

研究简报 ·

蒽端基聚对苯亚乙炔的发光性能

牛俊峰* 杨慕杰 孙景志

(浙江大学材料化工学院 杭州 310027)

摘要 报道了一种新的蒽端基聚对苯亚乙炔的合成与发光特性,分别考察了聚合物 **P2** 的紫外吸收,荧光发射和电致发光光谱.结果表明,在聚对苯亚乙炔主链末端引入蒽基团可改变其有效共轭长度及发光颜色,合成的模型小分子可证明这一点.电致发光器件 ITO/**P2**/Al 在 600 nm 处发红光.

关键词 聚对苯亚乙炔,蒽,电致发光

Luminescence Property of Anthracene-capped Poly(*p*-phenyleneethynylene)

NIU, Jun-Feng* YANG, Mu-Jie SUN, Jing-Zhi

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The synthesis and luminescent properties of a new, solution-processable conjugated polymer (**P2**) which was end-capped by anthracene were reported. The absorption, emission and electroluminescence (EL) spectra have been investigated respectively. The results indicated that the end-capped group of anthracene can obviously influence the energy band gap of the corresponding polymer (**P1**). The results were further confirmed by spectroscopic comparison with the model compounds. EL in the red region of the spectrum with a maximum at 600 nm was observed from the polymer film sandwiched between indium tin-oxide and Al electrodes.

Key words poly(*p*-phenyleneethynylene), anthracene, electroluminescence (EL)

有机聚合物的电子结构和发光性质最根本决定因素是分子链的有效共轭长度^[1].有效共轭长度增加,π-π*的跃迁能隙变窄,发光光谱向长波方向移动;有效共轭长度减小,π-π*的跃迁能隙变宽,发光向短波方向移动.共轭聚合物可以视为由不同共轭长度的链段靠弱相互作用得到的聚集体.因此聚合物的电子结构受共轭链段之间相互作用的影响.聚合物的分子量分布,聚合物的结构不均一性和溶解性,都会严重地妨碍聚合物中共轭链段的电子结构和发光性能.

1963 年, Pope 与他的合作者们首先报道了蒽单晶的电致光现象^[2],他们用蒽晶体作为发光层,但驱

动电压很高,约 100 V 才获得有效光输出,光电能量转换效率低于 0.1%.为了降低激发电压, Vincett 等^[3]采用真空热蒸发蒽的技术制成 EL 薄膜器件,器件在 30 V 的电压下有电致发光现象.此后 Helfrich^[4], Lohmann^[5]和 Williams^[6]等分别报道了关于蒽等稠环芳香族化合物的电致发光研究结果,并对电极材料的选择与改进,载流子的注入,复合和发光机理进行了系列研究.早期的 EL 器件是基于有机单晶化合物的发光,其驱动电压为 100 V(甚至远远高于 100 V 时)才有光发射, Vincett 等采用真空气相沉积法和 LB 成膜法制成 EL 薄膜,得到驱动电压低于 30 V 的薄膜,但从应用的角度看,驱动电压仍

E-mail: niujf1006@sohu.com

Received October 30, 2001; revised February 2, 2002; accepted March 31, 2002.

国家自然科学基金(No. 29974025)和浙江省自然科学基金(No. 599100)资助项目.

然较高. 此后, 人们对各种含蒽有机材料的电致发光进行了大量研究^[7-16].

蒽分子具有大共轭系统, 具有能量接受器的功能, 我们用相转移方法合成了以蒽基团为末端基的对苯亚乙炔聚合物. 考察了蒽与对苯亚乙炔发光性质之间的关系, 制备了聚合物电致发光器件并对其特性进行了初步的探讨.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂(甲苯、三乙胺、甲醇)均为分析纯, 使用前经回流、通氩气除氧, 并经活性氧化铝浸泡处

理. 三苯基膦使用前经乙醇重结晶. $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 按文献^[17]合成.

