

高分子金属配合物发光材料的 制备技术进展

梅群波 杜乃婴 吕满庚

(中国科学院广州化学研究所广东省电子有机聚合物材料重点实验室, 广东 广州 510650)

摘要: 高分子金属配合物发光材料是一类很有价值的功能材料, 评述了有关它的各种合成方法。以金属离子与含配位基团的聚合物进行反应, 容易在高聚物之间形成交联, 难以获得发光强度高的高分子配合物; 使金属离子与高分子配体和小分子配体同时作用, 可以得到荧光强度比较理想的产物, 但反应难以定量控制; 以小分子金属配合物单体与某些单体之间进行共聚反应, 也可获得荧光强度较高的高分子配合物, 但聚合反应的空间位阻较大; 通过两端都含有配位基团的刚性链的有机小分子配体直接与金属离子配合形成高分子金属配合物; 以小分子金属配合物单体进行均聚或者将小分子金属配合物接枝到高聚物上也可以形成高分子金属配合物。

关键词: 高分子金属配合物; 发光材料; 制备技术; 有机电致发光器件; 配体

中图分类号: TB324; TQ31

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)04-0023-04

Technical development in synthesis of luminescent polymer-metal complex materials

MEI Qun-bo, DU Nai-ying, LU Man-geng

(Guangdong Key Laboratory of Polymer Materials for Electronics, Guangzhou Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The luminescent polymer-metal complex materials constitute an important class of functional materials, having high potential for theoretical study and practical application. And the synthesis of these complexes by several important methods was reviewed. The reaction between metal ions and the polymers with the coordination groups will form cross-linking easily and the products of reaction are weaker in fluorescence intensity. The products emitting stronger fluorescence can be prepared through the reaction of metal ions with both the polymer ligands and the low molecular weight ligands, but the quantitative control of the complexes' constituent is difficult. The macromolecular complexes possessing higher fluorescence intensity can be obtained by the copolymerization of the monomeric metal complexes and some monomers, but the steric hindrance to the reaction is bigger. The self polymerization of the monomeric metal complexes or by grafting the low molecular weight metal complexes to the polymers also can synthesize polymer-metal complexes.

Key words: metal polymer complex; luminescent material; preparation technology; organic light emitting diode(OLED); ligand

金属配合物与高聚物以化学键结合生成的高分子金属配合物发光材料, 既具有小分子金属离子配合物良好的场致发光特性, 又具备高聚物优异的材料性能, 容易挠曲、加工成型, 特别是可溶性聚合物还具有优良的机械性能和良好的成膜性, 因而也可以较易实现大面积显示, 拓宽了高分子金属配合物的应用范围。笔者就几种主要的合成高分子金属配合物的方法进行评述。

1 金属离子直接与含配位基团的聚合物进行配合

Powell 等^[1]将自由基共聚合成的含 β -二羰基

配位基的高分子、磷酸酯官能团的高分子直接与金属离子配合成高分子金属配合物。Yasuda 等^[2]用 Suzuki 耦合反应缩合聚合生成含有菲咯啉配位基的高分子, 然后与一些金属离子 Li^+ 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 等配合成高分子金属配合物, 其配合能力很强, 可以选择的金属离子范围很广, 因而发光的波长范围也很广, 通过改变配合的金属离子可望获得不同颜色的发光材料。侧链上含有 8-羟基喹啉配体的聚合物及主链上含有联二吡啶配位基的聚酯、聚酰亚胺, 可与金属离子配合制备高分子金属配合物^[3], 可作为获得电致发光材料的一条新途径。

这种合成方法的路线简单, 操作比较简便, 但是

收稿日期: 2003-11-04; 修回日期: 2004-02-09

基金项目: 中国科学院“百人计划”资助项目

作者简介: 梅群波(1978-), 女, 硕士生; 吕满庚(1963-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事功能材料和功能高分子的研究, 通讯联系人, 020-85231089, mglu@mail.gic.ac.cn。

