

聚对苯撑及其衍生物的 合成、表征和电性能*

李银奎 刘清芝 黄 钊 孙 巍 龙永福

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

刘玉明 孙乐民

(国防科技大学图书馆 长沙 410073)

摘 要 从溴苯合成出了聚对苯撑,从对苯二酚合成出了几种聚对苯撑的衍生物:聚(2,5-二甲氧基)对苯撑,聚(2,5-二乙氧基)对苯撑和聚(2,5-二丁氧基)对苯撑。用IR表征了中间体和聚合物的结构,测定了聚合物的电导率和伏安特性曲线,并讨论了实验条件对产率的影响。

关键词 聚对苯撑,聚(2,5-二甲氧基)对苯撑,聚(2,5-二乙氧基)对苯撑,聚(2,5-二丁氧基)对苯撑

分类号 TQ630

The Study of Synthesis, Characteristics and Conductivity of Poly-p-phenylene and Its Derivatives

Li Yinkui Liu Qingzi Huang San Sun Wei Loug Yongfu

(Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, NUDT, Changsha, 410073)

Abstract With tetrapyridine nickel dinitrile (TPNDN) as Catalyst, the poly-p-phenylene (ppph) is synthesized from bromobenzene. The derivatives of ppph, poly(2,5-dimethoxy)-p-phenylene, poly(2,5-diethoxy)-p-phenylene and poly(2,5-dibutoxy)-p-phenylene are synthesized from hydroquinone by using $FeCl_3$ as catalyst. IR spectra of these polymers are presented and conductivity and current versus voltage (I-V) characteristics are determined.

Key words poly-p-phenylene, poly(2,5-dimethoxy)-p-phenylene, poly(2,5-diethoxy)-p-phenylene, poly(2,5-dibutoxy)-p-phenylene.

* 1996年2月5日收稿

聚对苯撑 (PPPh) 及其衍生物是一类长链共轭聚合物, 在外电场激发下, 其分子内的电子在成键 π 轨道和反键 π 轨道之间跃迁, 其能量损失以光的形式释放出来, 国外已用其制成蓝色发光二极管^[1]。国外文献报导的 ppph 合成方法有格氏试剂法^[2], 伍尔兹法^[3], 电解法^[4], 生物化学法^[5], $\text{AlCl}_3\text{-CuCl-O}$ 系统法^[6]等。国内的 PPPh 研究刚刚起步。

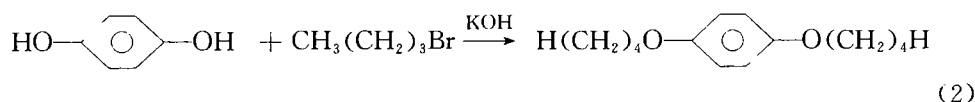
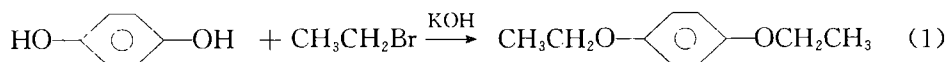
1、实验部分

1.1 主要试剂

硫酸二甲酯、溴乙烷、正溴丁烷和溴苯 (均为化学纯); 对苯二酚、溴和 TPNDN (均为分析纯)。

1.2 单体的合成

对二溴苯(PDBB)和PDMOB 因未购得故分别按文献[7]和[8]自行合成。PDEOB 和 PDBOB 则采用文献[9]报导的方法, 分别按下式合成:



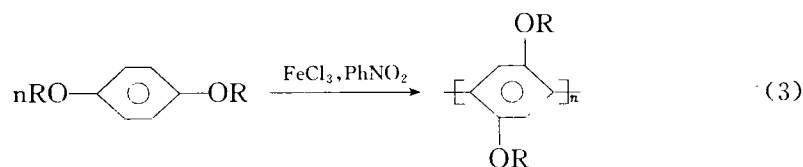
1.3 聚合物的合成

1.3.1 PPPh 的合成

将 PDBB、镁粉、THF 和少量碘按比例加到三口烧瓶中, 温热引发后回流反应 1h, 再加 TPNDN 催化剂适量回流反应 6.5h, 镁粉被完全反应掉, 得到淡黄色不溶不熔的 PPPh, 干燥保存。

1.3.2 PDMOPPh、PDEOPPh 和 PDBOPPh 的合成

采用文献 [10] 报导的方法, 依下式合成三种均聚物:



$\text{R}=\text{CH}_3$ 、 CH_3CH_2 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 。

与文献 [10] 不同处只是 R-基不同且将反应条件改变为 333K/40mmHg (文献 [10] 中为 313K/20mmHg), 并发现反应中后期有大量气泡生成, 得到的聚合物先后用酸洗、碱洗和水洗, 干燥后保存。

1.4 单体和聚合物的表征

红外光谱是用日立 270—30 型红外分光光度计 KBr 压片法测得; 电导率和伏安特性曲线用国防科技大学物理系组装的四探针测定仪测定。

2 结果与讨论

2.1 单体的合成

表 1 列出了本实验合成的四种单体的基本反应条件、产物外观、熔点和产率。可见,单体的实测熔点与文献报导基本相符(其中 PDBOB 文献熔点查不到)。四种单体都是白色固体,产率不高,其中 PDEOB 和 PDBOB 在 N_2 中产率高于空气中。

