

聚苯乙炔立体结构与光致发光性能关系的研究*

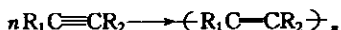
徐洪耀¹ 光善仪¹ 张胜义¹ 童保云¹ 唐本忠^{1,2}

(¹ 安徽大学化学化工学院 合肥 230039)(² 香港科技大学化学系 九龙 香港)

摘 要 使用有机金属铑、金属钨/四苯基锡催化剂体系聚合苯乙炔,分别获得了高产率和高分子量的聚苯乙炔.使用 UV, IR, NMR, GPC 等分别对聚合物结构进行了表征.采用不同波长的激发光对聚合物荧光性能进行研究,详细分析了聚合物结构与荧光性能之间的关系.研究结果发现,不同聚合物结构对聚合物荧光性能产生很大影响,规整性高的聚合物,将有较高的发光量子效率;聚合物规整性差,将可能导致多个荧光发光结构点,其荧光强度降低.聚合物荧光光谱研究将对某些共轭聚合物结构的规整性分析提供一些有用的信息.

关键词 聚苯乙炔, 荧光光谱, 电子吸收, 光致发光, 金属催化剂

具有交替双键主链结构的聚炔具有较好的导电性、顺磁性、光诱导电荷迁移、化学反应



活性和生成配合物能力等,引起了科学家广泛的兴趣.但早期的研究主要集中在聚合物合成、催化体系探讨及聚合物结构表征^[1~8].近年来随着研究的深入,在其性能研究方面也取得一些进展,并呈现出膜渗透、液晶、非线性光学等新颖的材料特性^[9~20].但在荧光性能方面研究较少,这可能与 Lauchan 的研究结果有关,Lauchan 等在反式聚乙炔中未发现任何荧光性能^[13],并使用孤子模型理论进行分析,同时推论出在反式聚乙炔衍生物中也很难获得有效发光性能.然而,1997 年 Tada 等合成了 PDPA-SiPh₃, PDPA-SiPr₃ 聚乙炔衍生物,并发现有强的光致发光特性^[14].我们近年来分别使用 WCl₆-Ph₄Sn, MoCl₅-Ph₄Sn, [Rh(cod)Cl]₂ 和 [Rh(nbd)Cl] 等催化剂合成了具有液晶、非线性光学等优异性能的聚乙炔衍生物功能高分子^[15~20].本文使用不同催化剂合成出高分子量聚苯乙炔,系统地研究这种聚合物结构对聚合物荧光性能影响.详细地分析了聚合物光学性能、聚合物结构及催化体系关系,为将来新的光电子功能聚乙炔衍生物分子设计及催化体系选择奠定基础.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙炔购买于 Aldrich 公司,使用前用减压蒸

馏密封在安培瓶里,保存于冰箱中;催化剂六氯化钨和四苯基锡购于 Aldrich 公司,有机金属铑([Rh(nbd)Cl]₂)(nbd: norbornadiene 降冰片二烯)自制;溶剂甲苯,四氢呋喃,在使用前经过除水、除氧精制处理;甲醇为化学纯,使用前重新蒸馏.

1.2 合成方法

在一个典型聚合反应中,31mg(0.076mmol)六氯化钨和 32mg(0.076mmol)四苯基锡在氮气和无水环境下,加到 20mL 聚合管中,注入 5mL 新蒸馏的甲苯和 0.5mL 苯乙炔,室温搅拌聚合 24h,然后加入含有甲醇的 5mL 甲苯溶液终止反应,在搅拌下将反应液滴加到 400mL 甲醇中沉淀出聚合物产品.收集沉淀物,在 25℃ 真空烘箱中干燥处理,直至恒重.浅黄色粉末,产率 92%.所有其他聚合反应均是在无水 and 氮气环境下进行.

1.3 样品的制备

所有溶液配制均是使用 10⁻⁵精度电子天平上称量,溶解于重新精馏处理的四氢呋喃中配制而成.聚合物薄膜,使用聚合物的氯仿溶液离心旋涂制得.

