

聚(2-甲氧基-5-丁氧基)亚苯基亚乙烯的合成及电性能*

李银奎 龙永福

(国防科技大学材料科学与应用化学系 长沙 410003)

王建营

(国防科工委后勤部医研所 北京 100101)

摘要 本文用对甲氧基苯酚、正溴丁烷、聚甲醛为原料,经醚化,双氯甲基化和碱性消除反应,合成出长链共轭且可溶的聚(2-甲氧基-5-丁氧基)亚苯基亚乙烯,用IR和¹HNM R表征了中间体和聚合物的结构,并测定了聚合物的伏-安特性曲线。

关键词 聚(2-甲氧基-5-丁氧基)亚苯基亚乙烯,聚合,表征,电性能

分类号 O631.5

Study of Synthesis and Electric Properties of Poly (2-methoxy-5-butoxy) Phenylene Vinylene

Li Yinkui Wang Jianyin Long Yongfu

(Department of Materials Science and Applied Chemistry, NUDT, Changsha, 410003)

Abstract The conjugative poly (2-methoxy-5-butoxy) phenylene vinylene is synthesized by using 4-methoxyphenol, 1-bromobutane and polyformaldehyde as raw materials. The structure of intermediates and polymer is measured by IR and ¹HNM R. The V-I curve of polymer is also measured.

Key words poly (2-methoxy-5-butoxy) phenylene vinylene, polymerization, characteristic, electric properties

1990年, Burroughes 等人^[1]发现聚亚苯基亚乙烯(PPV)类衍生物不仅是导电高分子材料,而且也是性能优良的电致发光材料。随后,各国科学家立即将注意力集中于这类共轭聚合物的合成及电性能的研究上,并取得了可喜的研究成果^[2]。

目前,对PPV衍生物的合成,一般采用铈盐先驱体法^[3,4,5],这样从最初原材料到最终产物,经七步反应需要150h。本文研究的合成过程经三步反应,只需45h即可完成,文中对中间产物及最终聚合物作了结构表征,并测定了聚合物的伏-安特性曲线。

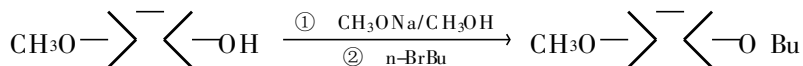
1 实验部分

1.1 主要试剂

对甲氧基苯酚(MOPh), n-BuBr, 聚甲醛(PF), 叔丁醇(t-BuOH), 等都为化学纯试剂。

1.2 1-甲氧基-4-丁氧基苯(MOBOB)的合成

本文按下式合成MOBOB:



反应过程:在N₂保护下,将甲醇钠的甲醇溶液滴加到0.2mol MOPh的甲醇溶液中,回流状态下充分搅拌20min,冷却后再慢慢滴加0.2mol的n-BrBu,回流搅拌16h,减压蒸除甲醇,残液用10%的NaOH溶液洗涤,再用蒸馏水洗至中性,产品用乙醇重结晶,干燥保存。

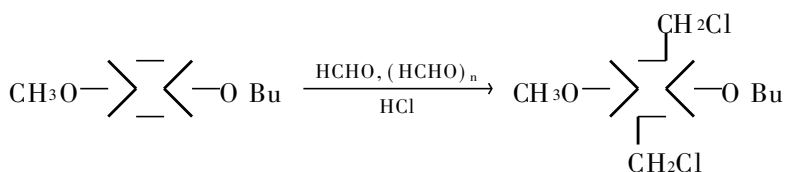
* 校预研基金项目

1998年10月修订

第一作者:李银奎,男1952年生,副教授

1.3 1,4-双(氯甲基)-2-甲氧基-5-丁氧基苯(BCM MOBOB)的合成

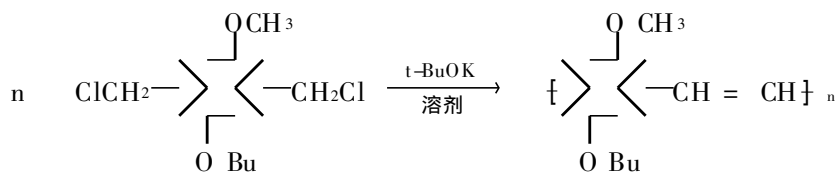
本文按下式合成 BCM MOBOB:



