

·研究简报·

一种合成聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)-对苯乙炔)的新方法*

吴旭峰 石高全** 曲良体 陈凤恩 洪啸吟

(清华大学化学系生命有机磷教育部重点实验室 北京 100084)

关键词 聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)-对苯乙炔), 固液两相反应, 荧光光谱

聚对苯乙炔(PPV)及其衍生物是制备聚合物发光二极管的最重要的聚合物之一^[1]. 这主要是因为它们具有优越的电致发光性能, 易于合成以及良好的环境稳定性^[2]. 而聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)-对苯乙炔)(MEH-PPV)由于其可溶性好, 发光效率和亮度高, 在电致发光领域广受关注. 现在有许多 MEH-PPV 的多步化学合成方法以及电化学合成方法. 但是, 这些方法常常产率低, 成本高且产品不纯. 本文报道一种固/液两相反应一步合成分子量大、溶解性好的 MEH-PPV 的新方法.

1 主要原料

对甲氧基苯酚(纯度 $\geq 98\%$, Aldrich 公司); 2-乙基溴己烷(纯度 $\geq 98\%$, Aldrich 公司); 四丁基溴化铵(TBAB, 分析纯, 北京大兴兴福精细化学研究所); 甲醛(优级纯, 北京化学试剂公司); 二氧六环(分析纯, 北京益利精细化学品有限公司); 四氢呋喃(分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司).

2 1,4-二氯甲基-2-甲氧基 5-(2'-乙基-己氧基)苯的合成

首先, 将对甲氧基苯酚, 溶于丙酮中, 在 K_2CO_3/KOH (质量比 10:3) 混合碱中反应 1 h 得到酚钾盐^[3]. 然后将酚钾盐与 2-乙基溴己烷发生烷氧化反应, 过滤后减压蒸馏收集 148 ~ 149℃ 馏分(真空度 293.30 Pa)得到 2-甲氧基 5-(2'-乙基-己氧基)苯^[3]. 将 2-甲氧基 5-(2'-乙基-己氧基)苯溶于 1,4-二氧六环, 通过文献[4]方法氯甲基化, 得到白色粉末 1,4-二氯甲基-2-甲氧基 5-(2'-乙基-己氧基)苯.

3 MEH-PPV 的合成

将 0.3 g 1,4-二氯甲基-2-甲氧基 5-(2'-乙基-

己氧基)苯溶于 30 mL 经过 $CuCl$ 处理并重蒸过的无水无氧的 THF 中, 加入 0.032 g TBAB 作为相转移催化剂. 搅拌反应, 同时通 N_2 保护反应体系, 加入新鲜的 KOH 粉末(直径大约 0.5 mm)6 g. 停止通 N_2 , 同时加速搅拌反应. 反应共持续 24 h. 向体系中加入甲醇, 搅拌 30 min, 过滤得到深红色固体粉末. 反应过程中出现了凝胶化的现象, 加入溴苯可以有效的抑制凝胶化, 得到完全可溶的 MEH-PPV, 产率 45%, 与文献报道值相近^[3,4].

4 MEH-PPV 的表征

红外光谱由 GX-FT-IR 光谱仪测得(经 KBr 压片); 拉曼光谱用 RM2000 显微共焦拉曼光谱仪(Renishaw PLC, UK)测定; 紫外光谱用 Ultra-spec 4000-UV/Vis 光谱仪(Pharmacia Bio-tech)测定; 荧光光谱用 SPEX 公司的 Fluorolog3-12 型仪器测定; 分子量用 HP1100 型凝胶色谱仪测定, 用聚苯乙烯做标准, 测得 MEH-PPV 数均分子量达 6.4×10^4 , 其值大于文献报道数值^[3,6]; 分子量分布为 2.6, 其值小于文献值^[3,6]. 表明用固/液两相反应可以得到高数均分子量, 较狭分布的 MEH-PPV.

5 MEH-PPV 的红外光谱

图 1 是 MEH-PPV 的红外光谱图. 谱图中 3058 cm^{-1} 是苯环上 C—H 伸缩振动峰, $3439, 1632\text{ cm}^{-1}$ 是聚合物中少量水的杂质峰. $2858 \sim 2957\text{ cm}^{-1}$ 是侧链上 CH_2, CH_3 的 C—H 伸缩振动; $1204, 1038\text{ cm}^{-1}$ 是 C—O—C 伸缩振动峰, 967 cm^{-1} 是双键反式二氢碳氢弯曲振动峰, 证明分子中反式双键的存在, 858 cm^{-1} 说明苯环上存在孤立氢, 699 cm^{-1} 是聚合物端基 C—Cl 键的伸缩振动峰. 红外光谱数据与文献[3]报道相符.

