链段连接,而不可能有两个或以上的噻吩单元直接相连。为了提高聚合物的溶解性和加工性能,因而在茆的 C_6 位引入含 8 个碳的长链烷基链。在反应的后期加入少量的 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基茆是为了除去溴端基,再加入单官能团的溴苯是为了除去硼酸酯端基。因为硼原子和溴原子都引起荧光淬灭和使制得的 LED 器件不稳定。多数聚合物的分子量都较高,无规共聚物的分子量都比交替共聚物的分子量高。分子量分布的多分散系数在 1.4~2.8 之间(表 1),这种多分散系数是符合缩聚反应的。所有的共聚物,都溶于常用的有机溶剂,如 $CHCl_3$, THF, 以及甲苯等。

Table 1 Number-average molecular weights and elemental analysis of the copolymers

Copolymers	$M_n (\times 10^3)$	D	DOF/Th monomer	DOF/Th molar ratio
			feeding ratio	in copolymers
PTF5	18	2.3	95/5	—
PTF10	53	2.8	90/10	92/8
PTF15	30	2.3	85/15	86/14
PTF30	27	2.2	70/30	75/25
PTF50	6	1.4	50/50	50/50

PTF5、PTF10、PTF15、PTF30、PTF50 的 UV-Vis 吸收光谱(图 1)是采用旋涂薄膜测得的。它们的最大吸收峰分别为 384 nm、384 nm、390 nm、400 nm、433 nm。当噻吩含量小于 50% 时,噻吩单元的吸收较弱,吸收主要由茆单元贡献。而噻吩含量为 50% 的交替共聚物 PTF50,噻吩单元的吸收较强,其吸收峰红移到 433 nm。由吸收边带计算出的能带隙分别为 2.73、2.66、2.61、2.58、2.45(表 2)。可以看出,随着聚茆主链中噻吩含量的增加,UV-Vis 吸收光谱的吸收边带是逐渐红移的。发生红移可能是因为噻吩环与苯环之间的位阻要比苯环与苯环之间的位阻小,苯环与噻吩环之间的旋转更容易,使聚合物的共轭程度更大^[11,17],同时,噻吩单元为给电子单体,硫原子上的孤对电子可

提供更多的电子,使聚合物链上的电子云密度增大,聚合物的带隙降低。所以在聚茆主链中引入噻吩单元后,聚合物的光谱发生了红移。随着聚合物主链中噻吩含量的增加,红移的程度更大,是因为噻吩含量越多,共聚物的共平面性更强及聚合物的带隙更低。

