

第一季度工作报告

(2011.01.01-03.31)

<http://ps-lab.ciac.jl.cn>

目 录

一、研究工作进展	1
主要论文	1
主要进展	4
二、学术交流	27

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2011年04月22日

一、研究工作进展

实验室2011年一季度在Biomacromolecules, Chem. Commun., Dalton T., J. Chem. Phys., J. Colloid Interf. Sci., J. Mater. Chem., J. Membrane Sci., J. Phys. Chem. B, J. Phys. Chem. C, Langmuir, Macromol. Biosci., Macromolecules, Organic Electron., Organometallics, Phys. Chem. Chem. Phys., Polymer, Prog. Polym. Sci. 等SCI收录杂志上发表学术论文48篇, 其中影响因子大于3的21篇(实验室为第一单位)。

主要论文如下:

1. Pattern formation by dewetting of polymer thin film
Longjian Xue, Yanchun Han*
Prog. Polym. Sci., 36(2), 269-293, 2011
2. Synthesis of aluminium-doped ZnO nanocrystals with controllable morphology and enhanced electrical conductivity
Zhihui Lu, Jinxiang Zhou, Aijun Wang, Ning Wang, Xiaoniu Yang
J. Mater. Chem., 21(12), 4161-4167, 2011
3. Stereospecific cyclopolymerization of alpha,omega-diolefins by pyridylamidohafnium catalyst with the highest activity
Xincui Shi, Yongxia Wang, Jingyu Li, Dongmei Cui, Yongfeng Men, Yuesheng Li*
Macromolecules, 44(4), 1062-1065, 2011
4. Iterative binomial synthesis of monodisperse polyfluorenes up to 64-mers and their chain-length-dependent properties
Qilin Wang, Yao Qu, Hongkun Tian, Yanhou Geng*, Fosong Wang
Macromolecules, 44(6), 1256-1260, 2011
5. Chemosynthesis of poly(epsilon-lysine)-analogous polymers by microwave-assisted click polymerization
Jinshan Guo, Ying Wei, Dongfang Zhou, Pingqiang Cai, Xiabin Jing, Xuesi Chen, Yubin Huang*
Biomacromolecules, 12(3), 737-746, 2011

6. Anion effects in organic dye-sensitized mesoscopic solar cells with ionic liquid electrolytes: Tetracyanoborate vs dicyanamide
Difei Zhou, Yu Bai, Jing Zhang, Ning Cai, Mei Su, Yinghui Wang, Min Zhang, Peng Wang*
J. Phys. Chem. C, 115(3), 816-822, 2011
7. An Energetic and kinetic view on cyclopentadithiophene dye-sensitized solar cells: The influence of fluorine vs ethyl substituent
Difei Zhou, Ning Cai, Huijin Long, Min Zhang, Yinghui Wang, Peng Wang*
J. Phys. Chem. C, 115(7), 3163-3171, 2011
8. Highly cis-1,4-selective living polymerization of 1,3-conjugated dienes and copolymerization with ϵ -caprolactone by bis(phosphino)carbazolide rare-earth-metal complexes
Lingfang Wang, Dongmei Cui*, Zhaomin Hou*, Wei Li, Yang Li
Organometallics, 30(4), 757-767, 2011
9. Observations and mechanistic insights on unusual stability of neutral nickel complexes with a sterically crowded metal center
Dongpo Song, Yongxia Wang, Hongliang Mu, Baixiang Li, Yuesheng Li*
Organometallics, 30(5), 925-934, 2011
10. Anion-correlated conduction band edge shifts and charge transfer kinetics in dye-sensitized solar cells with ionic liquid electrolytes
Min Zhang, Jing Zhang, Yu Bai, Yinghui Wang, Mei Su, Peng Wang*
Phys. Chem. Chem. Phys., 13(9), 3788-3794, 2011
11. Neutral copper(I) phosphorescent complexes from their ionic counterparts with 2-(2'-quinolyl)benzimidazole and phosphine mixed ligands
Junhui Min, Qisheng Zhang, Wei Sun, Yanxiang Cheng*, Lixiang Wang*
Dalton T., 40(3), 686-693, 2011

12. Novel heteroligated titanium complexes with fluorinated salicylaldiminato and beta-enaminoketonato ligands: synthesis, characterization and catalytic behavior in vinyl addition polymerization of norbornene
Yingyun Long, Weiping Ye, Ping Tao, Yuesheng Li*
Dalton T., 40(7), 1610-1618, 2011
13. Microstructure of two polypropylene homopolymers with improved impact properties
Yandi Fan, Chunyu Zhang, Yanhu Xue, Xuequan Zhang, Xiangling Ji*, Shuqin Bo
Polymer, 52(2), 557-563, 2011
14. Self-assembly of the AB/BC diblock copolymer mixture based on hydrogen bonding in a selective solvent: A monte carlo study
Yuanyuan Han, Wei Jiang*
J. Phys. Chem. B, 115 (10), 2167-2172, 2011,
15. Enhanced performances of hybrid polymer solar cells with p-methoxybenzoic acid modified zinc oxide nanoparticles as an electron acceptor
Shuyan Shao, Fengmin Liu, Gang Fang, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang
Organic Electron., 12(4), 641-647, 2011
16. Patterning of pinhole free small molecular organic light-emitting films by ink-jet printing
Zicheng Ding, Rubo Xing*, Qiang Fu, Dongge Ma*, Yanchun Han
Organic Electron., 12(4), 703-709, 2011
17. Improved biocompatibility and antifouling property of polypropylene non-woven fabric membrane by surface grafting zwitterionic polymer
Jie Zhao, Qiang Shi, Shifang Luan, Lingjie Song, Huawei Yang, Hengchong Shi, Jing Jin, Xinglin Li*, Jinghua Yina*, Paola Stagnaro
J. Membrane Sci., 369(1-2), 5-12, 2011
18. Chemo-physical and biological evaluation of poly(L-lysine)-grafted chitosan copolymers used for highly efficient gene delivery
Haijun Yu, Chao Deng, Huayu Tian, Tiancheng Lu, Xuesi Chen, Xiabin Jing*
Macromol. Biosci., 11(3), 352-361, 2011

19. Effect of the concentration on sol-gel transition of telechelic polyelectrolytes
Ran Zhang, Tongfei Shi, Hongfei Li, Lijia An
J. Chem. Phys., 134(3), 034903, 2011
20. Tuning the stop bands of inverse opal hydrogels with double network structure by controlling the solvent and pH
Jianying Wang, Yanchun Han*
J. Colloid Interf. Sci., 353(2), 498-505, 2011

主要进展如下:

1. Pattern formation by dewetting of polymer thin film

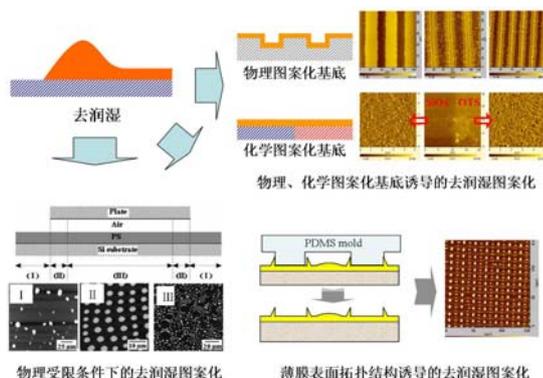
Longjian Xue, Yanchun Han*

Prog. Polym. Sci., 36(2), 269-293, 2011

有序图案构筑与响应功能是材料科学、信息科学和生命科学等多学交叉的新方向。高分子微纳图案化不仅能够满足微加工技术发展趋势的要求,而且具有突出优势。因此,被认为是未来发展不依赖于传统刻蚀技术的微加工技术的新方向。高分子薄膜去润湿诱导有序图案构筑是一种"自下而上"制备大面积图案的有效方法。

