

Synthesis and Properties of Conjugated Polymers Containing 3-(5-Pyridine)-Thiophene Unit

Ke Zhang¹, Abdukaiyum Abdurashid², Tunsagul Awut^{2*}

¹Key Laboratory of Petroleum and Gas Fine Chemicals, Educational Ministry of China, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang

²Key Laboratory of Functional Polymers, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang
Email: tunsagul2010@sohu.com

Received: Jun. 6th, 2019; accepted: Jun. 20th, 2019; published: Jun. 27th, 2019

Abstract

Three kinds of polyphenylene acetylenes (P1), polyfluorene (P2) and polycarbazole (P3) pi-conjugated fluorescent polymers containing 3-(5-pyrimidine)-thiophene units were synthesized by carbon-carbon coupling reaction of Sonogashira or Suzuki with Pd complex as catalyst. The structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), hydrogen nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and X-ray powder diffraction (XRD). The optical and electrochemical properties of the polymer in CHCl₃-CF₃COOH solution were studied by means of UV-Vis, PL and CV. The acid chromogenic behavior of the polymer in CHCl₃-CF₃COOH solution was also studied. The results show that the three polymers have obvious ultraviolet-visible absorption and strong fluorescence activity at long wavelength in chloroform solution and film state. The relative fluorescence quantum efficiencies of polymers are 52.3%, 31.2% and 4.5% respectively. The calculating chromogenic behavior of P1, P2 and P3 was poor, and the relationship between acid concentration and absorbance was wireless. Cyclic voltammetric measurements show that all polymers exhibit a certain void transport behavior.

Keywords

Thiophene, Pyrimidine, Carbon-Carbon Coupling, Conjugated Polymers

含3-(5-嘧啶基)-噻吩单元共轭聚合物的合成及性能研究

张 轲¹, 阿布都克尤木·阿布都热西提², 吐尼莎古丽·阿吾提^{2*}

*通讯作者。

文章引用: 张轲, 阿布都克尤木·阿布都热西提, 吐尼莎古丽·阿吾提. 含3-(5-嘧啶基)-噻吩单元共轭聚合物的合成及性能研究[J]. 材料科学, 2019, 9(6): 612-624. DOI: [10.12677/ms.2019.96077](https://doi.org/10.12677/ms.2019.96077)

¹新疆大学化学化工学院, 石油天然气教育部重点实验室, 新疆 乌鲁木齐

²新疆大学功能高分子重点实验室, 新疆 乌鲁木齐

Email: tunsagul2010@sohu.com

收稿日期: 2019年6月6日; 录用日期: 2019年6月20日; 发布日期: 2019年6月27日

摘要

以二价钯配合物作为催化剂, 通过Sonogashira或Suzuki碳碳偶联反应制备了三种含3-(5'-噻吩基)-噻吩单元的聚苯撑乙炔类(P1)、聚芴类(P2)和聚咔唑类(P3) π -共轭荧光聚合物。经傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、氢核磁共振谱(¹H-NMR)和X射线粉末衍射(XRD)对其结构进行了表征。利用紫外-可见光谱(UV-Vis)、荧光光谱(PL)和循环伏安(CV)等测试手段对其光学与电化学性能进行了研究, 并研究了聚合物在CHCl₃-CF₃COOH溶液中的酸致变色行为。结果表明三种聚合物在氯仿溶液和薄膜状态下的长波长处有明显的紫外可见吸收和较强的荧光活性。聚合物的相对荧光量子效率分别为52.3%、31.2%和4.5%。P1、P2、P3的算致变色行为均较差, 酸浓度与吸光度之间均无线性关系。通过循环伏安测试表明聚合物均具有一定的空穴传输行为。

关键词

噻吩, 噻啉, 碳碳偶联, 共轭聚合物

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚合物电致发光材料因其具有良好的光化学性能、电化学性能和物理性能[1] [2], 而广泛的应用于有机电致发光器件, 有机太阳能电池等[3] [4] [5] [6]。其中, 以对苯撑乙炔具有良好的电子流动性, 芴是一种典型的高性能电致发光聚合而设计合成的电子给体, 咔唑作为电子给体单元的聚合物相比于芴具有更高载流子传输能力, 同时还保持芴类聚合物的带隙和能级位置, 因此这三类给体受到许多科学研究工作者的关注[7] [8]。噻吩及其衍生由于其电化学性质和电子结构特征受到了广泛的关注。特别是近几年来, 噻吩单元的聚合物往往具有高的电荷载流子迁移率以噻吩作为电子给体在D-A系统的研究有大量的文献报道。噻啉是一种典型缺电子含N芳杂环化合物, 其共轭六元环结构中含有两个C=N, 吸电子能力强, 是一种常见的电子受体化合物。噻啉单元的缺电子特性使得其常常作为电子受体单元与富电子单元进行组合, 噻啉单元的缺电子特性表明其具有较低的低未占轨道(LUMO)能级, 在富电子单元进行组合时, 由于电子可以分子的共轭系统中自由运动, 从而使得整体的LUMO能级下降, 与HOMO能级的差值减小即聚合物的能带隙宽度降低[9] [10]。因此, 本文中首先合成了2,5-二溴-3-(5'-噻吩基)噻吩单元的电子受体(Donor)单体(M1), 然后分别与苯撑乙炔、芴和咔唑类电子给体(Acceptor)单体共聚制备了三种交替聚合物并对所得聚合物的光学性能和电化学性能进行测试。所得聚苯撑乙炔类(P1)、聚芴类(P2)和聚咔唑类(P3)三类聚合物溶液状态下发射荧光分别为绿色、蓝色、和黄绿色; 在薄膜状态下发射荧光分别为橙色、绿色和黄色, 并且其两种状态下的荧光强度较强, 有望在聚合物电致发光器件方面应用, 这将有一定的理

论和实际意义。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂与测试设备

5-溴嘧啶: 98%百灵威科技有限公司; 3-噻吩硼酸 98%百灵威科技有限公司; N-溴代琥珀酰亚胺百灵威科技有限公司; 2,5-二辛氧基-1,4-二乙炔基苯(M4)、2,7-二(4,4,5,5-四甲基硼烷基)-9,9-二辛基芴(M5)、3,6-二(4,4,5,5-四甲基-1,3-二氧-2-硼烷基)-N-正辛基咪唑(M6)、四(三苯基膦)钯 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 根据文献[11]提供的方法合成; CuI : 分析纯, 天津市化学试剂研究所; 醋酸钯 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ 、三环己基膦、Aliquat336: 分析纯, 阿拉丁化学有限公司; 三氟乙酸: 分析纯, 阿拉丁化学有限公司; 甲苯、四氢呋喃(THF)和二氯甲烷(DCM): 分析纯, 使用前经除水、除氧精制处理; N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯;

