

• 研究论文 •

沉淀剂对含有氨基侧基的聚苯撑乙炔发光性能的影响

支俊格^{*,a} 徐秀玲^a 赵 玮^b 申进波^b 佟 斌^b 董宇平^{*,b}

(^a 北京理工大学理学院化学系 北京 100081)

(^b 北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081)

摘要 通过单体 4-[(2,5-二溴苯)乙炔基]苯胺和 1,4-二乙炔基-2,5-二戊氧基苯之间的 Sonogashira 偶合反应合成了带有 *p*-氨基苯乙炔基共轭侧基的聚对苯撑乙炔(PAnPE). 该共轭聚合物的 THF 溶液($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)在 473 和 519 nm 处呈现两个比较强的荧光发射峰. 通过调节在聚合物 PAnPE-THF 溶液中所加入三种沉淀剂(甲醇、乙酸、稀盐酸溶液)的体积比例, 来改变 PAnPE 分子链的聚集态结构, 进而研究对其发光性能的影响规律. 实验结果表明: 由于沉淀剂与聚合物 PAnPE 分子链之间相互作用能力与方式的不同, PAnPE 两个荧光峰的发射强度因聚合物分子链聚集结构不同而呈现不同的变化规律, 这有助于实现在化学传感器中的应用.

关键词 聚对苯撑乙炔; *p*-氨基苯乙炔侧基; 聚集态结构; 荧光性能

Effect of Precipitant on the Luminescent Property of Poly(phenylene ethynylene) with *p*-Aminophenyl-ethynyl as Side-group

Zhi, Junge^{*,a} Xu, Xiuling^a Zhao, Wei^b Shen, Jinbo^b Tong, Bin^b Dong, Yuping^{*,b}

(^a School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(^b School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract The poly(phenylene ethynylene) (PAnPE) with *p*-aminophenyl-ethynyl as a side-group was synthesized through Pd-catalyzed Sonogashira coupling reaction between 4-[(2,5-dibromophenyl)ethynyl] aniline and 1,4-diethynyl-2,5-bis(pentyloxy) benzene. In THF solution, PAnPE exhibits two strong fluorescence emission peaks at 473 and 519 nm. The fluorescence properties of PAnPE are discussed when adjusting the kind and content of the precipitants, including methanol, acetic acid and dilute hydrochloric acid, which can influence the aggregation state of PAnPE. The experimental results exhibit that the intensity of the two fluorescence peaks of PAnPE display different downtrend due to the different aggregating structure of polymer molecular chain in mixed solvents which was ascribed to the different potency and type of the interaction between the precipitants molecules and PAnPE molecular chains. These results are helpful to achieve its application in chemo-sensors.

Keywords poly(phenylene ethynylene); *p*-aminophenyl-ethynyl side-group; aggregation state; fluorescence property

聚对苯撑乙炔[poly(phenylene ethynylene, PPE)因具有独特的光电性能, 已在分子导线、分子传感器、液晶显示和发光二极管等领域得到应用^[1~8]. 通过引入芳杂

环(如吡啶、吡咯、噻吩等), 可以改变其有效共轭结构, 进而调控发光波长与量子效率^[7,8]. Swager 等^[9,10]利用含 cyclophane 环状侧基的 PPE 能与百草枯(paraquat)之间形

* E-mail: zhijunge@bit.edu.cn; chdongyp@bit.edu.cn

Received September 13, 2008; revised November 17, 2008; accepted December 9, 2008.

国家自然科学基金(Nos. 20504005, 20634020)资助项目.

成主-客体复合物假轮烷(pseudorotaxanes), 进一步增强了对百草枯的检测灵敏性. 他们又将刚性的 pentyptycene 作为结构单元合成了新型 PPE 衍生物^[11,12], 由于大侧基 pentyptycene 阻碍了聚合物主链的 π -堆积, 因而具有了高荧光量子产率和光谱稳定性, 对多硝基芳香化合物表现出较高的选择响应性和检测灵敏性.

由于氨基易与许多官能团产生共价键或非共价键的相互作用, 所以我们采用 Sonogashira 偶合反应, 合成了一种以 *p*-氨基苯乙炔基为侧基的聚对苯撑乙炔衍生物 PAnPE, 研究了其发光性能, 着重讨论了在 PAnPE 的 THF 溶液中, 通过加入不同性质的沉淀剂来影响 PAnPE 分子链聚集态结构、进而影响其发光性质的规律.

