

聚(2-戊氧基-3,5-二溴-1,4-对苯乙炔)的合成及性能研究

凌味未¹, 李元勋¹, 聂海¹, 蒋亚东²

(1. 电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054; 2. 电子科技大学光电信息学院 成都 610054)

【摘要】针对烷氧基取代PPV衍生物存在电子亲合势低的问题, 合成了苯环上同时含有给电子和吸电子基团的新型PPV衍生物PPDBPV。提出了新的前驱体合成路线, 克服了吸电子基团对苯环的钝化作用给传统合成路线带来的困难。聚合采用Gilch脱卤化氢反应。给出了各步反应的主要工艺条件, 探讨了相关因素对单体合成和聚合反应的影响。通过¹H-NMR和FT-IR分别对单体和聚合物的结构进行了表征。该聚合物的光致发光谱峰值在650 nm处, 比PMPPV红移了20 nm, 波长范围窄, 单一性好。

关键词 脱卤化氢反应; 电致发光; 光致发光; 合成
中图分类号 O632.23 **文献标识码** A

Synthesis and Characterization of Poly (2-Pentyloxy-3,5-Dibromine -1,4-Phenylenevinylene)

LING Wei-wei¹, LI Yuan-xun¹, NIE Hai¹, JIANG Ya-dong²

(1. School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054;

2. School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract A novel electroluminescent polymer, Poly (2-Pentyloxy-3,5-Dibromine-1,4-Phenylenevinylene) (PPDBPV) was prepared by the Gilch route. It is so hard to get new precursor by the traditional route because of the inactivation on benzene ring causing by electron withdrawing effect. To resolve the problem, a modified route has been prepared. The polymer and monomers were characterized by ¹H-NMR and FT-IR. The synthesis craft had been studied. The maximum Photoluminescence (PL) wavelength of PPDBPV appeared at 650 nm and gave 20 nm red shift comparing with Poly (2-Methoxy-5- Pentyloxy-1,4-Phenylenevinylene) (PMPPV).

Key words dehydrochlorination; electroluminescence; photoluminescence; synthesis

自从1990年英国剑桥大学Burroughes等首次发现聚对苯乙炔(PPV)的电致发光(EL)特性后^[1-2], 这类电致发光聚合物的分子设计、合成、发光机理和EL器件制作逐渐成为研究的热点^[3-5]。对聚合物结构的设计和对器件结构的设计是制作有机EL器件的两个重点^[6]。本文通过优化PPV衍生物的分子结构提高发光性能, 简化器件结构。对PPV进行化学修饰可改变它的发光特性及溶解性, 常用方法是在共轭主链上引入不同取代基, 取代的位置可以是苯环也可以是双键。给电子基团或吸电子基团作为取代基都能使共轭主链的能隙降低, 发光波长红移, 而引入吸电子基团还可以提高电子亲合势; 链烷基或烷氧基作为取代基可以降低聚合物分子间的相互作用^[7], 提高溶解性。载流子的迁移率对EL器件的性能有重要影响, 实现电子、空穴的注入平衡并提高它们的迁移率不仅能提高器件的量子效率和响应时

间, 还能降低驱动电压^[8]。PPV属空穴型共轭聚合物, 引入吸电子基团有助于平衡载流子注入, 提高发光效率。本文的实验用Gilch脱卤化氢法合成了一种苯环上同时含有给电子和吸电子基团的新型PPV衍生物聚2-戊氧基-3,5-二溴-1,4-对苯乙炔(PPDBPV), 并与仅含给电子基团的PPV衍生物聚2-甲氧基-5-戊氧基-1,4-对苯乙炔(PMPPV)的发光性能进行了比较。

1 合成方法

1.1 药品

合成所需的药品和试剂: 合成所需的药品试剂2,5-二甲基苯酚、溴代正戊烷、四氢呋喃、四氯化碳、无水乙醇、叔丁醇、金属钾、金属钠、溴素、过氧化苯甲酰。

1.2 合成方法

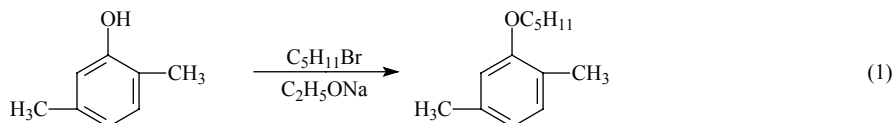
2-戊氧基-1,4-二甲苯(PDMB)的合成: 取80 ml

收稿日期: 2005-08-04

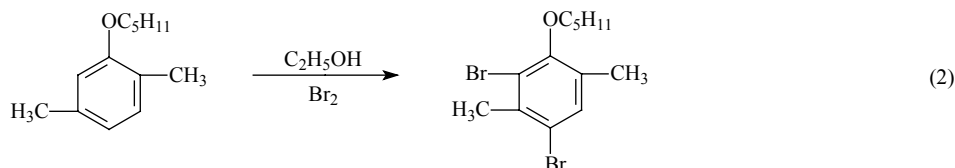
基金项目: 四川省科技攻关重点基金资助项目(03GG009-002)