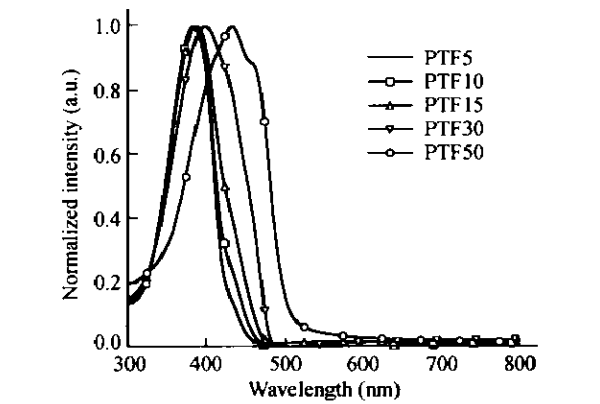


Fig. 1 The UV-Vis spectra of the copolymers

所有聚合物的电化学测试是在 0.1 mol/L 的四丁基胺六氟硼烷(Bu_4NPF_6)-乙腈溶液中进行的。工作电极为铂电极,参比电极为甘汞电极,铂丝为辅助电极。表 2 中列出共聚物的氧化电位。由氧化电位与吸收光谱所得到的能带隙计算出还原电位也一并列于表 2 中。这些共聚物中,随着聚茆主链中噻吩含量的增加,氧化电位逐渐降低,但是它们的还原电位却变化很小(表 2)。表 2 中列出根据 Leeuw 等^[19]的经验公式 $E_{HOMO} = -e(E_{ox} + 4.4)(eV)$ 及 $E_{LUMO} = -e(E_{red} + 4.4)(eV)$ (其中, E_{HOMO} 为 HOMO 能级, E_{LUMO} 为 LUMO 能级)从氧化,还原电位所计算的 HOMO 与 LUMO 能级。结果表明,所有聚合物的 LUMO 能级的能量都基本一致,主要由茆单元的性质决定。相反地,HOMO 能级的能量对噻吩单元的存在更敏感。我们注意到,所得到的交替共聚物的 HOMO, LUMO 的数值与文献[4]所报道的值很接近。

PTF5、PTF10、PTF15、PTF30、PTF50 的旋涂薄膜在 325 nm 激发波长下的光致发光(PL)光谱如图 2 所示。所有无规共聚物的 PL 光谱都基本一致。在聚茆主链中引入噻吩单元后,茆单元的发射峰(约为 430 nm)消失,在更长波长处出现了发射峰,且随着噻吩含量的增加,PL 光谱逐渐红移。如果比较图 1 和图 2,我们注意到 PL 的红移比吸收小得多,这表明共聚物的 Stock Shift 随噻吩含量

的增加而单调的减少. 这与上面提到噻吩环的引入增加了共轭链的刚性是一致的. 在这些聚合物的最大发射峰两边还存在两个肩峰, 这两个肩峰可能是由于分子的振动引起的^[20]. 与无规共聚物相比, 交替共聚物 PTF50 的 PL 光谱为一较宽的峰.

Table 2 Optical and electrochemical properties

Copolymers	λ_{absmax} [nm]	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	Band gap(eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
PTF5	384	1.38	-1.35	2.73	-5.78	-3.05
PTF10	384	1.35	-1.31	2.66	-5.75	-3.09
PTF15	390	1.31	-1.25	2.61	-5.71	-3.15
PTF30	400	1.23	-1.35	2.58	-5.63	-3.05
PTF50	433	1.15	-1.30	2.45	-5.55	-3.10

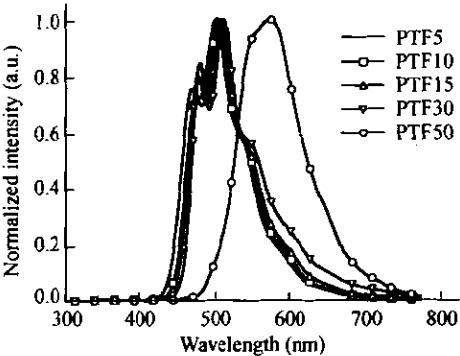


Fig. 2 Photoluminescent(PL) spectra of the copolymers

PTF5、PTF10、PTF15、PTF30、PTF50 的电致发光(EL)光谱如图 3 所示. 它们的 EL 光谱与 PL 光谱基本一致, 都是随着噻吩含量的增加, 发光波长逐渐红移. 由 PTF5 的 490 nm 红移到了 PTF50 的 541 nm. 由图 3 还可以看出, 苋与噻吩的无规共聚物的 EL 光谱基本一致, 在最大发射峰的两边都存在着两个肩峰, 同它们的 PL 光谱一致. 但是, 苋与噻吩的交替共聚物 PTF50 的 EL 光谱却与无规共聚物存在很大的区别. 交替共聚物的 EL 光谱的最大发射峰呈一宽带, 是因为交替共聚物与无规共聚物的能带结构发生了根本的变化, 电致发光光谱, 吸收光谱与光致发光光谱完全一致.

