

含噁二唑单元共轭聚合物合成与性质研究*

陈令武 刘田东 成义祥**

(南京大学化学化工学院 南京 210093)

摘 要 单体 2,5-双-(4-溴苯)-1,3,4-噁二唑 (M-I) 与 1,4-二乙烯基-2,5-二正丁氧基苯 (M-II), 在钯催化下通过 Heck 偶合反应合成得到共轭聚合物; 单体和聚合物进行了 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 、质谱、FT-IR、UV、荧光光谱、GPC、元素分析、热分析等测试; 噁二唑 (OXD) 基团是一种很好的生色团, 对氧和热特别稳定, 噁二唑环的亲电子性能使其特别适合于作为电子传输层, 聚合物能发射很强的绿色荧光, 它将是一类潜在的光电高分子材料。

关键词 共轭聚合物, 噁二唑, Heck 反应

共轭聚合物因具有一系列独特的物理化学性能, 已广泛应用于发光二极管 (LED) 和发光电池等功能材料和分子器件研究领域^[1]. 但到目前为止, 已合成的大部分作为发光材料的共轭聚合物由于其电子亲和势较弱而以空穴为主要载流子, 为了达到正、负载流子平衡, 从而提高发光效率, 应当相应的有以传输电子为主的发光材料分子. 1,3,4-噁二唑 (OXD) 及其衍生物有较强的电子亲和势, 具有电子传输功能, 是荧光性很强的一类化合物, 从而引起了人们的极大兴趣^[2,3]. 将 OXD 环系引入不同的高分子体系中, 制成电子传输、发光、空穴传输一体化的高分子发光材料将是一个很有价值的研究课题.

关于主链含有 1,3,4-噁二唑环系的高分子发光材料, 文献^[4-6]报道有几种成膜性能好的芳香聚 OXD 化合物, 它们在单层电致发光器件中可以发射从蓝→黄各种颜色的光. 本文通过 Heck 偶合反应将 1,3,4-噁二唑环系引入共轭聚合物主链, 得到了一种溶解性能较好, 而且具有较强绿色荧光的共轭聚合物, 并对其光电性质作了初步的研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对溴苯甲酸由金坛市染料化工二厂提供; 三苯基磷、对苯二酚、 PdCl_2 等化学试剂由上海化学试剂公司提供; 所有溶剂为分析纯, 使用前经干燥回流除水处理.

荧光光谱由美国 SLM 公司 4800DSCF 型荧光光谱仪测试; 单体及聚合物电子光谱由 Perkin-Elmer Lambda 25 型可见紫外光谱仪测试; 单体及聚合物 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 由 300-Bruker 核磁共振仪测试, 内标 TMS, 溶剂 CDCl_3 ; 循环伏安由 CHI 660 仪测定; 单体的元素分析由德国 HN-O-RAPID 测定; 质谱由 Micromass GCT 仪测定; 单体红外光谱由 Nicolet-170SX 测定; 分子量 GPC 由美国 Waters-244 型 SEC 仪测试, 色谱柱 100 nm, 500 nm, 1000 nm, 10000 nm 4 根 Micro Styragel 柱串联, 以聚苯乙烯为标样, 四氢呋喃为洗脱剂; 聚合物的热失重分析 (TGA) 和示差扫描量热分析 (DSC) 采用 Perkin-Elmer Pyris-1 热分析仪在氮气气氛中测定, 升温速率为 20 K/min.

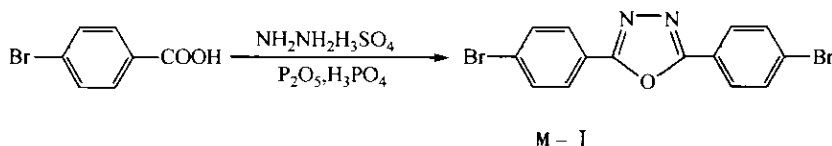
1.2 单体 2,5-双-(4-溴苯)-1,3,4-噁二唑 (M-I) 合成 (反应式 1)

