

·研究简报·

末端含蓝光发色团的超支化聚苯材料的合成*

程 格** 赵 凌 王跃川

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

关键词 超支化聚苯, 格氏试剂, 二苯乙烯, 二苯乙炔, 蓝色发光

在聚合物发光材料研究领域中,作为三元色之一的蓝色发光材料的设计与合成倍受关注.一维线型结构的聚对苯及聚烷基苄等是典型的蓝色发光材料^[1-4];线型结构的聚对亚苯亚乙烯基(PPV)及聚对亚苯亚乙炔基(PPE)具有电子流动性好,在溶液中有高荧光量子效率^[5,6]也可衍生得到蓝色发光材料^[7,8],这主要是在共轭聚合物主链上嵌入非共轭部分,如1,3-间二取代的亚苯基(*m*-Phenylene),有效地阻隔其共轭长度,同时共轭聚合物的溶解性和加工性也得到了提高.以1,3,5-间三取代的亚苯基为内核可以构筑溶解性好的超支化聚苯.以超支化聚苯为大分子反应核,通过化学反应在三维结构的外围引入发色团可以得到光活性超支化聚合物^[9,10].由于外围的发色团可被1,3,5-间三取代的亚苯基有效地隔离开来,以及超支化大分子本身是无定形态,因此在聚合物发光材料研究领域中,超支化发光聚合物将改善大分子聚集状态引起的荧光自身“猝灭”.已有文献报道^[9]超支化聚苯的合成,通常由AB₂型单体经芳基偶联反应制得.在低温下(-78℃)由3,5-二溴苯基锂和硼酸三甲酯制得的AB₂型单体3,5-二溴苯硼酸在室温下易失水生成苯硼酸酐,并对芳基聚合反应带来影响;3,5-二溴(氯)代苯基格氏试剂AB₂型单体要由钾钠合金与无水氯化镁制得的活化镁,通过控制化学计量与1,3,5-间三卤代苯制得,单体的制备条件苛刻.本文采用烷基格氏试剂与1,3,5-间三溴苯在过渡镍铬合物催化下,“一锅法”制得超支化聚苯,方法简便,反应条件温和.作为大分子反应核,分子表面的溴取代基,在膦钯络合物催化下分别与苯乙烯和苯乙炔偶联,得到外围含二苯乙烯基及二苯乙炔基发色

团的超支化聚苯类聚合物,并测定了它们的荧光特性.

1 试剂与仪器

四氢呋喃(THF)(成都化学试剂厂,分子筛干燥再经钠/二苯酮处理后蒸馏),溴代壬烷(上海化学试剂一厂),苯乙烯(成都化学试剂厂),苯乙炔(Aldrich),1,3,5-间三溴苯,Ni(PPh₃)₂Cl₂,Pd(dppb)Cl₂按文献方法合成,1,4-二(二本基膦基)丙烷(dppb)(Aldrich).

GPC分析在Agilent 1100LC色谱仪上测定(四氢呋喃为洗脱剂,聚苯乙烯为标样,流速为1.0 mL/min,固定相柱为高度交联的球形的聚苯乙烯/二乙烯基苯Pgel柱,内径7.5 mm,长度300 mm,粒径10 μm,孔径分别为500,10⁴);Shimadzu FT-IR红外分光光度计;UV-2100型紫外-可见光谱仪和Hitachi 850型荧光光度计.

2 超支化聚苯1的合成

在干燥的烧瓶中,加入0.748 g(30.8 mmol)镁屑,加热干燥10 min,继续通入N₂,稍冷后,加入一小粒碘,待碘蒸气充满整个烧瓶后,加入10 mL THF,再向烧瓶中滴加数滴溴代壬烷的THF溶液(5.8 g,28 mmol,20 mL THF),待反应引发后,搅拌下缓慢滴加所有的溴代壬烷溶液,滴加过程中控制放热反应刚好使THF回流,加毕,升温回流至镁屑基本消失,在N₂保护下,冷却,保存备用.

在另一三口烧瓶分别安装好冷凝管和经乳胶管密封的恒压漏斗,在N₂冲洗下,加热干燥30 min后,加入800 mg(1.2 mmol)Ni(PPh₃)₂Cl₂和9.7 g(30.8 mmol)1,3,5-三溴苯,抽真空,充氮气,反复3次后,用注射器通过乳胶管向反应瓶中加入20 mL THF,再抽真空,充N₂,然后将新制的格

* 2004-09-02 收稿,2004-11-06 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50273021);** 通讯联系人

氏试剂加入反应瓶中,升温、回流、搅拌,反应 24 h,冷却至 0℃,缓慢加入 5% HCl 溶液,分出有机层,浓缩后在甲醇中沉淀 2 次得 2.4 g 灰色粉末. IR(KBr): 1581 s, 1548 s, 1103 m, 852 s, 744 s, 692 s; $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)$: 258; GPC: $M_n = 4247$, $M_w = 5767$, $PD = 1.36$.