中国科学院长春应化所高分子化学与物理国家重点实验室韩艳春课题组围绕"高分子薄膜去润湿诱导有序图案构筑"这一重要主题展开了多年研究,取得了系列研究成果。近期,该课题组为高分子权威综述杂志《高分子科学进展》(Longjian Xue and Yanchun Han, Pattern formation by dewetting of polymer thin film, Progress in Polymer Science, 2011, 36 (2), 269-293)撰写了相关综述。综述系统介绍了高分子薄膜去润湿机理,然后从理论和实验两方面就高分子薄膜去润湿诱导有序图案构筑展开了广泛而深入的讨论,包括物理、化学图案化基底诱导的去润湿图案化、物理受限条件下的去润湿图案化、薄膜表面拓扑结构诱导的去润湿图案化和三相线运动过程诱导的去润

湿图案化等。最后就高分子薄膜润湿诱导图案化技术与其他技术的交叉结合以及应用进行了深入讨论，并对高分子薄膜去润湿诱导有序图案构筑的未来发展进行了展望。

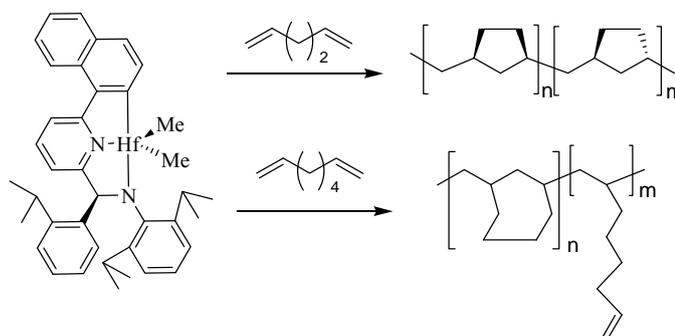


2. Stereospecific cyclopolymerization of α,ω -diolefins by pyridylamidohafnium catalyst with the highest activity

Xincui Shi, Yongxia Wang, Jingyu Li, Dongmei Cui, Yongfeng Men, Yueheng Li*

Macromolecules, 44(4), 1062-1065, 2011

金属有机配合物的发展为聚烯烃的立体选择性聚合以及合成嵌段聚合物的研究提供了前所未有的机遇。环烯烃聚合物具有显著的特性，比如良好的热、化学稳定性，低导电性，非亲水性以及高的透明性。 α,ω -双烯烃的成环聚合是合成环状聚烯烃简单有效的方式。然而， α,ω -双烯烃的聚合通常会伴随交联，悬挂双键等副反应，而且聚合物链中的环状结构缺乏立体选择性。因此发现和发展对 α,ω -双烯烃的聚合具有高的成环选择性以及立体选择性的催化剂仍然是烯烃聚合领域的一大挑战。



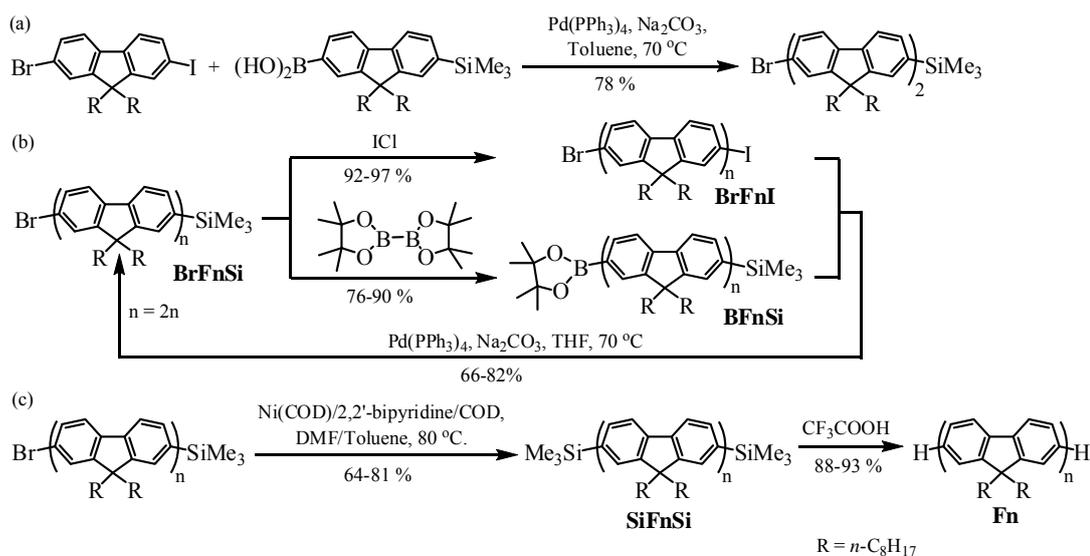
为了实现 α,ω -双烯烃的成环可控聚合，李悦生课题组研究了吡啶亚胺二甲基铈催化剂，在以 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 为助催化剂，三异丁基铝（TIBA）作为清扫剂的情况下，对 α,ω -双烯烃的聚合行为。实验证明，该催化剂能高效催化 α,ω -双烯烃的聚合。其催化活性达到 $10^6 \text{ g polymer/mol}_{\text{Hr}}\text{h}$ 比传统的茂铈基催化剂高将近一个数量级。所得聚合物的数均分子量为 63.3 kg/mol ，是该结构聚合物目前报道的最高值。制备的聚合物的结构如 Scheme 1 所示。对于 1,5-己二烯的聚合，可以得到完全环化的高顺式高等规度的聚（亚甲基-1,3-环戊烯）。其顺式选择性可达 69.5%，等规选择性达 98.7%。对于 1,7-辛二烯的聚合，其成环选择性有所降低，但是所得聚合物的顺式结构为 100%，而且等规性也大于 99%。通过液质联用分析滤液，发现了 m/z 为 595 的化合物，结合 DFT 计算的结果，推测单体修饰的配合物是真正的催化活性种。而且，DFT 计算的结果，表明配合物倾向于形成扭船式的过渡态，进而得到顺式为主的产品。理论计算的结果跟实验事实相符。

3. Iterative binomial synthesis of monodisperse polyfluorenes up to 64-mers and their chain-length-dependent properties

Qilin Wang, Yao Qu, Hongkun Tian, Yanhou Geng*, Fosong Wang

Macromolecules, 44(6), 1256-1260, 2011

共轭聚合物的凝聚态结构是影响其性能的主要因素之一，与共轭聚合物相比，单分散共轭聚合物结构确定、易于提纯，是研究共轭聚合物凝聚态结构的理想模型。但是，单分散共轭聚合物的合成是一大挑战，需要对合成策略与路线进行精细设计。因此，我们选取聚芴——目前最重要的蓝光高分子材料作为研究对象，发展了单分散聚(9,9-二辛基芴)的指数增长合成方法，利用该方法得到 > 500 mg 的六十四聚芴，分子量高达 25018 g/mol。



Scheme 1. 单分散聚茱 **SiFnSi** 和 **Fn**的合成路线。

合成路线如Scheme 1所示，从一端Br取代、另一端SiMe₃保护基团取代的二联茱出发，Br和SiMe₃基团可分别转化为硼酸酯和I，得到BF₂Si和BrF₂I。由于在Suzuki偶联反应中C-I键活性高，BF₂Si和BrF₂I反应可以高产率得到BrF₄Si。再重复这一过程三次，即可得到一端Br取代、另一端SiMe₃取代的三十二聚茱BrF₃₂Si，进一步通过Yamamoto偶联即可得到六十四聚茱SiF₆₄Si (Scheme 1c)。可以看到，每一步偶联反应，产物的分子量增加一倍。SiMe₃保护基团在三氟乙酸存在下即可完全脱去，得到H封端的六十四聚茱F₆₄。产物的结构经¹H NMR、MALDI-TOF质谱和GPC测量确认。

