

侧链含氨基的聚(对亚苯基亚乙炔基-对亚苯基-咔唑) 三元共轭聚合物的合成及其聚集态下荧光特性*

刘 暘¹ 谢 飞¹ 石建兵^{1**} 佟 斌¹ 支俊格² 董宇平^{1**}

(北京理工大学¹材料学院 ²化学学院 北京 100081)

摘 要 通过 Sonogashira 偶联反应制备了含有 4-[2-(对苯基)乙炔基]苯(**M1**)、2,5-二戊烷氧基-1,4-二乙炔基苯(**M2**)和 9-辛基咔唑(**M3**)3 种结构单元的三元共轭聚合物 PPEC, 并通过核磁共振氢谱确定了 3 种结构单元的比例为 0.54:1.00:0.46 (**M1**:**M2**:**M3**). 由于在 PPEC 的侧链中含有氨基基团, 通过在 PPEC 的 THF 溶液中分别加入水、甲醇和正己烷, 诱导其产生聚集, 其聚集后的荧光性质表现出明显的不同, 在 THF 与水的混合溶剂中, PPEC 发光强度会随着水含量的增加先是急剧降低, 而后在高水含量时发光强度又显著增强; 在 THF 与甲醇的混合溶剂中, PPEC 发光强度随着甲醇的加入只是逐渐降低; 在 THF 与正己烷的混合溶剂中, PPEC 的发光强度则会随着正己烷的增加而增强. 该结果表明氨基通过与水, 或者自身所形成氢键作用, 改变了 PPEC 分子链之间的聚集态结构, 降低了分子内旋转非辐射能量效率, 从而有效改善共轭聚合物的主链发光性质, 这为设计聚集态下(或固态下)高性能的荧光共轭聚合物提供了一种新思路.

关键词 聚对亚苯基亚乙炔基, 咔唑, 氨基, 共轭聚合物, 聚集荧光增强

共轭聚合物主链上含有离域的 π 键, 可以形成长程的 π 电子共轭体系, 表现出优异的光、电等特性, 故在 OLED、化学与生物传感等领域的应用越来越广泛^[1-3]. 相对于荧光小分子化合物, 荧光共轭聚合物具有摩尔吸光系数高, 对外界的微小变化反应灵敏等特点, 即具有“分子导线”效应. 但是, 共轭聚合物通常因有刚性的主链, 在不良溶剂或固态下, 分子链间易通过 π - π 堆积, 从而引起荧光猝灭(ACQ), 降低了荧光量子产率且引起发射峰峰位的红移. 为此, 研究者们通过在共轭主链上引入不同结构侧基来调节共轭聚合物链间的堆积方式, 以改变其发光性能^[4-7]. 此外, Swager 研究组^[8, 9]通过在共轭主链上引入三蝶烯及其衍生物基团, 利用三蝶烯独特三维刚性结构, 增大共轭聚合物主链间 π - π 堆积的空间位阻, 有效地降低了固态下分子主链的紧密规整排列, 提高了荧光发光效率. 2009 年, Chujo 等^[10]将 *O*-碳硼烷(*O*-carborane)引入到聚对亚苯基亚乙炔基的主链上, 改变了共轭主链的直线型结构, 聚集态下(H_2O : THF 为 99:1, V/V)的荧光量

子产率提高近 220 倍.

在我们之前的研究中发现^[11, 12], 在刚性主链上共轭连接苯胺侧基以后, 通过增强侧基之间的相互作用来改变主链之间的 π - π 相互作用程度, 在一定程度上影响了主链的 π - π 堆积方式, 其发生聚集时的荧光强度变化与不良溶剂的种类有关. 当加入甲醇时, 其荧光强度随着甲醇含量的增加而下降; 但使用正己烷时, 其荧光强度则是呈现增强现象. 产生这一现象的原因是氨基间的氢键作用降低了共轭分子链聚集时的密堆积结构, 减少了激发态下的非辐射能量损失, 从而使荧光强度在聚集态下表现为增强现象. 在这一前期研究中我们选择了直线型苯-炔-苯共轭结构, 此结构中主链间 π - π 堆积容易发生, 从而使荧光性能提高受到限制. 为此, 我们设计并合成了主链含有咔唑基团的三元共轭聚合物, 如示意图 1 所示. 咔唑中的 N 原子亲电性强, 对芳环上的电子具有诱导效应; 另一方面, N 上的孤对电子与芳环间可以形成 p- π 共轭, 赋予芳环富电子性质, 一般情况下共轭效应大于诱导效应, 因此咔唑具

