

·研究简报·

聚苯类共轭聚合物的合成及荧光特性研究*

李建科 阳明书 漆宗能** 王佛松

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 聚对苯, 共轭聚合物, 吸收光谱, 荧光光谱, 发光

共轭聚合物在非线性光学、光电化学池、二次电池等方面有着广泛的应用前景, 近几十年来一直成为研究热门^[1~4]. 自剑桥大学 Friend 教授发现其可用于发光二极管(LED)后, 研究热度激增, 论文数呈指数增长^[5, 6]. 这是由于与传统的无机 LED 相比共轭聚合物具有以下优点: (1) 加工性能好, 易于大面积成膜. (2) 其共轭长度可调, 即带隙能可调, 从而发光颜色可调, 这对全色显示是十分重要的. (3) 开关电压低等.

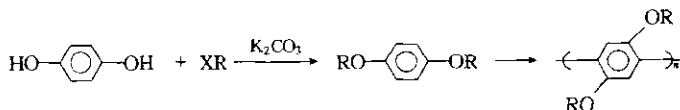
目前红色、绿色 LED 发光材料较易制备, 因此蓝色 LED 发光材料显得颇为重要. 由于聚对苯乙炔(PPV)、聚苯(PPP)等的共轭长度短, 带隙能大, 因此人们一直希望将其作为蓝色发光材料. 然而 PPV 耐环境性差, 在空气中易于氧化, 使器件的寿命降低. PPV 和 PPP 一般难溶难熔, 加工不便, 大大地限制了其应用. 基于以上情况, 本文在 PPP 苯环上引入侧基, 目的是合成几种可溶性聚苯类高聚物. 另一方面, 通过在苯环引入侧基使 PPP 带隙能增大, 以期得到蓝色发光 LED 材料. 我们发现所合成的聚合物能够溶解于某些常见的有机溶剂(如氯仿)中. 我们测试了所合成聚合物的荧光光谱和吸收光谱.

1 试剂及仪器

氯仿用前重新蒸馏, 其它试剂均为 AR 级, 用 Varian Unity 200 200MHz 核磁共振仪、Hitachi 340 型紫外光谱仪和 Hitachi F-4000 荧光光谱仪测量聚合物结构及荧光特性等.

2 合成

合成过程如下:



Polymer 1: R = ClC₃H₆; Polymer 2: R = CH₂COOC₂H₅; Polymer 3: R = C₈H₁₇; Polymer 4: R = C₁₂H₂₅

2.1 单体 1 的合成 5.5g 对苯二酚与 5.6g 氢氧化钾的 50mL 乙醇溶液搅拌回流 3h, 然后将其倾入 20mL 的二氯丙烷(50mL 乙醇)中, 回流过夜. 冷却至室温, 抽滤, 产物用蒸馏水洗涤数次. 产物再用乙醇重结晶, mp: 64.5~65.0℃. ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 6.85 (s,

* 1997-07-18 收稿, 1998-01-09 修稿; 国家自然科学基金资助课题(基金号 59543005); ** 通讯联系人

4H), 4.05(*t*, 4H), 3.60(*t*, 4H), 2.30(*m*, 4H). IR: 1624.97, 1508.37 (C—C 拉伸), 1232.0(C—O—C 伸缩)822.19(C—H 面外弯折), 747.54(C—Cl 拉伸).

2.2 单体 2 的合成 5g 对苯二酚、7.0g 无水碳酸钾溶于 50mL 丙酮中, 回流下加入溴乙酸乙酯 11.2mL, 继续回流 10h. 滤去不溶物, 蒸去溶剂. 产物用乙醇重结晶. m. p.: 62.5~63.5°C. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 6.8(*d*, 4H), 4.6(*s*, 4H), 4.3(*m*, 4H), 1.3(*t*, 6H).

2.3 单体 3、4 的合成 单体 3、4 的合成类似单体 2 的合成, 二者均为白色片状晶体. 单体 3 的 m. p.: 54.0~56.0°C. 元素分析: C%: 78.50(计算值: 79.04), H%: 10.81(计算值: 11.37). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 6.8(*s*, 4H), 3.9(*t*, 4H), 2.7(*m*, 4H), 1.4(*m*, broad, 10H), 0.9(*t*, 6H). 单体 4 的 m. p.: 72.0~73.0°C. 元素分析: C%: 80.47(计算值: 80.71), H%: 11.28(计算值: 12.11). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 6.8(*s*, 4H), 3.9(*t*, 4H), 2.7(*m*, 4H), 1.4(*m*, broad, 10H), 0.9(*t*, 6H).

2.4 聚合物的合成 将 1.95g 无水三氯化铁加入 50mL 氯仿中, 通入氮气, 搅拌下滴入 3 mmol 的单体(20mL 氯仿), 搅拌过夜. 将反应溶液倾入 200mL 甲醇中, 搅拌 1h, 抽滤.

2.5 聚合物 4 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 6.8~7.1(*m*, 2H), 3.9(*m*, broad, 4H), 1.8(*m*, broad, 4H), 1.3(*s*, broad, 18H), 0.9(*m*, 6H). IR: 1638, 1499 (C=C 伸缩), 1216(C—O—C 伸缩), 826.64, 719.48(C—H 面外弯折).