由于反应容易在高聚物之间形成交联,影响溶解性能,进而影响加工成膜,故而较难获得发光强度很高的高分子配合物。

2 金属离子与高分子配体和小分子配体同时作用

唐洁渊等^[4]用 Eu^{3+} 和二苯甲酰甲烷形成的有机配合物与聚丙烯酸、聚(苯乙烯-丙烯酸)发生配位反应,分别得到 2 种金属络的配位聚合物,可以发很强的红光。侧链含有 β -二羰基的聚合物与小分子配体如 8-羟基喹啉、1,10-邻菲罗啉和 α -噻吩甲酰三氟丙酮合成了 Eu^{3+} 配合物,这些配合物都表现较好的荧光性^[5]。

Lu 等^[6]将 8-羟基喹啉接到刚性高分子链上,再和大量 8-羟基喹啉配体同时与 Al^{3+} 配位,制备出以 8-羟基喹啉金属配合物为侧链结构的高分子。类似的反应也被用来合成中心离子是钕的高分子金属配合物^[7]。Pautzsch 和 Klemm^[8]用主链为亚杂环芳基亚乙炔基的高分子和双-(4,4'-烷基-2,2'-联二吡啶)的金属钕的配合物缩合共聚合了一系列的含有金属钕的高分子金属配合物。

通过金属离子与高分子配体和小分子配体同时作用,理论上可以得到荧光强度较高的高分子配合物,但是这种合成方式也有一个很大的缺点,由于体系中存在 2 种不同的配体,它们的配合能力有较大的差异,配体不会按照投加量与金属离子成比例定量配合,高分子配体较难和金属离子发生配合,使得反应难以定量控制。虽然预先生成有预留空位的小分子金属配合物可以减少高分子链之间的交联,但由于部分配合后金属离子的配合能力的下降,不容易再与高分子配体作用,因而在进行此类反应时必须选择配合能力强的高分子配体,以保证反应的顺利进行。

3 小分子金属配合物单体与某些单体之间进行共聚合反应

3.1 缩合共聚合

Lee 等^[9]通过酯缩合方法制备了含有金属钕配合物的聚酯。Yu 等^[3]则通过缩合共聚合成了含有联二吡啶的金属钕配合物的聚酯、聚酰亚胺。

Pautzsch 和 Klemm^[8]用 Sonogashira 耦合反应合成了一系列含有金属钕的主链为亚杂环芳基亚乙炔基的高分子。这类高分子具有很好的热稳定性,而且易溶于丙酮、二甲酰胺、二甲亚砷、乙腈等溶剂,可

以简便地制备器件。Chan 等^[10-12]用此法合成了一系列主链含有二氮杂冠醚等金属配合物的聚酰亚胺。这类带有金属配合物聚酰亚胺高分子制作成单层发光器件时可以电致发光,是一类很好的发光材料,它的外量子效率和最高发光亮度分别为 0.1% 和 120 cd/m^2 。

Peng 等^[13-14]用 Heck 反应和 Horner-Wadsworth-Emmons(HWE)反应合成了含有过渡金属 Ru、Os 配合物的共轭高分子。这 2 种反应各有优缺点,Heck 反应能够确保与过渡金属离子配合,但是在共轭骨架中可能出现一些结构缺陷;而 HWE 反应可以使得结构缺陷降低到最小,但是它又不能保证可以完全与过渡金属离子配合。Guillerez 等^[15-16]用 Stille 耦合反应生成高分子质量、结构可控、缺陷少的全共轭共聚物。过渡金属的配合物直接连在共轭骨架上,金属中心与 π -共轭体系有强烈的相互作用,共轭骨架和金属配合物可以实现金属离子到配体的电荷转移(MLCT),从而使得这类聚合物可以显示出 MLCT 发光。

Ley 等^[17]用缩合共聚合的方法合成了具有可溶性的 π -共轭高聚物的金属配合物,并通过改变共聚单体的配比来调整高聚物的金属离子的含量,进而改变高分子的溶解性能和发光波长。Leung 等^[18]用 Sonogashira 耦合反应在钯催化作用下合成了以希夫碱为骨架的高分子配合物。

