

•化学实验•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201801004

www.dxhx.pku.edu.cn

含芴共轭高分子的合成、表征及性能研究 ——推荐一个高分子化学综合实验

章金金, 徐洛楠, 何田, 尹守春*

杭州师范大学材料与化学化工学院, 杭州 310036

摘要: 推荐了一个高分子化学综合实验——含芴共轭高分子的合成、表征及性能研究。实验内容包括利用 Sonogashira 偶联反应合成共轭高分子, 采用核磁共振和红外光谱等检测手段对其结构进行表征, 并利用紫外-可见光谱、荧光和热重分析对其性能进行研究。本实验结合了高分子化学和聚合物仪器分析与表征的知识点, 建议纳入高分子专业高年级综合实验课程。

关键词: 共轭高分子; 光学性能; 热稳定性; 高分子综合实验

中图分类号: G64; O6

Synthesis, Characterization and Properties of Conjugated Polymer Containing Fluorene: A Polymer Chemical Comprehensive Experiment

ZHANG Jinjin, XU Luonan, HE Tian, YIN Shouchun *

College of Material, Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310036, P. R. China.

Abstract: A new polymer chemical comprehensive experiment, “synthesis, characterization and properties of conjugated polymer containing fluorine”, was recommended for undergraduates. This experiment included the synthesis of conjugated polymer by Sonogashira coupling reaction, structure characterization by nuclear magnetic resonance spectroscopy and infrared spectroscopy, and the investigation of its optical and thermal properties by ultraviolet-visible spectrometry, fluorescent spectrometry and thermogravimetric analysis. This experiment combined knowledge points of polymer chemistry and polymer instrumental analysis and characterization; thus it was recommended to be included in the advanced polymer chemical comprehensive experiment course.

Key Words: Conjugated polymer; Optical property; Thermostability; Polymer comprehensive experiment

高分子化学综合实验是高分子学科必不可少的一门专业实验课程, 为培养具有良好的综合能力、创新精神和实践能力的高分子及材料类相关专业的人才奠定基础。传统的高分子化学综合实验大多数以易于合成的自由基聚合为主^[1-5]。近年来我院提倡教师对传统实验进行改革, 不仅要求对传统的实验内容进行扩展, 更鼓励教师引入新的研究型综合实验, 为实验教学注入“新鲜血液”, 提高学生的综合实验能力。共轭高分子(例如: 聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯)因具有较宽的吸收光谱带、较高的空穴迁移率和较低的 HOMO 能级, 已被广泛应用于生物传感器和光伏材料领域^[6-8]。其中, 含芴共轭

收稿: 2018-01-02; 录用: 2018-03-27; 网络发表: 2018-03-30

*通讯作者, Email: yinjc@hznu.edu.cn

基金资助: 浙江省“十二五”省级实验教学示范中心重点建设项目(浙教办函(2015)173 号); 浙江省 MOOC/SPOC 课程培育项目; 杭州师范大学高等教育课堂教学改革研究项目

高分子不仅具有良好的光热稳定性,而且导电性能优异,是一种备受关注的蓝光材料^[9-11]。因此,本实验结合现今热门的光电高分子研究热点,将含苐共轭高分子这一光电功能高分子材料的合成、表征及性能研究引入到高分子化学综合实验中,使学生不仅能够更好地了解相关材料的研究动态,而且可以丰富高分子化学综合实验的内容。

本实验首先通过 9,9-二辛基-2,7-二溴代苐和 1,4-二乙炔基苯的 Sonogashira 偶联反应合成含苐共轭高分子。然后,利用核磁共振、红外光谱和凝胶渗透色谱仪对其结构进行表征,并采用紫外-可见吸收光谱、荧光光谱和热重分析对其光学性能和热稳定性性能进行研究。本实验不仅有利于巩固学生高分子化学实验的综合操作技能,而且有利于提高学生实验数据的分析处理能力,为其进一步深造和以后职业发展打下扎实的基础。

1 实验目的

- (1) 通过文献查阅,了解共轭高分子的合成方法、应用前景及其在国内外的研究现状。
- (2) 通过实验掌握 Sonogashira 偶联反应的实验原理和操作方法。
- (3) 熟悉核磁共振仪、红外光谱仪、凝胶渗透色谱仪、紫外-可见吸收光谱仪、荧光光谱仪和热重分析仪等仪器的检测原理。
- (4) 掌握旋转蒸发仪、红外光谱仪、凝胶渗透色谱仪、紫外-可见吸收光谱仪、荧光光谱仪和热重分析仪的基本操作,学会数据处理和谱图分析。