* 2012-04-27 收稿, 2012-05-30 修稿; 国家自然科学基金(基金号 21004004 和 51073026)、高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20101101120029 和 20091101110031)、教育部留学回国人员科研启动基金和北京理工大学优秀青年教师资助计划(项目号 2009Y0914)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: bing@bit.edu.cn; chdongyp@bit.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12124

有很强的空穴传输能力^[13, 14]. 此外, 我们选择咔唑的 3, 6 位作为聚合反应的位点, 嵌入到共轭主链中, 可以使线性主链的扭曲度增加, 降低主链间的 π - π 堆积作用, 提高聚集态下的发光效率. 这一结构设计为进一步验证氨基的存在对聚集态结构调控作用, 进而改进发光性能提供实验依据, 从而为设计聚集态下(或固态下)高性能的荧光共轭聚合物提供了一种新思路.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲苯在氮气保护下用金属钠回流干燥后使用. 三乙胺经过 KOH 干燥蒸馏后使用. 2,5-二戊氧基-1,4-二乙炔基苯(**M2**)按照文献[15]的方法合成. 4-(2,5-二溴苯基)乙烯基-苯胺(**M1**)按照文献[11]合成. 3,6-二溴-9-辛基咔唑(**M3**)购自北京盛维特科技有限公司. 其他试剂均购自北京化学试剂公司.

核磁共振氢谱(¹H-NMR)的测定采用 Bruker 公司的 ARX-400 型核磁共振仪. 紫外光谱采用 TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器公司)测定. 荧光光谱采用美国 Varian 公司的荧光光谱仪(cary eclipse)测定. 荧光量子产率以硫酸奎宁稀溶液(0.1 mol/L H₂SO₄)为标准物质($\Phi = 0.577^{[16]}$). 分子量采用美国 Waters 公司凝胶色谱仪测定, 流动相为 THF, 柱温设定在 35℃, 流速为 1.0 mL/min, 以聚苯乙烯为标样.

1.2 聚合物 PPEC 的合成

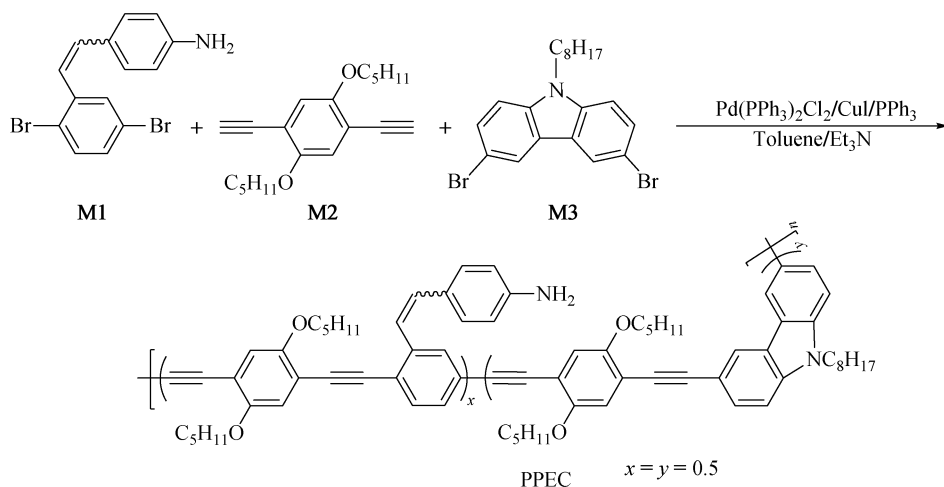
将 **M1** (105.9 mg, 0.3 mmol), **M2** (180.5

