

文章编号 1672-6634(2023)03-0023-06

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2022110006

通过巴比耶聚合诱导发光实现非传统固有发光的波长调节研究

李倩², 黎明¹, 张子明¹, 付重先¹, 龙海容¹, 李德山², 万文明²

(1.福建永荣锦江股份有限公司,福建福州 350212; 2.中国科学院福建物质结构研究所,福建福州 350100)

摘要 非传统固有发光(NTIL)已经成为一类新兴的发光材料,对发光可调的 NTIL 材料的研究是非常令人期待的。巴比耶(Barbier)聚合诱导发光已被证明是设计可调节 NTIL 材料的通用方法。通过进行不同金属盐配合物 $[\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2]$ 和 $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$ 存在下的 Barbier 聚合,成功制备了具有有趣的聚集诱导发射(AIE)特性和发射波长可调性的 NTIL 聚合物,其发光具有绿色和黄色。AIE 型 NTIL 聚合物在白光发光二极管(LED)领域的进一步应用也已开展。这项工作为制备可调节 NTIL 材料提供了一种简单而有效的方法,给聚合物、NTIL、AIE 和 LED 等不同领域带来启发。

关键词 巴比耶聚合;聚合诱导发光;聚集诱导发光;非传统固有发光;白光 LED

中图分类号 O632.31

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Barbier Polymerization-Induced Emission as a Versatile Approach for Tunable Non-Traditional Intrinsic Luminescence

LI Qian², LI Ming¹, ZHANG Ziming¹, FU Zhongxian¹,
LONG Hairong¹, LI Deshan², WAN Wenming²

(1. Fujian Eversun Jinjiang Co., Ltd., Fuzhou 350212, China; 2. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350100, China)

Abstract Non-traditional intrinsic luminescence(NTIL) has become an emerging class of luminescent materials and the investigations on NTIL with tunable luminescence is highly desirable. Barbier polymerization-induced emission has been demonstrated as a versatile approach for the design of tunable non-traditional intrinsic luminescence. Through the Barbier polymerization in the presence of different complexes of metal salts $[\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2]$ and $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$, NTIL polymers with intriguing aggregation-induced emission(AIE) characteristics and tunable emission wavelengths were successfully prepared with green and yellow colors. Further application of AIE type NTIL polymer in the field of white light emitting diode(LED) has been carried out as well. This work therefore provides a simple and efficient method to achieve

收稿日期:2022-11-15

基金项目:国家自然科学基金项目(22271286,21971236);福建省工业和信息化厅 2022 年技术创新重点攻关项目(2022G015)资助

通讯作者:张子明,男,汉族,博士,研究方向:锦纶纤维专用色母粒及功能母粒的技术研究与产品应用开发,E-mail:zhang_ziming@163.com;万文明,男,汉族,博士,研究员,研究方向:巴比耶聚合方法,E-mail:wanwenming@fjirsm.ac.cn.

tunable NTIL, which might cause inspirations to different fields such as polymerization, NTIL, AIE and LED.

Key words Barbier polymerization; polymerization induced emission; aggregation-induced emission; non-traditional intrinsic luminescence; white LED

1 引言

发光聚合物材料由于出色的加工性能以及低廉的成本在纺织、成像、显示和照明等领域受到广泛关注^[1]。传统的发光聚合物是将分子进行共轭、 π - π 堆积等分子设计达到发光的目的。但这些策略用于设计发光部分的聚合策略存在合成过程繁多、合成收率低等问题。自然界中的天然发光结构不包含通过以上策略设计的传统发光体,如水母和萤火虫,这二者的发光与非共轭生物大分子系统密不可分。相比于传统荧光,没有明显发色团的非传统固有发光(NTIL)是一类新兴的、可模拟大自然的新型发光^[2-5]。近年来,NTIL聚合物因具有优异的性能而被广泛地研究。在过去,相比于被广泛关注的荧光基元设计,用于构建聚合物主链的聚合反应则较少受到关注。此外,大多数传统荧光材料在低浓度时具有优异的荧光发射行为,但是一旦转变为固态或高浓度溶液状态时,其荧光发射能力将大大减弱甚至消失,即发生聚集诱导猝灭(ACQ)现象。相比于传统荧光材料的ACQ现象,聚集诱导发射(AIE)类荧光材料在聚集状态下表现出更高的荧光发射能力,因而受到广泛关注^[6-9]。因此,进一步通过聚合反应来开发AIE型的NTIL聚合物具有重要的科学价值和实际应用价值。

