

间位苯环阻隔聚对苯撑乙炔的合成及光谱性能

牛俊峰¹,李 武¹,李 慧¹,赵军子¹,韩春燕²

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学系, 浙江 杭州 310023;

2. 许继电气股份有限公司 发电自动化系统部, 河南 许昌 461000)

摘 要:介绍了一种阻隔型聚对苯撑乙炔的合成与电致发光特性,在聚对苯撑乙炔主链引入间位苯环,可阻隔聚对苯撑乙炔的有效共轭长度,改变发光颜色,合成的模型小分子可证明这一点。研究了电致发光器件ITO/m-PPE/Al的电致发光特性。

关键词:阻隔;聚对苯撑乙炔;光谱性能

中图分类号: O632.17;O631.2

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2004)03-0159-05

聚对苯撑乙炔类聚合物具有电子流动性好,在溶液中有很高的荧光量子效率等特点,使其成为一类潜在的电致发光材料。Hirohata^[1]等研究发现,如果把同样结构的PPV中的C—C改变为C≡C,电致发光(EL)将出现蓝移,并提高EL效率。这是由于C≡C的引入缩短了有效共轭长度,同时,激子或激子—极化子对从激发态到基态的辐射衰减几率提高。

共轭聚合物电致发光材料的发光颜色决定于聚合物 π - π^* 带隙能(E_g),带隙能越大,发光颜色越靠近蓝光方面,因此,引入取代基改变带隙能,就可以获得发不同颜色光的聚合物。

通常采用的方法有两种。①引入取代基^[2,3]:在聚合物的苯环侧链引入体积庞大的取代基,由此产生的位阻效应会使共轭平面发生扭转,使聚合物的有效共轭长度变短,带隙能变大;②通过共聚引入非共轭部分^[4~16]:在共轭聚合物主链中引入非共轭部分将缩短聚合物的有效共轭长度,从而增大带隙能,使发光峰位蓝移。Yang^[5~7]等利用Witting反应合成了含有交替硬段和软段的可溶性发蓝光聚合物。

我们在本研究中,通过在聚对苯撑乙炔主链引入间位苯环,有效地阻隔了聚对苯撑乙炔的共轭长度,实现了对发光颜色的调节。

1 实验部分

1.1 试 剂

甲苯:AR,杭州化学试剂厂;三乙胺:AR,上海试剂三厂;甲醇:AR,上海试剂公司(使用前都经回流通氩气除氧,并经活性氧化铝浸泡处理)。三苯基膦:CP,上海试剂一厂(使用前经乙醇重结晶);苯乙炔(I):AR,ITC公司(Japan);碘化亚铜:AR,上海振兴试剂厂;间二溴苯(IV):AR,ITC公司(Japan);二氯化二(三苯基膦)钯[Pd(PPh₃)₂Cl₂]按文献[17]合成,产率为96.77%。 $T_d = 264 \sim 265^\circ\text{C}$;IR(KBr pallet): 1 631.4(s), 1 587.2(s, wide) ($\nu_{C=C}$ of phenyl), 1 480.9(m, β_{C-H} of phenyl), 1 435.5(s), 1 350.2(w),

收稿日期: 2004-03-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(29974025);浙江省自然科学基金项目(599100);中国科学院化学研究所有机固体国家重点实验室、浙江大学硅材料国家重点实验室项目资助