3 超支化聚苯 2 的合成

在烧瓶中,加入 220 mg 超支化溴代苯 1 和 20 mg(0.047 mmol) [(L-L)PdCl₂, (L-L) = dppb], 抽真空、充 N₂, 反复 3 次后, 在 N₂ 气氛下, 用注射器通过乳胶管加入 25 mL 四氢呋喃(THF)、8 mL 三乙胺和 1.3 g 苯乙烯混合液, 再抽真空, 充 N₂, 反复 3 次后, 搅拌、升温至 120℃ 反应 48 h, 冷却, 过滤, 在滤液中加入 40 mL CH₂Cl₂ 稀释, 用饱和氯化钠溶液洗涤, 分出有机层, 浓缩后在甲醇中反复沉淀两次得 122 mg 灰白色粉末. IR(KBr): 3024 m, 2921 m, 1584 s, 1559, 1492 m, 1448 m, 1377 m, 959 s, 858 s, 749 s, 697 s; GPC: $M_n = 7044$, $M_w = 11773$, $PD = 1.67$.

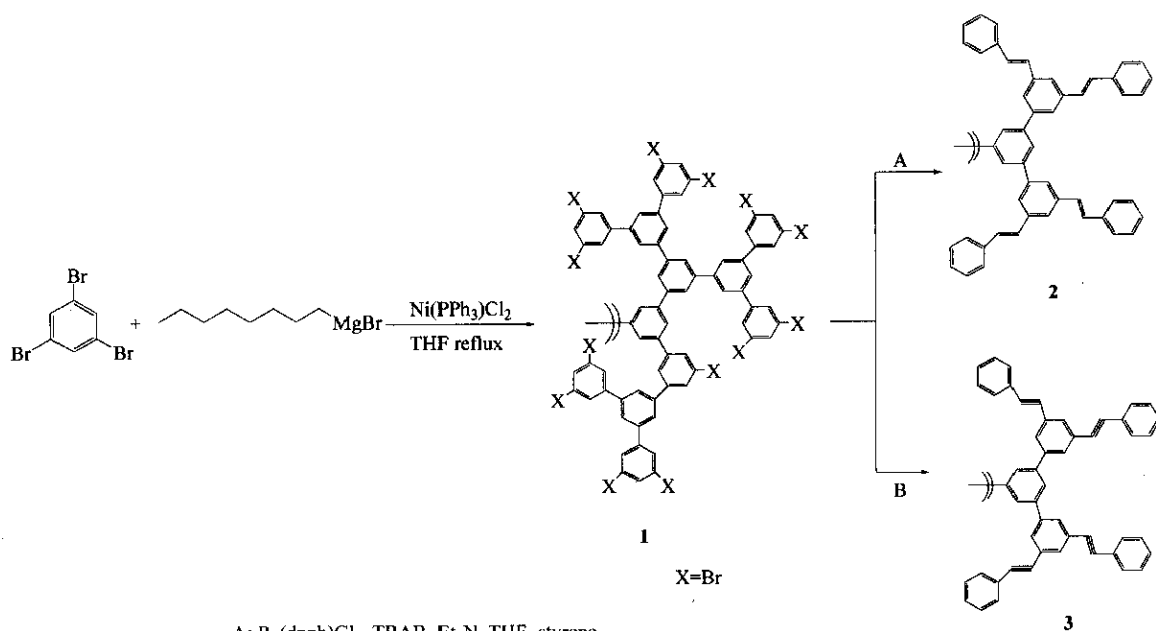
4 超支化聚苯 3 的合成

在 50 mL 烧瓶中, 加入 100 mg 超支化溴代苯 1 和 15 mg(0.035 mmol) [(L-L)PdCl₂, (L-L) =

dppb], 10 mg(0.05 mmol) CuI, 40 mg(0.12 mmol) 四正丁基溴化铵(TBAB)和 220 mg(2.1 mmol) 苯乙炔, 抽真空、充 N₂, 反复 3 次后, 在 N₂ 气氛下, 用注射器通过乳胶管加入 8 mL 四氢呋喃(THF)、8 mL 甲苯和 1 mL 1 mol/L NaOH 混合液, 再抽真空, 充 N₂, 反复 3 次后, 搅拌、升温至 120℃ 反应 50 h, 冷却, 过滤, 滤液浓缩后, 在甲醇中沉淀两次得 47 mg 淡黄色粉末. IR(KBr): 3054 m, 2924 m, 2212 w, 1583vs, 1559s, 1490m, 1440m, 1378m, 1097w, 1068w, 1026w, 860s, 754s, 692vs; GPC: $M_n = 7348$, $M_w = 10785$, $PD = 1.47$.