在 50 mL 三颈瓶中, 加入 2.7 mL 85% 的磷酸, 6.0 g (42.3 mmol) 五氧化二磷, 搅拌升温至 120℃, 白色固体全部溶解后, 加入 1.3 g (10.0 mmol) 硫酸联氨和 4 g (19.9 mmol) 对溴苯甲酸,

升温至 140℃左右, 反应 8 h, 得红褐色粘稠状液体, 冷却后将溶液倒入大量水中, 析出白色沉淀, 过滤, 再用蒸馏水反复洗涤沉淀数次, 最后用氢氧化钠溶液调 PH 至 9 左右, 过滤得白色固体, 再用水洗至中性, 干燥. 用甲苯/乙醇 (V/V 1:1) 重结晶, 得 1.90 g 白色晶体, 产率为 51.4%, 230℃以上升华. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.71$ (d, 4H, $J = 8.58$ Hz), 8.02 (d, 4H, $J = 8.59$ Hz); ν_{max} (KBr, cm^{-1}):

* 2003-07-08 收稿, 2003-09-02 修稿; ** 通讯联系人

1600.46, 1475.54, 1073.30, 1007.82, 836.35, 736.10.



Scheme 1 Synthesis of M-I

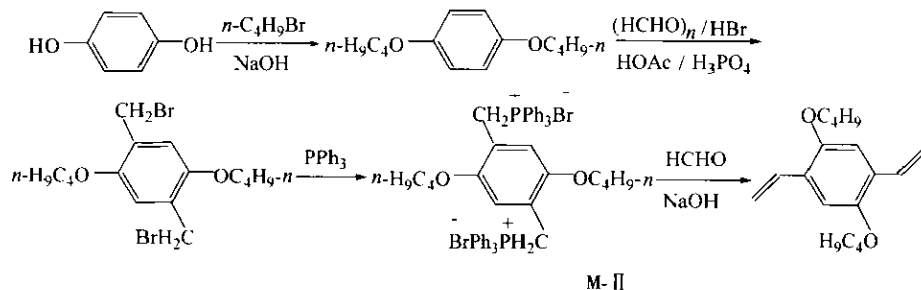
1.3 单体 1,4-二乙烯基-2,5-二正丁氧基苯 (M-II) 合成 (反应式 2)

1.3.1 1,4-二正丁氧基苯合成 在 100 mL 锥形瓶中,加入 5 g(45.4 mmol)对苯二酚、11.2 mL 正溴丁烷、4.54 g (0.114 mol) NaOH 和 30 mL 乙醇,回流过夜.将溶液倒入冰水中,析出沉淀,过滤,固体用水洗涤三次后呈灰色,然后用 95% 的乙醇重结晶,得 6.60 g 无色片状晶体,产率为 65.5%.熔点为 48 ~ 51℃; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 0.99(t, 6H, $J = 7.4$ Hz), 1.44 ~ 1.57(m, 4H), 1.72 ~ 1.81(m, 4H), 3.93(t, 4H, $J = 6.5$ Hz), 6.85(s, 4H); ν_{max} (KBr, cm^{-1}): 1511.07, 1472.13, 1399.24, 1288.90, 1239.26, 1123.60, 1072.15, 1043.19, 1013.90, 974.16, 828.42.

1.3.2 1,4-二溴甲基-2,5-二正丁氧基苯合成^[7,8]

在 100 mL 三颈瓶中,加入 4 g(18.0 mmol)1,4-二正丁氧基苯、8 mL 饱和 HBr 溶液、1.2 g 多聚甲醛、4 mL H_3PO_4 和 20 mL HOAc,通入 N_2 ,在 60℃ 水浴条件下通 HBr 气体 1 h,白色溶液逐渐变为粘稠状,补加 20 mL HOAc 后继续搅拌 12 h.将反应液倒入冰水中,析出沉淀;过滤,多次用水洗涤后,干燥,用石油醚重结晶后得 3.55 g 淡黄色固体,产率为 64.0%.熔点为 108 ~ 110℃; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.01(t, 6H, $J = 7.4$ Hz), 1.49 ~ 1.62(m, 4H), 1.77 ~ 1.87(m, 4H), 4.01(t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 6.87(s, 2H).