表 3 比较不同噻吩含量共聚物的 PL 和单层发光器件的 EL 量子效率. 随着聚苋主链中噻吩含量的增加, PL 和 EL 量子效率都是逐渐降低的. 在聚苋主链之中引入噻吩单元后 PL 量子效率的减低是因为由于硫原子的重原子效应, 硫原子在

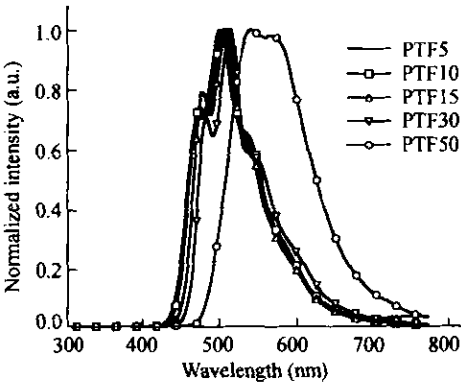


Fig. 3 Electroluminescent(EL) spectra of the copolymers

激发态时引起荧光的淬灭. 且硫原子含量越高, 重原子效应越明显, 所以 PL 发光效率更低. 值得指出的是表 3 的 EL 效率比文献[11,13]中所报道的单层器件结果高得多. 虽然随着噻吩含量的增加, 共聚物的 HOMO 渐提高到较接近 PEDT 的功函数 (4.8~5.0 eV), 此时 EL 量子效率似应随噻吩含量的增高而增加. 目前得到相反的结果说明器件的效率主要是由电子的注入或电子迁移率所制约. 进一步优化发光聚合物与阴极、阳极界面的工作正在进行之中. 结果将另文报道.

Table 3 The maximum PL and EL wavelength and PL and EL efficiency

Copolymers	λ_{PLmax} [nm]	λ_{ELmax} [nm]	Φ_{PLmax} (%)	Q_{ELmax} (%)
PTF5	468, 499	490	51.3	0.45
PTF10	472, 505	495	44.5	0.45
PTF15	475, 507	505	41.2	0.4
PTF30	478, 510	515	14.7	0.3
PTF50	571	541	—	0.25

本文采用钯催化的 Suzuki 偶合方法合成出了一系列新型的苋与噻吩的共聚物, 它们具有较高的分子量和良好的溶解性能, 溶于常用的有机溶剂. 在聚苋主链中引入少量 (< 50%) 低带隙单体噻吩既可以达到降低聚苋共聚物的带隙, 从而调节聚苋的发光颜色, 同时所得到的共聚物的光致发光和电致发光量子效率都比文献中所报道的交替共聚物要高得多. 由此我们认为用 Suzuki 偶合方法合成用少量 (1%~5%) 低带隙单体掺杂至大带隙单体所得到的共聚物是一种极有希望的新型发光聚合物.