巴比耶反应(Barbier reaction)是一类重要的有机人名反应,被广泛应用于有机合成领域长达120多年。巴比耶反应是在镁或锌等金属的作用下发生亲核加成的一类反应。与Victor Grignard(Phillippe Barbier的博士生)开发的格氏反应相比,巴比耶反应具有以下几个优点:一锅法、金属广泛适用性以及水分和其他活泼氢的耐受性^[10, 11]。2017年,我们成功地将巴比耶反应引入高分子领域,开发了一个新颖的巴比耶聚合反应方法。进一步,我们通过不同的单体分子设计策略,经AB型、 $A_2 + B_2$ 型、 $A_2 + B$ 型和 AB_2 型巴比耶聚合^[12-19],得到了一系列通过传统聚合方法难以制备的以芳基醇为主链的NTIL聚合物。在制备这些NTIL聚合物的过程中,巴比耶聚合表现出聚合诱导发光(PIE)的特性,即单体和聚合物重复单元不发光,而聚合物表现出NTIL特性。而且,这些NTIL聚合物的荧光发射具有可调性,即荧光类型可在AIE和ACQ之间调整。当取代基团含非苯环结构时,所得聚合物表现出弱或不发光。当所有取代基团均为苯环时,所得聚合物表现出NTIL特性。当所有苯环均可自由旋转时,其NTIL是AIE类型。当部分苯环不可自由旋转时,其NTIL是ACQ类型。通过不同类型的单体结构调控,可以实现AIE型NTIL发光波长的调控。但是,同一个单体的巴比耶聚合,只能得到一个发光颜色。因此,有必要进一步研究巴比耶PIE,实现同一单体下的可调NTIL特性,并得到不同荧光颜色的聚合物材料。这将简化NTIL聚合物的分子设计,实现其发光色彩的多样性,因此具有重要的科学价值和实际应用价值。

为此,我们通过引入金属盐配合物添加剂,研究巴比耶PIE方法在NTIL聚合物的可调发光方面的可行性。研究发现,金属盐配合物添加剂赋予了NTIL聚合物的发光多样性。通过引入不同的金属盐配合物,NTIL聚合物的发射波长得以调控,并实现波长红移。进一步,探索了NTIL聚合物在制备白光LED方面的应用。

2 实验部分

将三环己基膦(19.4 mg, 0.07 mmol)和氯化亚铜(4.6 mg, 0.05 mmol)溶解于1 mL四氢呋喃中,配位1 h后将4-溴二苯甲酮(1 g, 4.62 mmol)溶解于11.5 mL四氢呋喃溶液中。在氩气保护、室温下,通过注射器将金属盐配合物和单体同时投入含有磁子和新制干燥镁屑(0.13 g, 5.54 mmol),并经过反复三次抽真空、吹烫、除水除氧、充氮气的25 mL Schlenk管中,之后转移到80 °C的油浴锅中反应24 h。反应结束后,用饱和氯化铵水溶液对反应液进行淬灭,之后用二氯甲烷和水进行萃取,反复三次,合并有机相后过三氧化二铝柱子除去金属盐,并使用无水硫酸镁进行干燥,真空下旋转蒸发除去溶剂。最后,将产物于过量石油醚中沉淀纯化,过滤后真空干燥得到聚三苯甲醇。氯化镍参与的反应过程同上。

采用核磁共振(NMR Bruker 400 MHz)及 X 射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku Miniflex 600)分析聚合物的结构。采用凝胶渗透色谱(Agilent 1260 Infinity II)分析聚合物的分子量及分子量分布。聚合物的激发发射光谱、不同水体积分数的水/四氢呋喃混合溶液中的发射光谱采用荧光光谱仪(Shimadzu RF-5301pc)测试。聚合物在不同水体积分数的水/四氢呋喃混合溶液中 590 nm 下的透过率由紫外光谱仪(Perkin Elmer Lambda950)测试。