1.3.3 1,4-二乙烯基-2,5-二正丁氧基苯 (M-II)



Scheme 2 Synthesis route of M-II

1.4 聚合物合成 (反应式 3)^[11,12]

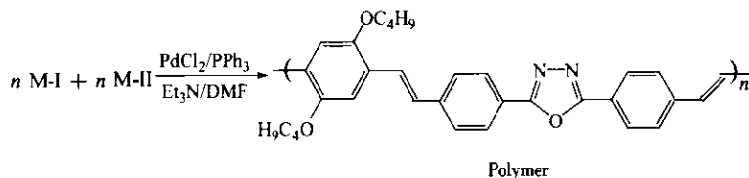
在 25 mL 锥形瓶中,加入 277 mg(0.73 mmol)

合成^[9,10] 1,4-二(溴化三苯基膦亚甲基)-2,5-二正丁氧基苯的合成是在 100 mL 锥形瓶中,加入 4 g(9.75 mmol)1,4-二溴甲基-2,5-二正丁氧基苯, 5.6 g(21.4 mmol) PPh_3 和 30 mL 甲苯,加热回流 4 h,冷却析出沉淀,过滤,得到 7.3 g 无色固体,产率为 80%.在 50 mL 三颈瓶中,加入 1.73 g(1.85 mmol) 1,4-二(溴化三苯基膦亚甲基)-2,5-二正丁氧基苯, 27 mL 二氯甲烷和 7.2 mL 福尔马林溶液,在冰盐浴下慢慢滴加 16 mL 20% 的氢氧化钠溶液,1 h 滴完后室温搅拌反应过夜.向溶液中加入 50 mL 水和 10 mL 二氯甲烷,分离出有机层,水层用 10 mL 二氯甲烷洗涤 2 次,合并有机层,用饱和食盐水洗涤 2 次,然后用无水硫酸钠干燥,过滤后抽干溶剂,用 50% 乙醇重结晶 2 次后得 0.27 g 白色晶体,产率为 53.2%.熔点为 42 ~ 44℃. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.01(t, 6H, $J = 7.4$ Hz), 1.48 ~ 1.61(m, 4H), 1.77 ~ 1.86(m, 4H), 4.00(t, 4H, $J = 6.4$ Hz), 5.28(dd, 2H, $J = 10.9, 1.3$ Hz), 5.76(dd, 2H, $J = 17.7, 1.3$ Hz), 7.01(s, 2H), 7.10(dd, 2H, $J = 8.9, 6.6$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 14.31, 19.78, 30.11, 31.95, 69.39, 110.90, 114.40, 127.57, 131.94, 151.03; ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 2959.1, 2934.1, 2871.8, 1621.6, 1497.8, 1425.7, 1378.9, 1204.6, 1068.5, 1027.4, 994.3, 903.2; HRMS (m/z): 274 (M^+ , 42.56), 162 (100).

1,3,4-噁二唑-2,5-(4-溴苯) (M-I), 200 mg (0.73 mmol) 1,4-二乙烯基-2,5-二正丁氧基苯 (M-II),

5.2 mg (0.03 mmol) PdCl_2 , 47.2 mg (0.18 mmol) 三苯基膦, 5 mL N,N -二甲基甲酰胺, 0.5 mL 三乙胺, 油浴控温 115°C , 反应 12 h, 将反应温度提高

到 140°C 再反应 2 h. 将溶液过滤到 200 mL 甲醇中, 充分搅拌, 静置 3 h 后过滤, 用乙醚洗涤聚合物, 得 310 mg 黄色聚合物固体, 产率为 65%.



Scheme 3 Synthesis of polymer

1.4.1 GPC 测试 $M_w = 3270$, $M_n = 1770$, $\text{PDI} = 1.85$, 以上测试的分子量是相对于聚苯乙烯, 其绝对分子量是相对分子量的 2 ~ 2.4 倍, 大约在 8100 左右^[13]. 在线性聚合物结构中, 由于苯环的侧链上引入了丁氧基, 聚合物能在 THF、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 等溶剂中有较大的溶解度.