1 实验部分

1.1 试剂和测试仪器

对苯二酚、1-溴正戊烷、2,5-二溴苯胺等购自北京化学试剂公司; 4-溴硝基苯(98%)购自 Merck-Schuchardt 公司; 3-甲基-3-羟基-1-丁炔(>98%)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (>98%)和碘化亚铜购自 Acros 公司; 三苯基膦购自上海试剂一厂, 均为分析纯, 未进一步纯化. 甲苯在钠存在下回流 24 h, 三乙胺用 KOH 为干燥剂回流 12 h, 均在使用前蒸出.

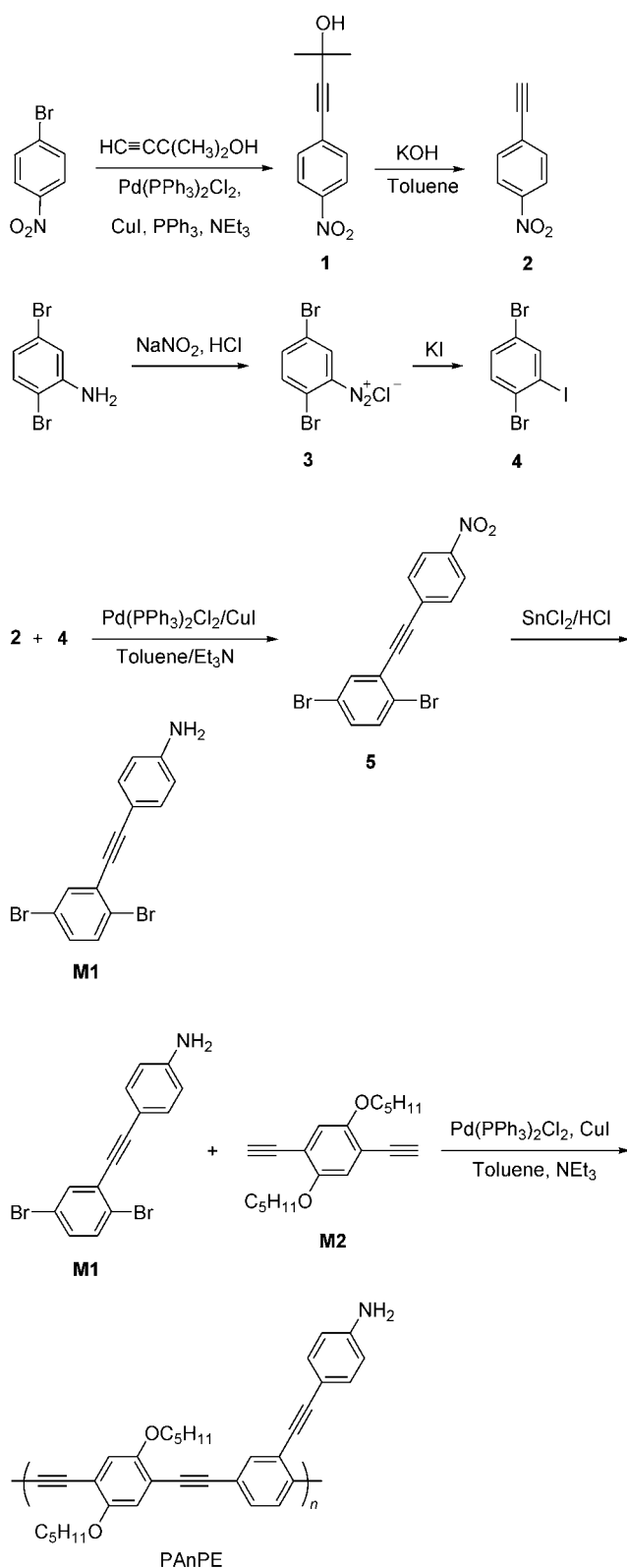
核磁采用 Bruker 公司生产的 Bruker ARX400 (400 MHz)核磁共振谱仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标. 聚合物的平均分子量及其分布的测定采用 Waters 公司生产的凝胶渗透色谱仪, 配有 Waters 2410 型折射率检测器和 waters 515 型泵, 单分散 PS 为标样, 流动相 THF, 流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 测试柱温 35°C . 紫外可见吸收光谱采用 Varian 公司产 Cary 1E 型紫外-可见吸收光谱仪测定; 荧光光谱的测定采用 Varian 公司的 Cary Eclipse 荧光光度计, 1 cm 样品池, 激发波长 400 nm, 激发狭缝宽 5 nm, 发射狭缝宽 5 nm.

