

新型双硅桥联螺双芴聚合物的合成及荧光性质

李书宏^{1*}, 杨红霞¹, 李良春², 徐彩虹^{2*}

(1. 北京工商大学理学院化学系, 北京 100048; 2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要:合成了双硅桥联螺双芴聚合物, 该聚合物固体最大荧光发射峰的位置为 408nm, 是良好的固态蓝光材料, 热失重曲线说明聚合物的热稳定性好, 在工业上有潜在的应用前景。

关键词:螺环; 硅桥联; 硅芴聚合物; 固体蓝光

有机荧光材料的发光效率、发光颜色、发光强度以及热稳定性等性能影响着有机荧光材料的应用。人们已经探索和总结了一些有助于改进有机荧光材料性能的方法, 例如: 通过增环增加分子共轭程度或者引入不同的主族元素调节分子电子结构等^[1]。近些年来又出现一个新的研究趋势, 即对分子结构的研究从一维向多维发展, 设计并合成具有立体空间构型(体型)结构的分子^[2], 这类材料在固态下发光, 且热稳定性好, 更有利于在塑料、涂料及油墨工业上应用。

螺环结构化合物作为构筑体型高分子的重要单元之一, 近些年来引起人们的广泛关注^[3], 其中, 对于具有螺环结构的 π -共轭分子, 研究最多的是较易于合成的含螺双芴结构(Spirobifluorene, 图 1a)的分子。在对螺双芴类化合物进行一系列研究的基础上, 人们发现把两个芴类分子通过中心螺碳原子连接, 形成具有正交三维空间结构的体系, 所得材料与基本结构单元相同但不具有螺环结构的体系相比, 其溶解性有所增强, 荧光量子效率得以提高, 热性能也有所改善^[4]。

早在上世纪 50 年代 Gilman 等^[5]就报道了螺硅杂双芴分子(Spirosilabifluorene, 图 1b)的合成, 即螺双芴结构中 sp^3 杂化的螺碳原子被硅原子所代替, 研究者对该结构分子的芳香性、配位特性进行了探讨, 但是对于将硅的元素特性与螺环结构相结合, 以设计、合成用于有机光电材料为目的的含硅螺环结构的 π -共轭体系的报道极少^[6]。从仅有的报道中可以发现, 这些含硅螺环分子多具有作为光电材料所需要的一些优异性能, 如较高的固态荧光量子效率、良好的热稳定性或形貌稳定性等。

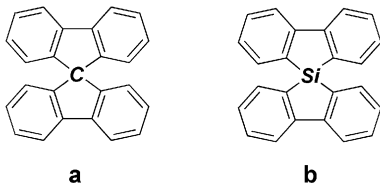


图 1 螺双芴(a)及螺硅杂双芴(b)的分子结构

Figure 1 Molecular structure of spirobifluorene and spirosilabifluorene

本工作探索并尝试合成了具有特殊结构的固体蓝光双螺硅杂双芴聚合物, 结合模型分子探讨了聚合物的结构。对其热稳定性及光物理性质进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 主要原料 乙醚: 分析纯, Na 回流至二苯甲酮变蓝后蒸出; 正丁基锂($n\text{-BuLi}$): Acros 产品,

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.07.007

收稿: 2015-03-11; 修回: 2015-04-22;

基金项目: 国家自然科学基金项目(50673094, 20774102)资助;

作者简介: 李书宏, 男, 教授, 现从事光电功能材料研究;

* 通讯联系人, E-mail: lish@th.btbu.edu.cn, caihong@iccas.ac.cn.

2. 5M 正己烷溶液;四氯化硅(SiCl_4):分析纯,Acros 产品;2,2',5',2''-四溴-*p*-三联苯:实验室制备。

1.1.2 主要仪器及设备 核磁共振分析仪: Bruker 400MHz 核磁共振波谱仪;红外光谱: Bruker Tensor 27 光谱仪;紫外吸收光谱: Shimadzu UV-1601PC 光谱仪;稳态荧光光谱: Hitachi F-4500 光谱仪;质谱: Micromass UGCT 高分辨质谱仪;热失重分析: SII EXSTAR TGA6300 型;凝胶渗透色谱(GPC): WATERS 2690D Separation Module, WATERS 2410 Refractive Index Detector, TSK-GEL GMHHR-M and TSK column。