作者简介: 牛俊峰(1971—),男,浙江杭州人,博士,副教授,主要从事光电功能高分子材料的研究。

1 097.0 (s), 746.8 (s), 710.4 (m), 652.0 (s), 522.1 + 502.5 (s, double) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.38~7.76 (m, 30H, phenyl); 1,4-二辛氧基-2,5-二碘苯 (II, 实验室自己合成), 产率: 95.9%. m. p. = 57.5~58 $^{\circ}\text{C}$; IR (KBr pallet): 2 956.6, 2 935.6, 2 853.1 (s, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 1 631.3 (m), 1 582.9 (m) ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ of phenyl), 1 511.9 (vs, $\beta_{\text{C}-\text{H}}$ of phenyl), 1 476.9 (m), 1 395.2 (w) (δ_{CH_2}), 1 389.7 (w) (δ_{CH_3}), 1 245.9 (s), 113.5 (w) ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 1 046.1 (w) ($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{Ph}}$), 1 030.1 (s), 998.3 (w) ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$ of alkyl), 826.9 (s), 772.0 (m) ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$ of phenyl); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (10^{-6}) = 0.85 (t, 6H, CH_2-CH_3), 1.25 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 1.4~1.8 (M, 8H, CH_2), 3.90 (t, 4H, OCH_2), 6.82 (s, 4H, Phenyl); 1,4-二(乙炔基)-2,5-二(辛氧基)苯 (III, 实验室自己合成), 产率: 56.46%. m. p. = 66 $^{\circ}\text{C}$; IR (KBr pallet): 3 285.5 (s, $=\text{C}-\text{H}$), 2 960.5, 2 924.5, 2 850.5 (s, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 2 100 (w, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1 631.2 (w), 1 585.5 (w) ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ of phenyl), 1 501.0 (s, $\beta_{\text{C}-\text{H}}$ of phenyl), 1 469.0 (s) (δ_{CH_2}), 1 385.8 (s) (δ_{CH_3}), 1 275.2 (m), 1 219.2 (vs), 1 196.9 (s, $\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 1 039 (s, $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{Ph}}$), 998.3 (m, $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ of alkyl), 860.8 (s), 727.8 (w) ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$ of phenyl), 671.4 + 645.7 (m, double, $\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.83 (t, 6H, CH_2-CH_3), 1.25 (m, 20H, $-\text{CH}_2-$), 1.40~1.80 (m, 4H, CH_2), 3.36 (s, 2H, $\text{H}-\text{C}=\text{C}$), 3.92 (t, 4H, OCH_2), 6.83 (s, 2H, phenyl); Anal. Found. C: 81.86, H: 10.11, Calcd. For $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_2$, C: 81.56, H: 9.93.

1.2 仪器

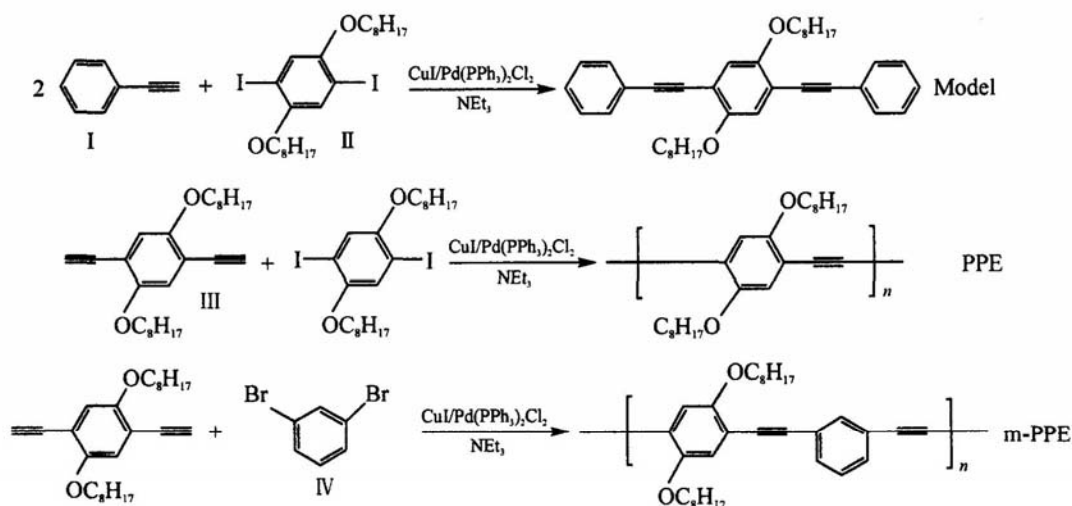
聚合物分子量用 Waters 208 型(美国)凝胶渗透色谱仪测定;紫外吸收光谱仪为 UV-240 Recording Spectrophotometer(日本);荧光光谱仪为 HITACHI 850 Fluorescence Spectrophotometer(日本),所用聚合物溶液浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$ (THF);元素分析在 Carlo Erba 1106 型(美国)元素分析仪上进行;熔点仪用 Yanaco MP-500 型(日本)熔点仪测定;真空镀膜机为 DMDE-450(美国)光学多层镀膜机(真空度 $> 10^{-5} \text{ Pa}$)。