紫外吸收光谱的仪器为 UV-240 Recording Spectrophotometer. 荧光光谱的仪器为 Hitachi 850 Fluorescence Spectrophotometer. 所用聚合物溶液的浓度均为 $5 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$ (THF).

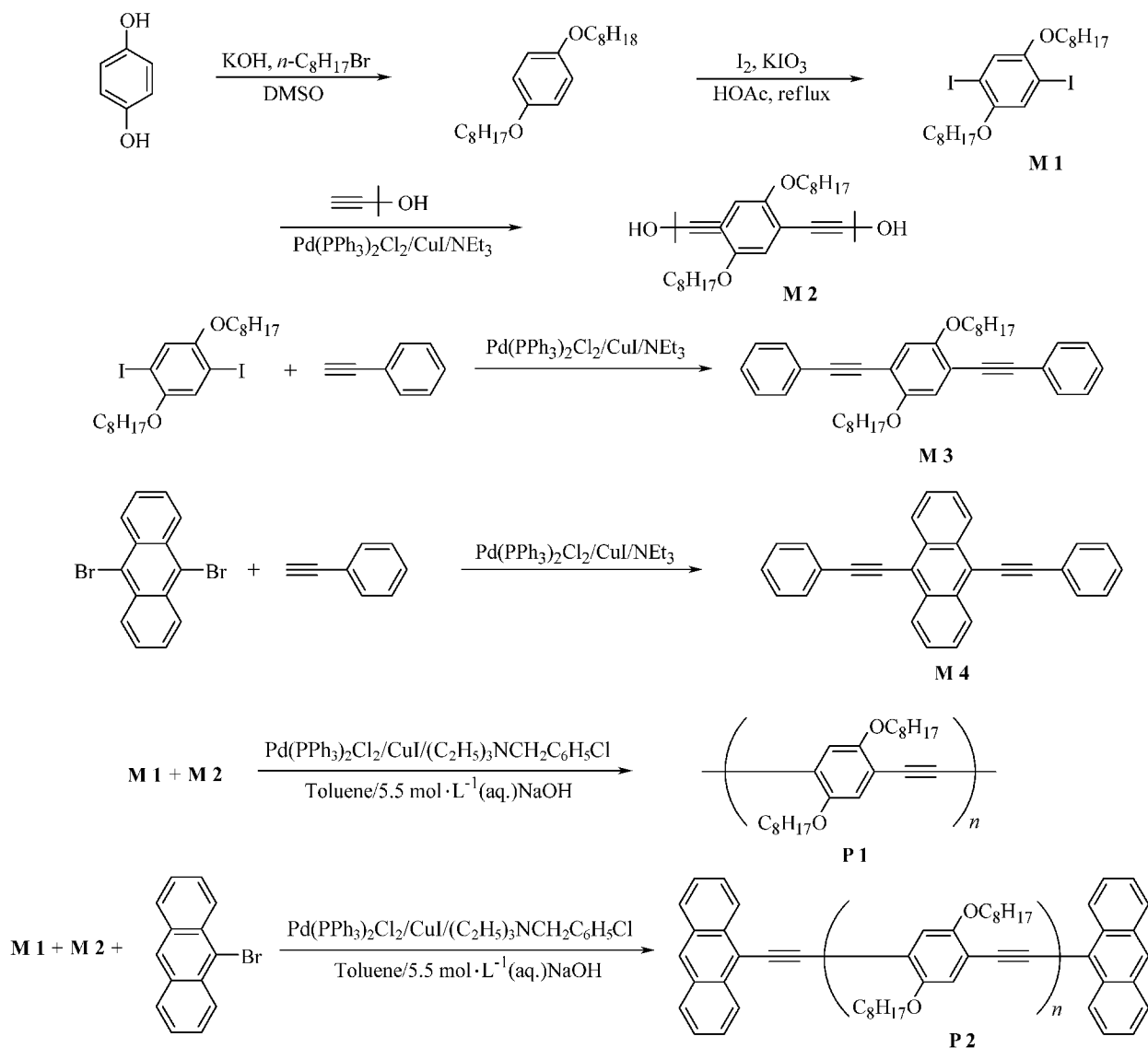
元素分析在 Carlo Erba 1106 型元素分析仪上进行.

