

含手性联萘冠醚侧基的聚苯型共轭聚合物的合成与表征

刘宏伟 唐文宏 姜 静 赵优良 陈传福 习 复*

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 北京 100080)

摘要 用钯催化的 Suzuki 缩聚法合成了一类新型主链为共轭聚苯结构,侧基为手性联萘冠醚取代基团的光学活性共轭聚合物.用¹H-NMR、紫外吸收光谱、圆二色性、荧光光谱、热重及差热分析等方法进行了表征.结果表明该光学活性聚苯具有良好的热稳定性和高的比旋度,在溶液中能络合碱金属离子,其荧光发射强度随着离子浓度的增大而逐渐降低.该光学活性聚苯的荧光光谱在 410 nm 处出现最大发射峰,是一类潜在的发蓝光材料.

关键词 光学活性共轭聚合物,冠醚,手性联萘,聚苯

Synthesis and Characterization of the Conjugated Poly(phenylene) with Chiral Binaphthyl Crown Ether as Pendent Group

LIU Hong - Wei TANG Wen - Hong JIANG Jing

ZHAO You - Liang CHEN Chuan - Fu XI Fu*

(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

Abstract A novel optically active poly(phenylene) substituted with chiral binaphthyl crown ether functional group has been synthesized by using the palladium - catalyzed Suzuki cross - coupling reaction. The structure and properties of the polymer were characterized with ¹H NMR, UV, CD, fluorescence spectroscopic, thermal gravimetric analyses and differential scanning calorimetry. It is found that the polymer exhibits high thermal stability and high specific optical rotation. In addition, the polymer can bind alkali - metal ions in solution and the fluorescence of the polymer is gradually attenuated with the increasing of concentration of alkali - metal ions. This polymer emits strong blue light when irradiated and is expected to have the potential application for blue light emitting materials.

Keywords optically active conjugated polymer, crown ether, chiral binaphthol, poly(phenylene)

近年来,共轭聚合物材料如:聚亚苯基乙烯、聚亚苯基乙炔、聚苯、聚噻吩和聚芴等及其衍生物,由于在有机导体、非线性光学、发光材料、聚合物激光器等领域有广泛的应用前景而成为当前有机光电材料研究的热点^[1~6],但迄今人们对光学活性共轭

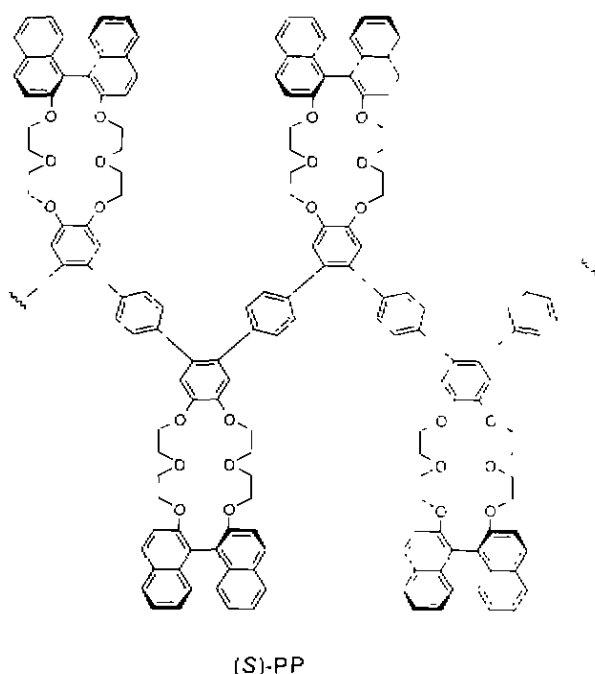
聚合物材料研究的报道仍很少^[7,8].光学活性共轭聚合物除在上述研究领域还有可能在不对称电合成(asymmetric electrosynthesis)、不对称催化、手性化合物拆分等方面有着重要的应用.Cram 等^[9]曾首次报道了以手性联萘酚为构筑基元的冠醚分子作为主体

