

·快 报·

用“超分子板块构筑法”制备有机/无机组装体发光材料*

宋会花** 刘泽华 郭海清***

(北京大学化学与分子工程学院 稀土材料化学及应用国家重点实验室 北京 100871)

关键词 超分子组装, 功能高分子, 纳米材料, 发光, 含芪侧基甲基丙烯酸酯类单体, CdSe

一般说来, 高分子材料可以由小分子单体通过化学键结合而成^[1], 也可以通过非化学键的所谓超分子组装而成^[2-4]. 后者是近年来高分子合成中十分活跃的领域. 我们尝试将上述两种方法相结合来设计合成高分子功能材料, 利用超分子化学法在设计功能性基团方面的便利性^[2,5]和经典化学法在成键方面的有效性, 提出了用“超分子结构单元”构筑高分子的方法. 类似于房屋建筑中的混凝土板、块构筑方式, 称之为功能材料的“超分子板块构筑法”. 在形状方面, 超分子结构单元可以是球状、片状、块状等多种形态; 在组成上, 超分子结构单元可以是无机颗粒和有机分子的组装体、有机分子本身的组装体、碳纳米管与有机分子的组装体等多种组合体. 但最根本的一点是该组装体应有不同于单一组分的特殊性质. 另一方面, 该组装体必须含有通过化学反应来进一步构筑成高分子体相材料的功能团, 如双键、环状功能团、能进行缩合反应的功能团等. 用“超分子板块”构筑高分子材料的研究, 可能会有多方面的意义. 以“无机/有机超分子组装体”构筑高分子材料为例, (1)改善无机与有机相间的相容性; (2)独特的结构和功能性; (3)在流变学、形态学、溶液理论、结构与性能关系等方面的特殊意义.

本文是用“无机/有机超分子组装体”来构筑高分子发光材料的初步结果. 研究了有机分子与半导体纳米颗粒组装体的光学性质及其聚合性质. 实验结果表明, 该组装体中及其聚合物中有较强的从有机分子到无机颗粒的能量转移, 使得半导体纳米颗粒的荧光强度大大增加. 通过组装体中有机分子末端的双键可以进行原位均聚或与苯

乙烯进行共聚.

1 有机/无机超分子组装体的制备及其性质

1.1 制备 纳米 CdSe 的制备^[6]: 400 mL 新配制的 CdCl_2 溶液 ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 于 1000 mL 的三口瓶中, 在搅拌下和氮气氛围中加入 400 mL 巯基乙酸 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 溶液, 将混合液 pH 值调到 9.0, 快速搅拌下, 加入 70 mL 新制的 Na_2SeSO_3 溶液 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 然后在 100°C 加热回流 2 h, 自然冷却到室温, 得到橙红色透明溶胶. 从 UV-Vis 吸收光谱计算所得 CdSe 纳米颗粒的尺寸约为 5.0 nm ^[7].

有机分子与 CdSe 纳米颗粒的组装^[8]: 取 20 mL 上述新制备的 CdSe 纳米水溶胶, 调节 pH 到 6, 然后加入含有 10 mg 4-甲基丙烯酸芪酯基三甲基溴化铵 (MSTAB, 结构式见图 1, 其合成方法将另文报道) 的 20 mL 氯仿溶液, 磁力搅拌 0.5 h 后, 用分液漏斗分出下层液体, 用无水 Na_2SO_4 干燥除水后, 用旋转蒸发仪除去溶剂, 得橙黄色粉末, 真空干燥, 即得 MSTAB 与 CdSe 纳米颗粒的组装体, 用 MSTAB/CdSe 表示. 该组装体可溶于氯仿、二甲基甲酰胺 (DMF) 等有机溶剂, 不溶于水. 用同样方法可以将十六烷基三甲基溴化铵 (HTAB) 与 CdSe 进行组装.

1.2 性质 对该组装体进行了 UV-Vis 吸收和荧光等图谱测定. 图 2 为其荧光光谱 (F4500 Hitachi 荧光分度仪, 以 Xe 灯为激发源). 从图 2 中可看出, CdSe 纳米颗粒与 HTAB 的组装体 (a) 在 550 nm 处的荧光很弱; 含发光性基团的有机分子 MSTAB (b) 在 425 nm 处有强的发射峰; 而组装体 (MSTAB/CdSe) (c) 在 550 nm 处有较强的荧光峰, 同时在对应该 MSTAB 自身发射峰位置的 425 nm

* 2003-06-16 收稿, 2003-06-25 修稿; 教育部高等学校骨干教师基金、中国博士后基金和国家高科技研发 (863) 专项经费资助 (项目号 2002AA324080); ** 现在河北师范大学化学系, 石家庄 050091; *** 通讯联系人