1.4 测试

FT-IR 光谱在 Perkin-Elmer 16PC 仪器上测定;UV-Vis 在 Milton Roy Spectronic 3000 Array 仪器上测定;荧光光谱在 RF-540 型荧光分光光度计(日本岛津公司)上测定.核磁共振光谱在 Bruker ARX300 仪器上测定,使用氘代氯仿作溶剂,四甲基硅烷作内标.聚合物分子量在 Waters 凝胶渗透色谱仪上测定,标样为聚苯乙烯,脱气的

色谱级的 THF 为流动相,凝胶渗透色谱柱由 Waters 公司的 HT3、HT4 和 HT6 凝胶柱组成。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 分别是 $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 和 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化剂在甲苯中制备的聚苯乙炔的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱, $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 催化剂制备的聚苯乙炔,由于顺式-顺式构象、顺式-反式构象、反式-顺式构象和反式-反式构象四种可能类型的构象结构,在聚合物结构中随意排列,其 $^1\text{H-NMR}$ 光谱在 $\delta = 5.2 \sim 7.6$ 区域,呈现一个无明显结构特征的宽峰^[21];而有机铑 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化剂制备的聚苯乙炔 $^1\text{H-NMR}$ 光谱,在 $\delta = 5.2 \sim 7.6$ 区域呈现出非常尖且具有清晰的结构特征吸收峰,在 $\delta = 5.83$ 的强吸收尖峰是顺式-反式结构中顺式 H 质子的特征共振峰,这表明聚合物有非常好的立体规整性(几乎 100% 顺式结构)^[21,22];在 $\delta = 6.62(2\text{H})$ 和 $\delta = 6.69(3\text{H})$ 呈现出强的芳环质子共振峰分别被诱导偶合分裂为双峰;由 $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 催化剂聚合获得的聚苯乙炔产率为 92%, 分子质量 (M_w) 为 11×10^3 , 分子量分布 (M_w/M_n) 为 3.7 由 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化得的聚苯乙炔,产率几乎 100%, 重均分子质量 (M_w) 为 96.6×10^3 , 分子量分布 (M_w/M_n) 为 4.09, 可知 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化制得的聚苯乙炔有更高的分子质量和产率。

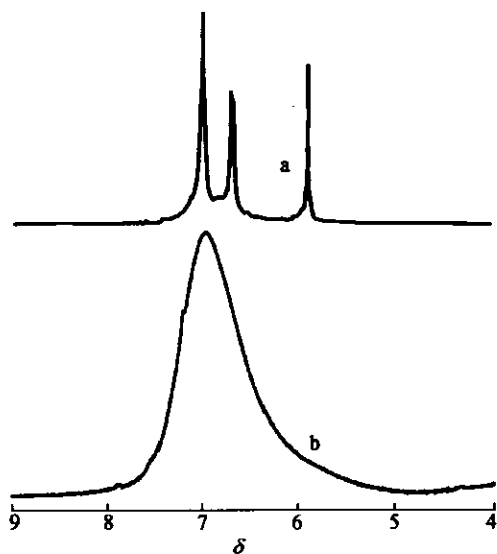


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of polyphenylacetylene obtained with $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (a) and $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ (b)

图 2 呈现出聚苯乙炔红外光谱,由图 2 可以看出苯乙炔单体在 $3290(\text{C}\equiv\text{H}$ 伸缩振动)和 $2110\text{ cm}^{-1}(\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动)有强的特征振动吸收峰.在聚合物中 2100 和 3290 cm^{-1} 吸收峰消失,这表明苯乙炔已经聚合.在苯乙炔单体中在 870 cm^{-1} 无吸收峰,从图 2 可以看出,由 $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 催化剂聚合获得的聚苯乙炔在 870 cm^{-1} 处吸收峰较弱,而由 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化聚合获得的聚苯乙炔在 870 cm^{-1} 和 736 cm^{-1} 呈现出明显特征峰,这主要是顺式结构中主链双键 $\text{C}=\text{C}$ 弯曲振动吸收^[23],这进一步证实核磁共振 $^1\text{H-NMR}$ 分析的结果。

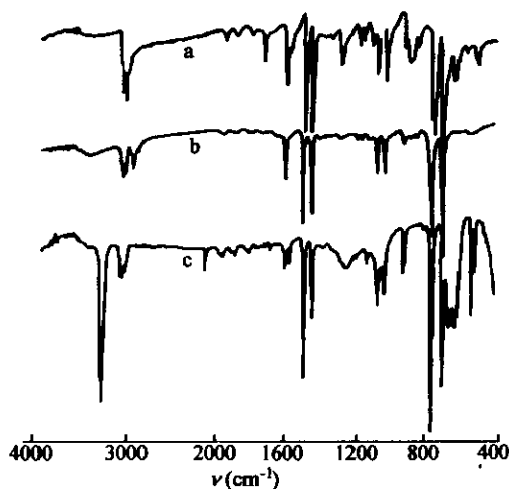


Fig. 2 IR spectra of polyphenylacetylene obtained with $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (a) and $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ (b), and monomer phenylacetylene (c)