5 讨论

由溴代壬烷制得烷基格氏试剂后, 与 1,3,5-间三溴苯发生格氏试剂交换反应, 原位生成 AB₂ 型单体 3,5-二溴芳基格氏试剂, 在三苯基膦镍络合物催化下经芳基聚合得到超支化聚苯 1. 聚合物 1 与苯乙烯或苯乙炔偶联得到超支化聚苯类聚合物 2 和 3. 由于反应温度高、时间长, 本文以热稳定性好的膦钯络合物 P₄(dppb)Cl₂ 替代经典的催化剂三苯基膦钯络合物催化 Heck 偶联反应. 聚合物 1、2 和 3 皆溶于甲苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳及四氢呋喃等有机溶剂. 合成路线如下:



A: P₄(dppb)Cl₂, TBAB, Et₃N, THF, styrene

B: P₄(dppb)Cl₂, CuI, TBAB, Et₃N, THF/Toluene/aq. NaOH, phenyl acetylene

GPC 分析聚合物 1 的数均分子量 M_n 为 4247, 重均分子量 M_w 为 5767, 多分散性 PD 为 1.36; 聚合物 2 的数均分子量 M_n 为 7044, 重均分子量 M_w 为 11773, 多分散性 PD 为 1.67; 聚合物 3

的数均分子量 M_n 为 7348, 重均分子量 M_w 为 10785, 多分散性 PD 为 1.47.

在聚合物 1、2 和 3 的红外光谱中(图 1), 1600 ~ 1450 cm⁻¹ 之间有苯环 C=C 骨架振动吸收峰,

聚合物 **1** 的分子表面为溴取代, 1071 cm^{-1} 处是芳香-溴 (Aromatic C—Br) 的振动吸收峰; 聚合物 **2** 的末端含二苯乙烯基, 在 960 cm^{-1} 处是反式烯氢 ($d_{\text{trans}} > \text{C}=\text{C}-\text{H}$) 的吸收峰; 在 2212 cm^{-1} 处可观察到 **3** 中非对称取代炔键 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动吸收峰。

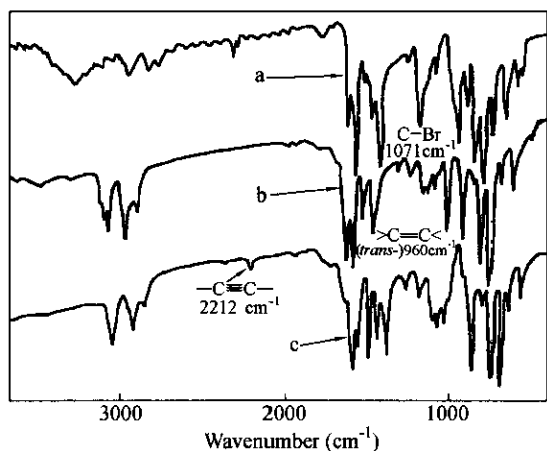


Fig. 1 FT-IR spectra of **1**, **2** and **3**

图 2 是聚合物 **1**、**2** 和 **3** 的氯仿溶液的紫外光谱。聚合物 **1** 中苯环是间位相联, 只有相邻的两个苯环有共轭作用, 主要存在各个苯环上定域轨道

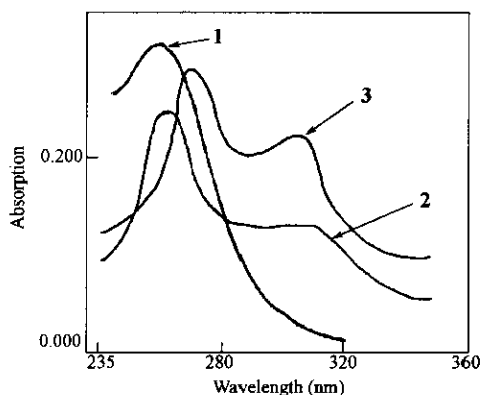


Fig. 2 UV spectra of **1**, **2** and **3**

间电子的跃迁, 其吸收带 E_1 位于 260 nm 附近。聚合物 **2** 与 **3** 因外围存在二苯乙烯或二苯乙炔基发色团, 有效共轭长度增长, 存在苯环共轭轨道间电子的跃迁, 吸收波长分别为 311 nm 和 304 nm , 但该吸收带 E_2 的强度较超支化聚苯骨架本身的 E_1 吸收带弱。又由于烯键 $\text{C}=\text{C}$ 变为炔键 $\text{C}\equiv\text{C}$ 后缩短了有效共轭长度, **3** 的 E_2 吸收带蓝移。