Chawdhury 等^[19-20]合成了一系列含有金属铂的高聚物。金属铂在共轭中扮演了重要的角色,重复单元的增加,吸收光谱红移。通过芳香的二端基钯的二氯化物反应制得了主链上有金属离子的金属有机高分子。Fratoddi 等^[21]也合成了一系列主链上含有金属 Pt 的高分子金属配合物,该类物质可以发蓝光,发光的量子效率可达 3%。

3.2 自由基共聚合

Wang 等^[22]用一系列以 β -二羰基为配体的化合物先与金属钕配位作用生成小分子,再与甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行自由基共聚。Serin^[23]合成了一系列带有烯键的联二吡啶的金属钕的配合物单体,然后再和其他单体进行自由基共聚合,应用不同配比,可以得到不同颜色的发光材料。Mitchell-Koch 和 Borovik^[24]也用自由基共聚合的方法合成了高分子金属钕的配合物,采用带烯键的希夫碱类配体首先与钕离子配合,再和对苯二乙烯或二甲基丙烯酸乙二酯进行自由基聚合。

中国科学院广州化学研究所广东省电子有机聚

合物材料重点实验室也用带有8-羟基喹啉铝(AlQ_3)的单体与烯类单体进行自由基共聚反应,合成出产率高、溶解性能好的含 AlQ_3 的高分子电致发光材料。Wu等^[25]用带亚甲基氯等活性反应点的联二吡啶的金属钬的小分子配合物单体,与苯乙烯单体进行原子转移自由基共聚(ATRP),得到线形或星形的高分子金属配合物。这是一种活性聚合,可以进行ATRP反应的单体非常广泛,几乎包括了所有适用于其他活性聚合体系的单体和一些目前无法进行活性聚合的单体,这样可以非常容易地控制聚合物材料的结构和组成,聚合物的分子质量也可以通过调节单体/引发剂的用量以及反应时间来控制,而且所得聚合物的分子质量分布很窄,更加有利于制备性能优越的发光材料。

3.3 开环易位共聚合

Meyers和Weck^[26]以带小分子金属配合物支链的降冰片烯作为聚合单元,采用开环易位聚合法合成了侧链含8-羟基喹啉铝的高分子。这种方法可适用于很多的官能团,通过使用不同的共聚单体,可以控制和改变共聚物的结构,进而调整共聚物的性质;同时,这种方法是一种活性聚合,能有效地控制分子质量及分子质量分布,获得所需的产品,另外它还避免了高分子链之间的交联。

综上,采用共聚合方法可以有效地控制分子质量及分子质量分布,还可以将其他溶解性能好的单体引入,从而改善高分子的溶解性能,使得聚合物能够很好地成膜,方便地制备具有一定形状的发光器件,同时它还避免了高分子链之间的交联,但由于单体是先被配合生成金属配合物,导致了聚合反应的空间位阻较大,影响单体反应活性,不能得到高分子质量的聚合物。其中,缩合共聚合要求参与反应的单体有活性基团,以利于反应的顺利进行,这相对限制了单体的选择范围;自由基共聚合是目前应用比较广泛的一种合成高分子金属配合物的方法,由于可以用于自由基聚合的单体比较多,可以合成各种骨架结构和特殊性能的功能材料,特别是文中所提及的原子转移自由基聚合,更广泛地拓展了可供选择的单体,由于它是一种活性聚合,可以对分子质量以及分子结构进行调控,是一类有很好的合成方法;而开环易位聚合需催化剂的参与,目前的应用还不多。