mg, 0.605 mmol), **M3** (131.2 mg, 0.3 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (8.4 mg, 0.012 mmol), CuI (4.6 mg, 0.024 mmol) 和 PPh₃ (6.3 mg, 0.024 mmol) 加入 50 mL 的反应管中, 用反口胶塞封闭. 抽真空, 充氮气, 反复 3 次后用注射器注入经过处理的无水甲苯 6 mL 和三乙胺 6 mL, 在搅拌下缓慢升温至 60℃ 反应 8 h. 反应液冷却至室温后, 加入三氯甲烷稀释, 反应液经过装有棉纤维的过滤滴管后沉入 250 mL 正己烷中, 经离心分离并真空干燥后得到黄色固体产物 209.9 mg, 收率为 65.5%. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ) 8.24 ~ 5.98 (m, 19H), 4.72 ~ 3.67 (m, 12H), 1.86 ~ 0.85 (m, 51H).

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成及表征

单体 **M1**、**M2** 和 **M3** 的化学结构用核磁共振、高分辨质谱等分析技术进行了确定. 共轭聚合物 PPEC 的合成路线如示意图 1 所示, 我们按 3 种单体摩尔比(**M1**:**M2**:**M3** = 0.3:0.605:0.3)投料, 在 Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI/PPh₃ 催化下通过 **M1** 和 **M3** 中的芳基溴与 **M2** 中的芳基炔发生 Sonogashira 偶联反应, 得到黄色共轭聚合物 PPEC. 该聚合物溶于常见的有机溶剂, 如四氢呋喃、氯仿和二氯甲烷等. 聚合物的组成根据核磁共振氢谱算出, 如图 1 所示, 化学位移 $\delta = 4.27$ 左右的峰归属为 **M3** 中与氮原子相邻的亚甲基(2 个 H), 化学位移 $\delta = 4.02$ 左右的峰归属为 **M2** 上的烷氧链中与氧原子相邻的亚甲基(4 个 H), 按照公式(1)计算可得 **M3** 结构单元与 **M2** 结构



Scheme 1 Synthetic route of PPEC

单元的比值为 0.46:1, 则可知 **M1** 单元的含量为 0.54, 共聚物中的 **M1** 的结构单元略高于 **M3** 的结构单元, 表明 **M1** 的反应活性比 **M3** 高一些. 另外, 共聚物 PPEC 的分子量通过 GPC 测定 (PS 为标样), 其重均分子量为 6200, 多分散性指数为 3.08.

$$\frac{N_{M3}}{N_{M2}} = \frac{\frac{A_{4.27}}{2}}{\frac{A_{4.02}}{4}} \quad (1)$$

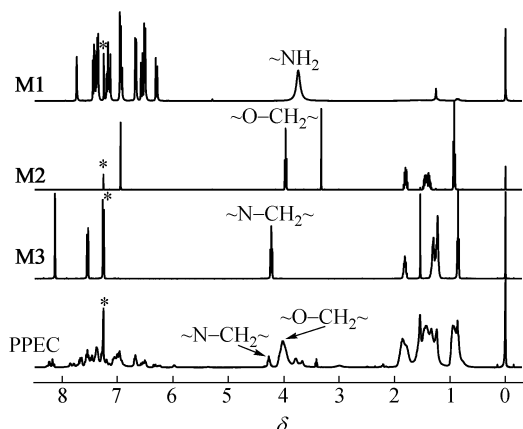


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of **M1**, **M2**, **M3** and PPEC in CDCl_3 at room temperature (The solvent peaks are marked with asterisks.)

2.2 聚合物的光谱性质

首先, 我们对 PPEC 溶液进行了紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱的测试, 其结果如图 2 所示. 从图中可以看出, 聚合物在 312 nm 附近的吸收峰对应于侧链上乙烯基苯上的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁; 378 nm 处的吸收峰归属于共轭主链上的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁. 在 380 nm 的激发波长下, PPEC 表现为单峰发射荧光光谱, 最大发射峰值为 491 nm, 该荧光峰归属于聚合物中共轭主链的荧光发射. 不过, 在共轭聚合物的主链上共轭连接了乙烯基-苯胺基团, 该基团在 460 nm 处以不甚明显的肩峰存在. 本文以使用硫酸奎宁 (0.1 mol/L H_2SO_4 , $\Phi = 0.577$) 为参比, 测得 PPEC 在 THF 稀溶液中荧光量子产率为 7.05%, 表明所得聚合物在良溶剂中具有良好的发光性质.