3 结果与讨论

3.1 聚三苯甲醇的结构表征

聚三苯甲醇核磁表征显示[图 1(a)],单体核磁氢谱中,化学位移 7.7 附近的峰为苯环上 a 位置氢的信号,7.6~7.7 间的多重峰为苯环上 b、d 和 e 位置氢的信号,7.4~7.5 间的多重峰为苯环上 c 位置氢的信号。而聚合物核磁氢谱中,7.1~7.9 间产生了宽泛的聚合物苯环信号。同时,3.0~3.2 附近产生了较宽的羟基信号。通过凝胶色谱对聚合物进行表征,结果表明获得的聚合物重均分子量为 16 300 g/mol,分子量分布为 2.61。所得聚合物粉末的 XRD 衍射图谱[图 1(c)]表明,聚合物在 5~38° 出现鼓包峰且未出现所用金属盐的特征峰,从而证实金属盐已被去除。

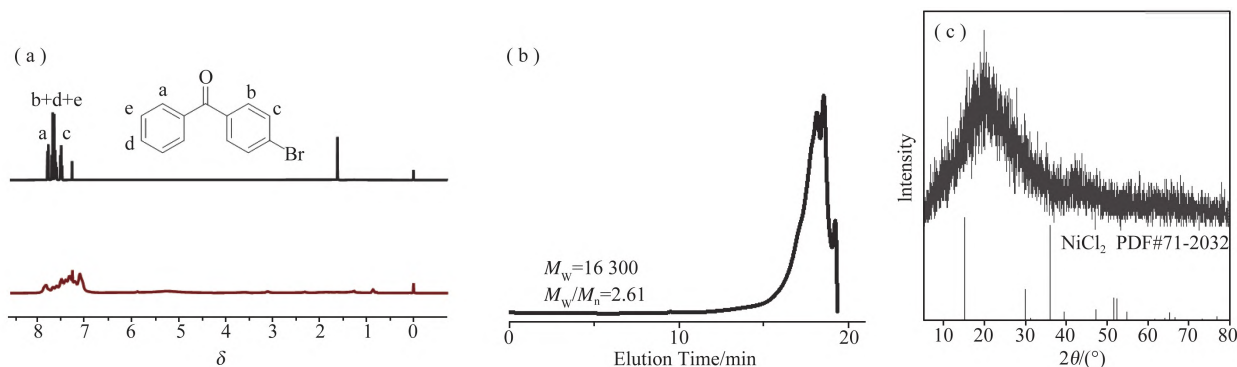


图1 聚三苯甲醇的结构表征(a)CDCl₃ 中 4-溴二苯甲酮和聚三苯甲醇的¹H NMR 谱;
(b)DMF 中测试得到聚三苯甲醇的 GPC 曲线;(c)聚三苯甲醇的粉末 XRD 衍射图谱