作者简介: 凌味未(1982-), 男, 硕士生, 主要从事有机光电材料方面的研究。

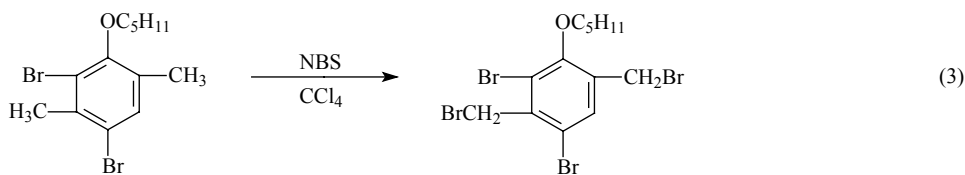
无水乙醇, 2.3 g金属钠制备乙醇钠。称取12.2 g (0.1 mol) 2,5-二甲基苯酚, 用20 ml无水乙醇溶解, 并与前面制备的乙醇钠溶液混合, 60℃水浴反应3 h。滴



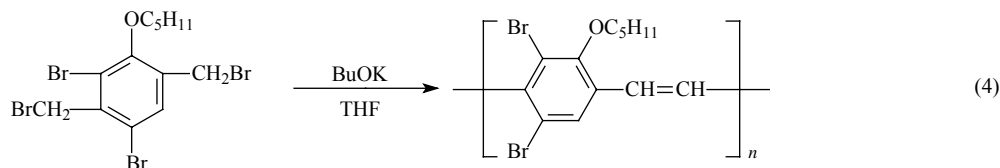
2-戊氧基-3,5-二溴-1,4-二甲苯(PDBDMB)的合成: 第一步产物0.065 mol用50 ml无水乙醇溶解, 置于三颈瓶中。取溴素32 g用20 ml无水乙醇溶解, 向三颈瓶中逐滴滴加, 常温反应16 h。减压过滤得



2-戊氧基-3,5-二溴-1,4-二溴甲基苯(PDBBBMB)的合成: 取第二步产物10.56 g(0.03 mol), NBS13.35 g, 过氧化苯甲酰0.91 g, 四氯化碳40ml置于三颈瓶中, 65℃水浴反应13 h。滤去反应后的混合物中的固态



PPDBPV的合成: 取第三步产品5.08 g(0.01 mol)用20 mlTHF(分子筛干燥)溶解后置于烧瓶中, 再取适量新制的叔丁醇钾用10 mlTHF溶解, 向其中缓慢



PPDBPV

2 实验结果与讨论

2.1 合成工艺讨论

第一步采用Williamson反应, 若温度较低反应进行不彻底, 而温度过高酚钠很容易被氧化, 最好通氮气保护。保证酚略微过量, 使醇钠完全转化为酚钠, 避免多余的醇钠和溴代烷反应得到杂质醚, 难于分离。第二步反应没有加热, 为了避免副产物氢溴酸在高温下使醚发生裂解。NBS是一种常用的溴化剂, 烯烃可用它在烯丙基位作取代性的溴化, 而双键仍然保持不变^[9]。该试剂在极性溶剂中的溶液

加12 ml溴代正戊烷, 加热回流10 h。加入去离子水, 分离出油状液态产物, 5%NaOH溶液洗2次, 去离子水洗2次, 产率65%。其反应方程为:

到粗产品, 用5%氢氧化钠溶液清洗3次, 再用去离子水洗3次。真空干燥24 h得到白色晶体, 产率46%。其反应方程为:

物质, 得到的淡黄色油状液体用5%氢氧化钠溶液清洗2次, 再用去离子水洗2次。减压蒸馏除去四氯化碳得到黄色晶体, 碱洗、水洗后真空干燥, 产率33%。其反应方程为:

滴加, 常温反应24 h。将抽滤得到的粗产品水洗、醇洗、真空干燥后得到橙红色粉末1.87 g。其反应方程为:

会导致溴的加成和核上取代反应, 所以选用四氯化碳作溶剂。聚合反应用THF作溶剂的效果比DMSO好, 碱的滴加速度不易过快, 否则产物很容易发生交联。

2.2 单体结构表征

PDBDMB的¹H-NMR(CDCl₃, δ): 0.94(t, 3H, -CH₃), 1.38 ~ 1.84(m, 6H, (CH₂)₃), 2.16, 2.35 (s, 6H, 2CH₃), 3.91(t, 2H, -OCH₂), 6.67(s, H, 苯环)。