1.3 器件特征测量所用仪器

SG-701-S 型光电流计;ZQ 1710 型直流电源;MC SZ-301 照度计;Applied Photophysics 单色仪(均为美国产)。

1.4 单体、聚合物合成及器件制备

1.4.1 单体



1.4.2 模型小分子 1,4-二苯乙炔基-2,5-二辛烷氧基苯(M)的合成

将 32.32 g (0.05 mol) 1,4-二辛烷氧基-2,5-二碘苯和 0.49 g (0.07 mmol) $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 溶于 250 mL 干燥的甲苯/三乙胺混合溶液中(甲苯/三乙胺: 150 mL/100 mL),于室温下搅拌并鼓 N_2 约 1 h;将 0.24 g (1.25 mmol) 碘化亚铜粉末溶于 20 mL 内含 12.25 g (0.12 mol) 苯乙炔的三乙胺溶液中。将反应温度升到

55℃,搅拌反应 5.5 h。冷却至室温过滤去除析出的盐。用旋转蒸发除去溶剂,得褐色固体。将褐色固体溶于甲苯,经硅胶柱过滤纯化,最后用甲苯重结晶得绿色针状晶体。产率 92%,元素分析: $C_{38}H_{46}O_2$ 理论计算得 C 85.39, H 8.61, 分析测试结果为 C 84.12, H 8.51。

1.4.3 聚[2,5-二(辛氧基)对苯撑乙炔](PPE)的合成

在 50 mL 三颈瓶中加入 32 mg (0.046 mmol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 33 mg (0.175 mmol) CuI, 67 mg (0.252 mmol) PPh_3 (三苯基磷), 7.5 mg (0.033 mmol) 苄氯, 3 mL 甲苯, 1.5 mL (5.5 N) NaOH, 鼓氮气 30 min, 将 261.8 mg (0.525 mmol) 1,4-二(乙炔基)-2,5-二(辛氧基)苯和 259.35 mg (0.525 mmol) 1,4-二(辛氧基)-2,5-二碘苯加入到反应瓶中, 90℃反应 48 h。将反应物过滤, 用含 10% HCl 的甲醇溶液沉淀, 过滤。分别用蒸馏水、甲醇洗涤沉淀物三遍, 再用甲苯溶解, 过滤, 旋转蒸发除去溶剂, 室温真空干燥 24 h。 $\overline{M}_w=11\,300$, $\overline{M}_n=8\,100$, $MWD=1.39$ 。

聚[2,5-二(辛氧基)对苯撑乙炔-间苯撑乙炔](m-PPE)的合成方法和 PPE 类似。 $\overline{M}_w=15\,300$, $\overline{M}_n=9\,500$, $MWD=1.61$ 。