1.2 单体与聚合物的合成

单体 4-[(2,5-二溴苯)乙炔基]苯胺(M1)、1,4-二乙炔基-2,5-二戊氧基苯(M2)及聚合物 PAnPE 的合成参考文献[4, 8, 13]的方法进行, 合成路线如 Scheme 1 所示.

M1 的产率: 45%; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.36 (d, $J=8$ Hz, 2H, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}-\text{H}$), 6.63 (d, $J=8$ Hz, 2H, $\text{NH}_2-\text{Ar}-\text{H}$), 7.64 (s, 1H, Br-Ar-H), 7.24 (d, $J=8$ Hz, 1H, Br-Ar-H), 7.42 (d, $J=8$ Hz, 1H, Br-Ar-H), 3.88 (s, 2H, NH_2); IR (KBr) ν : 3342, 2210, 1620, 1514, 878, 818 cm^{-1} .

M2 的产率: 80%; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.95 (s, 2H, Ar-H), 3.98 (t, $J=6$ Hz, 4H, OCH_2), 3.33 (s,



图式 1 单体 M1 和聚合物 PAnPE 的合成路线

Scheme 1 The synthetic route of monomer M1 and polymer PAnPE

2H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 0.93 (t, $J=6$ Hz, 6H, CH_3), 1.80~1.41 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); IR (KBr) ν : 3264, 2949, 2868, 1502, 856 cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成

在通过 Sonogashira 偶合反应制备聚合物过程中, 将 **M1** 和 **M2** 的物质的量比控制为 1.00 : 1.05, 使得到的 PAnPE 分子量不太高, 以免影响其溶解性. 与单体相比, 聚合物 PAnPE 的核磁氢谱在 $\delta=3.33$ 处没有出现炔氢的化学位移, 同样其红外谱图中 3264 cm^{-1} 处也没有出现不饱和炔氢 C—H 伸缩振动 $\nu(\text{C}\equiv\text{C}\text{—H})$ 峰, 这说明了 PAnPE 的生成. 由 GPC 方法测定的 PAnPE 平均分子量及其分布分别为: $\overline{M}_n = 1.1 \times 10^4$, $\overline{M}_w = 2.8 \times 10^4$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2.5$, 据此得到 PAnPE 的平均聚合度为 22.

2.2 PAnPE 的光谱性能

PAnPE 在 THF 溶液中的 UV-Vis 吸收光谱和荧光发射光谱如图 1 所示. 430 和 314 nm 两个吸收峰分别归属于聚苯撑乙炔共轭主链和含有三个炔取代基苯环上的电子跃迁. 与单体(**M1** 和 **M2** 的最大吸收峰分别是 342 和 337 nm)相比, PAnPE 的紫外吸收明显红移, 这主要归因于 PAnPE 主链具有更长的有效共轭长度; 而在相应的荧光光谱中, PAnPE 存在位于 473 和 519 nm 两个比较强的荧光发射峰, 其中 473 nm 归属为 PAnPE 主链的荧光发射, 这与一般的聚苯撑乙炔的荧光发射峰相同^[12,14], 而更宽、更强的 519 nm 发射峰则是由共轭的侧基与主链之间构成的更大共轭体系对发光的贡献, 同时也由于增色团氨基的存在, 使发射波长呈现比较大的红移(约 50 nm)^[14]. 而在长波长处明显的拖尾现象, 主要由振动的微细结构或者是分子间的相互作用引起的^[12].

2.3 沉淀剂对 PAnPE 溶液发光性能的影响

由于振动松弛、激发态荧光体偶极距的改变等都与聚合物的聚集态结构密切相关, 因此同一种荧光体在不同溶剂中, 其荧光光谱的位置和强度都可能会有显著的差别. 这里我们选择三种非溶剂: 甲醇、乙酸和稀盐酸, 通过影响 PAnPE 分子链由 THF 溶液中沉淀过程所产生不同聚集态结构, 进而研究 PAnPE 发光性能的变化规律.