3.2 NTIL 聚三苯甲醇的发光性质

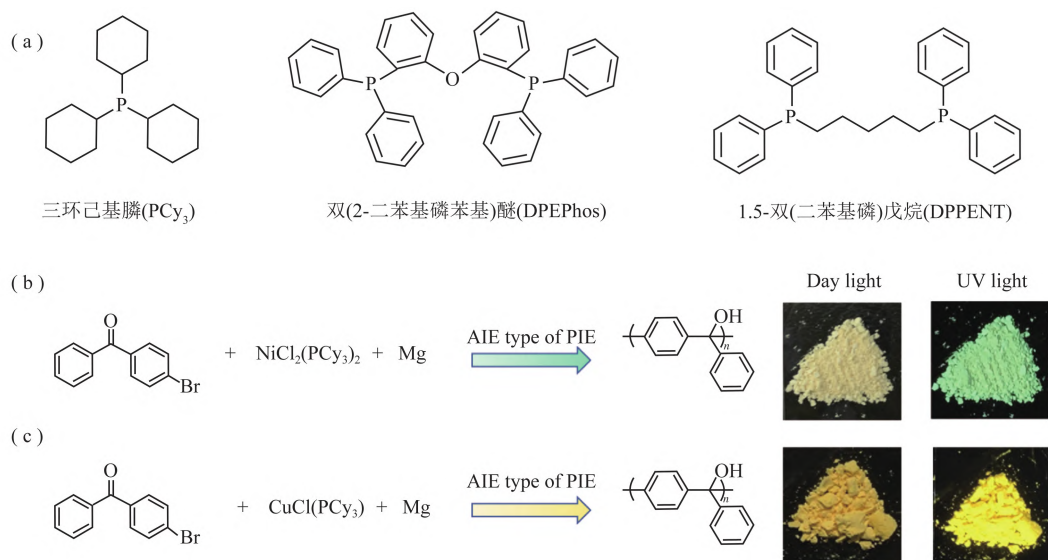


图2 实验所用到的配体及不同金属盐配合物作用下的巴比耶聚合诱导发光(365 nm 紫外光照射)(a)实验所用到的配体;
(b)NiCl₂(PCy₃)₂ 和(c)CuCl(PCy₃)作用下所得聚合物的固态发光

巴比耶聚合法所采用的单体在反应前皆不具备发光特性,聚合后,得到的聚三苯甲醇聚合物实现了非共振发光,并具有 AIE 发光特性,其粉末发光情况如图 2 所示。双(2-二苯基磷苯基)醚、1,5-双(二苯基磷)戊烷等配体与金属盐配合后,均能对聚合物的发射波长产生影响。但选用双(2-二苯基磷苯基)醚、1,5-双(二苯

基磷)戊烷作为配体后聚合物的产率有所降低,而三环己基磷配体得到的聚合物产率最高(65%),因此确定三环己基磷为最佳配体,与氯化镍、氯化亚铜配合,参与反应。在引入金属盐配合物作为添加剂后,成功通过巴比耶 PIE 法制备了发光可调的 NTIL 聚合物。在巴比耶聚合过程中,金属盐配合物的引入,会与聚合物末端羰基以及侧链 C-O-Mg 键发生配位和离子交换作用,从而导致聚合物链的空间链缠绕有所不同。由于空间共轭效应是此类 NTIL 聚合物发光的重要影响因素,因此,不同金属盐配合物的引入,对聚合物的空间链缠绕影响程度不同,进而得到不同的发光波长。当引入的添加剂为 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ 时,聚合物发出绿色荧光[图 2(b)];当引入的添加剂为 $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$ 时,聚合物发出黄色荧光[图 2(c)]。