1.4.4 电致发光器件制备过程

将聚合物配成一定浓度(2wt%)的甲苯溶液, 用旋涂的方法在 ITO(In_2O_3/Sn_2O_3)导电玻璃上制膜, 旋转速度为 1 500~3 000 r/min, 时间为 30~60 s。将制得的膜在红外灯下烘烤 5 min 之后在镀膜机内减压处理以除去溶剂。在高真空镀膜机中用热蒸发的方法镀上金属电极铝, 真空度为 4×10^{-4} Pa, 蒸发速率为 5 nm/s, 膜层厚度为 50~100 nm, 器件的有效发光面积为 3 mm×3 mm。制备双层器件时, 先将 TPD(N,N'-二(3-甲基苯)-N,N'-二氨基联苯)蒸镀到 ITO 上, 再用同样方法旋涂聚合物, 最后蒸镀铝即可。

2 结果与讨论

2.1 紫外吸收和荧光光谱特征

从图 1 可以看出, m-PPE 在 302 nm 和 365 nm 有两个最大吸收峰, PPE 在 446 nm 有一个最大吸收峰。在能量最低方向上的吸收峰可归属为 $0-0/\pi-\pi^*$ 跃迁; 能量较高的吸收峰是光致激子的电子-空穴相互作用引起的共振耦合^[18,19]。与 PPE 相比, m-PPE 的吸收峰出现蓝移, 这表明间位苯环阻隔了聚对苯撑乙炔的共轭, 从而减小了其有效共轭长度。模型小分子(Model)在 306 nm 和 362 nm 有两个最大吸收峰, 其吸收峰位置和 m-PPE 非常相近。三种化合物的荧光光谱在图 2 中给出, 与吸收光谱特性一样, 发射峰也随共轭链的缩短而蓝移, m-PPE 和 Model 分别在 408 nm 和 404 nm 有最大发射峰, 相似的发射光谱表明它们具有相同的 $\pi-\pi^*$ 跃迁能带结构。

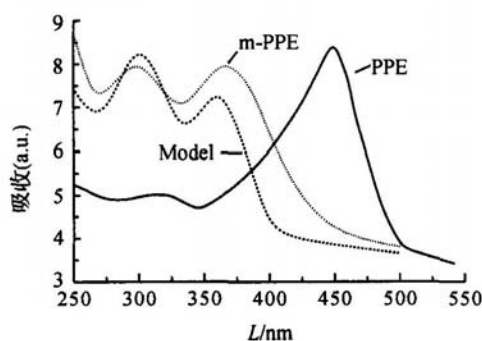


图 1 PPE、m-PPE、Model 的紫外光谱

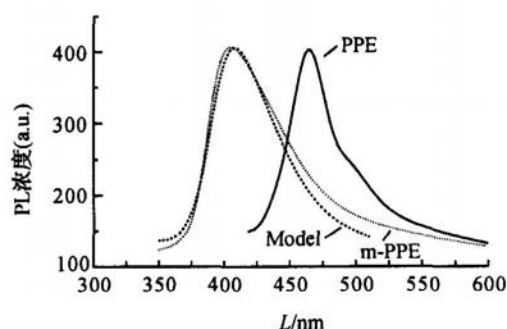


图 2 PPE、m-PPE、Model 的荧光光谱

PPE 在 465 nm 有最大发射峰, 495 nm 处有一个肩峰, 这是聚合物中部分长共轭链产生的荧光^[20]。由于 Model 的离域电子自由程仅限于三个苯环之间, Model 和 m-PPE 相似的紫外和荧光光谱特征表明, m-PPE 可以看作是由 Model 分子链组成, 可证明间位苯环对 PPE 共轭链上自由电子的阻隔作用。