真空镀膜机用 DMDE-450 光学多层镀膜机, 在真空度 $> 10^{-5} \text{ Pa}$ 下进行.

1.2 单体及聚合物合成

1.2.1 单体 M1, M2, M3 和 P1 的合成

按参考文献^[18]的方法合成, 见图式 1.



图式 1 单体和聚合物的合成

Scheme 1 The synthetic route to the monomers and polymers

1.2.2 模型小分子 **M4** 的合成

9,10-二溴蒽 0.05 mol (16.8 g), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 0.7 mmol (0.49 g) 溶于 150 mL 干燥的甲苯及 100 mL 干燥的三乙胺,于室温下鼓入 N_2 并搅拌 1 h. 将 1.25 mmol (0.24 g) 碘化亚铜粉末溶于 20 mL 三乙胺和 0.12 mol 的苯乙炔加入到反应液中. 将反应温度升到 55 $^\circ\text{C}$, 搅拌 5.5 h. 冷却至室温滤去析出的盐. 旋转蒸发去溶剂,得棕红色固体. 将其溶于甲苯并用硅胶柱纯化,最后用甲苯重结晶得棕红色晶体,产率 95%. Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{18}$: C 95.24, H 4.76; found C 95.12, H 4.88.

1.2.3 聚合物 **P2** 的合成

将 0.046 mmol (32 mg) 二(二苯基膦)二氯化钯, 0.175 mmol (33 mg) 碘化亚铜, 0.252 mmol (67 mg) 三苯基膦, 0.33 mmol (7.5 mg) 三(乙基)苄基氯化铵, 0.525 mmol 1,4-二(3-甲基-3-羟基-1-丁炔基)-2,5-二(辛氧基)苯 (**M2**) 和 0.505 mmol 2,5-二辛烷氧基-1,4-二碘苯 (**M1**) 一次性加入到充氩气的三口烧瓶中,加入 3 mL 5.5 mol/L 的氢氧化钠溶液,通氩气 10 min. 将反应溶液加热至 90 $^\circ\text{C}$ 于氩气氛中聚合反应 6 h,产生桔红色溶液. 加入 0.1 mmol 9-溴蒽反应 16 h,溶液冷却后滴入到 100 mL 的甲醇中,激烈搅拌并鼓入氩气,析出红色沉淀,过滤. 粗产物用甲醇沉淀三次,之后室温真空干燥. 再将固体溶解于甲苯 (100 mL) 中,硅胶过滤,将得到的红色液体旋转蒸发掉溶剂,最后得红色固体. 产率 84%, $\bar{M}_w = 11356$, $\bar{M}_n = 8127$, $M_{wd} = 1.39$.

2 结果与讨论

对于聚合物 **P1**,合成模型小分子 **M3** 并用光谱进行比较,图1, 2 分别是 **P1** 和 **M3** 的溶液紫外吸收谱(UV)和荧光光谱(PL)光谱,图1显示模型小分子 **M3** 的 UV 谱分别在 308 nm 和 362 nm 有两个强的吸收峰,荧光谱的最大发射峰位在 405 nm 处. 从图2可以看出,**P1** 的紫外吸收在 446 nm 处有一最大吸收峰,在 318 nm 处有一强度较弱的吸收峰,荧光谱的最大发射峰位在 478 nm 处,在 510 nm 处有一弱的发射峰. 从 **M3** 和 **P1** 的 UV 和 PL 可看出,相对于 **M3** 来说,**P1** 的紫外吸收和荧光发射峰均明显红移,这表明聚合物 **P1** 有效共轭链长度因聚合而增加;同时还可以看出,**P1** 的 PL 发射光谱的谱峰比 UV 吸收光谱的峰形尖锐. 这可能是由于聚合物 **P1** 是由不同分子链长度组成,由于分子链的分布,使紫外吸收范

围较大,对于荧光发射来说,虽然 **P1** 的分子链长度存在一个分布,但 **P1** 的有效共轭长度小于分子链长度,而荧光发射的峰位主要由聚合物的有效共轭长度决定,因此使 PL 谱峰的峰形尖锐,这是不同长度大分子链集中于某个波长发射的结果. 当用不同的激发波长激发时,荧光发射强度有变化,但峰形和最大发射峰位不变,当所用的激发波长接近或等于紫外最大吸收峰时,**P1** 产生的荧光强度最大.