图 3 呈现出了聚苯乙炔 THF 溶液的电子吸收光谱,由图 3 可以看出, $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 催化制得的聚苯乙炔 ($c = 0.01\text{ g/L}$) 紫外-可见区的电子吸收光谱是无明显结构特征的连续下降(尾状)吸收曲线,其截止吸收波长为 540 nm ;而由 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 聚合获得的聚苯乙炔 ($c = 0.01\text{ g/L}$) 吸收光谱红移,在更长的波长,呈现出二个特征吸收峰,分别位于 325 和 385 nm ,这可能是更高立体规则的主链结构导致更多的相邻双键共平面排列,这种顺式结构主链有利于苯环和主链共平面,从而使分子链中电子共轭性增强。

2.2 光致发光性能

我们使用各种激发光波长对不同催化剂制备的聚苯乙炔的荧光性能进行了研究(图 4),结果表明,对于 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 制得的聚苯乙炔,当激

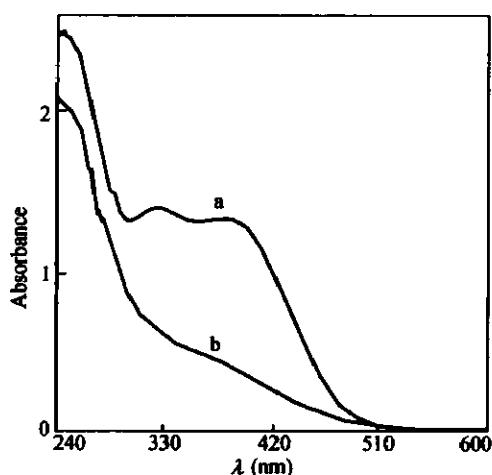


Fig. 3 UV-Vis absorbance spectra of polyphenylacetylene (concentration: 0.01 g/L in THF)

a) $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ catalyst; b) $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ catalyst

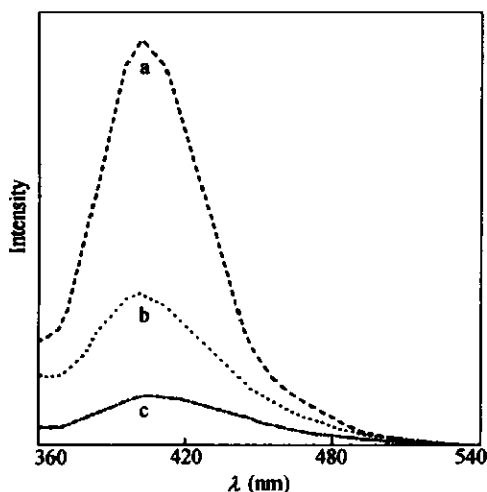


Fig. 4 Concentration-dependence of fluorescence intensities of polyphenylacetylene synthesized by $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{-Cl}]_2$ catalyst ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$)

Concentration (mg/mL): a) 0.01; b) 0.03; c) 0.001

发波长大于 400nm 时,未观察到任何荧光现象;当聚合物溶液受到低于 400nm 波长光激发时,均在 400nm 呈现出荧光发射,荧光发射光谱的最大峰位置与激发光波长无关,在激发光波长为 290nm 时,浓度为 0.01g/L 溶液呈现出最大荧光发光量子效率.浓度大于 0.01g/L 时,如 0.05g/L 时,即出现荧光自猝灭现象.在浓度小于 0.01g/L 时,由于荧光发射中心浓度减少并对荧光强度起主导作用,因而荧光强度迅速下降,在 0.001g/L 时,聚合物溶液荧光强度均降低一个数量级以上,

在其他浓度时荧光均较弱.