初步研究了单分散聚茱SiFnSi和Fn的光物理和热力学性质，熔点(*T_m*)、清亮点(*T_{N-I}*)以及紫外-可见吸收光谱中的最大吸收峰位均随着聚茱重复单元数*n*的增加不断升高，并且直到六十四聚体也未达到饱和。以分子量介于6400-26000 g/mol的单分散聚茱SiFnSi测量了Mark-Houwink方程中聚茱的α值，发现在四氢呋喃中α = 1.15，证实了聚茱主链的半刚性特征。

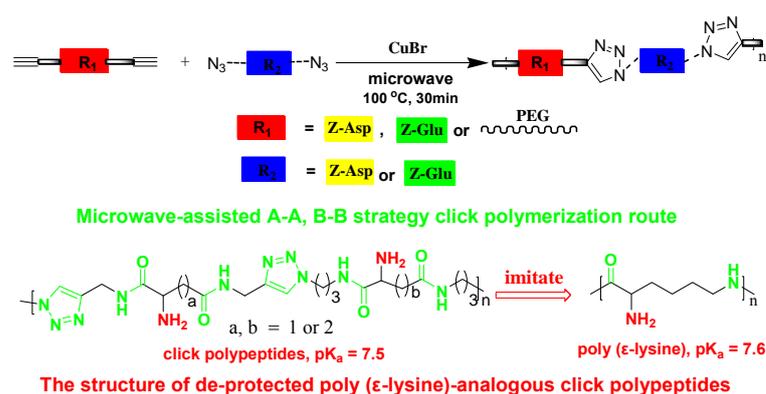
4. Chemosynthesis of poly(epsilon-lysine)-analogous polymers by microwave-assisted click polymerization

Jinshan Guo, Ying Wei, Dongfang Zhou, Pingqiang Cai, Xiabin Jing, Xuesi Chen, Yubin Huang*

Biomacromolecules, 12(3), 737-746, 2011

作为一种生物合成的天然聚阳离子， ϵ -聚赖氨酸(ϵ -PL, $pK_a = 7.6$)不同于化学合成的 L-聚赖氨酸($pK_a = 9-10$)，它具有可食用、无毒及 pK_a 值低等优点。其侧链 α -氨基的存在似乎对其在防腐、抗菌、基因转染及内毒素清除方面的应用起着至关重要的作用。由于生物合成 ϵ -PL 后处理过程繁琐，国内技术尚不成熟，且国外此类产品对中国禁运，而 L-赖氨酸的大环单体（包括九元环的 N-羧基 ϵ -氨基内酸酐和七元环的内酰胺）难以合成，加上 α -氨基保护的 L-赖氨酸的溶解性差， ϵ -PL 的化学合成至今未见报道。

为了用化学方法合成 ϵ -PL 的类似物，黄宇彬课题组利用近年来新兴的“点击化学”所得到的三唑环能模拟酰胺键结构的特点，通过巧妙地实验设计，从天然氨基酸——天冬（或谷）氨酸出发，通过微波辅助的 click 聚合方法得到了一系列 click 聚肽。其结构和聚合过程如下：



所得的 click 聚肽具有和 ϵ -PL 近似的低的 pK_a 值 (7.5) 和细胞毒性。将其固载到交联的聚苯乙烯微球上，研究其从蛋白质溶液中选择性吸附内毒素的性能，click 聚肽也表现出和 ϵ -PL 近似的吸附选择性。这些实验结果表明 click 聚肽在主要性能上能很

好的模拟 ϵ -PL，并能代替它用在内毒素选择性清除、抗菌、防腐及基因转染等领域。

另外我们还将 PEG 引入 click 聚肽的主链中，所得聚合物有望用作带有 PEG 遮蔽的功能化基因转染体系，并可用来引发 NCA 聚合得到双亲性接枝共聚物。

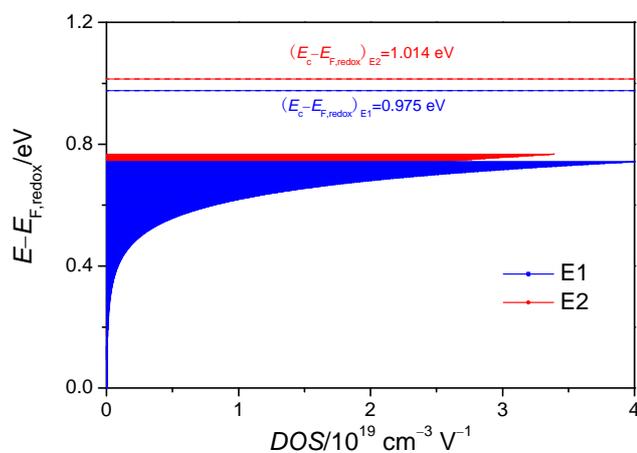
5. Anion effects in organic dye-sensitized mesoscopic solar cells with ionic liquid

electrolytes: Tetracyanoborate vs dicyanamide

Difei Zhou, Yu Bai, Jing Zhang, Ning Cai, Mei Su, Yinghui Wang, Min Zhang, Peng Wang*

J. Phys. Chem. C, 115(3), 816-822, 2011

基于前期研发的高吸收系数有机染料 C218，在本工作中我们系统考察了具有不同结构特征的阴离子（ TCB^- 与 DCA^- ）对有机染料敏化太阳能电池性能的影响规律，发现 TCB^- 赋予器件更宽、更高的光电流响应， DCA^- 赋予器件更高的光电压。电阻抗谱及时间分辨单光子技术测试表明：相对于 DCA^- ， TCB^- 诱导二氧化钛导带底略微下移（如下图），促使含有 TCB^- 的器件具有更大的界面电子注入驱动力，表现出更高的激子解离效率。此外，我们通过引入有效复合速率常数 U_{0k} 描述二氧化钛/电解质界面电荷转移特征，发现含 DCA^- 的电池具有较大的 U_{0k} ，造成器件开路电子浓度低，部分抵消了二氧化钛导带底上移对电压的正贡献。



图：不同电解质中 TiO_2 表面态分布。E1：含有 TCB^- ；E2：含有 DCA^-

6. An Energetic and kinetic view on cyclopentadithiophene dye-sensitized solar cells: The influence of fluorine vs ethyl substituent

Difei Zhou, Ning Cai, Huijin Long, Min Zhang, Yinghui Wang, Peng Wang*

J. Phys. Chem. C, 115(7), 3163-3171, 2011

有机染料敏化太阳能电池器件性能近年来得到不断提升,然而距离高效钉基器件仍有一定的差距。为进一步获得性能提升,深入理解分子结构-器件性能关系显得尤为重要。在本工作中,我们以亲脂烷氧基三芳胺为电子给体,亲水氰基丙烯酸为电子受体,结合氟或乙基取代的双噻吩并环戊二烯(CPDT)共轭单元,合成出有机染料 C223 与 C224。研究表明:相对于 C224 染料, C223 诱导二氧化钛导带底下移了 0.01 eV,但吸附在 TiO_2 薄膜上的 C224 的激发态氧化还原电位比 C223 负 0.18 V,因此基于 C224 的器件表现出明显增大的激子解离效率和外量子效率;此外,基于 C224 的电池具有更低的复合反应级数,表现出更高的光电压。