2 实验方案

Sonogashira 偶联反应是在 Pd/Cu 的共同催化作用下,末端炔烃与 sp^2 型碳的卤代烃进行交叉偶联反应。本实验采用 9,9-二辛基-2,7-二溴代苐和 1,4-二乙炔基苯为起始原料,以三乙胺为缚酸剂,在碘化亚铜和四(三苯基膦)钯共同催化下,通过 Sonogashira 偶联反应获得含苐的共轭高分子粗产物,再经甲醇沉降的分离纯化手段得到纯的含苐共轭高分子。合成路线如图 1 所示。

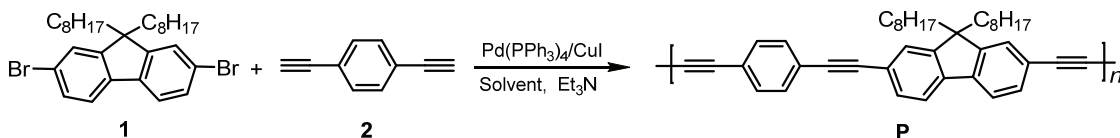


图 1 含苐共轭高分子(P)的合成线路图

共轭高分子因有沿着主链延伸的 π 电子结构,而具有特殊的光电性质。苐结构中含有大 π 键,二苯并五环的结构增强了其结构刚性,通过碳碳三键与 1,4-二乙炔基苯相连后,使得共轭效应更加明显,从而赋予此类高分子材料良好的光学性能和热稳定性。

3 试剂与仪器

试剂: 9,9-二辛基-2,7-二溴代苐, 1,4-二乙炔基苯, 四(三苯基膦)钯, 碘化亚铜, 三乙胺, N,N -二甲基甲酰胺, 二氧六环, 四氢呋喃, 甲苯, 甲醇, 二氯甲烷, 去离子水。试剂均为分析纯。

仪器: JBZ-14B 型磁力搅拌器(上海志威电器有限公司), basicIKAMAG S25 型加热恒温油浴锅(IKA-RCT), JJ223BC 型电子天平(常熟市双杰测试仪器厂), ZF-7A 型紫外灯(上海骥辉科学分析仪器有限公司), DZF-6020 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司), ADVANCE III 500 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司), IS5 型红外光谱仪(美国热电公司), T-rex 凝胶渗透色谱仪(美国怀雅特公司), Lambda750 紫外-可见吸收分光光度计(美国 PE 公司), F-7000 荧光光谱仪(日本日立公司), Q500 综合热分析仪(美国 TA 公司)。

4 实验步骤

在干燥的 10 mL 聚合管中依次加入 9,9-二辛基-2,7-二溴代芴(500.00 mg, 0.91 mmol)、1,4-二乙炔基苯(115.00 mg, 0.91 mmol)、碘化亚铜(8.00 mg, 0.05 mmol)、四(三苯基膦)钯(53.00 mg, 0.05 mmol), 溶剂(4 mL)(筛选溶剂为: 四氢呋喃、二氧六环、*N,N*-二甲基甲酰胺、甲苯)和三乙胺(2 mL), 通入氮气 15 min 后, 将聚合管置于油浴锅中加热(筛选温度为: 40、60、80 °C)反应 8 h。待反应结束后, 用甲醇沉降 3 次, 过滤后得到黄色固体。

5 结果与讨论

5.1 结构分析与表征

5.1.1 实验条件的优化

为了考查反应条件对 Sonogashira 偶联反应的影响, 可通过改变反应溶剂和反应温度对实验条件进行优化, 得到的实验结果分别见表 1 和表 2。从表 1 中可以看出: 反应温度为 60 °C 时, 选取二氧六环为溶剂, 反应 8 h 后, 得到的产率最高, 且经凝胶渗透色谱分析, 其分子量分布最窄。在确定最佳溶剂为二氧六环后, 要求学生进一步改变反应温度。实验结果表明(表 2): 当反应温度从 40 °C 升至 60 °C 时, 反应产率可从 17% 提高到 74%, 分子量从 1.1 kDa 增至 60.2 kDa; 而进一步升高温度后, 产率基本不变, 但分子量却下降了一半。因此, 该聚合反应的最佳条件为: 二氧六环为溶剂, 反应温度为 60 °C, 反应时间为 8 h。