$^1\text{H-NMR}$ 核磁共振测试: 采用美国 Varian 公司 Inova-400 MHz 型核磁共振波谱仪(内标为 Me_4Si , 溶剂为 CDCl_3); 红外光谱分析: 采用 KBr 压片, 使用德国 BRUKER 公司 EQUINOX-55 型红外光谱仪, 扫描波数范围为 $400\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$; 紫外-可见吸收光谱分析: 日本岛津, UV-1800 分光光度计; 荧光发射光谱分析: 珀金埃尔默仪器有限公司, Perkinelmer LS-55 型荧光分光光度计; 循环伏安分析: 上海辰华公司 CHI660C 电化学工作站, 0.1 mol/L Bu_4NPF_6 的乙腈溶液作为电解质, 铂片为工作电极, 甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂电极为辅助电极, 氮气保护, 扫描范围为 0~2.5 V, 扫描速度为 50 mV/s; X-射线粉末衍射(XRD): 德国 BRUKER 公司, D8 advance 型 X-射线衍射仪, Cu-K 为辐射源, 波长为 $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$, 扫描角度为 $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$; 热重差热分析: NETZSCH STA 449C 综合热分析仪, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气保护; 旋涂仪: CHEMAT TECHNOLOGY 的 KW-4A 型号旋涂仪。聚合物分子量分析: 美国 Waters 公司, Alliance GPCV-2000 凝胶渗透色谱仪, 以单分散聚苯乙烯作为标定, 流动相为色谱纯 THF。

2.1.1. 3-(5'-噻啶基)-噻吩的合成

室温、磁力搅拌和 N_2 保护条件下依次将 12 g (94 mmol) 3-硼酸噻吩、10 g (63 mmol) 5-溴嘧啶、13 g (94 mmol) K_2CO_3 、150 mL 四氢呋喃加入 250 ml 三口瓶中, 加入 1.8 g (1.5 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 升高温度到 80°C 左右反应 24 h。反应一段时间后薄层色谱点板跟踪记录反应程度, 当薄层色谱点板分析原料点消失后停止加热, 待反应体系冷却到室温后将反应液倒入碎冰中, 碎冰完全融化后将反应液转移到分液漏斗中用 CH_2Cl_2 萃取 3 次, 萃取后得到的有机相用冰水清洗 3 次, 然后将无水 MgSO_4 加到有机相静置 4 h, 然后过滤掉无水 MgSO_4 将有机相旋转蒸发浓缩后过硅胶柱分离得到灰紫色固体, 产率 97%。FT-IR ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$) 3103, 3068, 3036, 1611, 1561, 1523, 1425, 867, 804, 719, 698, 636. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ : 7.72 - 7.79 (m 2H), 8.19~8.23 (q 1H), 9.09~9.12 (s 1H), 9.19~9.22 (s 2H). HRMS: $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ for $[\text{M} + \text{H}]^+$, calculated 163.03245, found 163.03198。

2.1.2. 2,5-二溴-3-(5'-噻啶基)噻吩(M1)

磁力搅拌、冰浴条件下将 8.1 g (50 mmol) 3-(5'-噻啶基)-噻吩和 100 ml N,N-二甲基甲酰胺加入 150 ml 双口瓶中, 待原料全部溶解后加入 19.5 g (110 mmol) N-溴代琥珀酰亚胺, 保持避光条件在黑暗中反应 24 h。反应过一段时间后薄层色谱点板跟踪记录反应进行程度, 薄层色谱点板分析原料点消失后停止反应。然后将反应液倒入 200 ml 冰水中静置, 当冰全部融化后将反应液转移到分液漏斗中用 CH_2Cl_2 萃取多次, 然后向有机相中加入大量的冰块, 待冰融化后用分液漏斗分出有机相, 重复多次洗掉有机相中的 N,N-二甲基甲酰胺, 然后向有机相中加入无水 MgSO_4 干燥 4 h, 过滤除掉无水 MgSO_4 旋蒸浓缩有机相后过硅胶柱分离杂质得到淡黄色固 9.98 g, 产率 63%。FT-IR ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$) 3098, 3069, 3044, 1553, 1433, 1326, 1187, 991, 848, 724, 627. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ : 7.6~7.62 (s 1H), 9.03~9.05 (s 2H), 9.22~9.24 (s 1H)。

HRMS: $C_8H_4Br_2N_2S$ for $[M+H]^+$, calculated 318.85347, 320.85142, found 318.85291, 320.85077 (见图 1)。

2.2. 聚合物的合成

2.2.1. 聚[3-(5'-噻啉基)噻吩-2,5-二(辛烷氧基)-1,4-二乙炔基苯] (P1)

100 mL 聚合瓶中加入 2,5-二溴-3-(5'-噻啉基)噻吩(87.72 mg, 0.275 mmol), 单体 M4 (115.92 mg, 0.275 mmol), 然后加入 40 mL 已除水的四氢呋喃, 磁力搅拌条件下用油泵抽真空 5 min, 然后向反应体系中通 N_2 , 在 N_2 氛围条件下加入二三苯基膦二氯化钨(14.8 mg, 0.0211 mmol)、碘化亚铜(14.8 mg, 0.0779 mmol), 然后室温下将 4.5 mL 蒸馏过的二异丙胺缓慢滴加到聚合瓶, 然后遮光反应 2 h 后, 在 55℃左右保持在黑暗条件下反应 24 h。反应结束后待反应体系冷却至室温后, 将反应液倒入大量甲醇使聚合物析出, 并保持在甲醇中搅拌 12 h 使其析出完全同时的洗掉聚合物中的低聚物, 过滤, 将所得聚合物固体在丙酮(100 mL)里清洗搅拌 12 h, 过滤, 真空干燥得到橙色聚合物(P1), 产率: 82%。FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3040, 2921, 2850, 2193, 1462, 1214, 1024, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): 9.3~9.22 (s, 2H), 9.21~9.17 (s, 1H), 7.41~7.38 (s, 1H), 7.05~6.94 (s, 2H), 4.08~3.96 (t, 4H), 1.88~1.78 (t, 4H), 1.6~1.2 (m, 20H), 0.9~0.83 (m, 6H) (见图 1)。

2.2.2. 聚[3-(5'-噻啉基)噻吩-9,9-二辛烷基苄] (P2)

100 mL 的聚合瓶中加入 2,5-二溴-3-(5'-噻啉基)噻吩(116.75 mg, 0.366 mmol), 单体 M5 (230 mg, 0.366 mmol)和三环己基磷(6 mg, 0.021 mmol), 然后加入 10 mL 已除水的甲苯、2 mol/L 碳酸钾溶液 2 ml、两滴三辛基甲基氯化铵, 然后在磁力搅拌条件下真空 5 min 后通 N_2 , 在 N_2 氛围条件下加入醋酸钨(3 mg, 0.0134 mmol)催化剂, 室温黑暗条件下反应 2 h 后, 升高温度到 90℃~100℃继续反应 3 d, 反应到时间结束反应后冷却至室温, 将反应液缓慢滴加到大量的甲醇中使聚合物沉淀析出, 并保持搅拌 12 h 使其析出完全同时的洗掉聚合物中的低聚物, 过滤后依次用蒸馏水和丙酮分别搅拌洗涤 12 h, 过滤, 真空干燥后得到绿色聚合物(P2), 产率: 35%。FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3036, 2925, 2852, 1552, 1462, 1214, 1152, 817, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): 9.13~9.08 (s, 1H), 8.80~8.72 (s, 2H), 7.76~7.69 (m, 1H), 7.55~7.49 (m, 1H), 7.31~7.29 (s, 1H), 7.22~7.18 (d, 1H), 7.16~7.14 (d, 1H), 7.00~6.95 (s, 1H), 1.75~1.65 (t, 4H), 1.60 - 1.24 (m, 24H), 0.84~0.77 (m, 6H) (见图 1)。