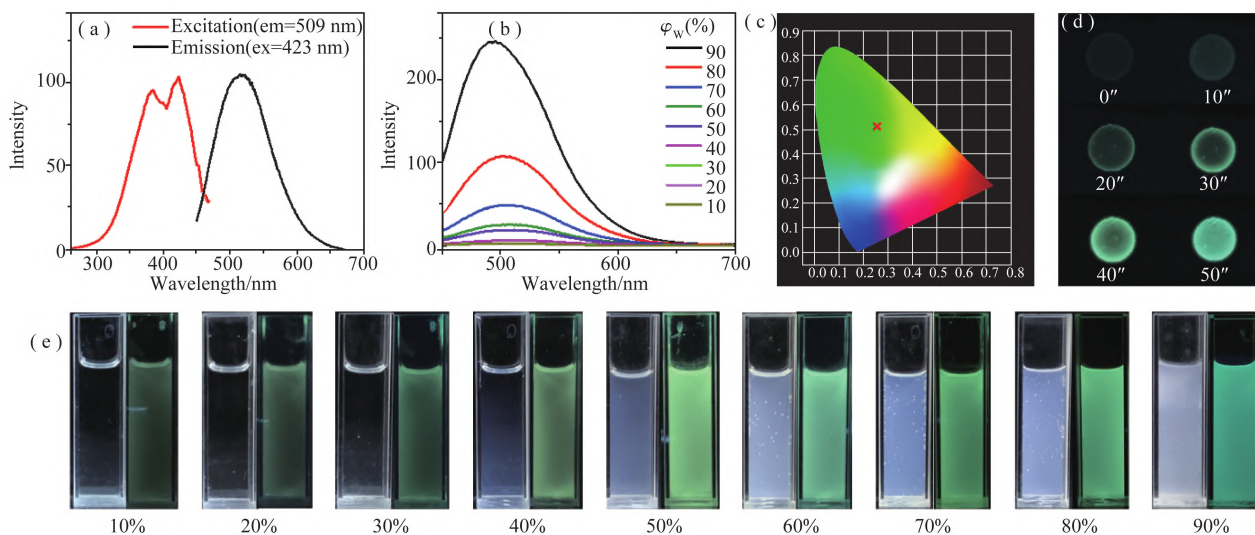


图3 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ 作用下所得聚三苯甲醇的发光特性(a)聚三苯甲醇在固态下的激发(红线)和发射(黑线)光谱;(b)聚三苯甲醇在不同 φ_w 的水/四氢呋喃混合溶液中的发射光谱(423 nm 激发);(c) 聚三苯甲醇的 CIE 坐标;(d)薄层色谱层析板上一滴聚三苯甲醇溶液(10 mg/mL)在不同蒸发时间下(时间单位为秒)的照片(365 nm 的紫外灯照射下);(e)聚三苯甲醇(0.1 mg/mL)在不同 φ_w 的水/四氢呋喃混合溶液中的照片(分别在日光和 365 nm 的紫外灯照射下)

如图 3(a)所示,在 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ 作用下,聚三苯甲醇的最大激发波长为 423 nm,最大发射波长为 509 nm。从图 3(b, e)可以看出,随着水含量的增加,聚合物的发射强度渐渐增大。当水的体积分数(φ_w)低于 40% 时,聚合物溶液为透明并微弱发光。而当 φ_w 由 50% 增加至 90%,聚合物溶液逐渐发生相分离,发光渐渐增强,并且日光灯下可以明显看到混合溶液逐渐浑浊。通过在薄层色谱板上滴加聚三苯甲醇溶液而观察到的现象,进一步证明其 AIE 行为,见图 3(d)。在 365 nm 紫外灯的照射下,随着时间的推移,溶剂逐渐挥发,聚合物开始在薄层色谱板上聚集,荧光逐渐出现并增强。聚合物的 CIE 坐标为(0.25,0.49),见图 3(c)。