反应过程: 将 0.02 mol MOBOB 溶于 80 ml 二氧六环中, 常温下依次加入 (HCHO)_n、HCHO (均为 0.025 mol) 和 100 ml 浓 HCl, 直接加热回流 5 h, 冷却过滤, 并依次用乙醇和水各洗 2~3 次, 用乙醇重结晶, 干燥保存。

1.4 聚(2-甲氧基-5-丁氧基)亚苯基亚乙烯(PMOBOPV)的合成

本文按下式合成 PMOBOPV:



反应过程: 将 BCM MOBOB 溶于极性有机溶剂中, 室温搅拌下, 慢慢滴加 t-BuOK 溶液, 反应一定时间后得橙红色固体。过滤, 产物用水洗, 无水乙醇洗, 干燥保存。

1.5 产物的表征

IR 是在日本生产的 HITACHI270-30 型 IR 光谱仪上绘制, 用 KBr 压片法。

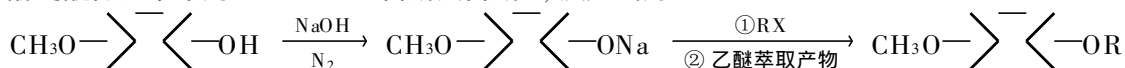
¹HNMR 是在日本电器公司生产的 FX-90Q 型核磁共振仪上绘制, 溶剂 CDCl₃, 温度 25 ℃。

聚合物的伏-安特性是在 DH1718 型双路直流电源和电流表上测定。

2 结果与讨论

2.1 MOPh 的醚化

酚的醚化通常采用 Williamson 合成法合成^[6], 反应式为



在上述反应中, 酚钠处于水相中, 而 RX 为有机相, 两相反应, 使产率较低, 本文用 CH₃ONa/CH₃OH 代替 NaOH 水溶液, 酚钠和 RX 均溶于 CH₃OH 中, 使产率较高, 两种方法合成结果见表 1。

表 1 碱性和溶剂对 MOBOB 产率的影响

Table 1. The influence of alkalinity and solvent for the yield of MOBOB

MOPh/n-Bu	Alkali/solvent	Reaction temp	Reaction time	Appearance	Melting point	Yield
(molar ratio)	(2.0 mol/l)	(K)	(h)	of product	(K)	(%)
1 1	CH ₃ ONa/CH ₃ OH	333.2~	16	White solid	295.2~	92.5
	NaOH/H ₂ O	343.2			295.8	69.3

由表 1 看出在相同反应条件下, 用 CH₃OH 作溶剂 CH₃ONa 作碱的均相反应比用水做溶剂 NaOH 作碱的异相反应产率更高。

2.2 MOBOB 的双氯甲基化

一个苯环一次上二个 CH₂Cl 是比较困难的。Wudl 等人^[7]用 HCl (34%) 和 HCHO (37%) 作为氯甲基化试剂, 在 0 ℃ 下鼓入 HCl 气体, 在室温下反应 32 h 得到相应的双氯甲基化产物, 本文分别用 (HCHO)_n/HCHO/HCl (34%) 和 (HCHO)_n/HCl (34%) 为试剂, 在室温下反应 5 h, 同时也用 Wudl 等人的方法完成此反应, 结果列于表 2 中。

表2 不同方法对双氧甲基化产物产率的影响

Table 2 The products of chloromethylation obtained by using different methods

Raw material	Reagents	Reaction		M. P (K)	Appearance	Yield (%)
		time (h)	Products			
MOBOB	HCHO(37%)/HCl(34%)/HCl(g)	32		347.4	White-	61.7
	HCHO(37%)/(HCHO) _n /HCl(g)	5	BCMM OBOB		needle	79.5
	(HCHO) _n /HCl(34%)	5		349.2	solid	34.1