2.2 电致发光特性

图 3 是聚合物器件的电压-电流和电压-亮度特征曲线, 电压-电流曲线显示发光器件具有发光二极管特

征,反向偏压下没有发光现象,也没有击穿现象,器件的起亮电压是 8 V。

图 4 给出了 m-PPE 在室温下的薄膜状态光致发光谱和电致发光谱以及 PPE 的电致发光谱。电致发光的器件以 ITO(铟锡合金)为阳极,Al 为阴极。单层器件结构为:ITO/m-PPE/Al 和 ITO/PPE/Al,发光层的厚度为 60 nm,Al 电极厚度为 100 nm。从图 4 可知,m-PPE 的电致发光谱与薄膜状态的光致发光谱大致相同,m-PPE 发绿光,最大发光峰位在 515 nm,与光致发光谱相比较,电致发光谱略有红移(约 20 nm)。对此可作出如下解释:在外加电场的作用下,发光分子被部分极化取向,大分子排列有序度提高,增大了分子间的 π - π 相互作用,带隙能(E_g)降低,发光峰红移^[21]。PPE 的电致发光谱最大发光峰位在 600 nm 左右。

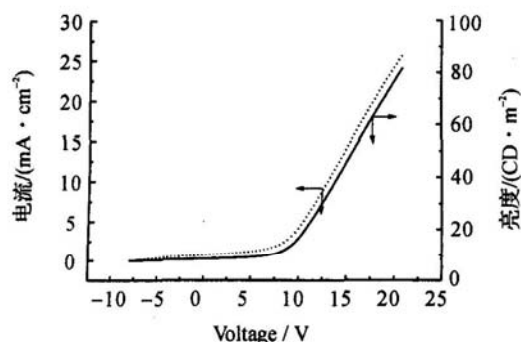


图 3 聚合物器件的电压-电流和电压-亮度特征曲线

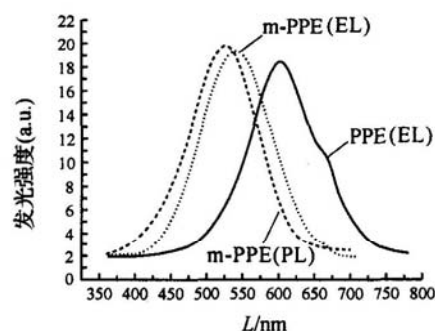


图 4 m-PPE 薄膜状态光致发光谱,电致发光谱及 PPE 的电致发光谱

研究还发现,当在 ITO 和发光层之间蒸镀一层 TPD(N,N'-二(3-甲基苯)-N,N'-二氨基联苯)时,器件的发光强度提高,发光颜色不变。对这一现象可作如下解释:m-PPE 或 PPE 作为发光层的同时,其本身又具有电子传输特性,这导致载流子浓度在发光层复合的不平衡。当蒸镀一层 TPD 后,提高了空穴的传输能力,使载流子浓度在复合区域接近平衡,从而提高了发光效率。

参考文献:

- [1] M Hirohata, K Tada, T Kawai. Electroluminescence in conducting polymers based on poly(phenylene ethynylene)[J]. *Synthetic Metal*, 1997, 85: 1273-1274.
- [2] Wang Y, Quick R P. Synthesis and characterization of poly(benzoyl 1-1, 4-phenylene)s, I catalyst coligand effects on polymer properties[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 3495-3501.
- [3] Yang Y, Pei Q, Heeger A J. Efficient blue polymer light-emitting diodes from a series of soluble poly (paraphenylene)s [J]. *J Appl Phys*, 1996, 78: 263-267.
- [4] Kang I N, Hwang D H, Shim H K, et al. Highly improved quantum efficiency in blend polymer LEDs[J]. *Macromolecules*, 1996, 29: 165-169.
- [5] Sokolik I, Yang Z, Karasz F E, et al. Blue-light electroluminescence from p-phenylene vinylene-based copolymers[J]. *J Appl Phys*, 1993, 74: 3584-3586.
- [6] Yang Z, Sokolik I, Karasz F E. Communications to the editor[J]. *Macromolecules*, 1993, 26: 1188-1190.
- [7] Yang Z, Karasz F E, Geise H J. Intrinsically soluble copolymers with well-defined alternating substituted p-phenylenevinylene and ethylene oxide blocks[J]. *Macromolecules*, 1993, 26: 6570-6575.
- [8] Suzuki M, Lim J C, Saegusa T. Polycondensation catalyzed by a palladium complex, I, synthesis and characterization of main-chain type liquid crystalline polymers having distyrylbenzene mesogenic groups[J]. *Macromolecules*, 1990, 23: 1574-1579.
- [9] Campbell T W, McDonald R N. Synthesis of hydrocarbon derivatives by the Wittig synthesis[J]. *J Org Chem*, 1959, 24: 1246-1251.
- [10] Christ T, Glusen B, Greiner A, et al. Columnar discotics for light emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 1997, 9: 48-52.
- [11] Lussem G, Festag R, Greiner A, et al. Polarized photoluminescence of liquid crystalline polymers with isolated arylenevinylene segments in the main chain[J]. *Adv Mater*, 1995, 7: 923-925.