2.2.3. 聚[3-(5'-噻啉基)噻吩-N-正辛基咪唑] (P3)

100 mL 的聚合瓶中加入 2,5-二溴-3-(5'-噻啉基)噻吩(116.75 mg, 0.366 mmol), 单体 M6 (195 mg, 0.366 mmol)和 6 mg 三环己基磷, 然后加入 10 mL 已除水的甲苯、2 mol/L 碳酸钾溶液 2 ml、两滴三辛基甲基氯化铵, 然后在磁力搅拌条件下真空 5 min 后通 N_2 , 在 N_2 氛围条件下加入醋酸钨(3 mg, 0.0134 mmol)催化剂, 室温黑暗条件下反应 2 h 后, 升高温度到 90℃~100℃继续反应 3 d, 反应到时间结束反应后冷却至室温, 将反应液缓慢滴加到大量的甲醇中使聚合物沉淀析出, 并保持搅拌 12 h 使其析出完全同时的洗掉聚合物中的低聚物, 过滤后依次用蒸馏水和丙酮分别搅拌洗涤 12h, 过滤, 真空干燥后得到棕色聚合物(P2), 真产率: 62%。FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3034, 2920, 2849, 1599, 1474, 1225, 1039, 798, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): 9.15~8.85 (s, 2H), 8.80~8.70 (s, 1H), 8.50~8.32 (d, 2H), 7.80~7.72 (d, 2H), 7.55~7.52 (d, 1H), 7.35~7.31 (d, 1H), 7.22~7.18 (s, 1H), 4.40~4.23 (m, 2H), 2.0~1.75 (m, 2H), 1.6~1.2 (m, 10H), 0.9~0.8 m, 3H) (见图 1)。

3. 结果分析与讨论

3.1. 红外光谱与核磁共振氢谱分析

图 2 为单体 M1, M4~M6 和聚合物 P1~P3 的红外光谱图。由图可见, M1 在 3044 cm^{-1} 的峰为噻吩环

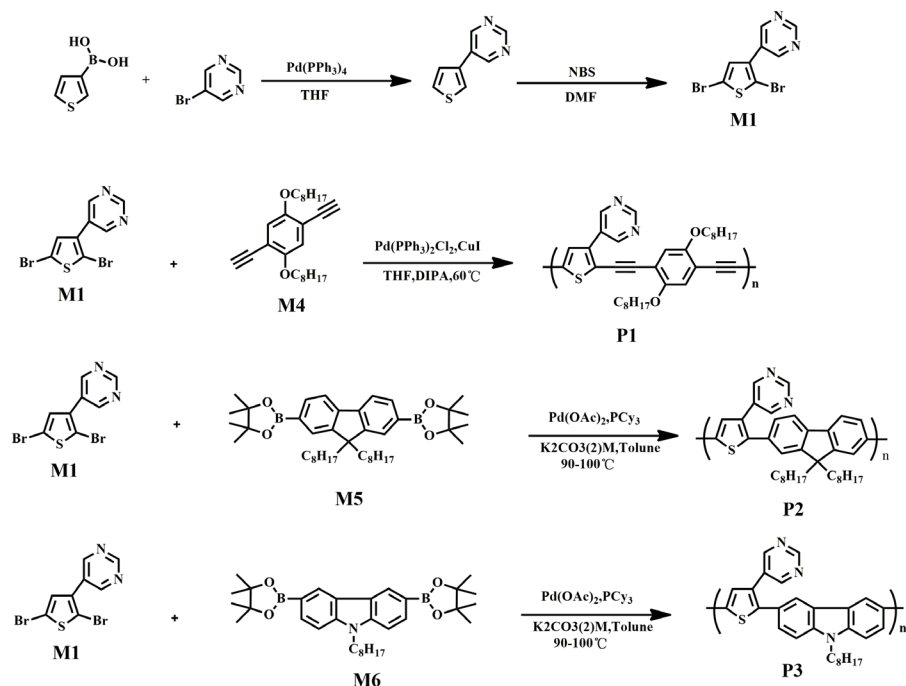


Figure 1. Synthesis routes of monomers and polymers

图 1. 单体和聚合的合成路线

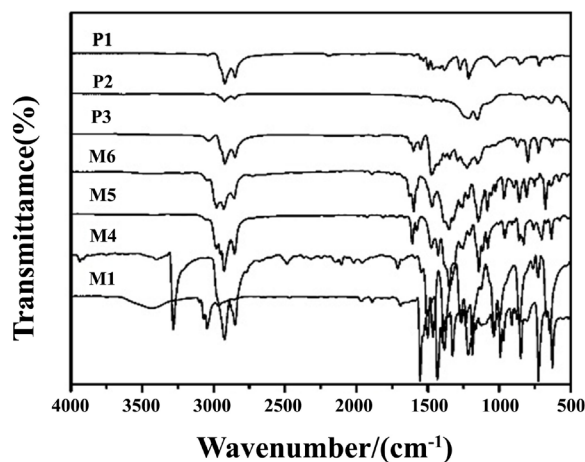


Figure 2. FT-IR spectra of monomers and polymers

图 2. 单体和聚合物的红外光谱图

和噻啉环上的-CH-峰, 1692 cm^{-1} , 1553 cm^{-1} 处的峰是 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰, 1433 cm^{-1} 处是 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动峰, 991 cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{Br}$ 伸缩振动峰。 1635 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} 处的吸收峰为咪唑环的吸收峰; $\text{B}-\text{O}$ 的吸收振动峰位于 1144 cm^{-1} ; 从 P1、P2、P3 的红外光谱图可知, M4 上 $\text{C}\equiv\text{C}$ 在 2113 处的特征峰在 P1 中红移至 2193 cm^{-1} , 可能是由于 P1 中吸电子的噻啉基团与给电子的苯撑乙炔相互作用, 发生电子转移所引起的。 M4 中在 3293 cm^{-1} 处的 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 吸收峰在 P1 中消失; M5、M6 中位于 1144 cm^{-1} 的 $\text{B}-\text{O}$ 的特征吸收峰在 P2、P3 红外图中消失; M1 中位于 991 cm^{-1} 的 $\text{C}-\text{Br}$ 伸缩振动峰, 在 P1、P2、P3 中消失。因此可以判断单体和聚合物合成正确。