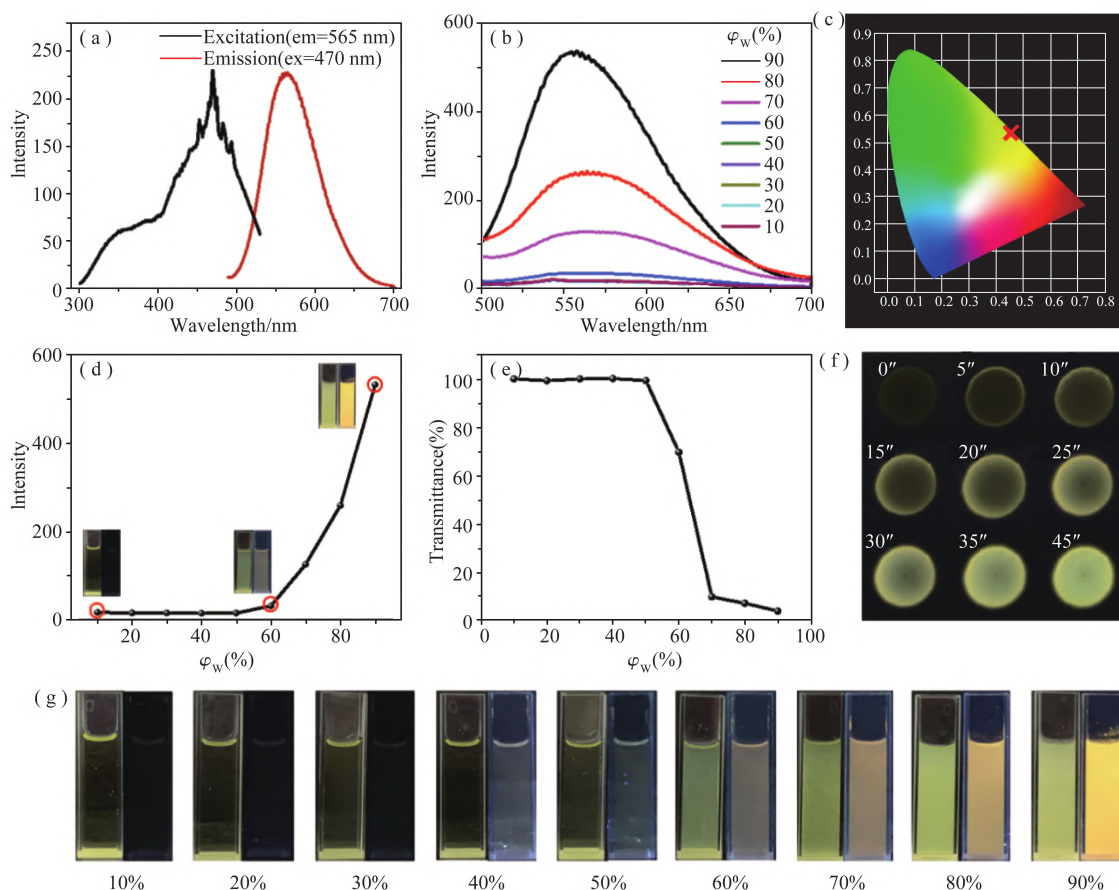
如图 4(a)所示, $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$ 作用下,聚三苯甲醇的最大激发波长为 470 nm,最大发射波长为 565 nm。通过往四氢呋喃溶液中添加水,说明了其 AIE 行为。从图 4(b, d)可以看出,随着水含量的增加,聚合物的发射强度渐渐增大。当 φ_w 低于 50% 时,聚合物溶液为透明并微弱发光。而当 φ_w 由 60% 增加至 90%,聚合物溶液逐渐发生相分离,发光渐渐增强,并且日光灯下可以明显看到混合溶液逐渐浑浊,同时在 590 nm 处的紫外透过率逐渐降低到 5% 以下,见图 4(e, g)。通过在薄层色谱板上滴加聚三苯甲醇溶液观察到的现象,进一步证明其 AIE 行为。从图 4(f)中可以看出,于 365 nm 紫外灯的照射下,随着时间的推移,溶剂逐渐挥发,聚合物开始在薄层色谱板上聚集,荧光逐渐出现并增强。如图(c)所示,聚合物的 CIE 坐标为(0.45,0.54)。

3.3 应用

白光二极管(LED)是一种非常重要的节能照明设备。根据现有的研究,将黄色荧光聚合物与蓝色 LED 相结合^[20],可以制备简易的白光 LED 灯。如上文所述,将金属盐配合物引入巴比耶聚合法,可以得到具有 AIE 性质的黄色荧光聚合物。由于其可以发出黄色荧光,可以成为制备简易白光 LED 灯的理想材料。

将聚合物用四氢呋喃溶解,涂覆在蓝色 LED[图 5(a, b)]表面,待溶剂蒸发后形成聚合物薄膜[图 5(c)],得到简易白光 LED 灯。所得白光 LED 灯由 3 V 电源供电,见图 5(d)。进一步确认简易白光 LED 灯的性能,测试了它们的 CIE 坐标。如图 5(e)所示,随机选取带三个有聚合物薄膜的蓝色 LED 灯,其 CIE 坐