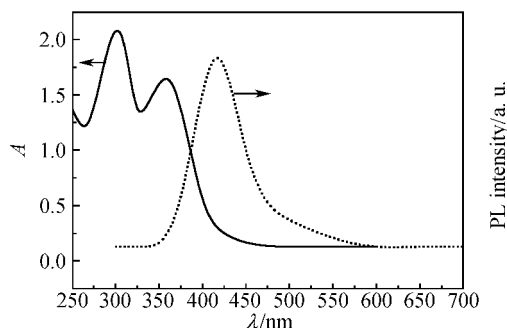


图1 模型化合物 **M3** 在四氢呋喃 (5×10^{-3} mg/mL, 室温) 溶液中的紫外吸收和荧光光谱

Figure 1 UV and fluorescence spectra of model compound **M3** in THF solution (5×10^{-3} mg/mL, r. t.)

—UV;PL

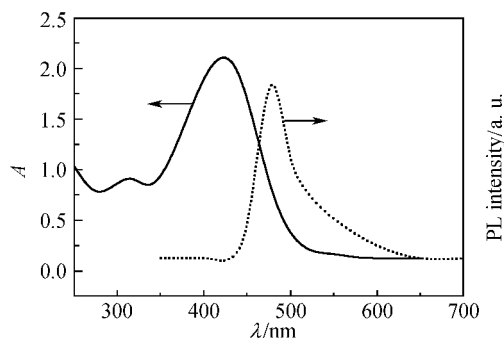


图2 聚合物 **P1** 在四氢呋喃 (5×10^{-3} mg/mL, 室温) 溶液中的紫外吸收和荧光光谱

Figure 2 UV and fluorescence spectra of **P1** in THF (5×10^{-3} mg/mL, r. t.) solution

(—UV;PL)

为了探索蒽对 **P1** 光谱特征的影响,合成了模型小分子 **M4** 和聚合物 **P2**. 聚合物 **P2** 是一种较为特殊的结构,它以蒽封端,中间段是 **P1** 链段. **M4** 和 **P2** 的 UV 和 PL 分别见图3,4.

对于 **M4**,在279 nm 和 481 nm 处有两个主要吸收峰(图3). **P2** 在279 nm, 317 nm, 452 nm 和 498 nm 处分别有 4 个强度不等的吸收峰,它的荧光发射峰主要集中在524 nm处,在478 nm处还有一个弱的

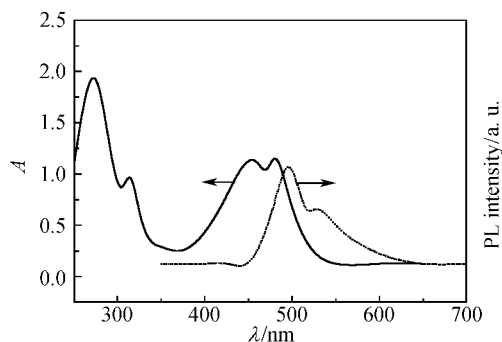


图3 模型化合物 **M4** 在四氢呋喃 (5×10^{-3} mg/mL, 室温) 溶液中的紫外吸收和荧光光谱

Figure 3 UV and fluorescence spectra of model compound **M4** in THF (5×10^{-3} mg/mL, r. t.) solution
(—UV;PL)