相比之下,对于 $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 制得的聚苯乙炔荧光光谱则比 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 制得的聚苯乙炔的荧光光谱复杂得多(图 5),在 330nm 最佳激发光波长时, $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 制得聚苯乙炔中,不同浓度溶液其荧光发光性能不同,荧光发射光谱与溶液浓度有一定的依赖关系,当溶液浓度为 0.001g/L 时,聚苯乙炔发光光谱最大峰在 440nm,当浓度在 0.01g/L 和 0.05g/L 时荧光光谱最大峰位置蓝移到 410nm,当溶液为 10^{-4}g/L 时,聚苯乙炔呈现最大发光量子效率,荧光光谱进一步蓝移到 400nm,并且发光谱带变窄.为了排除这些发光是否由于聚合物中含有少量未除净的具有荧光发光性能催化剂 Ph_4Sn 导致,我们根据聚合物中的催化剂的理论含量比,分别配制了聚合物和 Ph_4Sn 以及纯的 Ph_4Sn 的 THF 溶液,测试结果显示当激发波长为 330nm 时,含有 Ph_4Sn 的聚合物溶液在 430nm 呈现出明显的荧光吸收肩峰,纯的 Ph_4Sn 溶液在 430nm 呈现出强的吸收双峰,此峰的位置均不随溶液的浓度变化而变化,荧光光谱的结果显示出合成出的聚合物中不可能含有未除净的催化剂 Ph_4Sn .

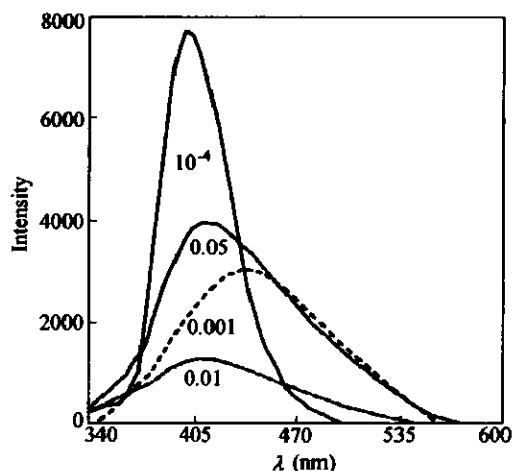


Fig. 5 Fluorescence spectra of polyphenylacetylene synthesized by $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ as catalyst ($\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$)

Concentration (g/L)/ λ_{em} (nm): 0.001/440, 0.01/410, 0.05/410, 10^{-4} /400

这进一步证明 $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 作为催化剂聚合获得的聚苯乙炔荧光发射光谱最大峰位置随溶液浓度迁移.这可能是 $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 制备的苯乙炔无规整排列结构导致,因为在 $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 催化制备的聚苯乙炔结构中,四种不同构象结构任意

排列,导致 $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 制备的聚苯乙炔分子存在多个发光结构点的可能性,不同链结构其发光波长位置不同.在低浓度溶液中,一些发光点由于含量相对较低,同时仪器检测限的原因,这些荧光难以被检测出来.而当溶液浓度增高时,这些潜在的发光点发出的荧光被检测出来.随着浓度进一步提高,在分子链中含量更低的发光点进一步被检测出来,而当这些在分子链结构中比例较低的发光结构被检测出来时,那些在分子链结构中比例较高的发光结构点,则由于相对较高的浓度又可能产生了荧光猝灭现象.这样在不同浓度得到的荧光,实际上是由于不同荧光发光结构点所致,这也进一步表明由 $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 催化制得的聚苯乙炔分子结构中,发光点分布的不均匀性.类似的现象在 Bunker 合成的 C_{60} 和苯乙烯共聚物高分子

中也被发现^[24].

相反,对于 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化制得的聚苯乙炔,仅在 400 nm 具有荧光发射峰,荧光发射峰位置不受溶液浓度和激发光波长的影响.根据上面荧光测试结果分析,我们也可以推论出由 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 制得的聚苯乙炔有很好的结构规整性.在聚苯乙炔主链结构中只有一个发光结构点,而由 $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 催化制备的聚苯乙炔则由于链结构的无规整性,导致聚合物中存在多层次发光结构点.这同聚合物核磁共振和红外光谱对聚合物结构规整性的测试结果是完全一致的.通过聚合物荧光性能研究,可对一些具有发光结构单元聚合物链的规整性进行判断和证实,该研究为某些聚合物结构规整性鉴定提供了一种新的研究方法.