* E-mail: xifu@infoc3.icas.ac.cn

收稿日期:2001-06-22, 定稿日期:2001-07-13, 国家自然科学基金(29974034)资助项目

(Received June 22, 2001. Accepted July 13, 2001)

用于分子识别; Swager 等^[10]探索了将冠醚基元连接到共轭聚合物主链上, 结果表明冠醚基元的引入, 不仅不降低共轭聚合物自身的光电性能, 而且还能赋予共轭聚合物某些新的性能. 本文报道了一种主链为共轭聚苯结构, 侧基为手性联萘酚冠醚基元的新光学活性共轭聚合物(图式 1 所示)的合成与表征, 其将光学活性联萘酚基元通过冠醚结构引入聚苯共轭聚合物主链, 以期探索具有光电以及识别性能的新的聚合物功能性材料.



图式 1 光学活性聚苯(S)-PP 的结构

Scheme 1 Structure of optically active poly(phenylene) (S)-PP

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯, 溶剂使用前经干燥处理. (R)和(S)-2,2'-二羟基-1,1'-联萘酚是由(±)-2,2'-二羟基-1,1'-联萘酚按文献方法^[11]拆分得到, 其比旋光值分别是 $[\alpha]_D^{25} = +34.4^\circ$ 和 $[\alpha]_D^{25} = -34.1^\circ$ (c 1, THF). 4,5-二溴邻苯二酚^[12]和1,4-二硼酸基苯^[13]按文献报道的方法合成.

¹H NMR 用 UNITY-200 核磁共振仪测定, 内标是 TMS; 比旋光度在 Perkin-Elmer 241 MC 旋光仪上测定, 光源为波长 589 nm 的钠灯; 紫外光谱在 TU-

120 光谱仪上测定; 荧光光谱测定使用 F-4500 光谱仪, 聚合物浓度为 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / \text{CHCl}_3$ (以重复结构单元计算), 所用碱金属离子分别为 LiClO_4 , NaClO_4 , KPF_6 的乙腈溶液; 圆二色性(CD)在 JASCO-720 光谱仪上测定; 分子量用 GPC 法测定, 仪器为 Waters 515 型凝胶渗透色谱仪, 四氢呋喃为溶剂, 聚苯乙烯为标样; 热失重分析(TGA)使用 Perkin-Elmer TGA7 热重分析仪, 升温速率 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 示差扫描量热(DSC)在 Perkin-Elmer DSC7 示差扫描量热仪上在氮气下测定, 升温速率为 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

1.2 单体及聚合物合成

1.2.1 5-对甲苯磺酰氧基-3-氧-1-戊醇(3)

在 500 mL 三口瓶中, 加入 60 mL (0.63 mol) 一缩二乙二醇, 80 mL (0.75 mol) 三乙胺和 200 mL 三氯甲烷, 在冰水浴冷却及搅拌下, 滴加 28.5 g (0.15 mol) 对甲苯磺酰氯溶于 150 mL 三氯甲烷的溶液, 约 1 h 滴加完毕, 将此混合液在室温下继续搅拌 12 h, 然后分别用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸洗, 水洗, 经干燥后, 过滤, 浓缩, 以乙酸乙酯/石油醚(60~90℃) 1:2 (体积比) 为淋洗液, 经硅胶柱层析分离, 得到 14 g 黄色粘稠液体, 产率 36%. ¹H NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ : 2.4 (s, 3H, CH_3), 3.4~3.7 (m, 6H, $3 \times \text{CH}_2$), 4.1~4.2 (m, 2H, CH_2), 7.3~7.9 (m, 4H, ArH); Anal. calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$: C 50.77, H 6.15; found C 50.82, H 6.44.