1.2 原料合成

2,2',5',2''-四溴-*p*-三联苯和 1,1-二氯-1-硅茱(1,1-dichloro-1-silafluorene)分别参考文献^[7,8]的方法制备。

1.3 双螺硅杂双茱聚合物的合成

1.3.1 模型化合物的制备 模型化合物双螺硅杂双茱(M-1)的合成如图2所示:在干燥的氮气氛围下,将 2,2',5',2''-四溴-*p*-三联苯(200mg,0.37mmol)和 100mL 无水乙醚加入到 250mL 干燥的两口瓶中,在 0℃下,缓慢滴加正丁基锂(2.5M 的正己烷溶液,0.73mL,1.83mmol),滴加完毕后,反应体系在 0℃继续搅拌 1h,随后升至室温并搅拌 4h,反应体系由浅黄色的溶液逐渐变为黄色的浑浊液;重新冷却至 0℃,并滴加新制的 1,1-二氯-1-硅茱(252mg,1.00mmol)的无水乙醚(30mL)溶液,加毕,升至室温并搅拌过夜;后处理用饱和的 NH_4Cl 水溶液终止反应,经乙醚萃取,萃取液用饱和食盐水洗涤,并用无水 MgSO_4 干燥。粗产物经硅胶柱层析分离,得到的产物为白色粉末,产率为 33%,熔点>300℃。

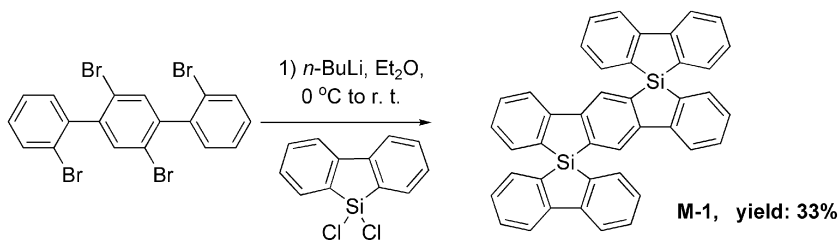


图2 模型化合物 M-1 的合成路线

Figure 2 The synthetic route of model compound M-1

1.3.2 聚合物 Polyspirosilabifluorene (PSSF)的合成 在干燥的氮气氛围下,将 2,2',5',2''-四溴-*p*-三联苯(100mg,0.18mmol)和 50mL 无水乙醚加到 100mL 两口瓶中,冷却至 0℃,缓慢滴加正丁基锂(2.5M 的正己烷溶液,0.59mL,1.46mmol),加毕,在 0℃下继续搅拌 1h,然后升至室温继续搅拌 4h,反应体系由浅黄色的溶液逐渐变为黄色的浑浊液;重新冷却至 0℃,向反应体系中滴加四氯化硅(68mg,0.40mmol),随后升至室温,并搅拌过夜;后处理用饱和 NH_4Cl 水溶液终止反应,经二氯甲烷萃取,萃取液用饱和食盐水洗涤,无水 MgSO_4 干燥,过滤除去干燥剂,旋转蒸发除去溶剂,真空干燥得浅黄色粉末状产物 25mg,产率 54%。产物真空干燥后粉末有蓝色荧光。

1.4 聚合物 GPC 测试

温度 40℃, 甲苯作流动相,流速为 1mL/min。

1.5 TGA 测试

氮气氛围下,升温速率 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 模型化合物的表征 M-1

^1H NMR (300MHz, DMSO-d_6): δ 8.16 (*d*, $J=7.8\text{Hz}$, 4H), 8.08-8.04 (*m*, 4H), 7.61 (*t*, $J=8.8\text{Hz}$, 4H), 7.45-7.41 (*m*, 6H), 7.29 (*m*, 6H), (*t*, $J=7.2\text{Hz}$, 2H)。

HRMS (EI) $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Si}_2$ 计算值:586.1573, 实测值:586.1577。