1.4.2 热分析 通过 TGA 测得聚合物在 384°C 时出现降解, 低温下没有明显失重, 在 $384 \sim 600^\circ\text{C}$ 之间失重约 50%, 这说明聚合物具有良好的热稳定性. 通过 DSC 测得聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 129°C .

2 结果与讨论

2.1 聚合物的 UV-Vis 吸收光谱分析

聚合物和单体的紫外可见吸收光谱如图 1 所示, M-I 的最大吸收波长为 293 nm, M-II 有两个吸收峰其最大吸收波长分别为 276 nm 和 345 nm, 聚合物在 280 ~ 490 nm 有宽的特征吸收峰, 最大吸收波长为 417 nm, 这是由于聚合物主链上引入了缺电子的噁二唑基团, 导致聚合物发生分子内电荷转移 (ICT), 增加了 π 电子离域范围, 同时降低了 $\pi-\pi^*$ 跃迁的禁带宽度, 使聚合物的 $\pi-\pi^*$ 吸收向长波方向移动^[14]. 根据分子轨道理论, 最高占有轨道 (HOMO) 和最低空轨道能量 (LUMO) 之差定义为带隙 (E_g), 通常情况下, 带隙由紫外-可见吸收光谱的起峰波长 λ_{onset} 来确定, 即把 λ_{onset} 对应的能量值作为 E_g ^[15,16]. 由紫外可见吸收光谱可知聚合物起峰波长 λ_{onset} 为 493 nm, 可得 E_g 为 2.52 eV.

2.2 聚合物的发光性能

单体和聚合物的溶液与固体荧光光谱分别示于图 2 和图 3, M-I 的溶液荧光光谱有两个发射峰分别为 343 nm 和 357 nm, 而固体只有一个峰为 367 nm, 它们均位于紫外区; M-II 的溶液和固体荧光光谱发射峰分别为 383 nm 和 401 nm. 可以看

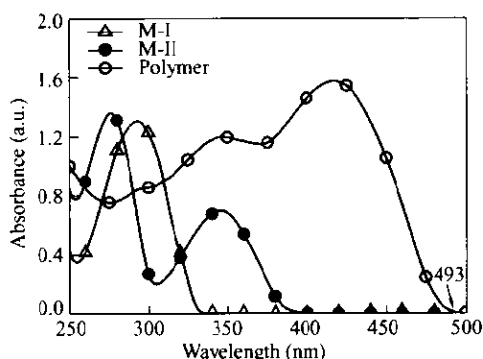


Fig. 1 UV-vis spectra of monomers and polymer (in THF)

出, 虽然 M-I 和 M-II 也发射荧光, 但在溶液和固体荧光光谱发射峰的位置变化不大.

聚合物能发射很强的荧光, 即使在较低的浓度下太阳光照射也具有很强的绿色荧光, 其溶液和固体的荧光光谱分别为 491 nm 和 551 nm, 说明聚合物在固体状态下共轭性比在溶液中好, 在溶液中由于 C—C 键的自由旋转, 导致平面共轭性差, 而固体分子仅存在振动, 分子结构平面共轭性较好, 在共聚聚合物分子内大 π 轨道的互相重叠程度大, 从而降低了 $\pi-\pi^*$ 跃迁势垒, 导致了光谱红移^[17].