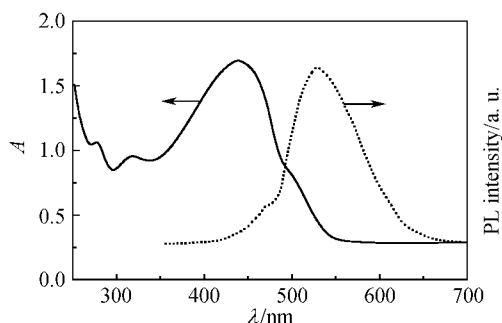


图4 聚合物 **P2** 在四氢呋喃 (5×10^{-3} mg/mL, 室温) 溶液中的紫外吸收和荧光光谱

Figure 4 UV and fluorescence spectra of **P2** in THF (5×10^{-3} mg/mL, r. t.) solution
(—UV;PL)

发射峰(图4). **M4**, **P1** 和 **P2** 相比较,可以说 **P2** 的吸收光谱具有 **M4** 和 **P1** 的特征. **P2** 在 279 nm 和 498 nm 的吸收峰和 **M4** (279 nm, 481 nm) 的吸收峰很相似,但 **P2** 在 498 nm 处的吸收与 **M4** 的 481 nm 处的相比又略有红移,这是聚合物 **P2** 的有效共轭长度由于聚合而增加引起的. **P2** 在 317 nm 处和 452 nm 处的吸收峰位非常类似于 **P1** (318 nm, 446 nm). 与 **P1** 相比, **P2** 的 UV 吸收谱的形状变化不大,但主吸收峰位产生红移,这表明 **P2** 大分子链两端的蒽所产生的低电子能态对聚合物的共轭体系电子结构产生了作用.但这种低电子能态却对 PL 光谱产生了很大的影响.由 **P2** 的荧光发射谱可看出,其在 524 nm 有一个最大发射峰,在 478 nm 只产生了一个很弱的发射峰. **P1** 和 **P2** 在 478 nm 处均有发射峰,但相比而言, **P1** 在 478 nm 处的发射强度要比 **P2** 大得多.这说明在 **P2** 中, **P1** 链段仍有一小部分能产生 478 nm 处的

荧光发射,但是由于在 **P2** 大分子链两端引入的蒽,蒽的引入不但扩展了聚合物 **P1** 的有效共轭长度,更产生了 1 个低电子能态,使聚合物 **P2** 的中间段 (**P1** 部分) 所吸收的能量大部分通过共轭链传递给了两端的蒽.对于 **P2** 来说,蒽在聚合物中的比例很小,但却使 **P1** 的荧光发射谱产生了明显的红移 (478 nm 到 524 nm). 当用不同激发波长激发聚合物 **P2**,其荧光发射峰也同样表现出了强度变化,而主发射峰位不变.

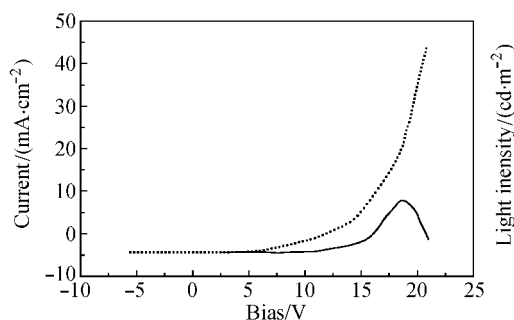


图5 电致发光器件 ITO/**P2**/Al 的电压 - 电流和电压 - 亮度曲线

Figure 5 Current and electroluminescence vs. bias voltage of an ITO/**P2**/Al light-emitting device

图5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 12 V.