1.2.2 1,2-双[2'-(2"-羟基乙氧基)乙氧基]-4,5-二溴苯(4) 在 250 mL 三口瓶中, 在氮气气氛下, 分别加入 5.36 g (20 mmol) 4,5-二溴邻苯二酚, 90 mL 乙腈和 5.6 g (40 mmol) 无水碳酸钾, 在搅拌下加热回流 0.5 h, 冷却至室温, 滴加 5.36 g (20 mmol) 化合物 3, 将此反应混合物回流 24 h, 浓缩得适量剩余物, 加水, 用三氯甲烷萃取, 有机层再用饱和盐水洗, 经干燥后, 过滤, 除去溶剂, 剩余物以乙酸乙酯/石油醚(60~90℃) 1:1 (体积比) 为淋洗液, 经硅胶柱层析分离, 得到 6.3 g 粘稠液体, 产率 71%. ¹H NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ : 3.47 (s, 2H, OH), 3.6~4.2 (m, 16H, $8 \times \text{CH}_2$), 7.1 (s, 2H, ArH); Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Br}_2$: C 37.83, H 4.50; found C 37.49, H 4.79.

1.2.3 1,2-双[2'-(2"-((对甲苯磺酰氧基)乙氧基)乙氧基)-4,5-二溴苯(5) 在 100 mL 三口瓶中, 加入 30 mL 吡啶, 16.6 g (37.4 mmol) 化合物 4, 在搅拌状态下冷却至 -18°C , 滴加 17 g (89 mmol) 对甲苯磺酰氯溶于 30 mL 吡啶的溶液, 将此反应液在 -10°C 继续搅拌 48 h, 然后倒入冰水中, 稀盐酸酸

化,用三氯甲烷萃取,有机层用水洗,经干燥后,过滤,蒸去溶剂,剩余物以乙酸乙酯/石油醚(60~90℃) 1:1 (体积比)为淋洗液,经硅胶柱层析分离,得到 24.7 g 粘稠液体,产率 88%。¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ : 2.40 (s, 6H, 2 \times CH₃), 3.7~4.2 (m, 16H, 8 \times CH₂), 7.05 (s, 2H, ArH), 7.27 (d, 4H, ArH), 7.74 (d, 4H, ArH); Anal. calcd for C₂₈H₃₂O₁₀Br₂S₂: C 44.68, H 4.26; found C 44.56, H 4.47.

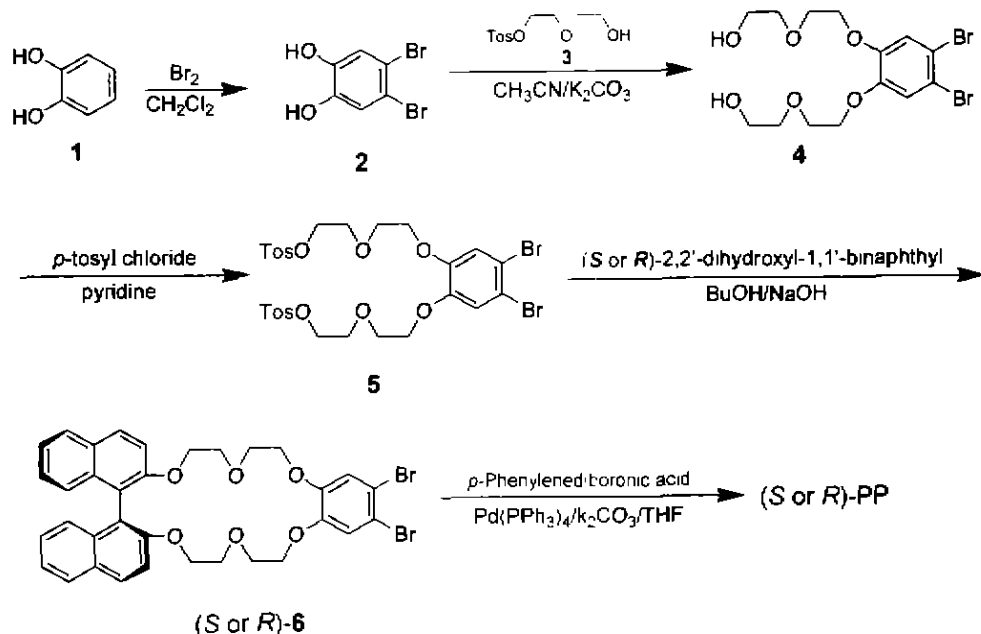
1.2.4 2,3-(4', 5'-二溴苯)-11,12:13,14-双(1', 2'-萘并)-1,4,7,10,15,18-六氧环二十-2,11,13-三烯[(*S* or *R*)-6] 在 250 mL 三口瓶中,在氮气气氛下,分别加入 70 mL 正丁醇,3.76 g (13.1 mmol) (*S*)-2,2'-二羟基-1,1'-联萘酚和 1.15 g (28.8 mmol) 氢氧化钠,搅拌,加热回流 0.5 h,然后滴加 9.9 g (13.1 mmol) 5,将此反应混合物回流 16 h,浓缩,剩余物加水,用三氯甲烷萃取,有机层经水洗,干燥,过滤,浓缩,剩余物以乙酸乙酯/石油醚(60~90℃) 3:1 (体积比)为淋洗液,经硅胶柱层析分离,得到 4.6 g 白色固体(*S*)-6,产率 51%。m. p. 81~83℃; [α]_D²⁰ -142° (c 1, CHCl₃); ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ : 3.5~4.2 (m, 16H, CH₂), 7.03 (s, 2H, ArH), 7.2~7.5 (m, 8H, ArH), 7.8 (m, 4H, ArH); *m/z* (MALDI-TOF): 694.39 (M⁺); Anal. calcd for C₃₄H₃₀O₆Br₂: C 58.79, H 4.32; found C 58.89, H 4.67; 用类似方法制得(*R*)-6,产率 49%。m. p. 82~83℃; [α]_D²⁰ +140° (c 1, CHCl₃); Anal. calcd for C₃₄H₃₀O₆Br₂: C 58.79, H 4.32; found C 59.00, H 4.82.