2.3 聚合物的聚集态发光性质

溶液中的环境因素对物质的荧光发射产生重大影响, 同一种荧光体在不同的溶剂中, 其荧光光谱的发光峰位与强度会有显著的差别^[17, 18]. 本文研究了分别在 3 种不同比例的混合溶剂

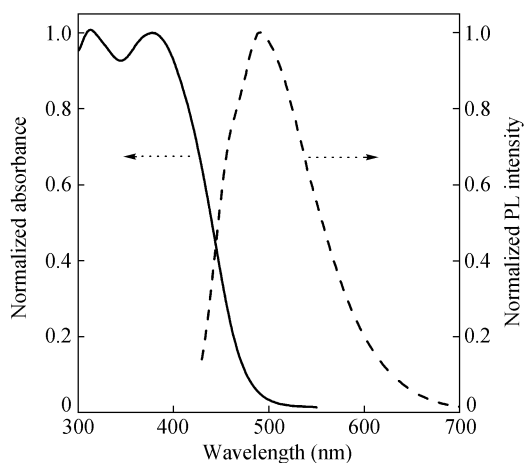


Fig. 2 Normalized UV-Vis absorption and PL emission spectra of PPEC in THF at $[\text{PPEC}] = 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (excitation at 380 nm)

(THF/水、THF/甲醇和 THF/正己烷) 中共轭聚合物 PPEC 的发光性能.

在一些小分子的聚集荧光增强研究中^[19, 20], 常使用 THF 与水分别作为良溶剂与非溶剂进行荧光性质的研究. 在本文中我们也首先采用不同体积比的 THF/ H_2O 混合溶剂对 PPEC 的荧光发射光谱进行了研究, 其结果如图 3(a) 所示. 随着水的体积比增加, 460 nm 处的肩峰发射逐渐明显并略有蓝移, 在 THF/ H_2O 比例为 50:50 时最为明显; 而 490 nm 处的主链发射随着水含量的增加发光强度逐渐下降, 在 50:50 时发光最弱. 当 THF/ H_2O 比例超过 40:60 后, 聚合物主链荧光强度又有增加, 且伴随发射波长的红移, 如图 4 所示. 水作为非溶剂, 随着水含量的增加, 聚合物的主链间会发生聚集, 导致主链的荧光被部分猝灭. 但同时, 水分子与来自不同分子链上或同一分子链上的氨基形成氢键作用, 通过限制侧基中苯胺基团的自由旋转进而限制共轭链的热运动能力, 从而降低非辐射的能量损失, 所以水的含量越高, 形成氢键就越多, 对共轭分子链内旋转热运动的限制就越强, 非辐射能量损失就越少, 从而导致发光强度又有所增强, 如示意图 2 所示.

当在 PPEC 的 THF 溶液中逐渐增加甲醇的含量时, 其荧光强度逐渐降低 (如图 3(b) 所示), 表现为与 THF/ H_2O 体系不一样的结果. 其原因是尽管甲醇中也含有羟基, 也可以与氨基作用形成氢键, 但甲醇与氨基之间所形成的氢键作用要远弱于水, 从而在限制苯胺基团自由转动方面难以表现显著效果, 故不能减少非辐射能量损失,