2.3.1 甲醇对 PAnPE 溶液荧光性能的影响

PAnPE 在不同体积比 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$ 混合溶剂中的荧光发射光谱如图 2 所示. 随着甲醇比例的增加, 两个最大发射波长略有蓝移外, 主要表现为荧光强度均随 CH_3OH 体积比的增大而呈线性降低(图 2 中插图). 这是因为随着沉淀剂甲醇的不断加入, 使 PAnPE 分子链因沉淀而相互靠近得越加紧密, 由此产生的聚集诱导荧光淬灭效应也越显著. 与此同时, 甲醇和氨基之间的氢键作用降低了氨基对共轭聚合物发光增色作用, 为此长波

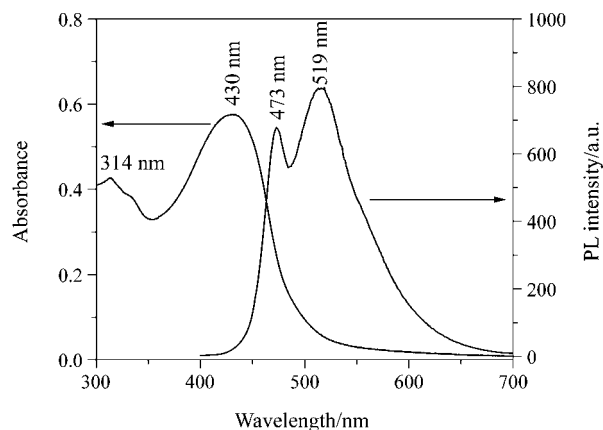


图 1 PAnPE 在 THF 溶液中的 UV-Vis 吸收([PAnPE] = $2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和荧光发射光谱([PAnPE] = $2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
Figure 1 UV-Vis and PL spectra of PAnPE in THF. [PAnPE] = $2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (UV-Vis) and $2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (PL)

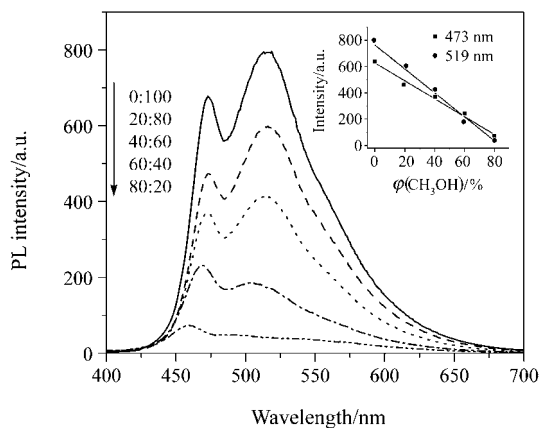


图 2 PAnPE 在不同体积比 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$ 混合溶液中的荧光光谱([PAnPE] = $2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
Figure 2 The PL spectra of PAnPE in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$ (V/V) mixtures. [PAnPE] = $2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

长 519 nm 荧光峰的强度下降速度略快一些(图 2 插图). 为了进一步证明上述分析, 又研究了聚合物 PAnPE 在不同体积比 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$ 混合溶液中的 UV-Vis 吸收光谱(图 3), 结果表明随着混合溶剂中 CH_3OH 体积比的增加, 在 430 nm 处对应于共轭主链的吸收峰峰型逐渐变宽, 吸收强度逐渐降低, 且略有红移, 主要是因聚合物 PAnPE 分子链之间发生了聚集而引起的^[15,16].

2.3.2 乙酸(HAc)对 PAnPE 溶液荧光性能的影响

在前面研究的基础上, 又选择乙酸为 PAnPE-THF 溶液的沉淀剂. 图 4 是聚合物 PAnPE 在不同体积比的 HAc/THF 混合溶剂中的荧光光谱, 随着 HAc 在混合溶液中体积比的增加, 短波长 473 nm 处荧光强度先增加而后略有减小, 而长波长 519 nm 处的荧光强度则随着乙酸的增加而显著降低(图 4 及其插图). 这是因为乙酸

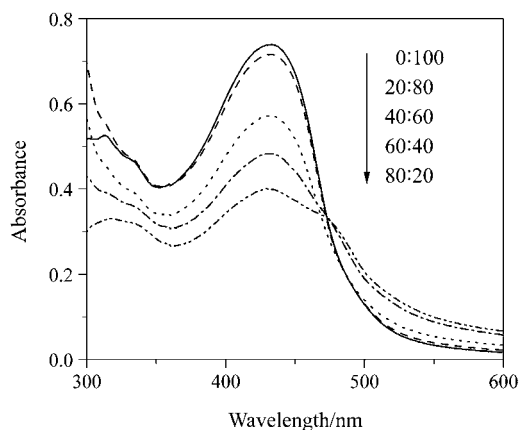


图3 PAnPE 在不同体积比 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$ 混合溶液中的 UV-Vis 吸收光谱

Figure 3 The UV-Vis spectra of PAnPE in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$ (V/V) mixtures