标分别为(0.323 7, 0.319 2)、(0.306 7, 0.296 3)和(0.329 1, 0.328 3),接近纯白光(0.33, 0.33)。



注:(a)聚三苯甲醇在固态下的激发(黑线)和发射(红线)光谱;(b)聚三苯甲醇在不同 φ_w 的水/四氢呋喃混合溶液中的发射光谱(470 nm 激发);(c)聚三苯甲醇的 CIE 坐标;(d)聚三苯甲醇(0.1 mg / mL)在不同 φ_w 的水/四氢呋喃混合溶液中的发射强度图(470 nm 激发);(e)聚三苯甲醇(0.1 mg / mL)在不同 φ_w 的水/四氢呋喃混合溶液中在 590 nm 下的透过率;(f)薄层色谱析板上滴聚三苯甲醇溶液(10 mg / mL)在不同蒸发时间下(时间单位为秒)的照片(365 nm 的紫外灯照射下);(g)聚三苯甲醇(0.1 mg / mL)在不同 φ_w 的水/四氢呋喃混合溶液中的照片(分别在日光和 365 nm 的紫外灯照射下)

图 4 $\text{CuCl}(\text{PCy})_3$ 作用下所得聚三苯甲醇的发光特性

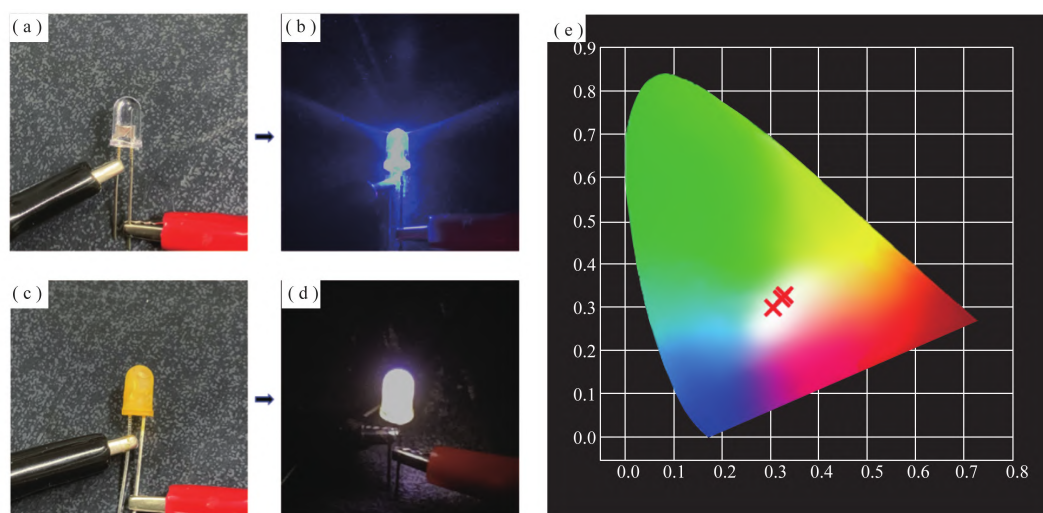


图 5 简易 LED 灯的制备(a)未进行涂覆的蓝色 LED 灯;(b)用 3 V 电源点亮的蓝色 LED 灯;(c)涂覆有聚三苯甲醇聚合物的蓝色 LED 灯;(d)通过 3 V 电源点亮的涂覆有聚三苯甲醇聚合物的蓝色 LED 灯;(e)涂覆有聚三苯甲醇聚合物的蓝色 LED 灯发光波长的 CIE 坐标

4 结论

通过在巴比耶聚合法中引入金属盐配合物,成功实现了三苯甲醇聚合物发光的多样性。所得聚合物不含传统发光基元,在溶解状态下不发光,而在聚集状态下发出明亮的荧光,从而表现出有趣的 AIE 型 NTIL 发光特性。配体筛选结果表明,在该巴比耶聚合诱导发光体系中,三环己基磷为最佳配体。当引入的金属盐配合物为 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ 时,所得聚合物发出绿色荧光;当引入的金属盐配合物为 $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$ 时,所得聚合物发出黄色荧光。通过在蓝光 LED 灯表面涂覆黄色发光的 NTIL 聚合物,成功实现了简易白光 LED 灯的制备,证明了所得三苯甲醇聚合物的潜在应用性。该研究拓展了非传统发光的设计思路,有望在 AIE、PIE 及 NTIL 等领域得到广泛关注。