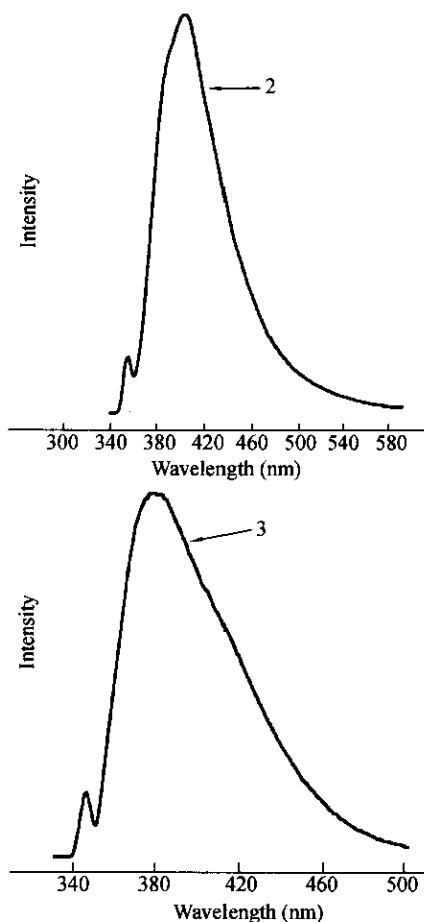


Fig. 3 Photoluminescence spectra of the powder of **2** and **3**

聚合物 **2** 和 **3** 的粉末荧光光谱均有较宽的发射峰, 最大发射波长在蓝光光范围内分别为 401 nm 和 386 nm (见图 3)。

REFERENCES

- 1 Yang Y, Pei Q, Heeger A J. *Synth Met*, 1996, 78: 263 ~ 267
- 2 Andersson M R, Berggren M, Gustafsson G, Hjertberg T, Inganäs O, Wennerström O. *Synth Met*, 1995, 71: 2183 ~ 2184
- 3 Grice A W, Bradley D D C, Bernius M T, Inbasekaran M, Wu W W, Woo E P. *Appl Phys Lett* 1998, 73(5): 629 ~ 31
- 4 Fukuda M, Sawada K, Yoshino K. *J Polym Sci, Part A Polym Chem*, 1997, 31: 2465 ~ 2471
- 5 Holmes A B, Bradley D D C, Brown A R. *Syn Met*, 1993, 57(1): 4031 ~ 4036
- 6 Yamamoto T, Honda K, Ooba N, Tomaru S. *Macromolecules*, 1998, 31: 7 ~ 14
- 7 Yang Z, Sokolik I, Karasz F E. *Macromolecules*, 1993, 26: 1188 ~ 1190

- 8 Swager T M, Gil C J, Wrighton M S. *J Phys Chem*, 1995, 14: 4886 ~ 4892
9 Kim Y H, Webster O W. *Macromolecules*, 1992, 25: 5561 ~ 5572
10 Inoue K. *Prog Polym Sci*, 2000, 25: 453 ~ 471

SYNTHESIS OF HYPERBRANCHED POLYPHENYLENES WITH BLUE-LIGHT EMITTING FLUOROPHORES ON THEIR PERIPHERY

CHENG Ge, ZHAO Ling, WANG Yuechuan

(*State Key Laboratory of Polymer Materials, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract “One-pot” reaction of 1,3,5-tribromobenzene with nonylmagnesium bromide, prepared by 1-bromononane with magnesium in THF, catalyzed by $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, was used to obtain hyperbranched polyphenylene **1**. The macromolecule was characterized by GPC with molecular weight $M_n = 4247$ and polydispersity $PD = 1.36$. Under the condition of Heck reaction catalyzed by palladium-complexes, the terminal bromine groups on this macromolecule coupled with styrene and phenylacetylene, respectively, to provide corresponding hyperbranched polyphenylene **2** and **3** with stilbenyl and diphenylacetyl fluorophores on their surface. These two polymers both exhibited two bands E_1 and E_2 at near 260 nm and 300 nm in their UV spectra. In their powder photoluminescence spectra, the maximum emitting peaks at 401 nm and 386 nm in the range of blue luminescence were observed, respectively.

Key words Hyperbranched polyphenylene, Grignard, Stilbenyl, Diphenylacetylenyl, Blue luminescence