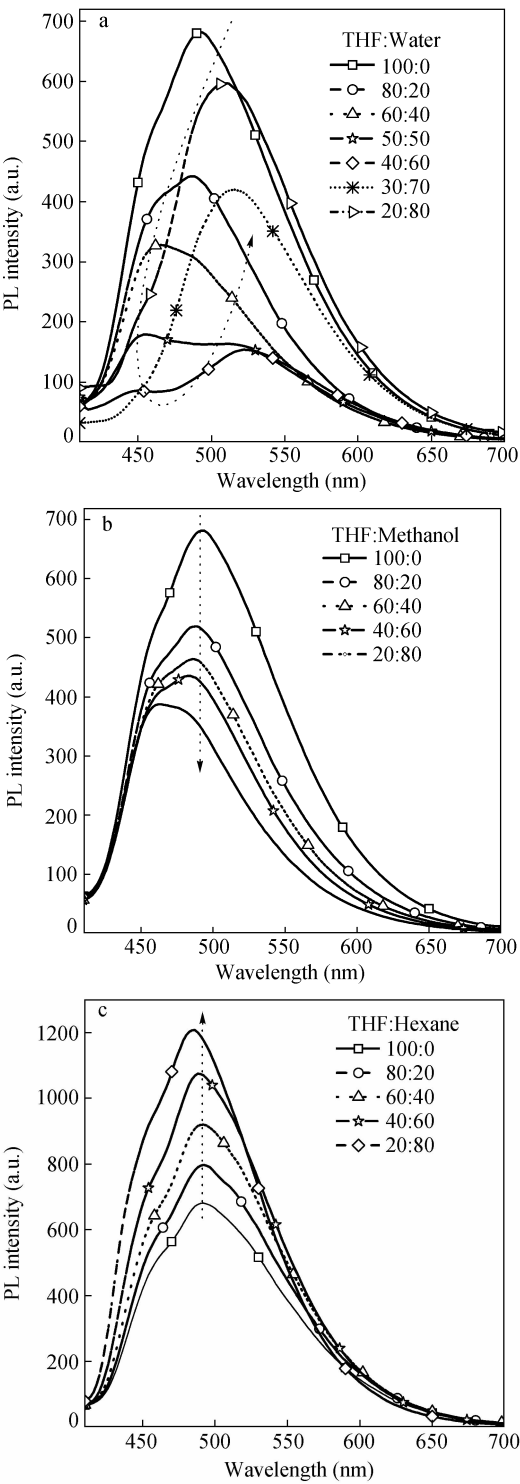


Fig. 3 The PL spectra of PPEC in mixture of (a) THF/water, (b) THF/methanol and (c) THF/hexane at $[PPEC] = 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (excitation at 380 nm)

所以会促使主链间的 π - π 堆积,降低发光效率,表现出 ACQ 特性.

随着正己烷在混合溶剂中的比例增加, PPEC 的发光强度明显增强,且发射波长略有蓝

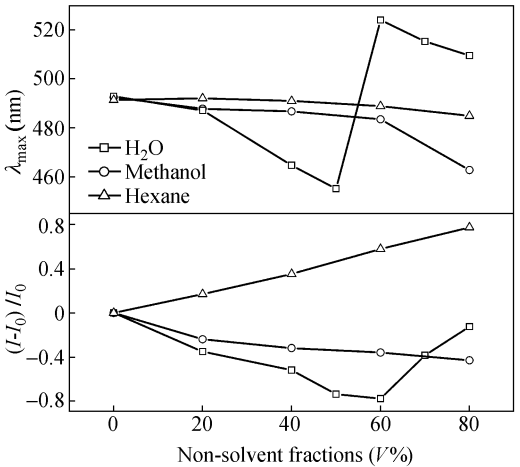
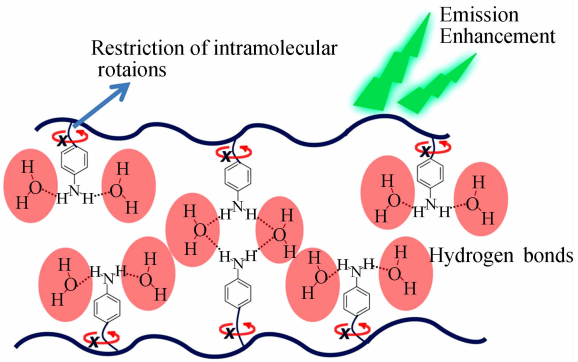


Fig. 4 Changes in maximum emission wavelengths (λ_{max}) (upper) and PL intensities $[(I - I_0)/I_0]$ (lower) of PPEC with different non-solvent fractions at $[PPEC] = 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (excitation at 380 nm)



Scheme 2 Schematic illustration of the interaction between water and aniline

移,如图 3(c)所示. 正己烷属于非极性溶剂,且 PPEC 侧链中含有大量的烷基侧链. 根据相似相溶规则,随着正己烷的加入,侧链因在正己烷中具有较好的伸展状态,而主链会倾向发生聚集,这有利于共轭结构部分彼此相互靠近,从而促进苯胺侧链上氨基之间的氢键形成,这样可以有效降低主链在激发态时的非辐射能量损失,从而表现为聚集诱导发光增强 (AIEE) 现象. 该结果表明,通过改变共轭聚合物的侧链结构,引入可以形成氢键的侧基,可以有效改善共轭聚合物的主链发光性质,尤其是其在聚集态时的发光性质,从而实现对共轭聚合物光电性能的有效调控.