图 3 为聚合物 P1、P2 和 P3 在氘代氯仿(CDCl_3)中的 $^1\text{H-NMR}$ 谱。对 P1 谱图中分析可知化学位移在

9.30~9.22 (broad s, 2H), 9.21~9.17 (broad s, 1H)对应于嘧啶环上芳香氢的峰; 7.41~7.38 (broad s, 1H), 7.05~6.94 (broad s, 2H)处的核磁共振信号峰分别对应于噻吩环上、苯环上的芳香氢的信号峰; 4.08~3.96 (broad t, 4H)处的信号峰为炔基上-OCH₂-中氢的信号峰; 在 1.88~1.78 (broad t, 4H), 1.6~1.2 (broad m, 20H), 0.9~0.83 (broad m, 6H)处的信号峰为烷基链上的氢; 对 P2 谱图中分析可以看出化学位移在 9.14~9.09 (broad s, 1H), 8.78~8.72 (broad s, 2H)处的核磁共振信号峰对应于嘧啶环上的芳香氢的信号峰; 7.31~7.30 (broad s, 1H)核磁共振信号峰对应于噻吩环上的芳香氢的信号峰在, 1.75~1.65 (broad t, 4H), 1.60~1.24 (broad m, 24H), 0.84~0.77 (broad m, 6H)处的核磁共振信号峰分别对应苈环上烷基链的氢; 对 P3 谱图中分析可以看出化学位移在 9.15~8.85 (broad s, 2H), 8.80~8.70 (broad s, 1H)处的核磁共振信号峰对应于嘧啶环上的芳香氢的信号峰, 7.22~7.14 (broad s, 1H)处的核磁共振信号峰对应于噻吩环上的芳香氢的信号峰; 4.36~4.16 (broad m, 2H)处的信号峰为咪唑环上的-NCH₂-上氢的信号峰; 2.0~1.75 (broad m, 2H), 1.6~1.2 (broad m, 10H) 0.9~0.8 (broad m, 3H)处的核磁共振信号峰分别对应于聚合物烷基链的脂肪氢。综合红外光谱图和核磁共振氢谱图结果分子可以看出, 目标聚合物已成功的合成。

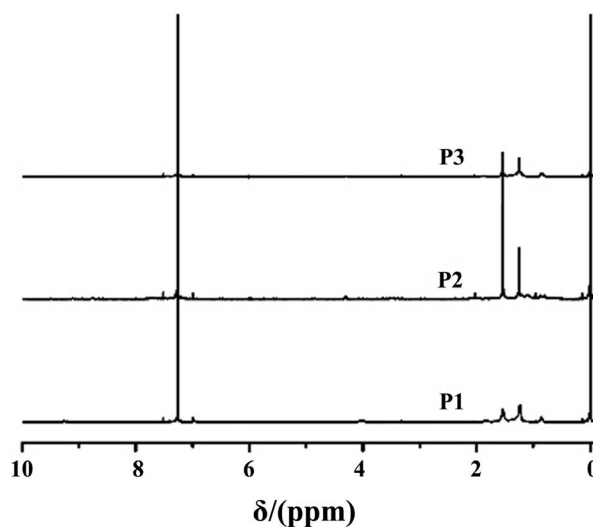


Figure 3. ¹H-NMR spectrum of polymers
图3. 聚合物的核磁共振氢谱图

3.2. 聚合物的紫外 - 可见和荧光光谱分析

图4、图5分别为聚合物P1、P2和P3在溶液状态下和薄膜状态的紫外-可见吸收光谱图, 由其紫外吸收所得相关光谱数据见表1中。从图可知在溶液状态下, 三种共轭聚合物P1、P2、P3主链 π - π^* 跃迁产生相关的最大吸收峰[11]在440 nm、390 nm、355 nm出现, P1的 π - π^* 跃迁的吸收峰的波长分别大于P2和P3的 π - π^* 跃迁的吸收峰的波长50 nm和35 nm, 是由于P1分子结构中对苯撑乙炔结构存在使得聚合物分子链上的共轭程度大于P2、P3, 结果导致其 π - π^* 跃迁的吸收峰的波长最大。从聚合物薄膜状态下的 π - π^* 跃迁吸收峰分别在464 nm、400 nm和347 nm处出峰, 且P3在347 nm处的峰特别弱, 可能原因是由于P3中咪唑结构, 其共轭程度低。从薄膜紫外-可见光谱中根据德布罗意方程计算出的聚合物的光学能隙分别为2.37 eV、2.66 eV和2.79 eV。聚合物P1和P2在薄膜状态下分子堆积作用更强使得 π - π^* 跃迁产生的吸收峰相比于溶液状态下的吸收峰长分别红移了24 nm、10 nm, 分子堆积作用越强红移的程度越高[12] [13] [14] [15]。三种聚合物在薄膜状态下在可见光范围内有较宽范围吸收, 有应用光伏材料的价值。