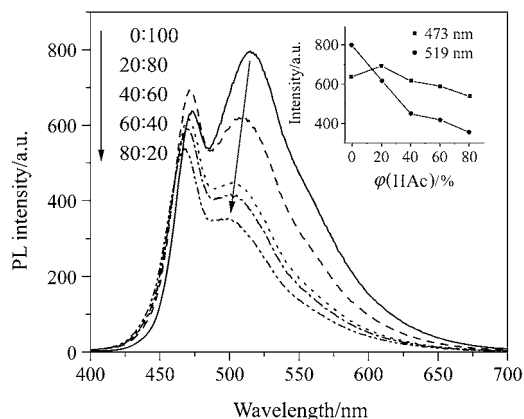


图4 PAnPE 在不同体积比 HAc/THF 混合溶液中的荧光光谱 ($[\text{PAnPE}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Figure 4 The PL spectra of PAnPE in HAc/THF (V/V) mixtures. $[\text{PAnPE}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

中的羧基与 PAnPE 侧基上氨基之间具有很强的酸碱相互作用, 增加了聚合物侧基的体积效应, 使分子链之间距离增大, 聚集态结构比较松散, 减少了处于激发态时分子链间的能量转移损耗, 使主链的荧光发射强度略有增加; 但随着乙酸的进一步增加, PAnPE 中的氨基与羧基相互作用增强, 又使整个分子链上的电子云通过共轭侧基发生向氨基的偏移, 这就引起荧光强度下降同时也使长波长段的荧光发射波长略有蓝移。

2.3.3 稀盐酸水溶液对 PAnPE 溶液荧光性能的影响

由以上的讨论可知, 乙酸与氨基之间的相互作用对 PAnPE 的发光性能产生明显的影响, 因此, 又进一步考察了强质子酸——稀盐酸对 PAnPE 溶液发光的影响, 实验中使用的稀盐酸 $\text{pH} = 2.78$, 不同体积比 $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 混合溶剂时 PAnPE 的荧光光谱及 UV-Vis 吸收光谱如图

5 和 6 所示。

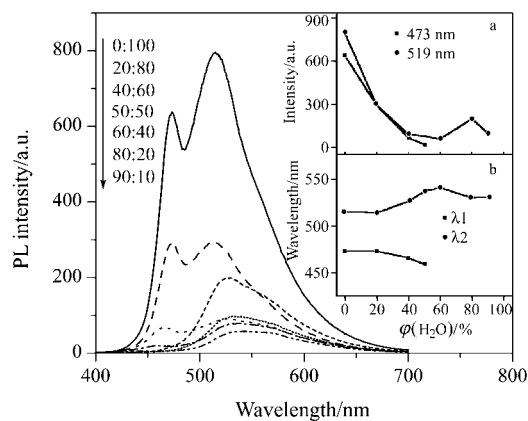


图5 PAnPE 在不同体积比 $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 混合溶液中的荧光光谱 ($[\text{PAnPE}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

插图 a: 水含量对最大荧光发射强度的影响; b: 水含量对最大荧光发射波长的影响

Figure 5 The PL spectra of PAnPE in $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (V/V) mixtures. $[\text{PAnPE}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Inset plot a: The fluorescence intensity maximum; b: the emission wavelength changing with the concentration of H_2O in $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ mixtures

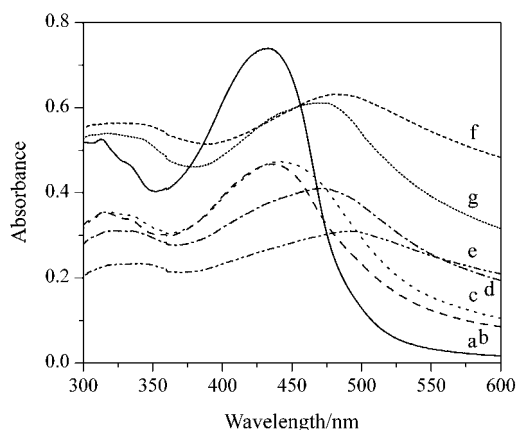


图6 PAnPE 在不同体积比 $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 混合溶液中的 UV-Vis 吸收光谱