4 小分子配体直接与金属离子配位聚合

Chen和Archer^[27]用两端都带希夫碱类配体的

有机小分子与金属离子配位聚合生成高聚物,这类高分子金属配合物作为发光材料有很高的量子效率。Seward等^[28]用2,2',3'-三吡啶胺与 Ag^+ 在一定条件下偶联共聚合,因 Ag^+ 与不同位置的N配合,生成了不同配合方式的5种高分子金属配合物。El-Gahami等^[29]用1,4-(5-二磺酰基-8-羟基喹啉)哌嗪和金属离子合成了一系列高分子金属配合物。Kim等^[30]首先合成两端都有8-羟基喹啉配体的共轭有机小分子,再与金属离子配位配合,形成首尾相连的高分子金属配合物,这类小分子本身是全共轭的,有利于载流子的传递,而端基配体8-羟基喹啉与金属离子配合能力强。

Thomsen等^[31]用配位聚合合成了Zn-双-8-羟基喹啉的高分子,并通过自组装技术制备了薄膜,应用于电致发光器件。江涛^[32]也用配位聚合,同时采用分子识别原理通过分子、分子集合体或离子的自组装技术的超薄膜制备技术制备了含偶氮键的双-8-羟基喹啉锌及8-羟基喹啉铜配合物薄膜。

通过两端都含有配位基团刚性链的有机小分子配体直接与金属离子配位聚合形成的高分子金属配合物,具有很好的热稳定性质,但是由于几乎都是刚性链,金属离子的含量较高,比较难溶,引入自组装技术原位配位聚合就地产生高分子金属配合物,可以克服难溶、难加工成型的缺点,使其应用得到拓展。

5 金属配合物单体均聚

Reddinger等^[33-34]报道了用氧化还原聚合的方法,将一系列新颖的希夫碱类配体的金属配合物的单体在取代基不同、中心离子不同而均聚生成骨架不同的高分子,这些高分子可呈现不同颜色的薄膜,可望应用于电致变色的显示器材料。

Zhu等^[35]也用电化学聚合的方法合成了高分子金属配合物,其独特之处是,采用的菲咯啉配体的2,9位有冠醚链取代相连,形成了一个超分子体系,使得在与5,5'-二(2-联二噻唑基)-2,2'-联二吡啶同金属离子配合时,是自组装的过程,因而得到较为单一的金属配合小分子单体。Bloom等^[36]首先合成了带有长链末端为烯键的联二吡啶的金属钨的配合物,单体薄膜通过电化学聚合原位相互交链成高分子。对单体的结构进行适当的修改,可以调整聚合物的工作电压。

均聚反应原位聚合产生高分子金属配合物的合成方法简便,聚合反应需要克服较大的空间位阻,较

难得到高分子质量的材料,这会影响到高聚物的应用性能。

6 金属配合物小分子接枝在分子链上

张秀菊等^[37]通过自由基聚合,将马来酸铈(MAEu)熔融接枝到聚丙烯(PP)上,PP-g-MAEu是一类单色性好、亮度高的发光材料。Derosa等^[38]通过加聚反应合成了链端带有Ir的金属配合物的聚二甲基硅烷高分子。 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{vpy})\text{Cl}]$ 作为发色团在Karstedt's催化剂存在下经由硅氢化作用接在聚二甲基硅(PDMS)上。

将单反应活性点的小分子金属配合物通过化学反应接枝在分子链上,可以避免交联的发生,但是在制备单活性点的小分子金属配合物时,由于不同配合能力的配体的竞争效应存在,使得制备小分子的金属配合物的反应不能定量控制,故而目前这种方法研究的还比较少。