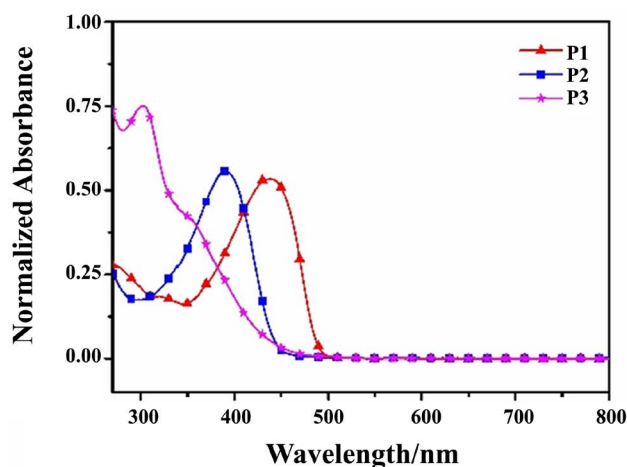


Figure 4. UV-vis spectra of polymers in CHCl_3
 图 4. 聚合物溶液状态下的紫外 - 可见光谱图

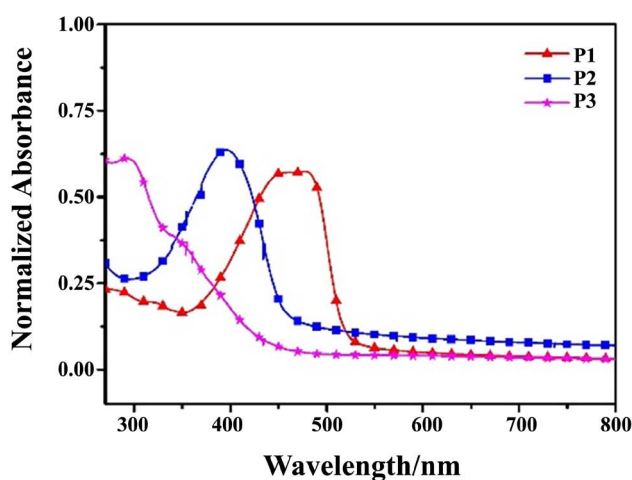


Figure 5. UV-vis spectra of polymers in film
 图 5. 聚合物薄膜状态下的紫外 - 可见光谱图

图 6、图 7 分别为聚合物 P1、P2 和 P3 在溶液状态下和薄膜状态的荧光光谱图，通过观察聚合物溶液在紫外灯下发光颜色和用荧光光谱仪对聚合物 P1、P2 和 P3 溶液状态下发光情况进行测试，三种聚合物的荧光发射峰分别出现在 500 nm、466 nm、532 nm，P1 溶液显示出绿色；P2 溶液显示出蓝色；P3 溶液显示出黄绿色荧光。P3 因其聚合物结构中非辐射能大于 P1、P2，所以 P3 荧光发射峰的波长高于 P1、P2。从聚合物薄膜状态的荧光发射图可以看出，P1、P2、P3 的发射峰分别位于 576 nm、507 nm、533 nm，分别显示橙色、绿色和黄色荧光，P1 的荧光发射峰的波长分别大于 P2 和 P3 荧光发射峰的波长 69 nm 和 43 nm，原因是 P1 的非辐射能大于 P2 和 P3。相比于溶液状态下，薄膜状态下由于聚合物链之间的堆积缠绕作用引起非辐射能增强[16] P1、P2 的发生光谱发生明显红移，分别红移 76 nm、43 nm，P3 红移不明显，可能原因是因为在此状态下由于聚合物分子结构使得聚合物链的堆积现不明显[16]，聚合物非辐射能量变化不大。聚合物 P1 和 P3 在 CHCl_3 溶液中的相对荧光量子效率以硫酸奎宁(0.1 M H_2SO_4 溶液)作为参比，根据 Davey 等人提供的方法[17] [18]进行测试。聚合物的相对荧光量子效率分别为 52.3% 和 4.5%。聚合物 P2 在 CHCl_3 溶液中的相对荧光量子效率以 9,10-二苯蒽为参比荧光标准物(环己烷)，测得其荧光量子效率为 31.2%。

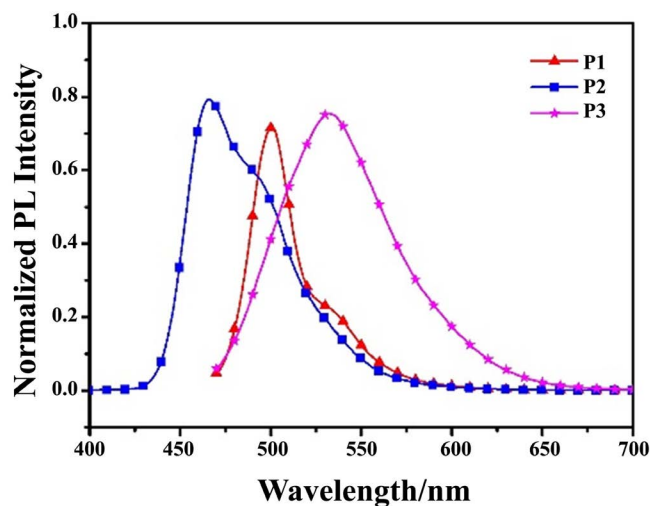


Figure 6. PL spectra of polymers in CHCl_3

图 6. 聚合物溶液状态下的荧光光谱图

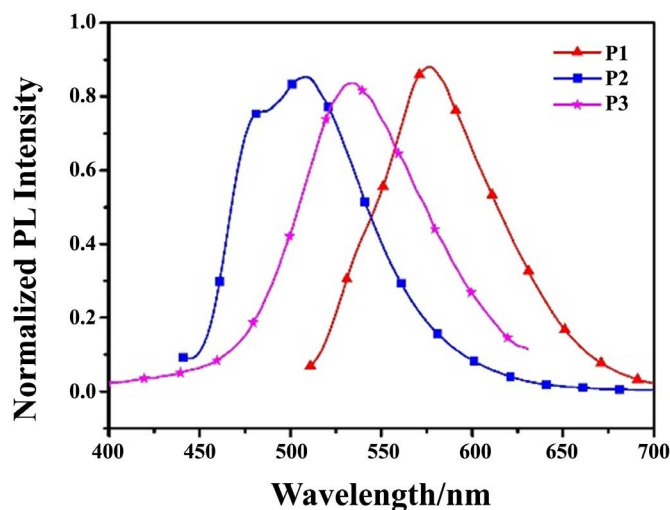


Figure 7. PL spectra of polymers in film

图 7. 聚合物薄膜状态下的荧光光谱图

3.3. 聚合物的酸致变色分析

图 8~10 分别为聚合物 P1、P2 和 P3 在 $\text{CHCl}_3\text{-CF}_3\text{COOH}$ 中的酸致变色紫外-可见光谱图。从图中可以看出，随着三氟乙酸浓度的增大，聚合物 P1、P2 和 P3 分别在 464 nm、400 nm 和 347 nm 处的吸收峰强度不断降低，而且聚合物 P2 在 76 nm 处出现新的吸收峰并且该吸收峰的强度随着三氟乙酸浓度的增大而增强。与 P1 和 P3 相比，P2 对酸的敏感度较好，这可能是因为在 P1 中苯撑乙炔的刚性平面环结构上的两个烷基侧链位置对称，导致酸分子与聚合物分子结合的难度提高；P3 中氮原子上的烷基链不易旋转，聚合物分子刚性较大，导致酸分子不易于聚合物分子结合。总体来看，三种聚合物的酸致变色敏感度都较差，原因是聚合物的酸致变色可能是共聚单元中氮原子上的孤对电子与质子结合，导致聚合物主链上共聚单元之间的 $\rho\text{-}\pi$ 电子离域范围扩大所致[19][20][21][22]，但是侧链的嘧啶基团可能被聚合物主链在相互缠绕过程中被包裹，导致其结合酸分子的能力下降。三种的酸致变色行为均没有呈现出线性关系。

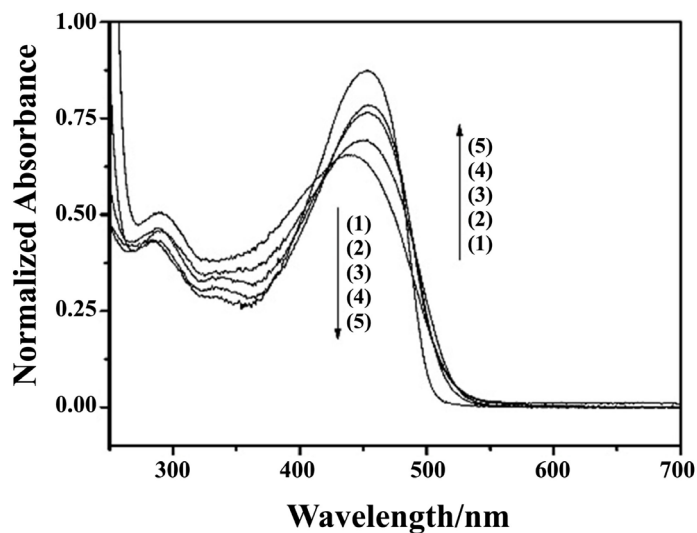


Figure 8. The concentration of polymer P1 (1.5×10^{-5} mol/L) in $\text{CHCl}_3\text{-CF}_3\text{COOH}$ was (10^{-2} mol/L): (1) 0, (2) 0.5384 (3) 5.384, (4) 53.84, (5) 538.4, respectively in the UV-vis spectra