表 1 单体的合成及物理性质

原料	产物	反应温度(K)	反应时间(小时)	催化剂	产物外观	熔点(K)		产率(%)	
						实验	参考	N_2	空气
BB	PDBB	343-353	3	沸石 Fe	白色固体	358.1-359.2	360	30.6	/
HQ, $(CH_3)_2SO_4$	PDMOB	323-333	4	/	白色固体	328.2-329.5	329.1	37.2	/
HQ, $H(CH_2)_2Br$	PDEDB	348	4	/	白色固体	343.4-344.6	344.1-345.2	42.2	37
HQ, $H(CH_2)_4Br$	PDBOB	348	4	/	白色固体	318.8-320.3	/	35.7	22

表 2 聚合物的合成及物理性质

单体	催化剂	反应温度(K/mmHg)	反应时间(小时)	产物	软化点(K)	产物外观	产率(%)	电导率: $(\Omega \cdot cm)^{-1}$	溶解性能
PDBB	TPNDN (参考: TCBQN)*	338/760 (参考: 338/160)	7.5	PPPh	>573 (参考: >473)	淡黄固体	50.6	1.33×10^{-4}	不溶于任何溶剂(参考: 不溶)
PDMOB	$FeCl_3$	333/40	1.5	PDMOPPh	>573	黑绿固体	62.5	4.975×10^{-4}	
PDEOB	$FeCl_3$ (参考: $FeCl_3$)	333/40 (参考: 313/20)	2	PDEOPPh	>573 (参考: >623)	黑绿固体	61.4	4.545×10^{-4}	可溶于 $phNO$ 和 $phBr$ 中
PDBOB	$FeCl_3$	333/40	2	PDBOPPh	>573	黑绿固体	54.7	4.000×10^{-4}	

*TCBQN 表示四氯苯醌镍 (tetrachloro-benzoquinone nickel)

2.2 聚合物的合成, 电导率和溶解性

表 2 列出了四种聚合物的合成条件、熔点、产率、电导率及溶解性能。从表 2 中可知:

(1) 本文使用 TPNDN 作催化剂, 在格氏试剂法反应条件下得到了产率为 50.6% 的淡黄色 PPPh 产物。因此 TPNDN 亦可作为一种格氏试剂法合成 PPPh 的催化剂。

(2) 在相同的温度、压力、催化剂 ($FeCl_3$) 条件下, 以一定产率生成聚对苯撑衍生物所需的反应时间随取代基而异。一般说来, 苯环上的取代基分子量越大, 聚合物越难生成。

(3) PPPh 不溶于任何溶剂, 而三种衍生物能溶于 $PhNO_2PhBr$ 。这是由于苯环上有取代基的缘故, 结构单元上侧基烷氧基的存在, 增加了聚合物的溶解性。

(4) 三种聚合物的电导率均处于半导体物质的电导率范围。聚对苯撑衍生物的电导率大小与苯环上取代基的供电子效应及位阻效应有关。定量规律(例如与取代基的碳原

子数间的关系) 尚待进一步研究。

2.3 三种衍生物的伏安特性曲线

将三种衍生物的分别溶解在 PhNO_2 和 PhBr 的混合溶液中 ($V_{\text{PhNO}_2}:V_{\text{PhBr}}=3:2$), 然后刷在电极上制成薄膜测其伏安特性数据。由于 PPh 不溶于 PhNO_2 和 PhBr 中, 无法测得它的伏安特性数据。

由实测伏安数据作出的 $V-I$ 曲线和 $\frac{1}{V} \left(-\ln \frac{I}{V^2} \right)$ 曲线, 分别如图 1 和图 2 所示。由图 1 及电导率值可肯定三种衍生物材料均属半导体材料。在 $0 \sim 6\text{V}$ 范围内, 三条特性曲线的线性较好。图 2 表明其数据符合半导体的理想隧道式发射理论^[11], 可表示为:

$$I \propto V^2 \exp\left(-\frac{b}{V}\right) \quad (4)$$

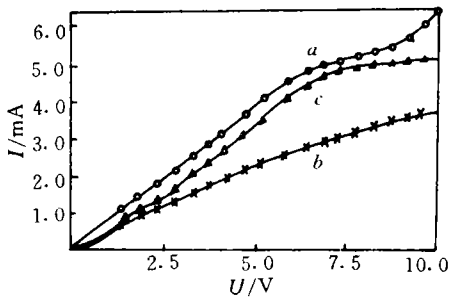


图1 PDMOPPh (a)、PDEOPPh (b) 和 PDBOPPh (c) 的伏-安特性曲线

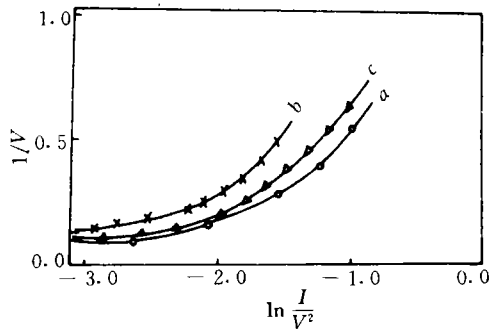


图2 PDMOPPh (a)、PDEOPPh (b) 和 PDBOPPh (c) 的 $\ln \frac{I}{V^2} - \frac{1}{V}$ 曲线

即有
$$-\ln \frac{I}{V^2} \propto \frac{b}{V} \quad (5)$$

其中 b 是与半导体器件的形状和隧道的厚度有关的常数。

2.4 红外表征

将 PDBB 和 PPh 的 IR 谱图、PDMOB 和 PDMOPPh 的 IR 谱图、PDEOB 和 POEOPPh 的 IR 谱图、PDBOB 和 PDBOPPh 的 IR 谱图分别共绘于图 3、4、5 和 6。四个谱图中曲线 a 均代表单体、曲线 b 均代表相应的聚合物。从这四个谱图可见:

(1) 聚合物的吸收峰比相应单体的吸收峰小而且少, 这是由于分子越大, 振动越困难, 使特征吸收峰变弱、消失甚至移位所致。(2) 4 个谱图中, 所有谱线 a 在 1880 、 1760 、 840 、 838 、 819 、 1898 和 1882cm^{-1} 处的吸收表明 4 种单体都是对二取代物。图 3 中谱线 b 在 810cm^{-1} 处的吸收说明它也是对二取代的。(3) 图 4、5、6 中谱线 b 在 1742 、 1735 、 873 、 860 和 859cm^{-1} 的吸收说明, 这三种聚合物的苯环是 1、2、4、5 四取代物。(4) 4 个谱图中, 每一谱图的谱线 a 、 b 的苯环上的 C-H 伸缩振动都相同, 而 4 种聚合物的苯环的谐波和组合波带都太弱以致观察不到 ($1600-2200\text{cm}^{-1}$), 相应的 4 种单体的苯环的谐波和组合波带都可以观察到 2 至 4 个峰。(5) 4 个单体及相应聚合物的苯环骨架振动、烷基的 C-H 伸缩振动都可以观察到, 但聚合物的吸收峰值与单体的吸收峰值相比都有所偏

移。

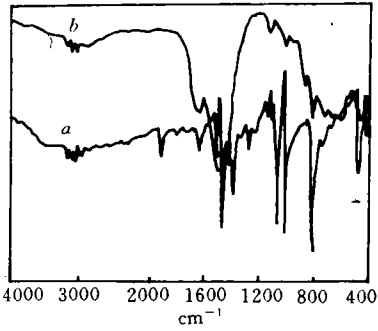


图3 PDBB (a) 和 PPPh (b) 的红外光谱图

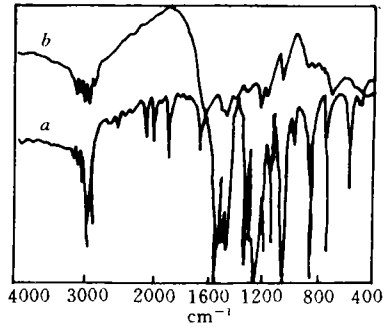


图4 PDMOB (a) 和 PDMOPPh (b) 的红外光谱图

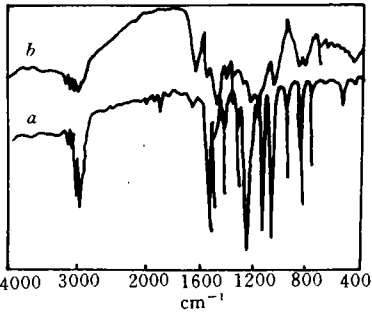


图5 PDEOB (a) 和 PDEOPPh (b) 的红外光谱图

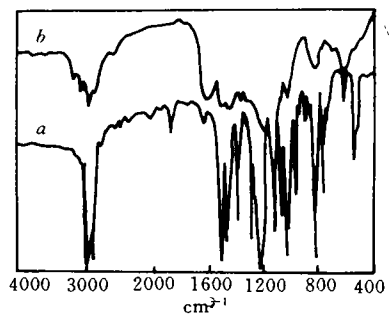


图6 图 PDBOB (a) 和 PDBOPPh (b) 的红外光谱图

参 考 文 献

- 1 刘明大,史素姣. 半导体聚合物电发光器件. 半导体光电,1994,15(1):7
- 2 日本公特许,JP77/154900
- 3 日本公特许,JP74/81500
- 4 Yamamoto Kimihisa, Asada Toshio, Nishide Hiroyuki, Tsuchida Eishun. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1988, 61(5):1731
- 5 Ballard Denis G H, Courtis Andrew, Shirley Ian J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 17:945
- 6 Toshima Naoki, Kanaka Keiichi, Koshirai Atsunori, Hirai Hidefumi. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1988, 61(7):2551
- 7 Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP6153234
- 8 Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP79 19923
- 9 Czech. CS236017
- 10 Ger. Offen. DE 3248399
- 11 Braun D, Heeger A. J. Appl. Phys. Lett., 1991, 58(18):17

(责任编辑 石少平)