表 1 不同溶剂条件下(8 h, 60 °C)得到的含芴共轭高分子产率及凝胶渗透色谱结果

溶剂	产率/%	M_n /kDa	M_w /kDa	PDI (M_w/M_n)
二氧六环	74	60.2	73.0	1.2
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	70	72.5	94.7	1.3
甲苯	67	23.4	33.7	1.4
四氢呋喃	72	33.6	54.4	1.6

表 2 不同温度下(二氧六环, 8 h)得到的含芴共轭高分子产率及凝胶渗透色谱结果

$T/^\circ\text{C}$	产率/%	M_n /kDa	M_w /kDa	PDI (M_w/M_n)
40	17	1.1	1.2	1.1
60	74	60.2	73.0	1.2
80	76	35.3	48.0	1.4

5.1.2 核磁共振分析

图 2 为 9,9-二辛基-2,7-二溴代芴(**1**)、1,4-二乙炔基苯(**2**)和含芴共轭高分子(**P**)的核磁共振氢谱对比图。从图中可以看出, 1,4-二乙炔基苯在化学位移为 3.17 处的 $\text{—C}\equiv\text{H}$ 上的氢峰, 在聚合以后完全消失; 并且芴环上质子 H 向低场发生了明显的位移, 这是由于聚合导致共轭程度增加。此外, 1,4-二乙炔基苯和 9,9-二辛基-2,7-二溴代芴上的氢谱信号峰均为尖峰, 而聚合后得到的含芴高分子的氢谱为宽峰, 这一结果符合高分子核磁氢谱的特点。

5.1.3 红外谱图分析

图 3 为 9,9-二辛基-2,7-二溴代芴、1,4-二乙炔基苯和含芴共轭高分子的红外光谱对比图。从图中可以看出: 9,9-二辛基-2,7-二溴代芴在 2926 和 2853 cm^{-1} 处的辛基上烷烃 C—H 伸缩振动峰、在 809 cm^{-1} 处的苯环三取代面外弯曲振动峰和 1,4-二乙炔基苯在 830 cm^{-1} 处的苯环 1,4 对位二取代面外弯曲振动峰都出现在含芴共轭高分子的红外图谱上。同时, 1,4-二乙炔基苯在 3263 cm^{-1} 处的末端炔烃 $\text{—C}\equiv\text{H}$