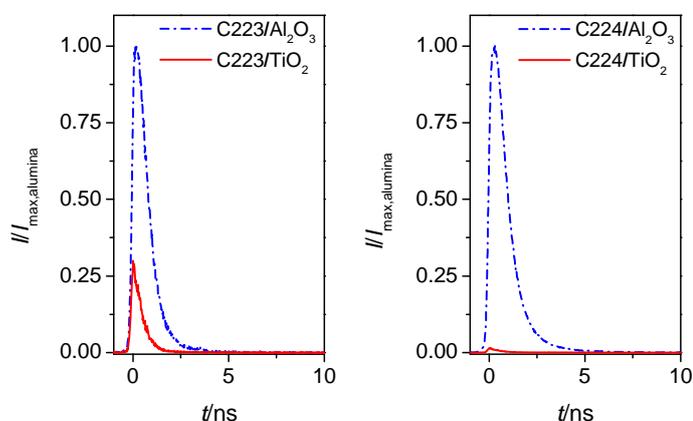
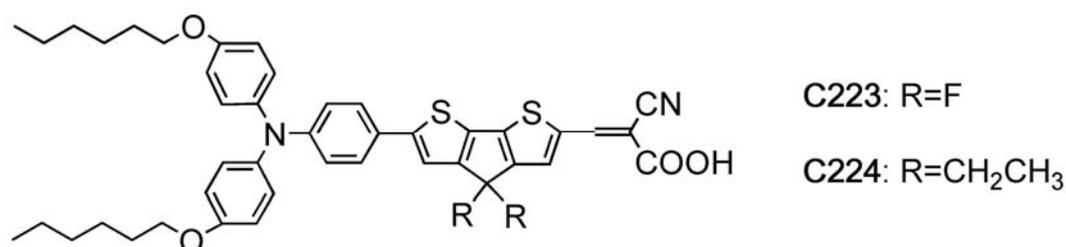


图: 染料分子结构和在 Al_2O_3 或 TiO_2 薄膜上的发光动力学。

7. Highly cis-1,4-selective living polymerization of 1,3-conjugated dienes and copolymerization with ϵ -caprolactone by bis(phosphino)carbazolide rare-earth-metal complexes

Lingfang Wang, Dongmei Cui*, Zhaomin Hou*, Wei Li, Yang Li

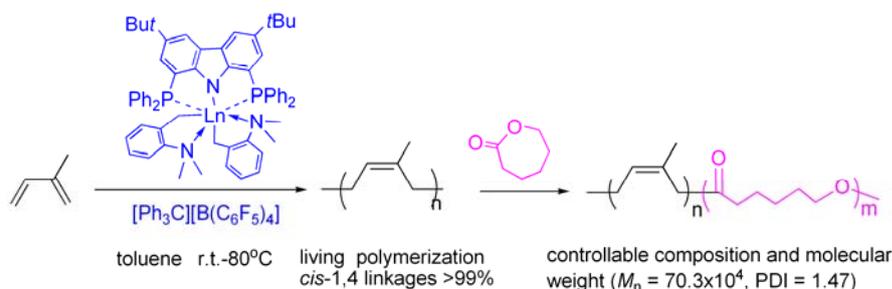
Organometallics, 30(4), 757-767, 2011

高 cis-1,4 聚丁二烯和聚异戊二烯是综合性能优良的合成橡胶品种之一，特别是当聚异戊二烯结构中 cis-1,4 含量达到 99% 时其性能即可与天然橡胶相媲美。稀土催化剂由于所得的聚异戊二烯和聚丁二烯橡胶具有综合性能优越如凝胶少、易加工、耐磨、抗撕裂以及生胶强度高特点,引起广泛关注。然而，所采用的配位聚合方式一般是非均相体系，得到的聚合物分子量以及分布的可控性不好。

而在另一方面，共轭二烯与其他单体尤其是与极性单体的共聚合研究则相对较少。在共轭二烯非极性聚合物链中引入极性基团，可提高表面润湿性、粘附性、耐溶剂等性质，更重要的是极性基团的引入可提高共轭二烯聚合物与其他高分子材料的相容性以及橡胶的硫化性质等。目前有少量文献报道将共轭二烯聚合物侧链或端基功能化、或用共轭二烯大分子引发剂引发极性单体接枝或嵌段聚合，但这些方法不能控制共轭二烯的微观结构，且得到的聚合物中存在共混物。而采用配位聚合催化剂，则存在极性单体易于与催化剂中的路易斯酸性较强的金属离子配位形成较强的螯合而使催化剂失去活性，往往得不到所要的共聚物。

为设计出对共轭双烯烃具有高 cis-1,4 选择性和分子量及分布可控的新型位催化剂，崔冬梅实验组通过调节稀土催化剂中心的空间与电子效应，设计出一种新型的具有 C₂ 对称性的稀土双烷基化合物（见下图）。该类型催化剂以咪唑基刚性配体为骨架，在咪唑的 1,8 位引入 PPh₂ 取代基，该配体与三烷基稀土化合物反应，得到具有 PNP 结构的钳形稀土配合物。由于咪唑的刚性结构以及双边 PPh₂ 基的辅助作用，该

类型稀土催化剂，在助催化剂有机硼盐的活化下，实现了对共轭双烯烃高 cis-1,4 活性聚合（室温下>99%），且可以实现其对丁二烯与异戊二烯的高 cis-1,4 活性无规共聚，所得共聚物中两种结构单元均保持高的 cis-1,4 选择性。



该体系聚合共轭双烯催化活性中心为两组份形成的均相阳离子体系，引发效率高，体系的可控能力好。引人注目的是该体系在引发共轭二烯的高 cis-1,4 活性聚合之后，还可以引发己内酯的开环聚合，实现了加成聚合与开环聚合结合，得到了组成可控的高 cis-1,4 含量的 PIP-b-PCL 嵌段共聚物。该体系的合成方法简单，得到的共聚物呈单峰分布且分布较窄（1.15–1.50）。嵌段共聚物组成可通过改变单体的投料比得到有效调控。增加两种单体与催化剂的比例，也可高转化率得到高分子量，且分子量分布相对较窄的共聚物，其共聚物的分子量可达 70.3×10^4 。

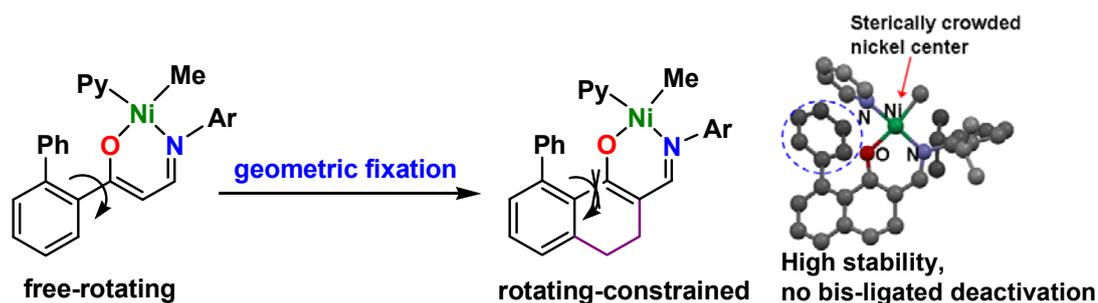
8. Observations and mechanistic insights on unusual stability of neutral nickel complexes with a sterically crowded metal center

Dongpo Song, Yongxia Wang, Hongliang Mu, Baixiang Li, Yuesheng Li*

Organometallics, 30(5), 925-934, 2011

近年来后中性镍烯烃聚合催化剂得到迅速发展，与前过渡金属及阳离子镍催化剂相比具有许多突出的优点，其中最重要的一点就是拥有更强的极性单体耐受性，这使烯烃与极性单体的配位共聚成为可能，使烯烃聚合的范畴又扩展了一步。然而，普遍存在的双分子失活大大减少了中性镍催化剂的寿命，降低了催化剂的活性。本文应用