1.2.5 光学活性聚苯的合成[(*R* or *S*)-PP] 在氮气保护下,50 mL 三口瓶中分别加入 694 mg (1 mmol) (*R*)-6,165 mg (1 mmol) 1,4-二硼酸基苯,5 mL 四氢呋喃,10 mL 碳酸钾水溶液(1 mol·L⁻¹),58 mg (0.05 mmol) Pd(PPh₃)₄ 的四氢呋喃溶液 2 mL,反应混合液回流反应 48 h,冷却,加入 20 mL 水,用三氯甲烷萃取,将萃取液浓缩至适量后,加入甲醇,沉淀出共轭聚合物,将此粗产品溶于适量三氯甲烷,再用大量甲醇沉淀,以纯化所得聚合物,经二次沉淀得 500 mg 灰色固体(*R*)-PP,产率 82%。[α]_D²⁰ +264° (c 0.05, CHCl₃); UV (CHCl₃) λ_{max} : 283, 295, 325 and 339 nm; ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ : 3.4~4.3 (m, 16H, 8 \times CH₂), 6.8~7.9 (m, 18H, ArH); *M_n* = 8 097, *M_w* = 6 978 (PDI = 1.16); (*S*)-PP 用类似的方法制备,产率 79%。[α]_D²⁰ -234° (c 0.1 CHCl₃); *M_w* = 6 468, *M_n* = 5 760 (PDI = 1.12)。

2 结果与讨论

本文合成的手性联萘冠醚取代的光学活性聚苯共轭聚合物是由化合物(*S* or *R*)-6 与 1,4-二硼酸基苯在 Pd(PPh₃)₄ 存在下,通过 Suzuki 缩聚反应得到(见图式 2)。从比旋度的测定值可知,缩聚反应前的手性单体(*S*)-6 和(*R*)-6 的比旋度分别为[α]_D²⁰ = -142°和 +140°,而缩聚反应所得到的光学活性共轭聚苯(*S*)-PP 和(*R*)-PP 的比旋光度分别是[α]_D²⁰ = -234°和 +264°。聚合物和相应单体的比旋度相比,其旋光符号没有改变,但比旋度值有明显提高。用 GPC 测定的分子量表明,所得到的聚合物的聚合度约为 10~13 (由于 GPC 测定是采用聚苯乙烯为分子量计算的标样,聚合物实际的绝对分子量应大于 GPC 测定值)。通过控制缩聚反应时间的方法,分别合成了聚合度为 ~5 和 ~8 的光学活性聚合物(*R*)-PP,测得其比旋度分别为 +206°和 +226°。结果表明,随着聚合物分子量的增大,其比旋度也逐渐增大。根据 Yashima 等^[14]和 Wang 等^[15]的研究结果,当聚合物的主链能形成单向的螺旋链结构,其比旋度会明显高于其手性单体的比旋度,且在一定的分子量范围内,其比旋度随着聚合物分子量增大而增大。对于本文所合成的光学活性聚苯,由于手性联萘基团在聚合物侧基的引入而产生手性诱导作用以及其位阻效应有可能使主链聚苯形成某种程度的螺旋结构。