参考文献

- [1] Powell K R, McCleskey T M, Tumas W, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(5): 1301 - 1305.
- [2] Yasuda T, Yamamoto T. [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(20): 7513 - 7519.
- [3] Yu S C, Hou S J, Chan W K. [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(9): 3259 - 3273.
- [4] 唐洁渊, 章文贡. [J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(3): 13 - 16.
- [5] Wang Y P, Lei Z Q, Feng H Y, *et al.* [J]. *J Appl Polym Sci*, 1992, 45(9): 1641 - 1648.
- [6] Lu J P, Hlil A R, Meng Y Z, *et al.* [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38(5): 2887 - 2892.
- [7] Yu S C, Hou S J, Chan W K. [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(16): 5251 - 5256.
- [8] Pautsch T, Klemm E. [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(5): 1569 - 1575.
- [9] Lee J K, Yoo D, Rubner M F. [J]. *Chem Mater*, 1997, 9(8): 1710 - 1712.
- [10] Chan S H, Wong W T, Chan W K. [J]. *Chem Mater*, 2001, 13(12): 4635 - 4641.
- [11] Rasmussen S C, Thompson D W, Singh V, *et al.* [J]. *Inorg Chem*, 1996, 35(12): 3449 - 3450.
- [12] Ng W Y, Gong X, Chan W K. [J]. *Chem Mater*, 1999, 11(4): 1165 - 1170.
- [13] Peng Z H, Yu L P. [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(15): 3777 - 3778.
- [14] Peng Z H, Gharavi A R, Yu L P. [J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(20): 4622 - 4632.
- [15] Trouillet L, Nicola A D, Guillerez S. [J]. *Chem Mater*, 2000, 12(6): 1611 - 1621.
- [16] Walters K A, Trouillet L, Guillerez S, *et al.* [J]. *Inorg Chem*, 2000, 39(24): 5496 - 5509.
- [17] Ley K D, Whittle C E, Bartberger M D, *et al.* [J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(14): 3423 - 3424.
- [18] Leung A C W, Chong J H, Patrick B O, *et al.* [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(14): 5051 - 5054.
- [19] Chawdhury N, Kohler A, Friend R H. [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(3): 722 - 727.
- [20] Wilson J S, Chawdhury N, Al-Mandhary M R A, *et al.* [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(38): 9412 - 9417.
- [21] Fratoddi I, Battocchio C, Furlani A, *et al.* [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003, 674(1-2): 10 - 23.
- [22] Wang L H, Wang W, Zhang W G, *et al.* [J]. *Chem Mater*, 2000, 12(8): 2212 - 2218.
- [23] Serin J, Schultze X, Adronov A, *et al.* [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(14): 5396 - 5404.
- [24] Mitchell-Koch J T, Borovik A S. [J]. *Chem Mater*, 2003, 15(18): 3490 - 3495.
- [25] Wu X F, Collins J E, McAlvin J E, *et al.* [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(9): 2812 - 2821.
- [26] Meyers A, Weck M. [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(6): 1766 - 1768.
- [27] Chen H Y, Archer R D. [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(6): 1957 - 1964.
- [28] Seward C, Chan J, Song D T, *et al.* [J]. *Inorg Chem*, 2003, 42(4): 1112 - 1120.
- [29] El-Gahami M A, Abdalla E M. [J]. *Journal of Organometallic Polymers*, 2003, 13(1): 41 - 48.
- [30] Kim Sung-Hoon, Cui Jian-Zhong, Park Jin-Yong, *et al.* [J]. *Dyes and Pigments*, 2002, 55(2-3): 91 - 97.
- [31] Thomsen D L III, Bobin T P, Papadimitrakopoulos F. [J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(24): 6177 - 6178.
- [32] 江涛, 曾繁涂. [J]. *应用化学*, 2000, 17(3): 334 - 336.
- [33] Reddinger J L, Reynolds J R. [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(3): 673 - 675.
- [34] Reddinger J L, Reynolds J R. [J]. *Chem Mater*, 1998, 10(5): 1236 - 1243.
- [35] Zhu S S, Carroll P J, Swager T M. [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(36): 8713.
- [36] Bloom C J, Elliott C M, Schroeder P G, *et al.* [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(38): 9436 - 9442.
- [37] 张秀菊, 陈鸣才, 冯嘉春, 等. [J]. *中国稀土学报*, 2002, 20(特刊): 30 - 32.
- [38] Derosa M C, Mosher P J, Yap G P A, *et al.* [J]. *Inorg Chem*, 2003, 42(16): 4864 - 4872. ■