PDBBBMB的¹H-NMR(CDCl₃, δ): 1.18(t, 3H, -CH₃), 1.68 ~ 2.34(m, 6H, (CH₂)₃), 3.98, 4.09(s, 4H, 2CH₂Br), 4.19(t, 2H, -OCH₂), 6.75(s, H, 苯环)。

$^1\text{H-NMR}$ 谱由Brucker avance-300核磁共振仪绘制,内标TMS。

2.3 聚合物结构和性能表征

GPC(Alitech 2000 ELSD detector, 流动相THF, 0.35 ml/min)测得平均分子量 $M_w=17\ 571$, 多分散系

数15.65。由于该聚合物在THF中溶解性不好,所配溶液中小分子含量很高,若选取保留时间6.6~9.4 min的范围内计算,得到平均分子量 $M_w=63\ 364$, 多分散系数1.91。

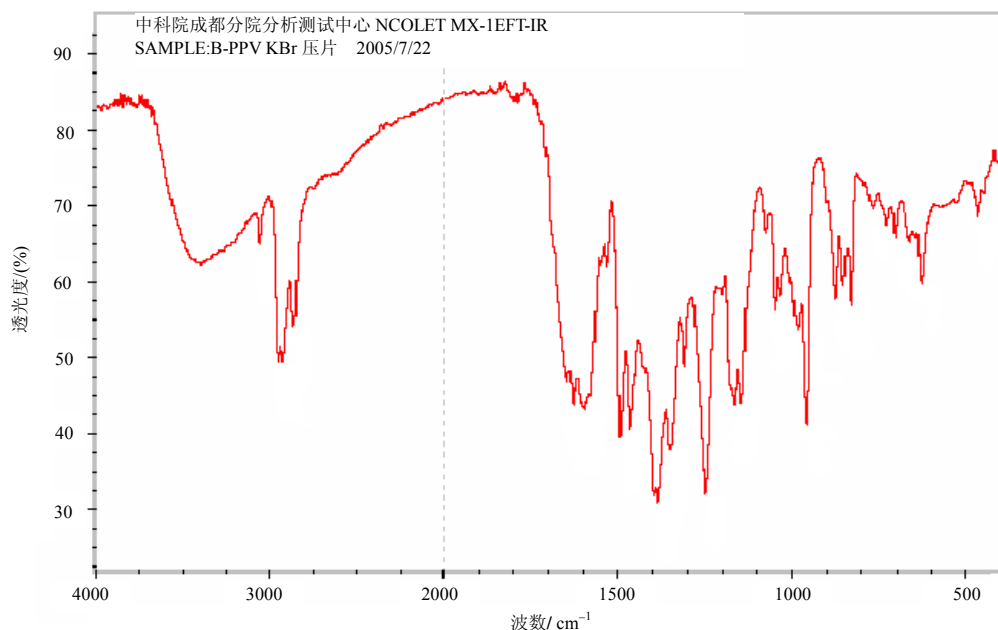


图1 PPDBPV的红外图谱

N COLET MX-1E FT-IR测得聚合物红外图谱如图1所示。分析图中数据得知: $3\ 058\ \text{cm}^{-1}$ 为芳环C-H伸缩振动; $1\ 597$ 、 $1\ 493$ 、 $1\ 465\ \text{cm}^{-1}$ 为芳环骨架伸缩振动^[10]; $874\ \text{cm}^{-1}$ 有强吸收峰,为芳环上孤立H的弯曲振动; $957\ \text{cm}^{-1}$ 有强吸收峰,为亚乙烯基上两个反式H的面外弯曲振动; $2\ 953$ 、 $2\ 929\ \text{cm}^{-1}$ 为甲基C-H的不对称伸缩振动, $2\ 868\ \text{cm}^{-1}$ 为甲基C-H的对称伸缩振动, $1\ 385\ \text{cm}^{-1}$ 为甲基C-H的剪式振动; $1\ 249\ \text{cm}^{-1}$ 有强吸收峰,为Ar-O-C的伸缩振动, $1\ 145$ 、 $1\ 164\ \text{cm}^{-1}$ 为Ar-O的伸缩振动; 702 、 $767\ \text{cm}^{-1}$ 为 $-(\text{CH}_2)_4-$ 平面摇摆振动; $626\ \text{cm}^{-1}$ 为C-Br伸缩振动。

光致发光谱如图2所示,由Perkin-Elmer LS 50B荧光光谱仪测量,并与PMPPV进行了比较。PPDBPV在650 nm有一个尖锐的发射峰,比PMPPV红移了20 nm,但发射强度有所降低。苯环上引入的两个溴原子通过 $p-\pi$ 共轭增强了苯环平面电子云的离域效应,比单一甲氧基对 π 电子共轭度的贡献更大,使荧光波长红移,然而卤素的重原子效应在一定程度上减弱了荧光发射。