* 2002-08-03 收稿, 2002-09-04 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 50133010; 50073012); ** 通讯联系人

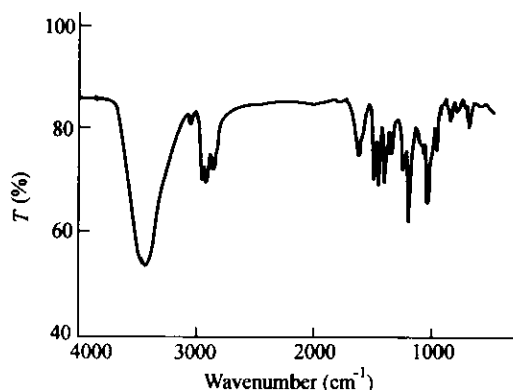


Fig. 1 Infrared spectrum of MEH-PPV

6 MEH-PPV 的拉曼光谱

图 2 是 MEH-PPV 的拉曼散射光谱图. 1633 cm^{-1} 是碳碳双键反式伸缩振动峰, 1593 cm^{-1} 处的强峰是苯环上的碳碳振动峰, $1318, 969\text{ cm}^{-1}$ 是反式双键上的 C—H 振动峰, $1290, 1117\text{ cm}^{-1}$ 是苯环上的 C—H 振动峰. 由于拉曼光谱图反映的是分子骨架的结构信息, 从谱图分析中可以看出, MEH-PPV 分子中含有苯环与反式碳碳双键交替的共轭结构^[6].

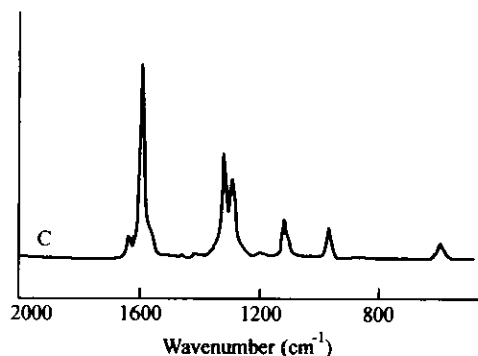


Fig. 2 Raman spectrum of MEH-PPV (laser 785 nm)

7 MEH-PPV 的紫外荧光光谱

图 3 左边是 MEH-PPV 溶于 CHCl_3 的紫外光谱图. 该图在 330 nm 附近有一小的吸收峰, 这是由苯环上的 p 电子发生 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的; 而在 500 nm 附近的长波区域有一大的吸收, 是由共轭链中的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的. 因为共轭体系共轭链越长, 紫外吸收就越向红移, 该紫外光谱证实了聚合物的分子量较大. 图 3 右侧是 MEH-PPV 溶于氯仿, 在 500 nm 处激发的荧光光谱图, 它的主吸收峰在 570 nm 附近, 而在 600 nm 左右有一肩峰, 与文献报道的结果相近^[5].

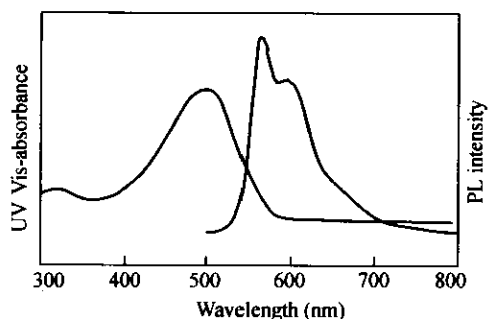


Fig. 3 UV-Vis absorbance and photoluminescence (PL) intensity of MEH-PPV

此外我们将聚合物溶于 THF 用旋转蒸发法镀成薄膜制成了单层发光器件, 器件发土黄色光. 这一研究工作开拓了一条制备高性能 MEH-PPV 的简单、便宜而且有效的途径.

REFERENCES

- 1 Damlin P, Kvarnstrom C, Ivaska A. *Electrochim Acta*, 1999, 44: 1919 ~ 1931
- 2 Zheng J R (郑俊荣), He G F (何谷峰), Yang C H (杨春和), Wang R Q (王荣秋), Huang L (黄兰), Li Y F (李永舫). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2000, (5): 644 ~ 648
- 3 Chen Z K, Pan J Q, Xiao Y, Lee N H S, Chua S J, Huang W. *Thin Solid Films*, 2000, 363: 98 ~ 101
- 4 Wudl F, Srdanov C. US patent 5,189,136. 1993-02-23
- 5 Hörhold H H, Tillmann H, Bader C, Stockmann R, Nowotny J, Klemm E, Holzer W, Penzkofer A. *Synth Met*, 2001, 119: 199 ~ 200
- 6 Alimi K, Molinie P, Majdoub M, Bernede J C, Fave J L, Bouchriha H, Ghedira M. *Eur Polym J*, 2001, 37: 781 ~ 787

A NOVEL ROUTE TO POLY(2-METHOXY-5-(2'-ETHYL-HEXYLOXY)- *p*-PHENYLENE)

WU Xufeng, SHI Gaoquan, QU Liangti, CHEN Feng'en, HONG Xiaoyin

(Key Laboratory of Life-Organic Phosphorus of Education Commission, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenevinylene) (MEH-PPV) has been prepared by a liquid/solid two-phase reaction. The liquid phase is tetrahydrofuran containing 1,4-bis(chloromethyl)-2-methoxyl-5-(2'-ethylhexyloxy) benzene as the monomer and a certain amount of tetrabutylammonium bromide (TBAB) as phase transfer catalyst (PTC). The solid phase is potassium hydroxide particles with diameters smaller than 0.5 mm. Gelation was found in the polymerization processes. As a result, MEH-PPV is partly soluble because of its large molar mass. Soluble MEH-PPV was obtained by using bromomethylbenzene as retardant reagent. The molar mass of soluble MEH-PPV was measured to be 6.4×10^4 g/mol. The Structure of polymer was identified by IR, Raman, UV/vis and PL spectra. A thin compact film of MEH-PPV can be formed by spin-coating and it emit a yellow light.

Key words Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenevinylene), Liquid/solid two-phase reaction, Photoluminescence