Wudl 方法的关键是 HCHO/HCl 都较稀, 要不断鼓入 HCl(g) 和加入 HCHO(37%) 溶液, 以弥补 HCl 和 HCHO 的不足, 根据这种情况本文加入足量 HCl(34%) 后, 在加入少量 HCHO(37%) 的同时, 也加入 (HCHO)_n, 反应中 (HCHO)_n 不断解聚, 放出小分子 HCHO, 使体系始终有足量 HCHO, 保证反应顺利进行和产率较高, 但不用 HCHO, 只用 (HCHO)_nHCl(34%) 时, 发现产率很低。因此双氧甲基化用 HCHO(37%)/(HCHO)_n/HCl(34%) 体系较好。

2.3 PMOBOPV 的合成

目前认为合成 PPV 衍生物最好的方法是用铊盐先驱体法, 例如, Gagnon^[3]、刘承美^[4]、黄宗浩^[5] 等人, 都是通过这一途径进行合成, 这一途径包括有铊盐化、NaOH 聚合、对甲苯磺酸钠取代、甲醇分解、200℃ 真空消除等五步 100 多小时的化学反应, 本文用强碱使 BCM MOBOB 发生分子间消除反应, 得到不熔但可溶于 CHCl₃ 的 PMOBOPV。本文详细研究了反应温度、反应时间、碱性强弱, 碱的浓度等对反应的影响, 结果见表 3、4、5 和 6。

表3 反应温度对 BCMM OBOB 聚合反应的影响

Table 3 The influence of reaction temperature on polymerization of BCM MOBOB

t- BuOK/BCM MOBOB (molar ratio)	Reaction temp (K)	Reaction time (h)	Appearance of product	Yield (%)	Solubility
2.5 ~ 3.5/1	273.2	24	Orange solid	43.2	Soluble in CHCl ₃
	303.2			45.4	
	348.2			45.8	

表4 反应时间对 BCMM OBOB 聚合反应的影响

Table 4 The influence of reaction time on polymerization of BCM MOBOB (Alkali: t- BuOK)

Reaction time (hrs)	8	12	16	20	24	28	32
Yield (%)	15.6	25.4	36.4	42.7	45.4	45.6	45.2

表5 碱的用量对 BCMM OBOB 聚合反应的影响

Table 5 The influence of t- BuOK/ BCM MOBOB (mole ratio) on polymerization of BCM MOBOB (Reaction time: 24h)

t- BuOK/BCM MOBOB	1.5 ~ 2.0	2.1 ~ 2.5	2.6 ~ 3.0	3.1 ~ 3.5	3.6 ~ 4.0
Yield (%)	0	0	45.4	45.7	45.6

表6 不同种的碱性试剂对 BCMM OBOB 聚合反应的影响

Table 6 The influence of different alkali on polymerization of BCM MOBOB (Reaction time: 24h)

Alkali	t- BuOK	t- BuONa	CH ₃ ONa	NaOH
Yield (%)	45.4	43.2	0	0

由上面 4 个表可看出: 温度对反应无明显影响; 反应时间以 24h 为宜; t- BuOK/BCM MOBOB 的摩尔比在 3.0 左右产率较高; 几种碱相比, t- BuOK 是较为理想的。

2.4 中间体及产物的 IR 和 ^1H NMR 表征

图 1 是二种中间体及聚合物的 IR 谱图, 谱线 a 在 825cm^{-1} 的强吸收说明苯环为对二取代; 谱线 b 在 880cm^{-1} 及 1740cm^{-1} 的吸收, 说明苯环是 1, 2, 4, 5 取代, 谱线 c 在这两处的吸收很弱(由于大分子振动困难), 三条谱线在 $1450\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 都有大小不度的四个吸收峰, 说明物质中苯环的存在。