图 8. 聚合物 P1 (1.5×10^{-5} mol/L)在三氟乙酸浓度分别为(10^{-2} mol/L): (1) 0, (2) 0.5384 (3) 5.384, (4) 53.84, (5) 538.4 的紫外吸收图

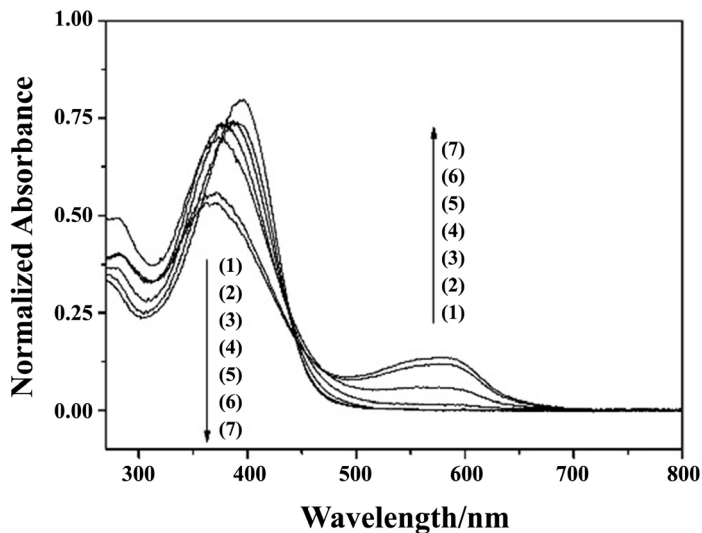


Figure 9. The concentration of polymer P2 (1.5×10^{-5} mol/L) in $\text{CHCl}_3\text{-CF}_3\text{COOH}$ was (10^{-2} mol/L): (1) 0, (2) 0.5384 (3) 5.384, (4) 53.84, (5) 134.6, (6) 403.8, (7) 538.4, respectively in the UV-vis spectra

图 9. 聚合物 P2 (1.5×10^{-5} mol/L)在三氟乙酸的浓度分别为(10^{-2} mol/L) (1) 0, (2), 0.5384 (3) 5.384, (4) 53.84, (5) 134.6, (6) 403.8, (7) 538.4 的紫外吸收图

3.4. 聚合物的电化学行为

图 11(a)和图 11(b)分别为三种聚合物在 0.1 mol/L Bu_4NPF_6 的乙腈溶液中的负电压(n-掺杂)和正电压(p-掺杂)范围的循环伏安曲线,其相关电化学数据给出在表 1 中。从图 11(b)图中可知,聚合物 P1、P2 和 P3 均具有明显的氧化掺杂峰,其位于 1.75 V、1.52 V 和 1.45 V。从图 11(a)图中可知,三种聚合物的 n-掺杂行为均很弱,除了 P1 之外,其他聚合物几乎没有 n-掺杂峰(还原掺杂峰)。聚合物 P1 的还原掺杂峰

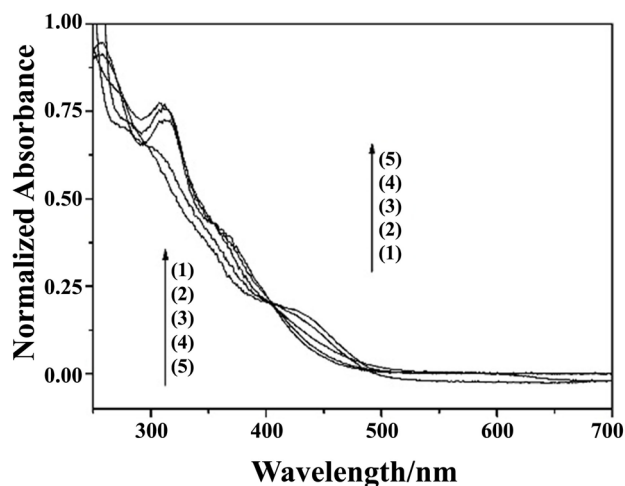


Figure 10. The concentration of polymer P3 (1.5×10^{-5} mol/L) in $\text{CHCl}_3\text{-CF}_3\text{COOH}$ was/(10^{-3} mol/L) (1) 0, (2) 5.384, (3) 53.84, (4) 538.4, (5) 5384, respectively in the UV-vis spectra

图 10. 聚合物 P3 (1.5×10^{-5} mol/L)在三氟乙酸浓度分别为(10^{-3} mol/L) (1) 0, (2) 5.384, (3) 53.84, (4) 538.4, (5) 5384

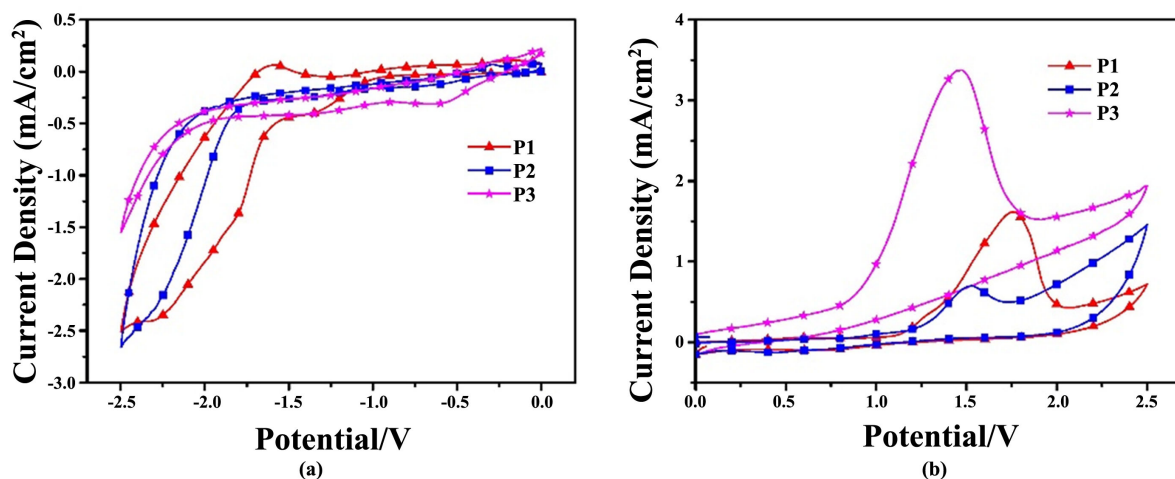


Figure 11. Cyclic voltammogram curves of polymers in CH_3CN of 0.1 mol/L Bu_4NPF_6

图 11. 聚合物 CH_3CN 在 0.1 mol/L Bu_4NPF_6 的乙腈溶液中的循环伏安图

Table 1. Electrochemical data of polymers

表 1. 聚合的电化学数据

Polymer	E_{ox}^{a} (V)	$E_{\text{red}}^{\text{a}}$ (V)	HOMO ^b (eV)	LUMO ^b (eV)	E_{g}^{el} (eV) ^c	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV) ^d
P1	1.26	-1.60	-5.66	-2.80	2.86	2.37
P2	1.52	-	-5.94	-	-	2.66
P3	0.94	-	-5.34	-	-	2.79

^a E_{ox} and E_{red} were onset potential of reduction and oxidation, respectively. ^bHOMO and LUMO were calculated from the empirical formula $\text{HOMO} = -(E_{\text{ox}} + 4.4)$, $\text{LUMO} = -(E_{\text{red}} + 4.4)$. ^cElectrochemical band gap (E_{g}^{el}) were estimated using $E_{\text{g}}^{\text{el}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$. ^dOptical band gap energies ($E_{\text{g}}^{\text{opt}}$) were calculated from the onset edge absorption wavelength in film state. (based on the empirical formula $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1240/\lambda$).