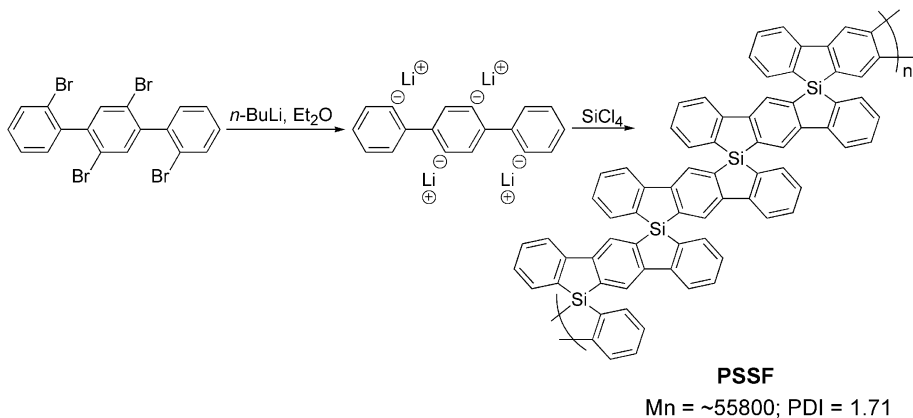


图 3 双螺硅杂双芴聚合物 PSSF 的合成路线

Figure 3 The synthetic route of the polymer polyspirosilabifluorene (PSSF)

光物理性质:螺环结构化合物 M-1 在二氯甲烷溶液中的紫外吸收和荧光发射光谱。其中,紫外吸收位于 329nm, $\log \epsilon$ 为 4.04;化合物的最大荧光发射峰位于 408nm,在小于最大发射峰约 15nm 处还有一个肩峰。以蒽为标准,量子效率为 0.59。

2.2 聚合物的性能

聚合物 PSSF 的合成路线见图 3,由于得到的聚合物溶解性差,其结构的表征存在着很大的困难。我们采用 1,1-二氯-1-硅芴与 2,2',5',2''-四溴-*p*-三联苯的四锂化中间体进行双关环反应,合成了模型化合物双螺硅桥联的三联苯(M-1)。在聚合实验中,采用与合成模型化合物 M-1 相似的反应条件,即首先制备了四锂化中间体,然后向该中间体滴加四氯化硅进行脱 LiCl 关环反应。滴加四氯化硅时,反应液首先澄清后变浑浊,生成了难溶物,实验现象与合成模型化合物 M-1 时也相似。据此,我们推测生成的聚合物中应含双螺硅桥联三联苯的片段,但由于四氯化硅是过量的,最初生成的聚合物的端基应为 Si—Cl 键,在后处理过程中发生水解,进一步形成高分子量的聚合物。图 4 给出的仅是一种可能产物的形成示意图。事实上,由于四氯化硅与四锂化中间体之间通过脱除氯化锂而进行的关环反应属于 4-4 官能团缩聚反应,非常复杂,存在多种可能,因此最终产物应该更复杂。

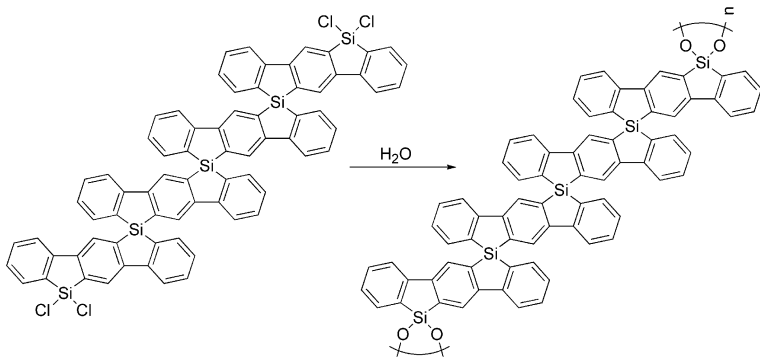


图 4 双螺硅双芴聚合物可能形成产物的分子结构

Figure 4 The possible chemical structure of the hydrolyzed polymer PSSF

聚合物 PSSF 的红外光谱图 5 所示:图中主要在 3437、3050、2960、1591、1431、1367、1260、1086、1020、805、765、736 cm^{-1} 处有吸收峰。与图 1b 所示化合物的红外光谱进行了比对,聚合物在 3437、1260、1086、1020 cm^{-1} 的红外吸收峰说明—OH 和 Si—OH 的存在。红外光谱的数据说明图 4 所示聚合物结构的可能性,同时,进一步证实了聚合物结构的复杂性。