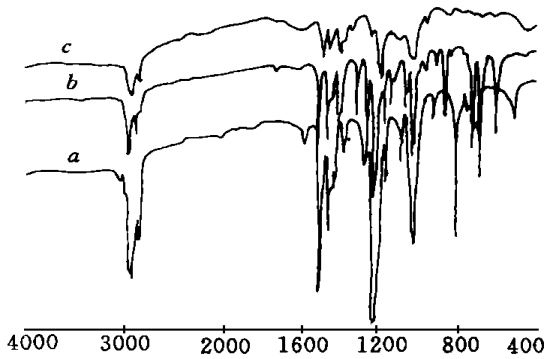


图 1 MOBOB、MCMMOBOB 和 PMOBOVP 的 IR 谱图

Fig. 1 IR spectra of MOBOB(a), BCMMOBOB(b) and PMOBOVP(c)

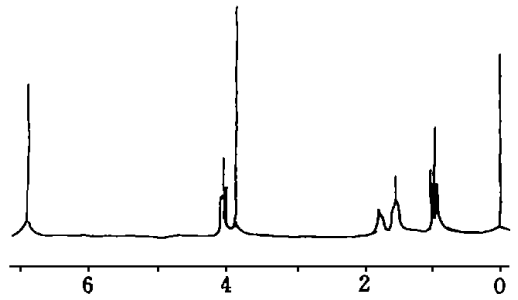


图 2 MOBOB 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of MOBOB

图 2 中 6.90ppm (4H, 单峰) 吸收归属于苯环上 H, 3.80ppm (3H, 单峰) 归属于 OCH_3 上 H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的归属依次为 4.0ppm (2H, 三重峰), 1.80ppm (2H, 多重峰)、 1.50ppm (2H, 多重峰) 和 0.95ppm (3H, 三重峰)。

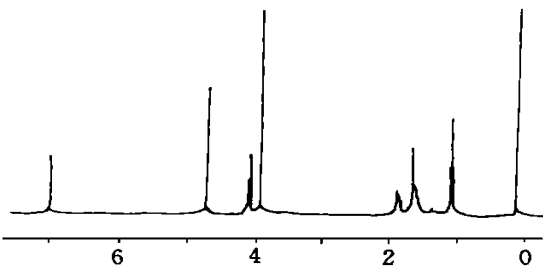


图 3 BCMMOBOB 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of BCMMOBOB

图 3 中 6.90ppm (2H, 单峰) 归属于 1, 2, 4, 5 四取代苯环上 H, 4.60ppm (4H, 双峰) 归属于二个 CH_2Cl 的 H, 其余归属同图 2。

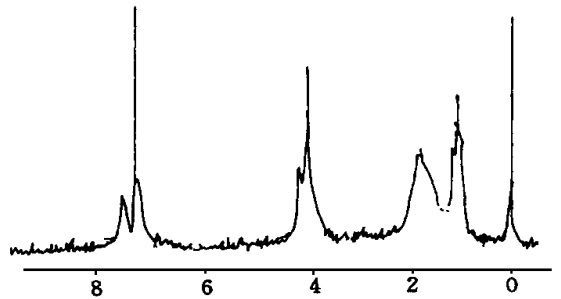


图 4 PMOBOVP 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 4 ^1H NMR spectrum of PMOBOVP

图 4 中 7.40ppm (2H, 单峰, 苯环 H), 7.20ppm (2H, 单峰, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 上氢) 其余归属同于图 2。