一种崭新的设计策略合成了一种新型的超高稳定性的中性镍催化剂，具体的研究如下：



我们通过催化剂的环状结构限制了取代基的自由旋转，从而使得镍中心的空间位阻大大增加，我们把这种策略称之为“构象固定策略”。随后详细研究了取代基对催化剂催化乙烯聚合行为的影响，提出了合理的机理解释，并通过实验予以验证。研究发现，与其母体催化剂相比，引入取代基后的催化剂的催化活性显著提高，而且在低温时就可以引发乙烯聚合反应。究其原因我们认为催化剂特殊的结构使得其金属中心周围有比较大的空间位阻，这使得催化剂的活化更加容易，同时能够抑制休眠态的形成，加快链增长速率，进而提高活性。另一很重要的方面就是这种结构可以完全的抑制催化剂的双分子失活。我们通过核磁观测到了催化剂母体的快速双分子失活，令人振奋的是对于目标催化剂来说这种失活被完全抑制了。此外，我们发现催化剂的骨架结构可以在很大程度上影响所得聚乙烯的分子量，DFT 计算证明了骨架较大的影响了乙烯插入和 β -H 消去的能垒，进而在很大范围上调控了聚乙烯的分子量。

9. Anion-correlated conduction band edge shifts and charge transfer kinetics in dye-sensitized solar cells with ionic liquid electrolytes

Min Zhang, Jing Zhang, Yu Bai, Yinghui Wang, Mei Su, Peng Wang*

Phys. Chem. Chem. Phys., 13(9), 3788-3794, 2011

高效的染料敏化太阳电池目前均使用具有挥发性的分子溶剂，电解质封装问题是影响这种新型电池商业化的其中一个因素。非挥发的室温离子液体为解决该问题提供了

一种重要方案。考虑到碘离子的高极化率，为解决离子液体电解质活性物种的传质问题，人们会通过将碘盐与非碘盐混合得到较低粘度的电解质，由此引入的各种阴离子可能对电池的光电流及光电压产生较大的影响。基于前期开发的宽光谱钌基染料 C106，我们在离子液电解质中引入四氰基硼酸 (TCB^-) 和二氰基亚胺 (DCA^-) 阴离子，光伏测试表明相对于 TCB^- ， DCA^- 的引入明显降低了器件的外量子效率(图 A)，但显著提高了光电压 (图 B)。我们进而利用激光诱导瞬态吸收/发射和电阻抗谱来理解这一现象，研究表明：相对于 DCA^- ， TCB^- 的引入明显降低了二氧化钛导带底 ($\sim 90 \text{ meV}$)，使染料/二氧化钛界面电子注入速率加快了约 3 倍，显著提高了染料的激子解离效率。量化计算表明 DCA^- 氰基上的两个 N 具有更富的电子密度，因此可能对二氧化钛纳晶的表面缺陷具有更强的修饰作用，从而使半导体薄膜导带底上移。此外，我们通过引入暗处界面电子交换速率 K 来衡量光生电子与电解质中氧化态物种的复合反应动力学性质。

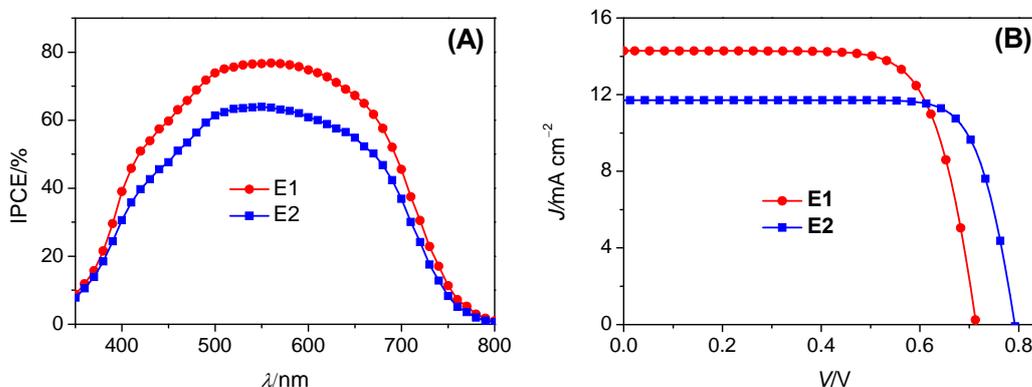


图 A: 不同电解质中电池的光电流活动谱。图 B: 不同电解质中电池的 J - V 曲线。E1: 含有 TCB^- ; E2: 含有 DCA^- 。

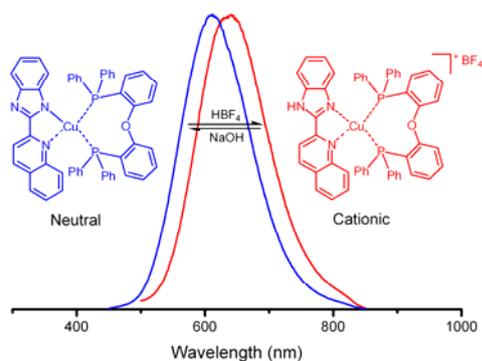
10. Neutral copper(I) phosphorescent complexes from their ionic counterparts with 2-(2'-quinoly)benzimidazole and phosphine mixed ligands

Junhui Min, Qisheng Zhang, Wei Sun, Yanxiang Cheng*, Lixiang Wang*

Dalton T., 40(3), 686-693, 2011

由于铜离子的低氧化态和四面体配位构型，在已报道的铜(I)配合物中大多是离子型的。离子型配合物的组成特点是含有抗衡离子，以这类配合物为发光材料制作的器件发光机理不同于传统的有机电致发光器件，而是与发光电化学池相同。抗衡离子的存在使得配合物作为固态发光电化学池材料具有有利的一面，即抗衡离子在电场作用下的重新分布，可以降低甚至消除界面势垒，利于电荷的迁移；但同时，也正是由于抗衡离子的重新分布，带来较长的时间延迟效应，并导致材料内部的电荷分布不平衡以及抗衡离子与中性铜离子的配位作用，从而造成效率的快速下降和材料及器件的稳定性降低。这些不利因素导致了此类器件难以实际应用，解决这些问题的方法除了器件物理和器件工程手段外，对配合物发光材料的改进将是另一个有效的手段，即制备不含抗衡离子的中性铜(I)配合物发光材料。

在前期工作基础上，课题组以苯并咪唑为基本配位单元，利用其 sp^3 和 sp^2 两个氮原子的不同成键方式，与吡啶和喹啉结合形成双齿配体，合成了第一配体为 2-(2'-吡啶基)苯并咪唑(pbm)或 2-(2'-喹啉基)苯并咪唑(qbm)、第二配体为三苯基膦(PPh_3)或二(2-二苯基膦基)苯基醚(DPEphos)、具有相同骨架的成对离子型和中性铜(I)配合物。成对的配合物分子中，中心金属离子均采取相似的扭曲四面体配位构型。基于 pbm 和 qbm 的配合物分别在 318-345 nm 和 353-381 nm 附近出现强的 $\pi-\pi^*$ 吸收，其中离子型配合物分别在 381-390 nm 和 420-433 nm 附近出现弱的 MLCT 吸收带，中性配合物由于较大的共轭程度，红移的 $\pi-\pi^*$ 吸收覆盖了 MLCT 吸收带。配合物均展示了强的 MLCT 磷光发射，相对于离子型配合物，中性配合物的最大发射峰蓝移 24-43 nm。两类配合物在酸或碱存在下能够相互转化。配合物 $[Cu(qbm)(DPEphos)](BF_4)$ 和 $[Cu(qbm)(DPEphos)]$ 的多层电致发光器件分别在 7.5 和 7.7 V 启亮，最大亮度分别为 2820 和 465 cd/m^2 ，最大电流效率分别为 5.58 和 8.87 cd/A 。



上述研究结果表明了中性铜(I)配合物拥有与离子型配合物相似的发光性能，是一类有效的磷光发射材料，同样可以应用于有机电致发光器件。

11. Novel heteroligated titanium complexes with fluorinated salicylaldiminato and beta-enaminoketonato ligands: synthesis, characterization and catalytic behavior in vinyl addition polymerization of norbornene