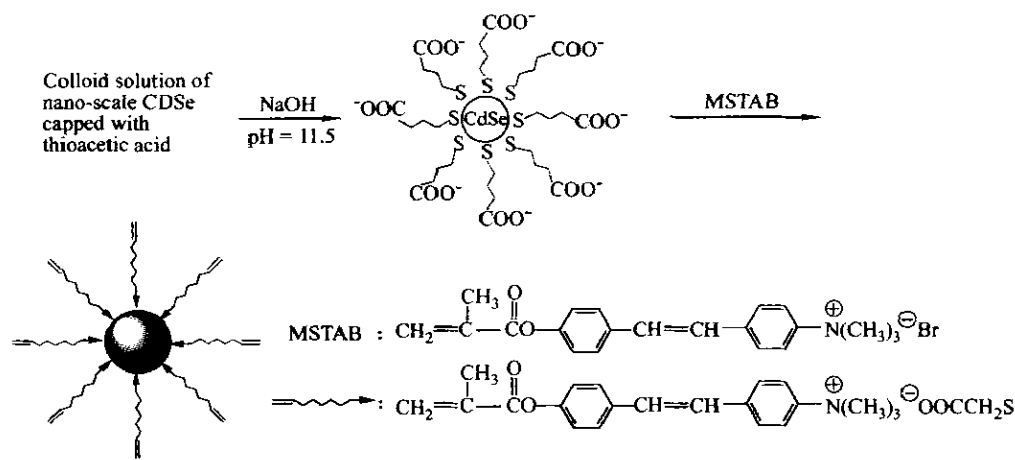


Fig. 1 Supramolecular assembly of organic molecules and semiconductor nanoparticle

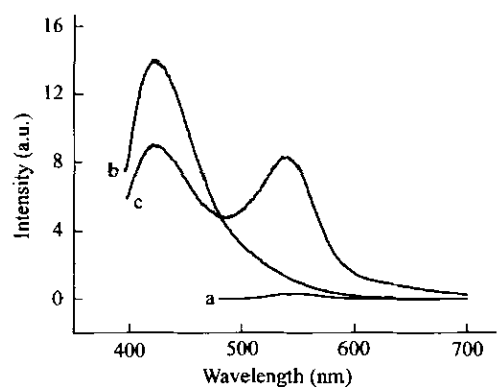


Fig. 2 Photoluminescences: (a) assembly of HTAB and CdSe nanoparticle; (b) MSTAB and (c) assembly of MSTAB and CdSe nanoparticle.
Solvent: chloroform
Excitation at 370 nm

处有所下降. 由于 CdSe 纳米颗粒的吸收与 MSTAB 分子的荧光发射谱位置有重叠, 组装体 MSTAB/CdSe 中在 550 nm 处的荧光强度的增强可能是由

MSTAB 分子到 CdSe 纳米颗粒之间的能量转移所至. 而 HTAB 分子中没有发光基团, 其与 CdSe 纳米颗粒组装体的荧光与 CdSe 纳米颗粒在水溶液中的荧光强度相当, 说明组装体 HTAB/CdSe 中没有能量转移.

2 有机/无机超分子组装体的聚合及其性质

2.1 聚合 将单体或组装体 (MSTAB/CdSe) 溶于 DMF 中, 在 80℃ 进行自由基原位聚合或共聚合 4 h. 具体实验见表 1. 表 1 中同时给出了 MSTAB 单体的聚合结果. MSTAB 聚合后生成白色沉淀, 离心分离, 将沉淀用丙酮洗涤后真空干燥. 组装体 (MSTAB/CdSe) 的聚合及其与苯乙烯的共聚合后, 聚合管中有少许沉淀, 加入丙酮后分别生成黄色和橙黄色沉淀, 离心分离, 将沉淀用丙酮洗涤后真空干燥, 分别得到组装体 (MSTAB/CdSe) 的原位均聚和共聚合的复合材料. 从表 1 可以看出, 在 80℃ 聚合 4 h, 组装体的聚合产率为 24%, 与苯乙烯共聚时, 可以提高产率.

Table 1 Polymerization of the supramolecular assembly of MSTAB/CdSe and its copolymerization with styrene (St)^a

MSTAB (mol L ⁻¹)	MSTAB/CdSe (mol L ⁻¹) ^b	St (mol L ⁻¹)	AIBN (mol L ⁻¹)	Yield (%)	Solubility of the polymer ^c
0.1	0	0	5.0 × 10 ⁻⁴	69	Methanol (○) Toluene (×)
0	0.01	0	3.0 × 10 ⁻³	24	Methanol (○) Toluene (○)
0	0.01	0.01	3.0 × 10 ⁻³	63	Methanol (×) Toluene (○)

^a Solvent: dimethyl formamide (DMF); polymerization temperature: 80℃; polymerization time: 4 h; radical initiator: 2,2'-azobis (isobutyronitrile) (AIBN)

^b Based on MSTAB

^c Solubility: Soluble (○); insoluble (×)

2.2 性质 从表 1 可以看出, MSTAB 的聚合物可溶于甲醇, 而不溶于甲苯. 这与它的极性基团有关. 而组装体的聚合物 P(MSTAB/CdSe) 既可溶于甲醇也可溶于甲苯, 因为组装后的极性相对减低. 组装体与苯乙烯的共聚物则可溶于甲苯而不溶于甲醇, 显然是受聚苯乙烯链节非极性的影响.