位于-2.28 V，其电化学能带隙为 2.86 eV。与聚合物 P2 和 P3 相比，聚苯撑乙炔类聚合物 P1 具有一定电活性。三种聚合物均体现出较好的电化学氧化掺杂和空穴传输行为，可作为 P-型半导体材料。

3.5. 聚合物 XRD 射线粉末衍射和热稳定性

图 12、图 13 是分别为聚合物 P1、P2 和 P3 的 X 射线粉末衍射图和热重(TG)图。从图 10 中可知, 聚合物 P1 在 2θ 为 23.27° 处出现一个强的衍射峰, 其对应于聚合物的层间距, P2 在 2θ 为 18.15° 处出现一个强度较大且尖锐的衍射峰, 其对应于聚合物的主链分子间距, 与 P1 和 P2 相比, 聚合物 P3 的衍射峰不明显, 说明其结晶程度小于 P1 和 P2。从聚合物 XRD 衍射峰可知, 聚合物结晶性比较差。从图 11 可以看出, 聚合物 P1、P2 和 P3 在氮气条件下质量损失率为 5% 的热分解温度分别为 362°C 、 428°C 、 438°C , 当温度达到 800°C 时 P1、P2 和 P3 质量损失分别为 66%、71%、36%。由此可见, 聚合物 P1、P2 和 P3 具有较好的热稳定性。

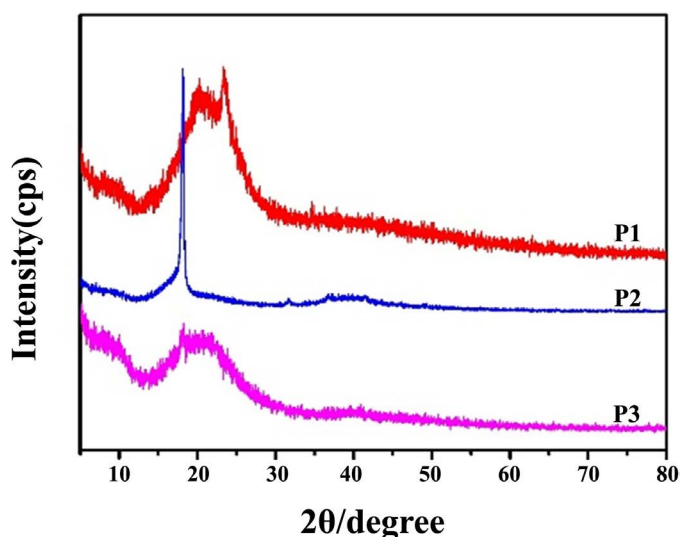


Figure 12. XRD patterns of polymers in the powder state

图 12. 聚合物的 X 射线衍射图

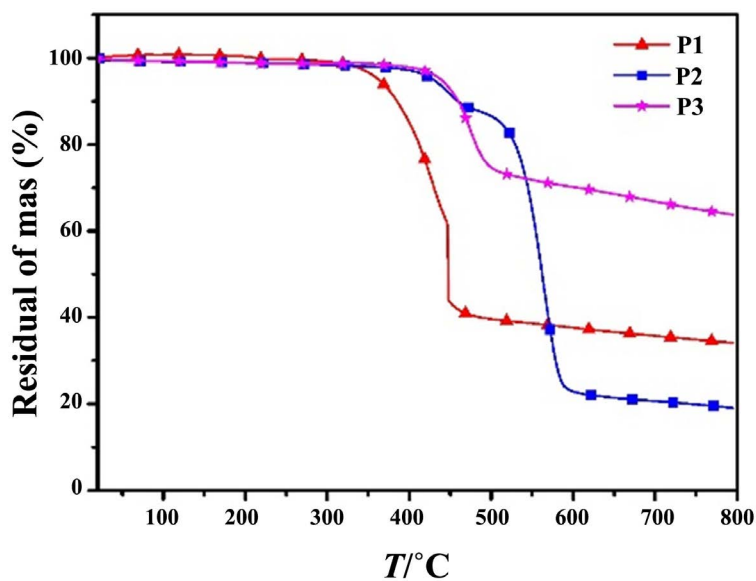


Figure 13. TG curves for polymers

图 13. 聚合物的热重曲线

3.6. 聚合物的分子量

表 2 给出了 3 种聚合物在 THF 中的数均分子量(M_n), 重均分子量(M_w)和多分散指数(PDI)。侧链烷基或烷氧基的引入提高单体在有机溶剂中的溶解性, 从而有更多的单元聚合, 聚合物的分子量即增加。由于 M1 单元上的嘧啶基增大其空间位阻, 导致 P1、P2、P3 三种聚合物的分子量均不是特别高; 含 9,9-二辛基芴和 2,5-二辛氧-1,4-二乙炔基苯单元聚合物的分子量远大于与含 N-正辛基咪唑单元的聚合物。

Table 2. Molecular weight and distribution of polymers

表 2. 聚合物的相对分子量及其分布

Polymer	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	PDI
P1	5.406	6.848	1.266
P2	5.771	6.583	1.140
P3	2.994	3.613	1.206

4. 结论

本文中以二价钯配合物作为催化剂, 分别用 Sonogashira 或 Suzuki 碳碳偶联反应合成了含 3-(5'-嘧啶基)噻吩单元的聚对苯撑乙炔类、聚芴类和聚咪唑类 3 种具有良好溶解性的 π -共轭荧光聚合物; 热重测试表明聚合物的热稳定性能达到光学器件制作条件。在聚合物主链中引入 2,5-二辛烷氧基-1,4-二乙炔基苯、9,9-二辛烷基芴和 N-正辛烷基咪唑等不同空穴传输共聚单元, 可有效调整聚合物的光学和电化学性能。从酸致变色测试可知, 三种聚合物均具有酸致变色行为, 但是对于酸的响应较差。从电化学测试可知, 聚合物均具有一定的电化学氧化掺杂和空穴传输行为。从荧光光谱测试可知, 所得聚苯撑乙炔类(P1)、聚芴类(P2)和聚咪唑类(P3)聚合物在溶液状态下分别发射绿色、蓝色和黄绿色荧光, 在薄膜状态下发射橙色、绿色和黄色荧光, 并且发光强度较强, 有望在聚合物电致发光器件方面应用。