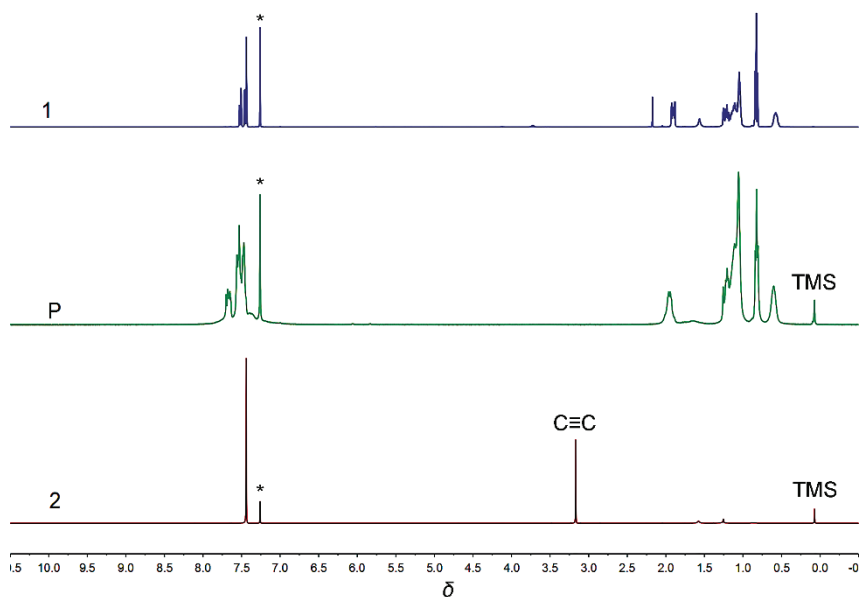


图2 核磁共振氢谱对比图

9,9-二辛基-2,7-二溴代芴(1); 含芴共轭高分子(P); 1,4-二乙炔基苯(2); *为溶剂峰: CHCl_3

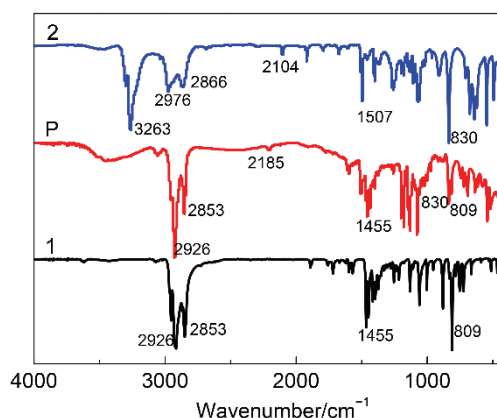


图3 红外光谱对比图

9,9-二辛基-2,7-二溴代芴(1); 含芴共轭高分子(P); 1,4-二乙炔基苯(2)

伸缩振动峰在聚合后完全消失, 2104 cm^{-1} 处的末端炔基 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动峰在聚合后移至 2185 cm^{-1} 处(含芴共轭高分子的中间炔基 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动峰)。这些结果说明, 9,9-二辛基-2,7-二溴代芴和 1,4-二乙炔基苯通过偶联反应成功合成了含芴共轭高分子。

5.2 光学性能及热稳定性分析

5.2.1 紫外-可见光谱和荧光光谱分析

将 1,4-二乙炔基苯和 9,9-二辛基-2,7-二溴代芴分别配制成 $10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四氢呋喃溶液, 含芴共轭高分子配制成 $0.1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的四氢呋喃溶液, 进行紫外-可见光谱和荧光光谱分析。紫外-可见光谱如图 4 所示: 经过 Sonogashira 偶联反应后, 紫外最大吸收峰从 280 nm 红移至 368 nm , 且吸光度也有较大的增幅。以 365 nm 为激发波长, 分别测得荧光光谱图, 从图 5 可以看出: 1,4-二乙炔基苯和 9,9-二辛基-2,7-二溴代芴几乎不发荧光; 偶联反应后得到的含芴共轭高分子在 416 nm 处有一个非常强的荧光发射峰, 这是因为聚合后形成的大共轭体系。

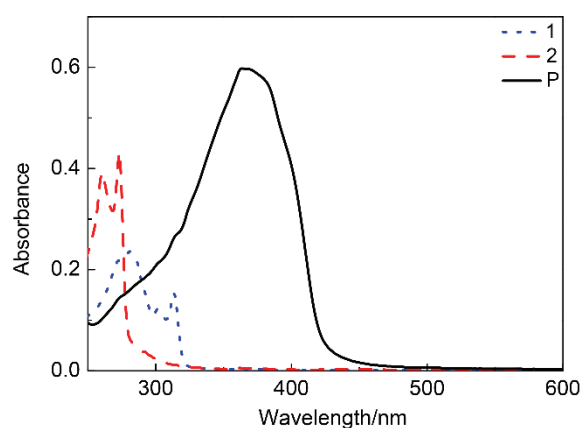


图4 紫外-可见光谱对比图

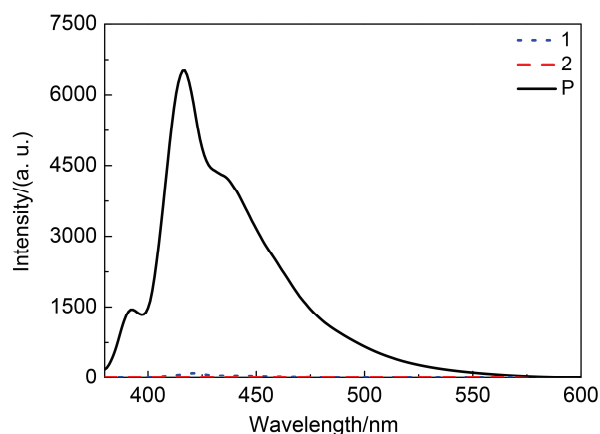


图5 荧光光谱对比图

9,9-二辛基-2,7-二溴代芴(1); 含芴共轭高分子(P); 1,4-二乙炔基苯(2) 9,9-二辛基-2,7-二溴代芴(1); 含芴共轭高分子(P); 1,4-二乙炔基苯(2)