3 结论

本文通过设计合成含有苯氨基的单体 **M1**, 采用 Sonogashira 偶联反应制备了侧链中含有苯

氨基、主链中含有唑基团的共轭聚合物 PPEC, 其化学结构通过核磁共振氢谱进行了确定. 苯胺结构单元与唑基结构单元在 PPEC 中的比例约为 0.54:0.46, 表明 **M1** 的反应活性略高于 **M3** 的反应活性. 通过在 PPEC 的 THF 溶液中加入不同极性的沉淀剂, 如水、甲醇和正己烷, 使其发生聚集, 其聚集后的荧光性质表现出明显的不同. 在强极性溶剂水存在下, PPEC 主链发光强度会随着水含量的增加先是急剧降低, 而后在高水含量时则因水分子与来自不同分子链或同一分子链上的氨基形成氢键作用, 限制苯胺基团以及共轭主链的热运动能力, 从而降低非辐射的能量损失, 导致其发光强度又有所增加; 在弱极性溶剂甲醇

存在下, 由于甲醇在形成氢键方面远弱于水, 难以有效降低共轭链的非辐射能量损失, 所以 PPEC 发光强度随着甲醇的加入而降低; 在非极性溶剂正己烷存在下, PPEC 的发光强度会随着正己烷的增加而增强, 表明 PPEC 在正己烷中聚集时能有效降低共轭主链间的 π - π 堆积, 且侧链中氨基间的相互作用可以限制 PPEC 中侧链上苯胺的自由旋转, 降低非辐射能量的损失, 增加发光强度. 通过改变共轭聚合物的侧链结构, 引入可以形成氢键的侧基, 可以有效改善共轭聚合物的主链发光性质, 尤其是其在聚集态时的发光性质. 该研究结果为设计聚集态下(或固态下)高性能的荧光共轭聚合物提供了一种新思路.