IR 和 ^1H NMR 表征结果都说明本文提出的中间体及聚合物的结构是正确的。

2.5 PMOBOVP 的伏-安 (U/I) 特性

本文用 PMOBOVP 为发光层, 装配了单层和双层电发光二极管 (ELD), 测定了其 U/I 特性(见图 5)。由图 5 看出: (1) 三条曲线都是非线性(电发光材料的特点), 在 $0\sim 2\text{V}$ 之间电流很小, $3\sim 4\text{V}$ 左右电流突然变大, U/I 曲线上有明显的拐点存在; (2) 掺杂有聚乙烯吡啶 (PVCz) (本文合成) 的 PMOBOVP 的 ELD 的 U/I 特性(谱线 b) 的非线性明显好于无掺杂的 PMOBOVP 的 ELD(谱线 a), 这种掺杂效应与 PVCz 具有较强的空穴运输能力有关; (3) 曲线 c 的非线性优于 a 和 b, 因为聚合物电发光 (EL) 是一种注入式 EL, 多数载流子是空穴; 三(8-羟基喹啉) 铝 (AlQ_3) 是一种很好的电子运输材料, 以 AlQ_3 作为电子运输层, 可以增强电子注入, 从而增加了电子-空穴复合的机会, 使 EL 性能增强。

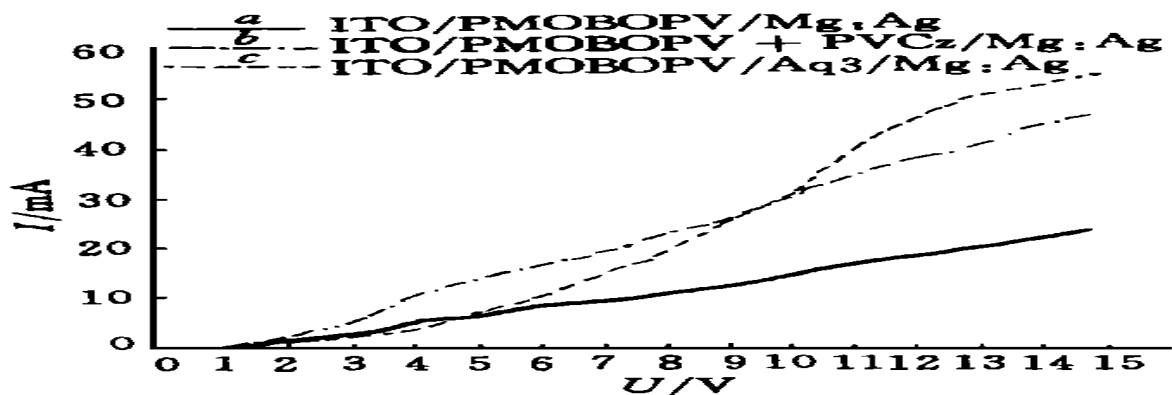


图5 PMOBOPV 的伏-安特性曲线

Fig. 5 $U-I$ curve of PMOBOPV

以上说明经掺杂特别是用 AlQ_3 作为电子运输层时, PMOBOPV 可用 EL 材料使用。

3 结论

本文用 MOPh 为原料, 经醚化、双氯甲基化及消除反应合成出长链共轭的可溶性 PMOBOPV; 对 MOBOB 的合成, 用 CH_3ONa/CH_3OH 作碱及溶剂较好; 对 BCMMOBOB 的合成, 用 $HCHO(37\%)/(HCHO)_n/HCl(34\%)$ 作试剂较好, 对 PMOBOPV 的合成, $t-BuOK/BCMMOBOB$ 摩尔比为 3.0 左右, 室温反应 24h 产率较高, PMOBOPV 的 U/I 特性曲线表明 PMOBOPV 可作为电发光材料使用。

参考文献

- 1 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347: 539 ~ 542
- 2 Braun D, Heeger A J. Appl. Phys. Lett, 1991, 58: 1982 ~ 1985
- 3 Gagnon D R, Capistran J D, Karasz F E, et al. Polymer, 1987, 28: 567 ~ 569
- 4 Liu Chenmei, Guan Jianguo, Guo Junshi, et al. Semiconductor Optoelectronics, 1995, 16(3): 273 ~ 277
- 5 Huang Zunghao, Xie Deming, Wang Yunsheng, et al. Journal of Functional Materials, 1993, 24(2): 97 ~ 101
- 6 Gu Ziquan, Important Reaction of Organic Chemistry, Shang Hai, ShangHai Scientific Research Publish, 1983: 384 ~ 385
- 7 Wudl F, Barbara S, Srdanov G, et al. U S Patent 5, 189, 136, 1993