- [12] Oberski J, Festag R, Schmidt C, *et al.* Synthesis and structure-property relationships of processable liquid crystalline polymers with arylenevinylene segments in the main chain for light-emitting applications[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 8676—8682.
- [13] Brouwer H J, Krasnikov V V, Hiberer A, *et al.* blue superradiance from neat semiconducting alternating copolymer films[J]. *Adv Mater*, 1996, 8: 935—937.
- [14] Gmalliaras G, Herrema J K, Wideman J, *et al.* Tuning of the photo-and electroluminescence in multi-block copolymers of poly[(silanylene)-thiophene]s via exciton confinement[J]. *Adv Mater*, 1993, 5: 721—723.
- [15] Herrema J K, Van Hutten P F, Gill R E, *et al.* Tuning of the luminescence in multiblock alternating copolymers, I, synthesis and spectroscopy of poly[(silanylene)bthiophene]s[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 8102—8116.
- [16] Garten F, Hilberer A, Cacialli F, *et al.* Efficient blue LEDs from a partially conjugated si-containing PPV copolymer in a double-layer configuration[J]. *Adv Mater*, 1997, 9: 127—131.
- [17] Novikova T S, Barashkov N N, Yassar A, *et al.* Aromatic copolyamides and copolyesters with vinylenarylene and terthiophene fragments in the polymer chain: Synthesis and photophysical properties[J]. *Synth Met*, 1996, 83: 47—55.
- [18] Rice M J, Gartstein Y N. Excitons and Interband Excitations in conducting polymers based on phenylene[J]. *Phys Rev Lett*, 1994, 73: 2504—2507.
- [19] Gartstein Y N, Rice M J, Conwell E M. Absolute term energy of core-excited doubled[J]. *Phys Rev B*, 1995, 52: 1683—1685.
- [20] Woo H S, Graham S C, Halliday D A, *et al.* Wedge fiord model for dendritic growth[J]. *Phys Rev B*, 1992, 46: 7379—7382.
- [21] 李 武, 牛俊峰, 赵军子, 等. 烷氧基对聚对苯撑乙炔衍生物溶解性和光谱性能的影响[J]. *浙江科技学院学报*, 2004, 16(2): 84—87.

Synthesis and spectral properties of poly(p-phenyleneethynylene)

NIU Jun-feng¹, LI Wu¹, LI Hui¹, ZHAO Jun-zi¹, HAN Chun-yan²

(1. Dept. of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Xuji Electric Cooperation LTD, Xuchang 461000, China)

Abstract: π -conjugated poly(p-phenyleneethynylene) with the interruption of conjugation by a m-phenylene unit was synthesized. Its UV-vis, PL and EL spectra were measured respectively. The spectral peaks shifted to the higher energy side with interruption of the conjugation lengths. The model compound was synthesized, by which the results were proved. The electroluminescence(EL) in the green region of the spectrum with a maximum at 515 nm was observed from the polymer films sandwiched between indium-tin-oxide and an Al electrode.

Key words: interruption; poly(2,5-dialkoxy-p-phenyleneethynylene); spectral properties