REFERENCES

- 1 Liu Lulin(柳露林), Song Wenli(宋文利), Zhang Zhiyong(张志勇), Sun Pengfei(孙鹏飞), Lu Xiaomei(卢晓梅), Fan Quli(范曲立), Huang Wei(黄维). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (7): 724 ~ 728
- 2 Jin Jiakel(金佳科), Chen Xiujuan(陈秀娟), Liu Yi(刘一), Qin Anjun(秦安军), Sun Jingzhi(孙景志), Tang Benzong(唐本忠). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (9): 1079 ~ 1085
- 3 Zhang G, Fan Q, Huang Y, Huang W. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(6): 889 ~ 894
- 4 Zahn S, Swager T M. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(22): 4225 ~ 4230
- 5 Yu Yongzhong(余永重), Zhuang Qixin(庄启昕), Liu Xilong(刘熙龙), Xie Zhong(谢众), Wu Pingping(吴平平), Han Zhewen(韩哲文). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (12): 1252 ~ 1258
- 6 Fiesel R, Halkyard C E, Rampey M E, Kloppenburg L, Studer-Martinez S L, Scherf U, Bunz U H F. *Macromol Rapid Comm*, 1999, 20(3): 107 ~ 111
- 7 Wilson J N, Steffen W, McKenzie T G, Lieser G, Oda M, Neher D, Bunz U H F. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(24): 6830 ~ 6831
- 8 Thomas S W, Joly G D, Swager T M. *Chem Rev*, 2007, 107(4): 1339 ~ 1386
- 9 Zhao D, Swager T M. *Macromolecules*, 2005, 38(22): 9377 ~ 9384
- 10 Kokado K, Chujo Y. *Macromolecules*, 2009, 42(5): 1418 ~ 1420
- 11 Liu Y, Feng X, Shi J, Zhi J, Tong B, Dong Y. *Chinese J Polym Sci*, 2012, 30(3): 443 ~ 450
- 12 Zhi Junge(支俊格), Xu Xiuling(徐秀玲), Zhao Wei(赵玮), Shen Jinbo(申进波), Tong Bin(佟斌), Dong Yuping(董宇平). *Acta Chemica Sinica* (化学学报), 2009, 67(7): 675 ~ 679
- 13 Yang Zhiyong(杨志涌), Yu Tao(于涛), Chen Meina(陈美娜), Zhang Xiqi(张锡奇), Wang Chengcheng(王程程), Xu Bingjia(许炳佳), Zhou Xie(周颢), Liu Siwei(刘四委), Zhang Yi(张艺), Chi Zhengguo(池振国), Xu Ruijia(许家瑞). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (6): 560 ~ 565
- 14 Bernius M T, Inbasekaran M, O'Brien J, Wu W S. *Adv Mater*, 2000, 12: 1737 ~ 1750
- 15 Xu Hongli(徐宏丽), Tong Bin(佟斌), Shi Jianbing(石建兵), Liu Yang(刘阳), Tian Xuling(田旭玲), Zhi Junge(支俊格), Dong Yuping(董宇平), Lam J W Y, Tang Benzong(唐本忠). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2007, (3): 293 ~ 296
- 16 Lakowicz J R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd Edition. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2006. 54
- 17 Shen Jinbo(申进波), Tong Bin(佟斌), Shi Jianbing(石建兵), Sun Shu(孙书), Zhi Junge(支俊格), Dong Yuping(董宇平). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2010, (6): 765 ~ 770
- 18 Xu Liangxin(许亮鑫), Zhu Yufeng(朱宇峰), Shen Jinbo(申进波), Shi Jianbing(石建兵), Tong Bin(佟斌), Zhi Junge(支俊格), Dong Yuping(董宇平). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (7): 740 ~ 744
- 19 Du X, Wang Z. *Chem Commun*, 2011, 47: 4276 ~ 4278
- 20 Qin W, Ding D, Liu J, Yuan W, Hu Y, Liu B, Tang B Z. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 771 ~ 779

SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF POLY(PHENYLENE-ETHYNYLENE-CARBAZOLE)S WITH ANILINE AS SIDE-GROUPS

Yang Liu¹, Fei Xie¹, Jian-bing Shi¹, Bin Tong¹, Jun-ge Zhi², Yu-ping Dong¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, ² School of Chemistry, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract The poly(phenylene-ethynylene-carbazole) (PPEC) with 4-vinylaniline pendant groups was synthesized through Pd-catalyzed Sonogashira coupling polymerization between 4-[2-(2,5-dibromophenyl)vinyl] aniline (**M1**), 1,4-di-2,5-bis(pentyloxy) (**M2**) and 3,6-dibromo-9-octylcarbazole (**M3**). The ratio of aniline unit to ethynyl-benzene unit to carbazole unit at 0.54:1:0.46 was determined by ¹H NMR spectrum. When PPEC is aggregated by adding nonsolvents such as water, methanol and hexane into its THF solution, the fluorescence intensity and the maximum emission peak of PPEC changed drastically. The fluorescence intensity gradually decreased upon addition of water into PPEC THF solution before the ratio of THF to water arrived at 50:50. The fluorescent intensity of PPEC increased in turn after water fraction is beyond 60% in the mixture of THF and water. When methanol was added into its THF solution, however, PPEC showed an aggregation-caused quenching (ACQ) characteristic. The emission of PPEC is only enhanced by aggregation when adding *n*-hexane into its THF solutions, exhibiting an aggregation-induced emission enhancement (AIEE) effect. The result indicates that amino groups can strengthen the inter-chain and intra-chain interactions in PPEC and restrict the non-radiative energy transition. This strategy thus provides a new concept for designing highly emissive conjugated polymers by adjusting side-group interaction.

Keywords Poly(phenylene ethynylene), Carbazole, Amino group, Conjugated polymer, Aggregation-induced emission enhancement