基金项目

感谢国家自然科学基金(Nos. 21164011), 新疆大学博士启动基金(Nos. BS150233)对本工作的支持。

参考文献

- [1] Yong, Y., Lei, Y. and Yong, X. (2014) Improved Electroluminescence Efficiency of Polyfluorenes by Simultaneously Incorporating Dibenzothiophene-S, S-Dioxide Unit in Main Chain and Oxadiazole Moiety in Side Chain. *Polymer*, **55**, 1698-1706. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.032>
- [2] Woody, K.B., Henry, E.M. and Subodh, J. (2011) Synthesis and Characterization of Poly(5,8-quinoxaline ethynylene)s. *Macromolecules*, **44**, 9118-9124. <https://doi.org/10.1021/ma201347z>
- [3] Yu, L., Liu, J. and Hu, S.-J. (2013) Red, Green, and Blue Light-Emitting Polyfluorenes Containing a Dibenzothiophene-S,S-Dioxide Unit and Efficient High-Color-Rendering-Index White Light-Emitting Diodes Made Therefrom. *Advanced Functional Materials*, **23**, 4366-4376. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203675>
- [4] He, Z., Xiao, B. and Liu, F. (2015) Single-Junction Polymer Solar Cells with High Efficiency and Photovoltage. *Nature Photonics*, **9**, 174-179. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.6>
- [5] Yang, L., Xiao, C.-Y. and Jiang, W. (2014) Conjugated Donor-Acceptor Copolymers from Dicyanated Naphthalene Diimide. *Tetrahedron*, **70**, 6265-6270. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.04.002>
- [6] Feng, X., Liu, L. and Wang, S. (2010) Water-Soluble Fluorescent Conjugated Polymers and Their Interactions with Biomacromolecules for Sensitive Biosensors. *Chemical Society Reviews*, **39**, 2411-2419. <https://doi.org/10.1039/b909065g>
- [7] Jun, Y., Zhan, C. and Man, K.F. (2013) Carbazole/Sulfone Hybrid D- π -A-Structured Bipolar Fluorophores for High-Efficiency Blue-Violet Electroluminescence. *Chemistry of Materials*, **25**, 2630-2637.

- <https://doi.org/10.1021/cm400945h>
- [8] Lan, L., Chen, Z. and Ying, L. (2015) Donor-Acceptor Conjugated Polymers Based on Cyclic Imide Substituted Quinoxaline or Dibenzo[a,c]Phenazine for Polymer Solar Cells. *Polymer Chemistry*, **6**, 7558-7569. <https://doi.org/10.1039/C5PY01235J>
- [9] Dufresne, S., Hanan, G.S. and Skene, W.G. (2007) Preparation, Photophysics and Electrochemistry of Segmented Comonomers Consisting of Thiophene and Pyrimidine Units: New Monomers for Hybrid Copolymers. *Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 11407-11418. <https://doi.org/10.1021/jp075259j>
- [10] Shin-ichiro, K., Yuji, Y., Hidetaka, H., Kazuto, U. and Yosuke, N. (2015) Series of Carbazole-Pyrimidine Conjugates: Syntheses and Electronic, Photophysical, and Electrochemical Properties. *The Journal of Organic Chemistry*, **80**, 9076-9090. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01409>
- [11] 阿力木·阿卜杜热合曼. 含二噻吩基喹啉共轭聚合物的合成及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2016.
- [12] Li, H., Powell, D.R. and Hayashi, R.K. (1998) Poly(2,5-Dialkoxy-p-Phenylene) Ethynylene-p-Phenylene Ethynylene) and Their Model Compounds. *Macromolecules*, **31**, 52-58. <https://doi.org/10.1021/ma970899d>
- [13] Ranger, M., Rondeau, D. and Leclerc, M. (1997) New Well-Defined Poly(2,7-Fluorene) Derivatives: Photoluminescence and Base Doping. *Macromolecules*, **30**, 7686-7691. <https://doi.org/10.1021/ma970920a>
- [14] Stolar, M. and Baumgartner, T. (2012) Synthesis and Unexpected Halochromism of Carbazole Functionalized Dithienophospholes. *New Journal of Chemistry*, **36**, 1153-1160. <https://doi.org/10.1039/c2nj40022g>
- [15] Yamamoto, T., Zhou, Z.-H. and Kanbara, T. (1996) π -Conjugated Donor-Acceptor Copolymers Constituted of π -Excessive and π -Deficient Arylene Units. Optical and Electrochemical Properties in Relation to CT Structure of the Polymer. *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 10389-10399. <https://doi.org/10.1021/ja961550t>
- [16] 秦红梅, 石伟, 司马义·努尔拉. 含二噻吩基苯并噻二唑的聚芳炔类衍生物的合成与性能[J]. 功能高分子学报, 2010, 23(1): 23-28.
- [17] Dhami, S., Mello, A.J.D., Rumbles, G., Bishop, S.M., Phillips, D. and Beeby, A. (1995) Phthalocyanine Fluorescence at High Concentration: Dimers or Reabsorption Effect. *Photochemistry and Photobiology*, **61**, 341-346. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1995.tb08619.x>
- [18] Ng, S.-C., Lu, H.-F., Chan, H.S., Fujii, A., Laga, T. and Yoshino, K. (2001) Novel Efficient Blue Fluorescent Polymers Comprising Alternating Phenylene Pyridine Repeat Units: Their Syntheses, Characterization, and Optical Properties. *Macromolecules*, **34**, 6895-6903. <https://doi.org/10.1021/ma001767e>
- [19] Takakazu, Y., Kiyoshi, S. and Kushida, T. (1996) Preparation of New Electron-Accepting π -Conjugated Polyquinoxalines. Chemical and Electrochemical Reduction, Electrically Conducting Properties, and Use in Light-Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 3930-3937. <https://doi.org/10.1021/ja954173d>
- [20] Nurulla, I., Sugiyama, K., Lee, B.-L. and Yamamoto, T. (2000) Spectroscopic Changes of Conjugated Polyquinoxaline and a Copolymer of Heptylbenzimidazole and Thiophene Caused by Protonation with Trifluoroacetic Acid. *Reactive and Functional Polymers*, **46**, 49-53. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00045-6](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00045-6)
- [21] Mamtimin, X., Tuerxun, T. and Aikebaierjiang, A. (2010) Synthesis, Characterization, and Protonation of Poly(2-N,N-Dimethylamino-4,6-Bis(2-Furan)-Pyrimidine). *Fibers and Polymers*, **11**, 158-163. <https://doi.org/10.1007/s12221-010-0158-x>
- [22] Yamamoto, T., Sugiyama, K., Kushida, T., Inoue, T. and Kanbara, T. (1996) Preparation of New Electron-Accepting π -Conjugated Polyquinoxalines Chemical and Electrochemical Reduction, Electrically Conducting Properties, and Use in Light-Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 3930-3937. <https://doi.org/10.1021/ja954173d>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org