通过对模型化合物 M-1 和聚合物 PSSF 进行荧光光谱的测定,其荧光发射光谱见图 6,从图中看出

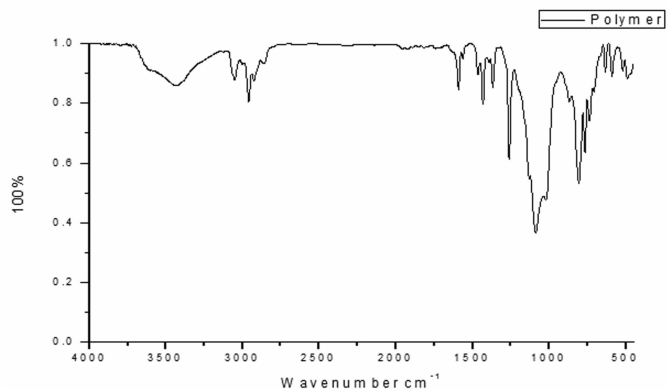


图 5 双螺硅杂双苄聚合物的红外光谱

Figure 5 FT-IR spectrum of the polymer PSSF

它们的荧光发射光谱基本重合,最大荧光发射峰的位置均为 408nm,都是蓝光发射材料。这样的实验事实间接证明了聚合物中含双螺硅桥联三联苯结构的推测。

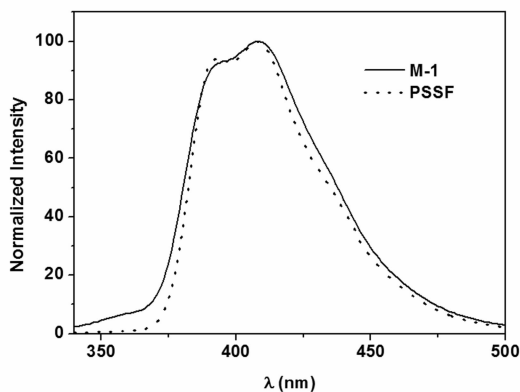


图 6 聚合物 PSSF 和模型化合物 M-1 的荧光发射光谱

Figure 6 Emission spectra of model compound M-1 and polymer PSSF

聚合物 PSSF 和模型化合物 M-1 的热失重曲线如图 7 所示,PSSF 和 M-1 的热分解温度(失重 5%时的温度)分别为 385℃和 365℃,从图中可以看出,虽然聚合物的分解温度较高,但在 200℃时聚合物就开始缓慢地失重,其原因可能是,在高温下聚合物的不规整结构发生链的断裂逸出小分子造成的。聚合物失重缓慢并在 800℃时的残重高达 59%,表明分子中可能含有双螺硅杂桥联三联苯的刚性结构片段。

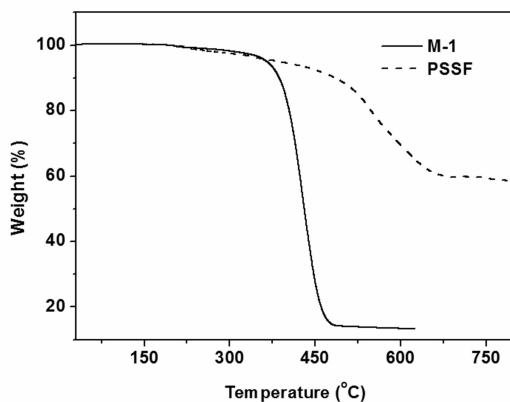


图 7 聚合物 PSSF 和模型化合物 M-1 的热失重曲线

Figure 7 The thermal gravimetric analysis (TGA) curve of the model compound M-1 and the polymer PSSF

3 结论

合成了固体蓝光双螺硅杂双苄聚合物 PSSF, 该聚合物的热失重曲线说明其热稳定性好, 显示其在工业上潜在的应用前景。荧光光谱与其小分子模型化合物的荧光性质相似, 聚合物发射 408nm 的蓝光, 是良好的固态蓝光材料。

参考文献:

- [1] (a) Okamoto T, Kudoh K, Wakamiya A, Yamaguchi S. *Chem Eur J*, 2007, 13: 548~556; (b) Yamaguchi S, Tamao K. *Chem Lett*, 2005, 34: 2~7; (c) Yamaguchi S, Xu C, Okamoto T. *Pure Appl Chem*, 2006, 78: 721~730; (d) Wang Y, Ma J, Jiang Y. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 7197~7206; (e) Palilis L C, Murata H, Uchida M, Kafafi Z H. *Org Electron*, 2003, 4: 113~121; (f) Uchida M, Izumizawa T, Nakano T, Yamaguchi S, Tamao K, Furukawa K. *Chem Mater*, 2001, 13: 2680~2683.
- [2] (a) Qin T, Zhou G, Scheiber H, Bauer R E, Baumgarten M, Anson C E, List E J W, Müllen K. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8292~8296; (b) Froehlich J D, Young R, Nakamura T, Ohmori Y, Li S, Mochizuki A, Lauters M, Jabbour G E. *Chem Mater*, 2007, 19: 4991~4997; (c) Ishow E, Brosseau A, Clavier G, Nakatani K, Tauc P, Fiorini-Debuisschert C, Neveu S, Sandre O, Léaustic A. *Chem Mater*, 2008, 20: 6597~6599; (d) Thelakkat M. *Macromol Mater Eng*, 2002, 287: 442~461.
- [3] (a) Saragi T P I, Spehr T, Siebert A, Fuhrmann-Lieker T, Salbeck J. *Chem Rev*, 2007, 107: 1011~1065; (b) Cocherel N, Poriol C, Rault-Berthelot J, Barrière F, Audebrand N, Slawin A M Z, Vignau L. *Chem Eur J*, 2008, 14: 11328~11342; (c) Pei J, Ni J, Zhou X H, Cao X Y, Lai Y H. *J Org Chem*, 2002, 67: 4924~4936.
- [4] (a) Steuber F, Staudigel J, Stössel M, Simmerer J, Winnacker A, Spreitzer H, Weissörtel F, Salbeck J. *Adv Mater*, 2000, 12: 130~133; (b) Chun C, Kim M J, Vak D, Kim D Y. *J Mater Chem*, 2003, 13: 2904~2909; (c) Yuan S, Kirklin S, Dorney B, Liu D J, Yu L. *Macromolecules*, 2009, 42: 1554~1559; (d) Wong K T, Liao Y L, Lin Y T, Su H C, Wu C. *Org Lett*, 2005, 7: 5131~5134; (e) Chiang C L, Wu M F, Dai D C, Wen Y S, Wang J K, Chen C T. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 231~238; (f) Vak D, Jo J, Ghim J, Chun C, Lim B, Heeger A J, Kim D Y. *Macromolecules*, 2006, 39: 6433~6439; (g) Lyu Y Y, Kwak J, Jeon W S, Byun Y, Lee H S, Kim D, Lee C, Char K. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 420~427.
- [5] (a) Gilman H, Gorsich R D. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1883~1886; (b) Gilman H, Gorsich R D. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 3243~3246.
- [6] (a) Lee S H, Jang B B, Kafafi Z H. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 9071~9078; (b) Touloukhonova I S, Stringfellow T C, Ivanov S A, Masunov A, West R. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 5767~5773; (c) Xiao H, Leng B, Tian H. *Polymer*, 2005, 46: 5707~5713; (d) Lee J, Yuan Y Y, Kang Y, Jia W L, Lu Z H, Wang S. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 681~686; (e) Xiao H, Shen H, Lin Y, Su J, Tian H. *Dyes Pigments*, 2007, 73: 224~229.
- [7] Li L, Xiang J, Xu C. *Organic Letters*, 2007, 9(23): 4877~4879.
- [8] Liu Y, Stringfellow T C, Ballweg D, Guzei I A, West R. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 49~57.

Synthesis and Fluorescent Property of Novel Bis-Silicon-Bridged Spirobifluorene Polymer

LI Shu-hong^{1*}, YANG Hong-xia¹, LI Liang-chun², XU Cai-hong^{2*}

(1. *Department of Chemistry, School of Science, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;*

2. *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)*

Abstract: Novel silabifluorene polymer containing bis(silicon-bridged bispiro-p-terphenyl) was synthesized, the polymer was luminescent in solid state with a maximum emissive wavelength about 408nm, and demonstrated the strong deep blue emission. The thermal gravimetric analysis (TGA) curve of the polymer showed the good stability. The polymer would be the potential material in fluorescent application.

Key words: Spiro; Silicon-bridged; Silafluorene polymer; Deep blue emission in solid state