Figure 6 The UV-Vis spectra of PAnPE in $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (V/V) mixtures

a—0:100; b—20:80; c—40:60; d—50:50; e—60:40; f—80:20; g—90:10

随着水含量的增加, 短波长处的荧光波长(λ_1)发生蓝移, 而长波长(λ_2)的荧光峰先红移, 在水含量 $> 60\%$ 时出现蓝移(图 5 及插图 b); 两个波长的荧光强度都随着水含量的增加而明显下降, 但变化规律有所不同; 短波长 473 nm 处的荧光强度持续下降, 直到被淬灭, 而长波长 519 nm 处的荧光强度在水体积百分比为 60% 时达到最小, 随后呈现升高趋势(图 5 插图 a)。这是因为氨基与盐酸形成胺盐后, 就由增色作用转变为具有较强的荧光淬灭效应, 同时水又使 PAnPE 分子链产生强烈的聚集, 故两个波长处的荧光强度显著降低, 与乙酸和甲醇

相比, 稀盐酸水溶液对聚合物 PAnPE 荧光的影响表现更为明显, 这主要源于稀盐酸水溶液综合了甲醇和乙酸的共同作用, 而且盐酸与氨基反应成盐, 而水对 PAnPE 分子链的聚集作用比甲醇更为强烈. 由聚合物 PAnPE 在 H₂O/THF 混合溶液中的 UV-Vis 吸收光谱(图 6)也可以看出, 随着水含量的增加, PAnPE 分子链逐渐发生聚集, 使其吸收峰强度下降, 吸收峰变宽, 吸收峰波长明显红移.

3 结论

本文采用 Pt 催化的 Sonogashira 偶合反应合成了带有 *p*-氨基苯乙炔侧基的聚对苯撑乙炔 PAnPE. 其 THF 溶液在 430 nm 处出现一个最大 UV 吸收峰, 在 473 和 519 nm 处两个比较强的荧光发射峰, 分别对应于主链以及由共轭侧基与主链之间构成了更大共轭体系对发光的贡献. 沉淀剂的结构与含量对 PAnPE 的发光性能影响存在明显差异. 甲醇使 PAnPE 的两个荧光强度均线性下降; 由于乙酸与 PAnPE 侧基中氨基之间的酸碱作用, 使 PAnPE 沉淀聚集时相对比较松散, 所以乙酸只显著降低长波长处的荧光强度; 稀盐酸通过使氨基成盐进而对 PAnPE 具有荧光淬灭作用, 且水使 PAnPE 分子链产生更加强烈的聚集, 因而使 PAnPE 两个荧光强度更显著降低. 这些实验结果有助于实现含有功能侧基的聚对苯撑乙炔在化学传感器中的应用.

References

- 1 McQuade, D. T.; Anthony, E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.

- 2 Zhou, Q.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593.
- 3 Samuel, W. T.; Guy, D. J.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339.
- 4 Swager, T. M.; Gil, C. J.; Wrighton, M. S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *14*, 4886.
- 5 Lee, K.; Povlich, L. K.; Kim, J. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2580.
- 6 Ambade, A. V.; Sandanara, B. S. J.; Klaikherd, A.; Thayumanavan, S. *Polym. Int.* **2007**, *56*, 474.
- 7 Woo, H. S.; Graham, S. C.; Halliday, D. A.; Bradley, D. D. C.; Friendet, R. H. *Phys. Rev.* **1992**, *B46*, 7379.
- 8 Niu, J.-F.; Zhao, J.-Z.; Li, H.; Zeng, L.; Jiang, J.-X.; Lu, S.-L. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1220 (in Chinese). (牛俊峰, 赵军子, 李惠, 曾翎, 蒋家新, 路胜利, 化学学报, **2005**, *63*, 1220.)
- 9 Zhou, Q.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7017.
- 10 Zhou, Q.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593.
- 11 Yang, J. S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864.
- 12 Zhao, D.; Swager, T. M. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9377.
- 13 Xu, H. L.; Tong, B.; Shi, J. B.; Liu, Y.; Tian, X. L.; Zhi, J. G.; Dong, Y. P.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Acta Polymeric Sinica* **2007**, (3), 293 (in Chinese). (徐宏丽, 佟斌, 石建兵, 刘暘, 田旭玲, 支俊格, 董宇平, Lam J. W. Y., 唐本忠, 高分子学报, **2007**, (3), 293.)
- 14 VandenBout, D. A.; Yip, W. T.; Hu, D. H.; Fu, D. K.; Swager, T. M.; Barbara, P. F. *Science* **1997**, *277*(5329), 1074.
- 15 Chen, J. W.; Xu, B.; Ouyang, X. Y.; Tang, B. Z.; Cao, Y. J. *Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7522.
- 16 Itami, K.; Ohashi, Y. Y.; oshidam, J. I. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2778.

(A0809131 Cheng, B.; Fan, Y.)