5.2.2 热重分析

热重的分析测试结果如图6所示, 含芴共轭高分子在温度达到 285 °C 时开始分解, 到 495 °C 失重近乎 40%, 这说明此高分子具有良好的热稳定性。

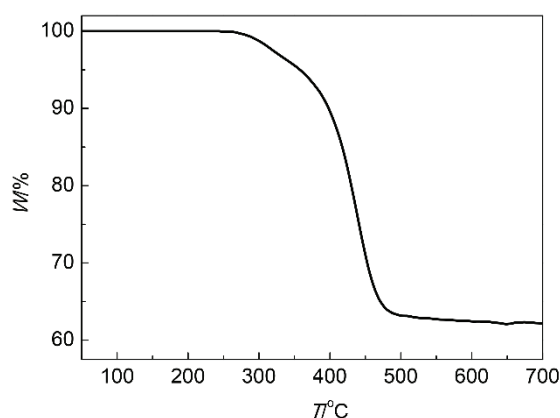


图6 含芴共轭高分子的热失重曲线

6 思考题

- (1) 通过查找文献找出除了利用Sonogashira偶联反应外, 还有什么经典人名反应可以用来合成高分子?
- (2) 本合成实验为什么需要在无氧条件下进行?
- (3) 为什么合成后的高分子荧光强度远高于两种单体?
- (4) 高分子实验的后处理方法有哪些?
- (5) 简述凝胶渗透色谱的工作原理?
- (6) 简述热失重曲线中两个阶段代表什么, 可能发生的失重是什么?
- (7) 请每个实验小组利用自己在问题(1)中的答案, 设计一个高分子合成反应, 并提出优化方案。

7 结语

本综合实验引入了通过 Sonogashira 偶联反应形成的共轭高分子, 丰富了传统高分子化学综合实

验涉及到的光电功能高分子合成相关实验。通过改变实验的反应条件,使得学生加深了解聚合反应条件对聚合物的分子量和分子量分布有很大的影响;利用不同的现代分析仪器对产物进行结构表征和性能分析,提高了学生的仪器操作和数据处理分析能力,加强了学生之间的团队协作。

本实验可根据实验课时数的不同要求,分为高分子化学(实验步骤 4 和实验小节 5.1.1 部分)和聚合物分析与表征(实验小节 5.1.2 至 5.2.2 部分) 2 个部分进行开展,其中高分子化学实验部分根据不同课时数和实验要求,又可分为验证实验和设计实验。验证实验以反应最佳条件进行,设计实验可以通过改变溶剂、反应温度和反应时间开展正交实验。本院一个综合实验为 16 课时,基本安排在短学期集中开设,一般将学生分成 4~6 人一组,在高分子化学实验室完成实验合成部分(实验室开放时间为早上 8 点至晚上 8 点),每组成员自主分工完成合成与表征实验,将实验工作计划表交于教师审核通过后,在一周内完成此综合实验。因涉及的知识点较多,建议本实验在高年级段开设。

在我院开展的两年实验教学过程中,获得了学生良好的评价。根据前两届学生的实验操作情况,建议带课教师须注意以下几点:1) 无氧气氛的好坏直接影响实验结果,因此本实验的通氮气时间不可缩短;2) 因共轭高分子溶解性差,在进行凝胶渗透色谱分析实验前,须叮嘱学生提前 5 h 用四氢呋喃把共轭高分子溶解完全后,方可进行测试,否则实验结果失真;3) 仪器实验操作前,对学生提前进行培训,避免因操作失误损坏仪器。

参 考 文 献

- [1] 赵颖, 罗美香, 蒋智杰. 高分子通报, **2016**, No. 6, 90.
- [2] 张树永, 朱亚先. 大学化学, **2017**, 32 (1), 9.
- [3] 程捷, 罗云杰, 闫红强. 高分子通报, **2012**, No. 1, 117.
- [4] 余兆菊. 实验科学与技术, **2010**, 8 (2), 118.
- [5] 鲁俊, 黄爱宾, 肖超渤. 大学化学, **2007**, 22 (1), 45.
- [6] Marc, S.; Julien, P.; Emmanuelle, S.; Marc, L. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 32, 5873.
- [7] 李永舫. 高分子通报, **2005**, No. 4, 51.
- [8] 刘兴奋. 化学进展, **2008**, 2 (9), 1395.
- [9] Anne, D.; Isabelle, L.; Ye, T.; Marie, D. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1931.
- [10] Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; Brien, J. O.; Wu, W. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1737.
- [11] Sang, H. L.; Toshikazu, N.; Tetsuo, T. *Org. Lett.* **2011**, 13, 2005.