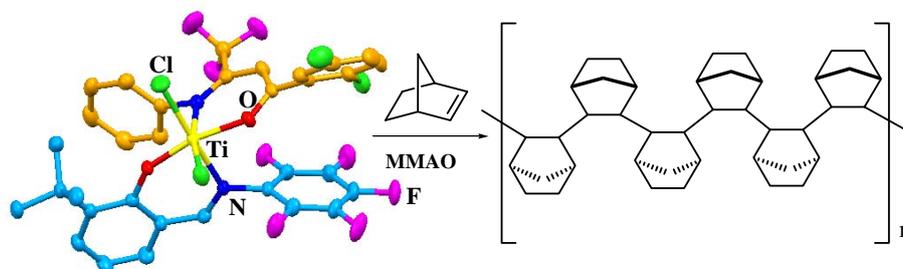
Yingyun Long, Weiping Ye, Ping Tao, Yuesheng Li*

Dalton T., 40(7), 1610-1618, 2011

降冰片烯(NB)的加成聚合物因其双环结构的保留显示出优异的各向同性电性能、高的玻璃化转变温度和热稳定性等特点，广泛应用于微电子器件、光纤保护层等领域，具有广阔的发展前景。然而，Ziegler-Natta 催化剂和茂金属配合物催化该聚合分别存在活性低和聚合物难加工的缺点，目前该领域主要采用后过渡和具有“限制几何构型”的前过渡金属配合物作为催化剂。从化学结构的多变性看，开发和研究非“限定几何构型”的前过渡金属配合物用于催化 NB 加成聚合具有重要的理论意义和潜在应用前景。水杨醛亚胺钛(FI 催化剂)和 β -二酮亚胺钛是两类最具代表性的催化烯烃高效聚合的前过渡金属配合物，但两者在催化 NB 加成聚合方面都存在不足。FI 催化剂的大位阻取代基限制了单体 NB 与催化活性中心的配位； β -二酮亚胺钛配合物的中

心金属正电性不强，插入反应过慢。因此，结合两类配体的特点，通过优化组合，设计和合成了一系列性能优于母体的杂配钛催化剂。

X-射线分析表明，这类配合物的立体构型为非对称扭曲八面体结构，两个氧原子处于反式位置，而两个氮原子和两个氯原子分别处于顺式位置。在 MMAO 的活化下，他们可高效催化降冰片烯的加成聚合。在优化聚合条件下，具有强电子基团的配合物催化活性高达 $3.8 \times 10^5 \text{ g/mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h}$ ，聚降冰片烯的分子量高达 64.2 kg/mol ，远远高于相应的均配催化剂。此外，得到的降冰片烯是以半等规立构为主的非晶态高分子，高温下可溶于氯苯和邻二氯苯等有机溶剂中，并且表现出良好的热稳定性。



工作的特色与创新点：(1) 利用现有的成功配体，通过合理的配体组合，调节电子和空间效应，修饰配合物的结构，从而提高单体的配位和插入速率，获得比母体更优异的催化性能，这较设计新配体更经济更简单。(2) 从催化剂的结构看，这是首例高效催化降冰片烯加成聚合的非“限制几何构型”钛系配合物。

12. Microstructure of two polypropylene homopolymers with improved impact properties

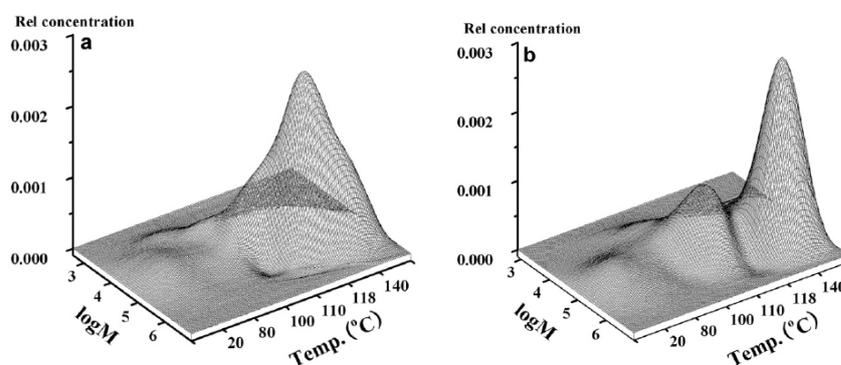
Yandi Fan, Chunyu Zhang, Yanhu Xue, Xuequan Zhang, Xiangling Ji*, Shuqin Bo

Polymer, 52(2), 557-563, 2011

聚丙烯是产量大，应用面广的通用高分子材料之一。抗冲聚丙烯由于具有优异的抗冲性能而得到广泛应用。它通常包括橡胶或弹性体增韧体系，共聚体系等，对于丙烯均聚物作为抗冲 PP 还鲜见报道。这里，对于非均相 Ziegler-Natta 催化剂制备的均

聚聚丙烯样品，研究其链结构与抗冲性能的关系，这种均聚聚丙烯有可能成为新型抗冲聚丙烯。

首先利用制备型升温溶解分级方法将两种均聚抗冲聚丙烯按照结晶能力的差异分成六个级份，然后对各个级份进行了 GPC， ^{13}C -NMR 和 DSC 等方法进行了表征研究。样品 A 和样品 B 的室温级份都是无规聚丙烯，两者的重量百分含量都约为 6%，并且它们的 80°C 级份的等规度都较低，这两种组份是两个样品的冲击性能明显高于等规聚丙烯的原因之一。



Polymer, 52(2), 557-563, 2011

综合分析其链微结构及其分布可以得出两种均聚抗冲聚丙烯样品是一种立构共聚物的混合物，提高分子量并增加等规序列长度在分子链间和分子链内分布的不均匀性有利于其抗冲性能的改善。它有可能成为一种新型的抗冲聚丙烯类型。

13. Self-assembly of the AB/BC diblock copolymer mixture based on hydrogen bonding in a selective solvent: A monte carlo study

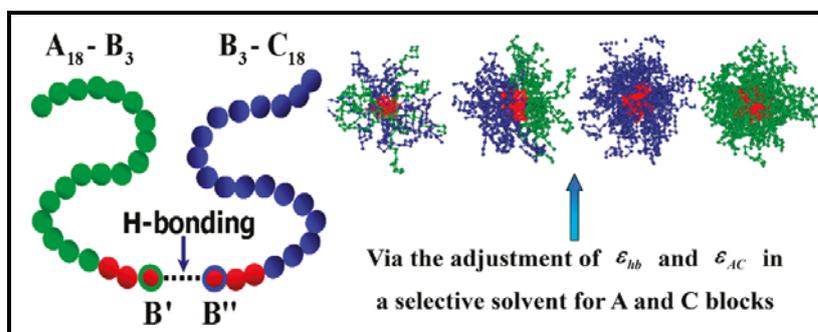
Yuanyuan Han, Wei Jiang*

J. Phys. Chem. B, 115 (10), 2167-2172, 2011,

氢键作为一种在自然界中广泛存在的分子间相互作用，由于其具有很强的方向依赖性、可逆性等特性，使其在分子领域具有重要和不可替代的作用。近期，基于

氢键相连的伪嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装行为引起了人们广泛关注。研究表明，基于氢键的伪嵌段共聚物能够在选择性溶剂中形成多种形态各异的聚合物胶束。由于以氢键缔合来制备伪嵌段共聚物远比合成具有类似结构的嵌段共聚物容易，这为聚合物胶束的制备和形貌结构的调控提供了更多选择。但由于实验条件限制，人们对氢键在嵌段共聚物自组装中所起到的物理机制以及氢键的饱和性、方向性等特性对于体系自组装行为的影响还不甚了解。