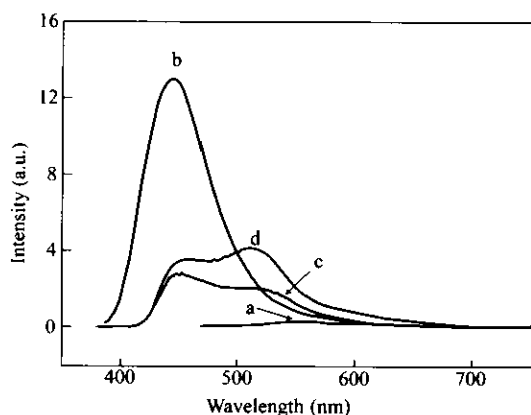


Fig. 3 Photoluminescences: (a) assembly of HTAB and CdSe nanoparticle in chloroform; (b) PMSTAB in chloroform; (c) poly (MATAB/CdSe) in chloroform, and (d) copolymer of styrene and (MATAB/CdSe) in methanol

Excitation at 370 nm

组装体聚合产物 P(MSTAB/CdSe) 的荧光光谱示于图 3 中. 聚合物 PMSTAB 在 450 nm 处有荧光峰, 而组装体聚合产物 P(MSTAB/CdSe) 在 530 nm 附近有较强的吸收, 似应与 CdSe 纳米颗粒的发光有关. 此外, 组装体 MSTAB/CdSe 与苯乙烯共聚后的产物, 在 530 nm 附近的荧光峰更强, 说明组装体与苯乙烯共聚不但可以提高聚合产率, 改变组装体聚合产物在有机溶剂中的溶解性, 还可改善聚合体的荧光性质.

上述结果初步说明, 有机发光分子与无机纳米颗粒的组装体及其聚合产物在相间相容性、光学性质和结构方面有其独特性. 有关聚合体的详细结构表征、发光机理及其在电致发光器件中的应用等研究正在进行中. 另外, 有机发光分子与无机纳米颗粒的组装体还提供了研究分子间相互作用的良好模型和场所. 如通过将有发光基团和无发光基团的有机分子在无机纳米颗粒表面的组装及其比例变化, 可以研究有机分子之间以及有机分子与无机纳米颗粒之间的能量传递规律; 通过有机分子末端双键数目的变化可以调节其聚合性及其所得聚合体的溶解性等, 这些研究也正在进行中.

REFERENCES

- 1 Fred W, Billmeyer Jr. Textbook of Polymer Science. 3ed Edition. Singapore: John Wiley & Sons, 2000. 3 ~ 521
- 2 Zhou Q F(周其凤), Hu H J(胡汉杰). Polymer Chemistry(高分子化学). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001. 501 ~ 513
- 3 Lehn J M. Makromol Chem, Macromol Symp, 1993, 69: 1 ~ 5
- 4 Vogl O, Jaycox G D. Prog Polym Sci, 1999, 24: 3 ~ 6
- 5 You X Z(游效曾). Molecular-based Materials—Opto-electronic Functional Compounds(分子材料—光电功能化合物). Shanghai(上海): Shanghai Science and Technology Press(上海科学技术出版社), 2001. 1 ~ 19
- 6 Guo H Q, Liu S M, Zhu L, Zhang Z H, Chen W, Wang Z G. Mol Cryst and Liq Cryst, 1999, 337: 197 ~ 200
- 7 Brus L E. J Chem Phys, 1984, 80: 4403 ~ 4409
- 8 Zhang Z H(张志华), Guo H Q(郭海清), Lü M H(吕美华), Liu S M(刘舒曼), Wang Z G(王占国). Acta Physico-Chimica(物理化学学报), 2000, 16(11): 968 ~ 970

MANUFACTURE OF ORGANIC/INORGANIC COMPOSITE MATERIALS BY USING SUPRAMOLECULAR ASSEMBLY AS CONSTRUCTION BLOCKS

SONG Huihua, LIU Zehua, GUO Haiqing

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A new method to prepare functional polymeric materials was introduced. The materials were manufactured by using supramolecular blocks other than monomers. The supramolecular block, which is an assembly of many same kinds of molecules or different kinds of molecules and particles, can show unique properties different from its original molecule or particle. As an example, a supramolecular luminescent block was prepared by assembly of organic luminescent molecules of (4-methacryloyloxy) *trans*-stilbenyltrimethylammonium bromide (MSTAB) with semiconductor nanoparticles of CdSe. CdSe nanoparticle is as a core and MSTAB as shell. The block showed a very high increase in photoluminescence intensity of CdSe nanoparticles. A composite material with unique optical properties and good compatibility of two different kinds of phases was obtained by “polymerization” of the blocks.

Key words Supramolecular assembly, Functional polymers, Nano-materials, CdSe, Photoluminescence, Stilbene containing methacrylate