REFERENCES

- 1 Chausser M G, Rodionov Yu M, Misin V M, Cherkashin M E. *Russ Chem Rev*, 1976, 45: 348~53
- 2 Ito T, Shirakawa H, Ikeda S. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1974, 12: 11~17
- 3 Shirakawa H, Louis E T, MacDiarmid A G, Chiang C K, Heeger A J. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1977, 578~579
- 4 Ciardelli F, Lanzillo S, Pieroni O. *Macromolecules*, 1974, 7: 179~184
- 5 Masuda T, Hasegawa K, Higashimura T. *Macromolecules*, 1974, 7: 728~732
- 6 Wengner G. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1981, 20: 361~364
- 7 Masuda T, Yamagata M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1984, 17: 126~129
- 8 Cotton F A, Hall W T, Cann K J, Karol F J. *Macromolecules*, 1998, 14: 233~237
- 9 Prasad P N. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. New York: Wiley Press, 1990
- 10 Tang B Z, Leung S M, Peng H, Yu N-T, Su K C. *Macromolecules*, 1997, 30: 2848~2852
- 11 Tang B Z, Kong X, Wan X, Feng X D. *Macromolecules*, 1997, 30: 5620~5628
- 12 Masuda T, Higashimura T. *Acc Chem Res*, 1984, 17: 51~56
- 13 Lanchlan L, Etemad S, Schrieffer J R. *Phys Rev B*, 1981, 24: 3701~3707
- 14 Tada K, Hidayat R, Hirohata M, Kajii H, Tatsuhara S, Fujii A, Ozaki M, Teraguchi M, Masuda T, Yoshino K. *Proc SPIE-Int Soc Opt Eng*, 1997, 3145: 171~178
- 15 Peng H, Leung S M, Tang B Z. *Chin J Polym Sci*, 1997, 15: 193~198
- 16 Xu H, Tang B Z. *J Macro Sci Pure Appl Chem*, 1999, 36: 1197~1207
- 17 Tang B Z, Xu H. *Macromolecules*, 1999, 32: 2569~2576
- 18 Xu H, Tang B Z. *Chin J Polym Sci*, 1999, 17: 391~396
- 19 Xu H, Tang B Z. *Polym Mater Sci Eng*, 1999, 80: 215~216
- 20 Tang B Z, Xu H, Lam J W Y, Lee P S, Xu K, Sun Q, Cheuk K L. *Chem Mater*, 2000, 12: 1446~1455
- 21 Tang B Z, Poon W H, Leung S M, Leung W H, Peng H. *Macromolecules*, 1997, 30: 2209~2216
- 22 Simionescu C I, Percec V. *J Polym Sci Polym Symp*, 1980, 67: 43~47
- 23 Kern R J. *J Polym Sci Part A-1*, 1969, 7: 621~625
- 24 Bunker C E, Lawson G E, Sun Y P. *Macromolecules*, 1995, 28: 3744~3746

STUDY ON RELATIONSHIP OF PHOTOLUMINESCENCE AND STEREOSTRUCTURE OF POLY(PHENYLACETYLENE)S

XU Hongyao¹, GUANG Shanyi¹, ZHANG Shengyi¹, TONG Baoyun¹, TANG Benzhong^{1,2}

(¹ Department of Chemistry, Anhui University, Anhui 230039)

(² Department of Chemistry, Hong Kong University of Science and Technology, Kowloon, HongKong)

Abstract Polyphenylacetylenes were synthesized by $[\text{Rn}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ and $\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$ catalyst systems in N_2 at room temperature. Polymers with high yield and high molecular weight were obtained. Their structures were characterized by UV, IR, NMR and GPC, respectively. The fluorescence of the polymer solution with different concentration was investigated using variable excitation wavelength from UV to visible region. The relation between fluorescence and polymer structure was studied. The results showed that the molecular chain structure has great influence on fluorescence of the polymers. The emitting peak wavelength of fluorescence for the polymer of high stereoregularity is independent of solution concentration and excitation wavelength. The emitting peak wavelength of fluorescence for the polymer with disordered molecular chain arrangement varies with changing the solution concentration and excitation wavelength, and different emission sites in molecular chains and low emitting yield are shown. The measurement and analysis of fluorescence spectroscopy of polyphenylacetylenes may provide some useful information to judge the molecular chain arrangement in some conjugated polymers.

Key words Polyphenylacetylene, Photoluminescence, Electronic absorption, Metal catalysis