基于此，我们采用 Monte Carlo 模拟方法研究了 B 嵌段末端带有能够形成氢键基团的 AB/BC 两嵌段共混物在 A、C 嵌段的选择性溶剂中的自组装行为。模拟结果表明：体系中所形成的胶束形貌结构与氢键相互作用能、A、C 嵌段之间的排斥作用能以及氢键的方向依赖性密切相关。通过调节氢键相互作用能和 A、C 嵌段排斥作用能，体系中分别可以形成 A、C 嵌段混合冠状胶束、Janus 胶束和分别具有 A 嵌段或 C 嵌段的独立冠状胶束。通过对体系中 A、C 嵌段的相互作用对数和氢键成键率的分析发现，氢键相互作用能与 A、C 嵌段排斥作用能之间存在着一种竞争关系，而这种竞争关系是导致体系形成不同形貌结构胶束的关键因素。此外，模拟结果表明降低氢键的方向依赖性与增加氢键相互作用能对体系胶束形貌结构的影响具有等效性。这些模拟结果使人们对氢键相互作用，尤其是氢键的方向依赖性，在嵌段共聚物自组装行为中的特殊作用有了更加深入的了解。



J. Phys. Chem. B 2011, 115, 2167-2172

14. Enhanced performances of hybrid polymer solar cells with p-methoxybenzoic acid modified zinc oxide nanoparticles as an electron acceptor

Shuyan Shao, Fengmin Liu, Gang Fang, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang

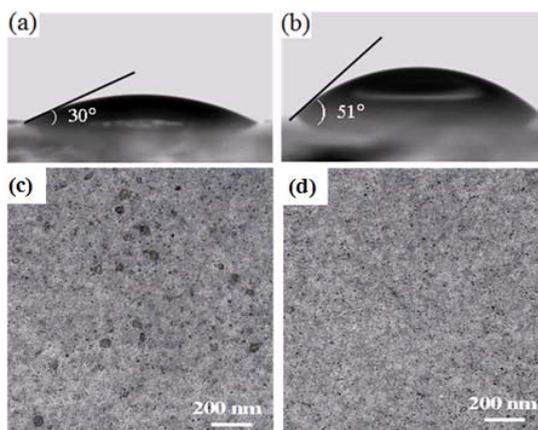
Organic Electron., 12(4), 641-647, 2011

共轭聚合物作为电子给体材料、无机半导体纳米晶作电子受体材料的杂化太阳能电池由于结合了聚合物的可溶液加工特性和无机纳米晶载流子迁移率高、低成本以及容易合成等优点而成为目前国际上的研究热点课题。目前在聚合物/无机杂化太阳能电池中用作电子受体的无机半导体纳米晶主要包括以下几类：硒化镉（CdSe），硫化镉（CdS），二氧化钛(TiO₂)以及氧化锌（ZnO）等。在上述无机纳米晶中，ZnO由于环境友好、低温结晶以及容易制备等优点在太阳能电池中具有更为广泛的发展前景。然而，目前基于 ZnO 的杂化太阳能电池的能量转换效率比较低。限制该体系能量转换效率的主要因素是 ZnO 表面极性大导致与聚合物之间产生较大的相分离尺度，造成激子分离效率低。

基于上述科学难题，本课题组发展了一种减小 ZnO 表面极性的方法，即采用具有两亲性基团的分子对甲氧基苯甲酸（MBA）修饰 ZnO 表面。研究表明，MBA 分子中的羧基基团通过与 ZnO 表面形成化学键吸附在其表面，而 MBA 分子中的疏水性甲氧基基团使 ZnO 表面疏水性增加，从而改善了 ZnO 在聚合物聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯乙烯撑]（MEH-PPV）中的分散，如图所示。ZnO 在聚合物 MEH-PPV 主体中聚集尺寸的减小有利于提高激子分离效率。当修饰剂 MBA 的含量为 ZnO 质量的 0.1% 时，MEH-PPV: ZnO 共混薄膜中的电子和空穴迁移率基本不受影响。由于提高了激子分离效率，MEH-PPV: 0.1% MBA- modified ZnO 光伏电池的性能大幅度提高，短路电流为 3.45mA cm⁻²，能量转换效率达 1.52%，与参比器件相比，短路电流和能

量转换效率分别提高了 19%和 39%。

图-1 ZnO 表面(a, c) 未经 MBA 修饰和(b, d) 经过 MBA 修饰后的水表面接触角及 MEH-PPV:ZnO 共混薄膜形态的变化。



15. Patterning of pinhole free small molecular organic light-emitting films by ink-jet printing

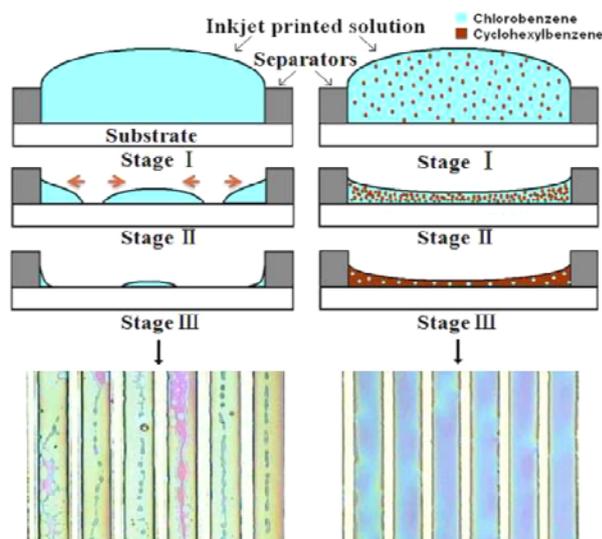
Zicheng Ding, Rubo Xing*, Qiang Fu, Dongge Ma*, Yanchun Han

Organic Electron., 12(4), 703-709, 2011

喷墨打印有机小分子发光薄膜，可结合有机小分子高发光性能和材料易于合成纯化和喷墨打印大面积低成本溶液加工图案化的优势。与聚合物材料相比，有机小分子发光材料在溶液加工时面临成膜性差的问题。在有机小分子溶液干燥成薄膜的过程中，液膜厚度低于临界厚度时，变得不稳定，容易发生去润湿。由于小分子间不存在链缠结作用，溶液粘度低，去润湿速度快，因此容易形成有缺陷和有针孔的薄膜，而导致发光器件漏电和性能低下。目前主要是通过增大分子尺寸和引入长的烷基侧链或小分子与高分子共混的方法改善小分子的成膜性。如何在不改变分子结构的前提下，通过调节打印墨水组成和溶液沉积过程的方式来改善小分子体系的成膜性，仍是一个需要解决的问题。

为了解决上述问题，本工作利用已报道的可溶液加工的高性能的有机小分子发光体系 TBADN/DPAVBi 作为研究对象，研究溶剂性质对小分子体系成膜性的影响。

如图所示，在旋涂时具有好的成膜性的 TBADN/DPAVBi 的氯苯溶液在打印时却因成膜时间过长而发生去润湿不能成膜，在向氯苯溶液中掺入少量的高粘度高沸点溶剂(如环己基苯)，溶液的成膜性得到显著的改善。从去润湿的角度进行解释，在相同溶液沉积量和薄膜干燥环境下，干燥时间相同时，高沸点溶剂的慢挥发速率可得到相对较厚的液膜，膜厚增加，薄膜热力学上更趋于稳定。另外，高粘度的溶剂使得溶液粘度增加，去润湿速率变慢。喷墨打印时加入高沸点高粘度溶剂，在热力学和动力学上均对去润湿进行了抑制，可极大的改善小分子成膜性。同时高低沸点溶剂的配合使用，也可抑制“咖啡环”现象，降低边缘沉积效应，最终获得厚度均一无针孔的有机小分子发光薄膜。在此基础上制备了喷墨打印图案化的有机小分子发光二极管阵列。