3 结论

用Gilch脱卤化氢法合成了一种苯环上同时含有给电子和吸电子基团的新型PPV衍生物PPDBPV,研究了合成工艺,单体和聚合物的结构分别用 $^1\text{H-NMR}$ 和FT-IR表征。该聚合物的光致发光谱在650 nm有峰值,比仅含给电子基团的PPV衍生物PMPPV红移了20 nm,波长范围窄,单一性好,但发射强度有所降低。

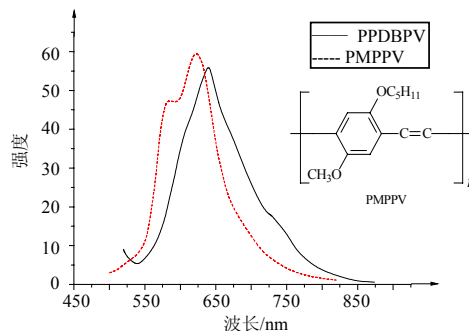


图2 PPDBPV和PMPPV的光致发光谱比较

(下转第676页)

效恢复信息数据;而PIR可兼顾到信息传输的可靠性和效率,适用的信道环境较广。并且多进制LDPC码 HARQ方案比二进制方案有更好的性能,其提供的编码增益,可明显降低发射功率,对于功率受限的卫星通信具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Draft ETSI EN 302 307 V1.1.1. Digital video broadcasting (DVB), second generation framing structure, channel coding and modulation systems for broadcasting, interactive services, news gathering and other broadband satellite applications[S]. 2004-06.
- [2] MACKAY D J C, NEAL R M. Near Shannon limit performance of low density parity check codes[J]. IEE Electronics Letters, 1996, 32(8): 1645-1646.
- [3] DAVEY M C, MACKAY D J C. Low-density parity check codes over GF(q)[J]. IEEE Trans on Commun Lett, 1998, 2(6): 165-167.
- [4] LIN S P. A hybrid ARQ scheme with parity retransmission for error control of satellite channels[J]. IEEE Trans. Communications, 1982, 30(7):1701-1719.
- [5] WANG Y M, LIN S. A modified selective -repeat Type-II hybrid ARQ system and its performance analysis[J]. IEEE Trans. Communications, 1983, 31(8): 593-607.
- [6] CHASE D. Code combining—A maximum likelihood decoding approach for combining an arbitrary number of noisy packets[J]. IEEE Trans. Communications, 1985, 33(5): 385-393.
- [7] 代凤艳, 王琳, 肖娟. 多进制(Q-ary)LDPC码的编译码原理[J]. 无线通信技术, 2004, (3): 1-4.
- [8] Mackay D. Good error correcting codes based on very sparse matrices[J]. IEEE Trans Information Theory, 1999, 3: 399-431.
- [9] LI Yong, WANG Lin, CHEN Jun-bin. The design and simulation of q-ary LDPC codes based on the PEG algorithm[C]//Proceedings of 2005 IST Mobile and Wireless Communications Summit. [S.l.]: [s.n.], 2005: 19-23.
- [10] 3GPP TR 25.385. Report on hybrid ARQ Type II/III (Release 200)[S]. 2005.

编辑 漆蓉

(上接第672页)

参 考 文 献

- [1] BURROUGHES J H, BRADLEY D D, BROWN A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers[J]. Nature, 1990, 347: 539-541.
- [2] AMARJEET K. Design and development of organic light emitting diodes[J]. Current Applied Physics, 2003, 3: 215-218.
- [3] ZHANG C, BRAUN D, HEEGER A J. Light-emitting diodes from partially conjugated poly (p-phenylene vinylene)[J]. J Appl Phys, 1993, 73: 5177-5178.
- [4] GAUSTAFSSON G, CAO Y, TREACY G M et al. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers[J]. Nature, 1992, 357: 477-478.
- [5] BABUDRI F, FARINOLA G M, LOPEZ L C, et al. A Synthetic strategy leading to monodisperse PPV oligomers by coupling reactions of vinyltrimethylsilanes[J]. Org Chem, 2000, 66: 3878-3885.
- [6] 凌味未, 唐先忠, 李元勋, 等. PPV类电致发光聚合物的合成及分子设计研究[J]. 材料导报, 2005, 19(9): 36-40.
- [7] LENI A. Electroluminescent polymers[J]. Prog Polym Sci, 2003, 28: 875-962.
- [8] QUAN Shan-yu, TENG Feng, XU Zheng, et al. Improved polymer light-emitting diodes by the tuning of charge balance[J]. Solid-State Electronics, 2006, 50: 1506-1509.
- [9] PARAFFINS. Chemistry and technology[M]. New York: Pergamon Press, 1967.
- [10] 姚新生. 有机化合物波谱解析[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2004.

编辑 张俊