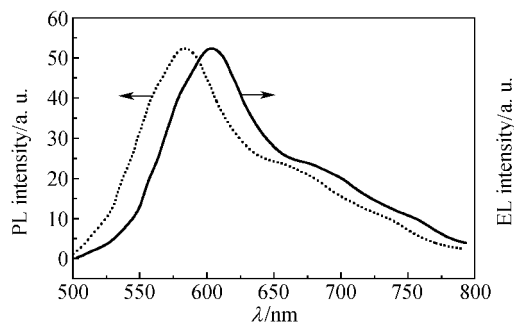


图6 发光器件 ITO/**P2**/Al 的电致发光谱和光致发光谱

Figure 6 PL and EL spectra of **P2** from the ITO/**P2**/Al configuration
(—EL;PL)

图6给出了 **P2** 在室温下,薄膜状态的光致发光谱和电致发光谱.电致发光的器件结构为单层结构,以 ITO 为阳极,Al 为阴极:ITO/**P2**/Al,发光层 **P2** 的

厚度为60 nm, Al 电极厚度为 100 nm. 从图 6 可知, P2 的电致发光谱与薄膜状态的光致发光谱大致相同, P2 发红光, 最大发光峰位在 600 nm, 对比同样状态下的光致发光谱, 电致发光谱略有红移(约 25 nm), 我们对此作出如下解释: 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, E_g 降低, 发光峰红移.

研究还发现, 当在 ITO 和 P2 之间蒸镀一层空穴传输材料 TPD [N,N'-二(3-甲基苯)-N,N'-二氨基联苯] 时, 器件 ITO/TPD/P2/Al 的发光强度大幅度提高, 发光颜色不变. 对这一现象可解释为: P2 作为发光层的同时, 又能传输电子, 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.

References

- 1 Woo, H. S.; Graham, S. C.; Halliday, D. A.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H. *Phys. Rev.* **1992**, *46*, 7379.
- 2 Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. J. *Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
- 3 Vinett, P. S.; Barlow, W. A.; Hann, R. A.; Roberts, G. G. *Thin Solid Films* **1982**, *94*, 171.
- 4 Helfrich, W.; Schneider, W. G. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229.
- 5 Lohmann, F.; Mehl, W. J. *Chem. Phys.* **1969**, *50*, 500.
- 6 Vlliams, D. F.; Schadt, M. A. *Proc. IEEE.* **1970**, *58*, 476.
- 7 Stefan, A. M.; Akira, A.; Koichi, S.; Koichi, O.; Joji, O.; Takahiro, O.; Takeshi, H.; Atsutaka, K.; Junji, K. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *52*, 592.
- 8 Adachi, A.; Manhart, S. A.; Okita, K.; Kido, J.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Synth. Met.* **1997**, *91*, 333.
- 9 Sonogashira, K.; Ohga, K.; Takahashi, S.; Hagihara, N. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 237.
- 10 Corriu, R. J. P.; Douglas, W. E.; Yang, Z.-X. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1990**, *28*, 431.
- 11 Ohshita, J.; Kunai, A. *Acta Polym.* **1998**, *49*, 379.
- 12 Ohshita, J.; Watanabe, T.; Kanaya, D.; Ohsaki, H.; Ishikawa, M.; Ago, H.; Tanaka, K.; Yamabe, T. *Organometallics* **1994**, *13*, 5002.
- 13 Tanaka, K.; Ago, H.; Yamabe, T.; Ishikawa, M.; Ueda, T. *Organometallics* **1994**, *13*, 5583.
- 14 Berkovich, E.; Klein, J.; Sheradsky, T.; Silcoff, E. R.; Ranjit, K. T. *Synth. Met.* **1999**, *107* 85.
- 15 Lee, J. K.; Hwang, D. H.; Park, H.; Do, L. M.; Chu, H. Y.; Zyung, T.; Miller, R. D. *Synth. Met.* **2000**, *111*, 195.
- 16 Klaerner, G.; Davey, M. H.; Chen, W. D.; Scott, J. C.; Miller, R. D. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 993.
- 17 Tayim, H. A.; Bouldoikian, A.; Awad, F. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 3799.
- 18 Niu, J.-F.; Yang, M.-J.; Sun, J.-Z.; Cheng, J.; Liu, X. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *60*(3), 433 (in Chinese). (牛俊峰, 杨慕杰, 孙景志, 陈君, 刘旭, 化学学报, **2001**, *60*(3), 433.)

(A0110301 SHEN, H.; ZHENG, G. C.)