其它聚合物也均由核磁共振谱、红外等得到确认.

在聚合反应时发现试剂的纯度对聚合至关重要. 我们曾采用未经蒸馏的氯仿, 发现仅生成低聚物, 蒸馏除水后聚合度大为提高. 另外, 发现聚合物的核磁谱图中 6.8~7.1 处有许多峰, 其面积总和相当于 2 个氢, 这可能是由于苯环上的氢受端基影响发生劈裂.

所合成的聚合物均很好地溶于氯仿中, 并能很好地成膜. 这一方面说明聚合物的分子量较高, 另一方面证明了引入侧基增大了共轭聚合物的构象熵, 使其溶解度大大提高.

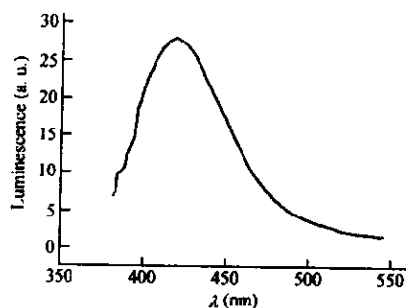


Fig. 1 The Photoluminescence of Polymer 1

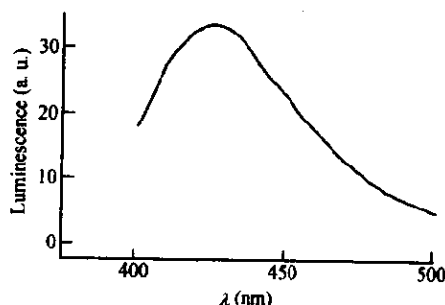


Fig. 2 The Photoluminescence of Polymer 2

测试了各聚合物的可见-紫外吸收光谱和荧光光谱(图 1~4 和表 1). 由表 1 可以看出各聚合物最大吸收峰均在紫外区, 因此可望用于蓝色发光材料方面. 聚合物 4 最大吸收波长小于聚合物 3, 这可能是由于聚合物 4 中苯环侧基的链段较长、二苯环单元间位阻增大、共轭性变差所致. 令人感到奇怪的是侧基链段较短的聚合物 1 和 2 的最大紫外吸收波长更小, 这可能是由于两者包含体积较大的氯原子和酯基.

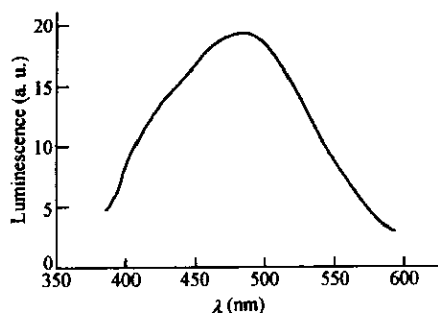


Fig. 3 The Photoluminescence of Polymer 3

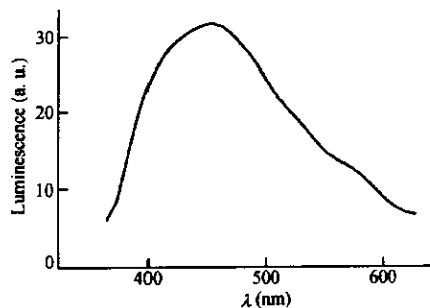


Fig. 4 The Photoluminescence of Polymer 4

Table 1 The absorption and photoluminescence of PPPs

Polymers	Polymer1	Polymer2	Polymer3	Polymer4
PL(Max, nm)	420	428	470	450
UV(Max, nm)	289	289	342	318

图 1~4 为各聚合物的荧光光谱.最大紫外吸收波长越长,其最大荧光发射峰波长越大.

REFERENCES

- 1 Kaneko M, Nakamura H. J Chem Soc, Chem Commun, 1985, 346~347
- 2 MacDiarmid AG, Mu SL, Somusliri NLD, et al. Mol Cryst Liq Cryst, 1985, 121:187~190
- 3 Genies EM, Syed A A, Tsintavis C, et al. Mol Cryst Liq Cryst, 1985, 121:181~186
- 4 Kitani A, Kaya M, Sasaki K. J Electrochem Soc, 1986, 133:1069~1073
- 5 Borroughes JH, Bradley DDC, Brown AR, et al. Nature, 1990, 347:539~541
- 6 Gustafsson G, Cao Y, Treacy GM, et al. Nature 1992, 357:477~479

THE SYNTHESIS AND THE FLUORESCENT SPECTRA OF POLY(*p*-PHENYLENE)

LI Jianke, YANG Mingshu, QI Zongneng, WANG Fosong

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Several new kinds of poly(*p*-phenylene) have been synthesized and their structure were identified by NMR, IR and element analysis. Side chains with different length have been grafted to the backbone of the poly(*p*-phenylene), which enlarged the configurational entropy of the conjugated polymers. As the result, the solubility of the polymers was greatly increased. All of them were able to be soluble in chloroform. The absorption spectra and fluorescent spectra of polymers were measured.

Key words Poly(*p*-phenylene), Conjugated polymer, Absorption spectra, Fluorescent spectra, Light-emitting