16. Effect of the concentration on sol-gel transition of telechelic polyelectrolytes

Ran Zhang, Tongfei Shi, Hongfei Li, Lijia An

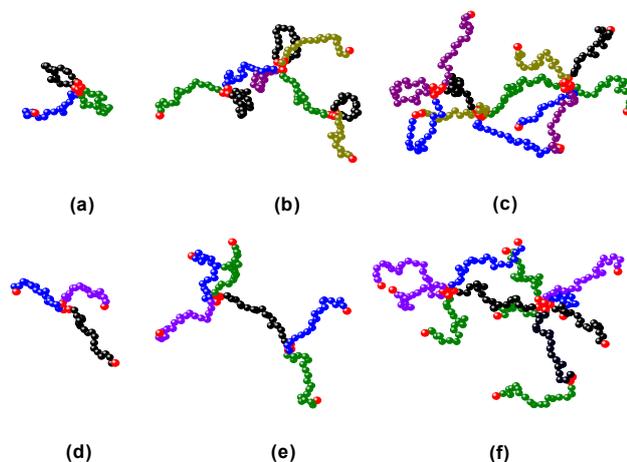
J. Chem. Phys., 134(3), 034903, 2011

高分子凝胶广泛地存在于自然界以及日常生活中，在分子科学始建之初人们就开始了凝胶化行为的研究，然而至今还无法回答“什么是凝胶”这一最基本的定义问题。引起凝胶定义困难的根源不在化学凝胶而在于复杂的物理凝胶。如果想在物理本

质上给出凝胶定义及其物理凝胶化机理，还有很长的路要走。探索物理凝胶化机理等基本物理问题，去繁求简，从模型体系着手将可能是深层次理解物理凝胶化过程中基本物理问题的关键。遥爪型聚合物具有凝胶材料的普遍特征而被广泛关注，无论在实验还是理论模拟研究上都是重要的模型体系，但前人工作主要着重在电中性的遥爪型聚合物的物理凝胶化行为，而带电的遥爪型聚电解质有着更为复杂的相互作用，其凝胶化行为的研究还仅仅开始，虽然通过初步实验研究发现带电的遥爪型聚电解质凝胶与电中性遥爪型聚合物的性质存在显著差异，但是由于理论和模拟在遥爪型聚电解质凝胶化的研究严重匮乏，人们还很难从深层次理解这种模型体系的物理凝胶机理及其结构和性能之间的关系。

本论文工作建立了针对遥爪型聚电解质体系的微观 Monte Carlo 模拟方法，探讨了浓度对凝胶行为的影响。浓度增加会引起溶胶凝胶转变，疏水作用强烈影响浓度引起的这种相转变的聚集行为。在弱疏水作用体系，静电相互作用在这两者的竞争中处于优势，较强的静电相互作用不利于分子链之间的聚集，使得溶胶凝胶转化在较高浓度发生；此外，聚集体尺寸随浓度增加出现较宽的分布，聚集体的形貌变化经历了从星形到树枝形的变化过程，并且网络形成主要来自于悬挂链和桥形链贡献。强疏水作用体系，疏水作用就成为了凝胶化过程的主导因素，疏水有利于链聚集，而静电排斥作用为凝胶网络的空间结构提供支撑，所以溶胶凝胶转化在较低浓度就能发生；溶胶凝胶转变过程中，环形链与桥形链的竞争明显，并导致分子链的构象由环形向桥形转化；聚集体以花瓣形出现并随浓度的增加不断归并。进入凝胶区后，聚集体尺寸分布两极分化，较大尺寸部分分布较窄，说明疏水作用仍然处于主导地位。凝胶网络主要来自于环形链和桥形链的贡献。该模拟结果揭示了实验发现的疏水增强导致凝胶点向低浓度迁移的微观机制；通过进一步模拟发现，强疏水作用体系浓度增加导致环形链

向桥形链转化，验证了实验结果的推测。



17. Tuning the stop bands of inverse opal hydrogels with double network structure by controlling the solvent and pH

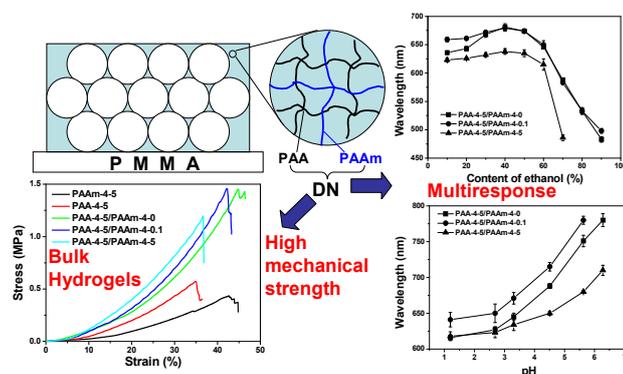
Jianying Wang, Yanchun Han*

J. Colloid Interf. Sci., 353(2), 498-505, 2011

响应性光子晶体，即禁带位置随外界环境变化而变化的光子晶体，作为光子晶体研究领域中的一个分支由于其在传感器，调制器和显示器等领域的应用近年来受到了研究人员的广泛关注。一般来说，制备响应性光子晶体的材料大部分采用具有刺激-响应性能的高分子材料，其中凝胶材料由于其在小刺激下具有显著的体积变化现象被广泛作为响应性光子晶体的基质。凝胶材料中以水凝胶为例，水凝胶是含有大量水的三维交联网络，由于其较高的含水量导致了水凝胶具有非常弱的机械性能，从而限制了响应性水凝胶光子晶体的广泛应用。

为了克服水凝胶光子晶体机械性能较弱的问题，韩艳春课题组通过将双重网络结构引入到水凝胶光子晶体中制备了具有双重网络结构的响应性水凝胶光子晶体，不仅显著改善了凝胶的机械强度，而且可以通过调控溶剂和 pH 实现水凝胶光子晶体大范

围的禁带调制（如下图所示）。通过优化合成条件，双重网络结构水凝胶光子晶体的机械强度可以达到 1.5 MPa, 这一强度达到了实际应用的要求。与普通的聚合物互穿网络和纤维增强水凝胶的机械强度来自于水凝胶两个组份之间的线性组合不同，双重网络结构水凝胶高的机械强度则来自于水凝胶两种组份之间的二元非线性效应。另外，构筑双重网络水凝胶的两种聚合物（聚丙烯酰胺和聚丙烯酸）在双重网络结构中形成了两个彼此独立交联的微区，从而保证了双重网络水凝胶光子晶体在溶剂和 pH 两种外界刺激下的大范围光子禁带调控。由此，双重网络凝胶为实现高性能水凝胶光子晶体响应材料的开发提供了一种简便而有效的途径。



二、学术交流

学术报告

报告题目: Function and regulation of yeast AMPK

报告人: Dr. Yang Liu

单位: Columbia University Medical Center, USA

报告时间: 2011 年 1 月 20 日 (星期四) 上午 9:00

高分子科学系列讲座

报告题目: A New Class of Organometallic Polymer: 18-e Side-Chain

Cobaltocenium Containing Cationic Polymers

报告人: Dr. Lixia Ren

单位: University of South Carolina, USA

报告时间: 2011 年 1 月 24 日 (星期一) 上午 9:00

高分子科学系列讲座

报告题目: Organic-Organic Heterojunction Interfaces: Molecular Orientation and Energy Level Alignments

报告人: Dr. Wei Chen

单位: National University of Singapore

报告时间: 2011年2月28日(星期一)上午9:30

学术交流

2011年1月4日, 青年骨干学术交流报告会



学术交流

2011年3月3日-11日, 韩艳春研究员等12人赴台进行学术交流访问



荣誉

我室荣获“十一五”国家科技计划执行优秀团队奖