REFERENCES

- 1 Stéphan O, Vial J C. *Synth Met*, 1999, 106: 115 ~ 119
- 2 Kreyenschmidt M, Klaerner G, Fuhrer T, Ashenurst J, Kang S, Chen W D, Lee V Y, Scott J C, Miller R D. *Macromolecules*, 1998, 31: 1099 ~ 1103
- 3 Di Yingwei(狄英伟), Ba Xiaowei(巴晓微), Xie Demin(谢德民), Wang Rongshun(王荣顺). *Functional Material(功能材料)*, 1997, 28: 346 ~ 349
- 4 Bernius M T, Inbasekaran M, Brien J O, Wu W. *Adv Mater*, 2000, 13: 1737
- 5 Roncali J. *Chem Rev*, 1997, 97: 173 ~ 205
- 6 Larngt F, Reynolds J R, Reinhardt B A, Brott L L, Clarason S J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35: 3627 ~ 3636
- 7 Tsuie B, Reddinger J L, Sotzing G A, Soloducho J, Katritzky A R, Reynolds J R. *J Mater Chem*, 1999, 9: 2189 ~ 2200
- 8 Inbasekaran M, Wu W S, Woo E P. US patent, C08g, 5777070. 1998-07-07
- 9 Ranger M, Leclerc M. *Can J Chem*, 1998, 76: 1571 ~ 1577
- 10 Blondin P, Bouchard J, Beaupré S, Belletête M, Durocher G, Leclerc M. *Macromolecules*, 2000, 33: 5874 ~ 5879
- 11 Anne D B, Isabelle L, Ye T, Marie D' I. *Chem Mater*, 2000, 12: 1931 ~ 1936
- 12 Bernius M, Inbasekaran M, Woo E, Wu W S, Wujkowski L. *J Mater Sci: Mater Electronics*, 2000, 11: 111 ~ 116
- 13 Isabelle L, Anne D B, Ye T, Marie D' I, Beaupré S, Blondin P, Ranger M, Bouchard J, Leclerc M. *Synth Met*, 2001, 122: 79 ~ 81
- 14 Charas A, Barbagallo N, Morgado J, Alcócer L. *Synth Met*, 2001, 122: 23 ~ 25
- 15 Liu B, Yu W L, Lai Y H, Huang W. *Macromolecules*, 2000, 33: 8945 ~ 8952
- 16 Liu B, Yu W L, Pei J, Lai Y H, Huang W, Niu Y H, Cao Y. *Mater Sci Eng*, 2001, B85: 232 ~ 235
- 17 Leclerc M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 2867 ~ 2873
- 18 Ranger M, Rondeau D, Leclerc M. *Macromolecules*, 1997, 30: 7686 ~ 7691
- 19 De Leeuw D M, Simenon M M J, Brown A R, Einerhand R E F. *Synth Met*, 1997, 87: 53
- 20 Cho H N, Kim D Y, Kim J K, Kim C Y. *Synth Met*, 1997, 91: 293 ~ 296

SYNTHESIS AND ELECTROLUMINESCENT PROPERTIES OF COPOLYMER OF FLUORENE AND THIOPHENE

HOU Qiong, NIU Yuhua, YANG Wei, YANG Renqiang, YUAN Min, CAO Yong

(*Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640*)

Abstract The emission color of polyfluorenes can be turned over entire visible region by incorporating comonomer into polyfluorene backbone. In this paper, we demonstrate color tuning in polyfluorene derivatives by incorporating thiophene into the polyfluorene main chain. High molecular weight ($M_n = 6000 \sim 53000$), readily soluble copolymers of different compositions were prepared from 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene (DOF), 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene and a narrow band gap comonomer 2,5-dibromothiophene using palladium catalyzed Suzuki coupling methods. The comonomer feed ratios of DOF to thiophene were 95:5, 90:10, 85:15, 70:30 and 50:50 respectively. The resulting copolymers are soluble in common organic solvents, such as THF and CHCl_3 . The actual molar ratios of DOF to thiophene in the copolymers were estimated by means of elemental analysis. The results indicate that the actual ratio of DOF to thiophene in the copolymer is very close to the feed ratio. The electrochemical, optical, photoluminescent (PL) and electroluminescent (EL) properties of the copolymers were studied. Cyclic voltammogram (CV) indicates that the LUMO level of the copolymers is close to that of the PF homopolymer, and it keeps almost constant for copolymers with different thiophene content. The HOMO level slightly decreases with increasing the thiophene content in the copolymer. PL and EL peaks are red-shifting with increasing the thiophene content. The maximal EL emission wavelength of the copolymers is red-shifted from 490 nm to 541 nm, when the thiophene content increases from 5% to 50%. Both PL and EL efficiencies decrease with increasing the thiophene content. The highest external EL quantum efficiency 0.45% was obtained from the device at the thiophene ratio of 5% and 10%, respectively. The results indicate that the use of conjugated polyfluorene as wide band-gap segment with a small amount (1% ~ 5%) of narrow band-gap dopant in the molecular level could provide a new way to combine high quantum efficiency along with color turning ability.

Key words Suzuki coupling, Fluorene, Thiophene, Copolymers, Red-shifted, Electroluminescent