参 考 文 献

- [1] HU R, LEUNG N L C, TANG B Z. AIE macromolecules: syntheses, structures and functionalities[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(13): 4494-4562.
- [2] LAI Y, ZHU T, GENG T, et al. Effective internal and external modulation of nontraditional intrinsic luminescence[J]. Small, 2020, 16(49): 2005035.
- [3] WANG R, YUAN W-Z, ZHU X. Aggregation-induced emission of non-conjugated poly(amido amine)s: discovering, luminescent mechanism understanding and bioapplication[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2015, 33(5): 680-687.
- [4] ZHAO E, LAM J W Y, MENG L, et al. Poly(maleic anhydride)-alt-(vinyl acetate): a pure oxygenic nonconjugated macromolecule with strong light emission and solvatochromic effect[J]. Macromolecules, 2015, 48(1): 64-71.
- [5] ZHU S, ZHANG J, WANG L, et al. A general route to make non-conjugated linear polymers luminescent[J]. Chemical Communications, 2012, 48(88): 10889-91.
- [6] 杜宪超, 王佳, 秦安军, 等. 聚集诱导发光探针分子在荧光传感中的应用[J]. 科学通报, 2020, 65(15): 1428-1447.
- [7] 彭邦银, 许适当, 池振国, 等. 压致变色聚集诱导发光材料[J]. 化学进展, 2013, 25(11): 1805-1820.
- [8] 张双, 秦安军, 孙景志, 等. 聚集诱导发光机理研究[J]. 化学进展, 2011, 23(4): 623-636.
- [9] XU C, WU T, DUAN L, et al. A naphthalimide-derived hypochlorite fluorescent probe from ACQ to AIE effect transformation[J]. Chemical Communications, 2021, 57(86): 11366-11369.
- [10] KEH C C K, WEI C M, LI C J. The Barbier-Grignard-type carbonyl alkylation using unactivated alkyl halides in water[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(14): 4062-4063.
- [11] ZHOU F, LI C J. The Barbier-Grignard-type arylation of aldehydes using unactivated aryl iodides in water[J]. Nature Communications, 2014, 5: 4254.
- [12] JING Y N, LI S S, SU M Q, et al. Barbier hyperbranching polymerization-induced emission toward facile fabrication of white light-emitting diode and light-harvesting film[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(42): 16839-48.
- [13] LI S S, JING Y N, BAO H L, et al. Exploitation of monofunctional carbonyl resources by Barbier polymerization for materials with polymerization-induced emission[J]. Cell Reports Physical Science, 2020, 1(7): 100116.
- [14] LI S S, ZHU N B, JING Y N, et al. Barbier self-condensing Ketyl polymerization-induced Emission: a polarity reversal approach to reversed polymerizability[J]. Iscience, 2020, 23(4): 101031.
- [15] SHENG Y J, SU M, XIAO H, et al. Barbier hyperbranching polymerization-induced emission from an AB-type monomer[J]. Chemistry-A European Journal, 2023, DOI: 10.1002/chem.202201194.
- [16] SHI Q X, LI Q, XIAO H, et al. Room-temperature Barbier single-atom polymerization induced emission as a versatile approach for the utilization of monofunctional carboxylic acid resources[J]. Polymer Chemistry, 2022, 13(5): 592-599.
- [17] SHI Q X, XIAO H, SHENG Y J, et al. Barbier single-atom polymerization induced emission as a one-pot approach towards stimuli-responsive luminescent polymers[J]. Polymer Chemistry, 2022, 13(31): 4524-3454.
- [18] SU M, LI T, SHI Q X, et al. Barbier-type nitro/nitroso addition polymerization as a versatile approach for molecular design of polyaryl-amines through C-N bond formation[J]. Macromolecules, 2021, 54(21): 9919-9926.
- [19] SUN X L, LIU D M, TIAN D, et al. The introduction of the Barbier reaction into polymer chemistry[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1210.
- [20] LIU B, DUAN H-Y, WANG Y-L, et al. A fluorescein-centered polymer as a phosphor for fabricating pure white light-emitting diodes[J]. Materials Horizons, 2018, 5(5): 932-938.

(责任编辑:蒲锡鹏)