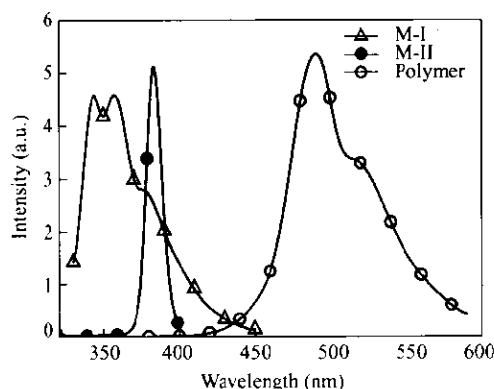


Fig. 2 Solution photoluminescence spectra of monomers and polymer (in THF, M-I: $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$; M-II: $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$; Polymer: $\lambda_{\text{ex}} = 457 \text{ nm}$)

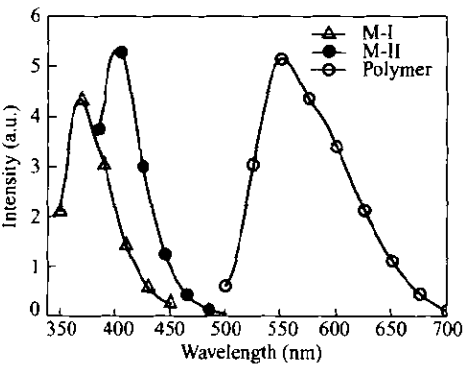


Fig.3 Solid photoluminescence spectra of monomers and polymer
(M-I : $\lambda_{\text{ex}} = 337 \text{ nm}$; M-II : $\lambda_{\text{ex}} = 383 \text{ nm}$; Polymer: $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$)

2.3 高分子的电化学性质分析

循环伏安是在 CH_3CN 溶液中测试,支持电解质为 Bu_4NPF_6 ,工作电极为由江苏省姜堰市江扬电子仪器厂定做的 Pt 丝电极 ($\phi = 1 \text{ mm}$),对电极为 Pt 盘电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),内标为二茂铁(FOC),扫描速度为 50 mV/s .

在循环伏安测试分析中,给电极施加负电势时,电子的能量就得以提高,电子最终可以达到足以占有电解质中电活性物质上空位高的能级(LUMO 轨道).这样,就发生从电极到电解质的电子的流动(还原电流),电流最大时对应还原电位 E_{red} ,电子在此时的能量与 LUMO 轨道的能量相对应.通过给电极施加正的电势,可以使电子的能量降低,到达某一点时,电解液中溶质的电子将处于比电极上电子更高的能级,于是溶质的电子就传递到电极上,电子从溶液到电极的流动为氧化电流,电流最大时对应氧化电位 E_{ox} ,电子在此时的能量与 HOMO 轨道的能量相对应.但在考虑了动

力学的因素以后,人们常常用氧化还原的启动电位代替其电流最大的峰电位.由于 $E_{\text{onset}(\text{red})}$ 与 $E_{\text{onset}(\text{ox})}$ 是相对于参比电极的,而 SCE 电极电位与真空能级之差是 4.41 eV ,因此, HOMO 和 LUMO 相对于真空能级的能量为^[16]

$$E_{\text{HOMO}} = - (4.41 + E_{\text{onset}(\text{ox})}) \text{ eV};$$
$$E_{\text{LUMO}} = - (4.41 + E_{\text{onset}(\text{red})}) \text{ eV}$$

式中 $E_{\text{onset}(\text{red})}$ 与 $E_{\text{onset}(\text{ox})}$ 单位为伏特,而 E_{HOMO} 与 E_{LUMO} 的单位为电子伏特).由图 4 可知,内标二茂铁的启动电位 $E_{\text{onset}(\text{ox})}$ 为 0.31 V ,聚合物的启动电位 $E_{\text{onset}(\text{ox})}$ 为 1.50 V ,故得 $E_{\text{HOMO}} = - (4.41 + 1.50) = - 5.91 \text{ eV}$;而由紫外可见吸收光谱已经得到了带隙 E_g 为 2.52 eV ,故得 $E_{\text{LUMO}} = - 5.91 + 2.52 = - 3.39 \text{ eV}$ ^[17].

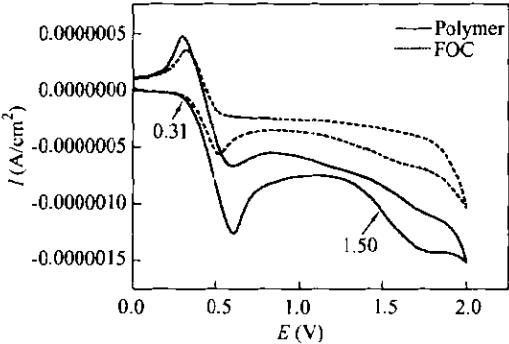


Fig.4 Cyclic voltammogram of polymer ($5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Bu_4NPF_6 in CH_3CN)

正是由于循环伏安法可以测定聚合物的 HOMO 与 LUMO 能级,所以循环伏安法能够分析电极材料、发光材料和载流子传输材料之间的能带匹配,为优化光电高分子器件结构提供理论研究依据^[18].

REFERENCES

- 1 Jen A K Y, Liu Y Q, Hu Q S, Lin P. *Applied Physics Letters*, 1999, 759(24): 3745 ~ 3747
- 2 Yu W L, Meng H, Pei J, Lia Y H, Chua S J, Huang W. *Chem Commun*, 1998, 18: 1957 ~ 1958
- 3 Yu W L, Meng H, Pei J, Huang W, Li Y F, Heeger A J. *Macromolecules*, 1998, 31: 4838 ~ 4844
- 4 Schulz B, Kaminorz Y, Brehmer L. *Synth Met*, 1997, 84: 449 ~ 450
- 5 Pei Q, Yang Y. *Chem Mater*, 1995, 7: 1568 ~ 1575
- 6 Meier M, Buchwald E, Karg S, Riess W, Posch P, Greczmiel M, Strohnriegl P. *Synth Met*, 1996, 76: 95 ~ 99
- 7 Eldo J, Arunkumar E, Ajayaghosh A. *Tetra Lett*, 2000, 41: 6241 ~ 6244
- 8 Anna H, David H, George M. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 6227 ~ 6238
- 9 Gunter W, Ahmed A. *Makromol Chem*, 1979, 179: 2647 ~ 2651
- 10 Delmas M, Le Bigot Y. *Synthetic Communications*, 1981, 11(2): 125 ~ 132
- 11 Liu T D, Cheng Y X, Yang X L. *Chem Res Chinese U*, 2003, 19(2): 235 ~ 237
- 12 Peng Z H, Gharavi A R, Yu L P. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 4622 ~ 4632
- 13 Thomas P, Elisabeth K. *Macromolecules*, 2002, 35: 1569 ~ 1575
- 14 Yang Mujie(杨慕杰), Niu Junfeng(牛俊峰), Cheng Jun(程君), Liu Xu(刘旭). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2001, (3): 387 ~ 341
- 15 Chen Z K, Meng H, Lai Y H, Huang W. *Macromolecules*, 1999, 32: 4351 ~ 4358
- 16 Jian P, Wang L Y, Jing N, Huang W. *Macromolecules*, 2001, 34: 7241 ~ 7248
- 17 Jean-Pierre L P, Moreau J J E, Francoise S S. *J Mater Chem*, 2000, 10: 927 ~ 932
- 18 Zhang Zhiming(张志明), Li Guowen(李国文), Ma Yuguang(马於光), Shen Jiacong(沈家骢). *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*, 2000, 21(11): 1718 ~ 1722

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CONJUGATED POLYMERS INCORPORATING OXADIAZOLE UNITS

CHEN Lingwu, LIU Tiandong, CHENG Yixiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Conjugated copolymers were obtained by the polymerization of 2, 5-bis(4-bromo-benzene)-1, 3, 4-oxadiazole (M-I) and 1, 4-divinyl-2, 5-dibutoxybenzene (M-II) through Pd-catalyzed Heck reaction. Both monomers and polymer were characterized by NMR, MS, FT-IR, UV, fluorescent spectroscopy, GPC, elemental analysis and thermal analysis. The 1, 3, 4-oxadiazole unit is a chromophore, having good hole-transporting property and oxygen and heat stability. The polymer can emit very strong green fluorescence. It is expected to be used as polymer materials with electro-optical properties.

Key words Conjugated polymer, Oxadiazole, Heck reaction