TGA 和 DSC 测定结果表明所合成的光学活性聚苯具有较高的热稳定性。*T_g* 为 169℃,聚合物从 350℃开始失重,在 390℃左右失重率达到 5%。随着温度继续升高,由于手性联萘冠醚取代基元逐渐发生热裂解,到 460℃时聚合物大约失重 57%。光学活性聚合物(*S*)-PP 和(*R*)-PP 在三氯甲烷溶液中(3 \times 10⁻⁴ mol·L⁻¹)的 CD 光谱分别在 282、239 和 226 nm 处出现 Cotton 效应(见图 1)。一般手性联萘化合物, Cotton 效应在¹B_u波段发生强的裂分,而在 280 nm 左右由于¹L_a跃迁,也会出现一个弱的 Cotton 效应^[16]。对于(*S*)-PP 而言,在¹B_u波段: λ_{ext} 226 nm 和 239 nm,观察到正的第一 Cotton 效应和负的第二 Cotton 效应,以及在 282 nm 处弱 Cotton 效应,是典型的(*S*)-构型联二萘衍生物所具有的。而(*R*)-PP 的 CD 光谱在 282 nm 和 226 nm 处正的 Cotton 效应,以及 239 nm 处负的 Cotton 效应,和聚合物(*S*)-PP 的 CD 光谱相对应。



图式 2 光学活性聚苯(S)-PP 和(R)-PP 的合成

Scheme 2 Synthesis of the optically active poly(phenylene) (S)-PP and (R)-PP

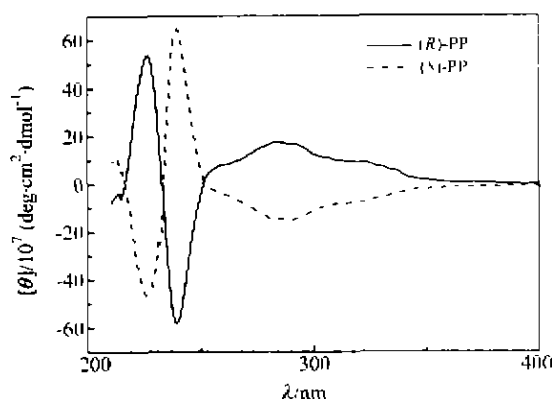


图 1 光学活性聚苯(S)-PP 和(R)-PP 的 CD 光谱

Fig. 1 CD spectra of optically active poly(phenylene) (S)-PP and (R)-PP

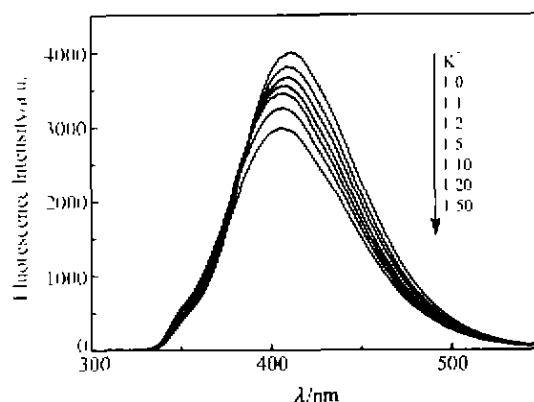


图 2 在不同钾离子浓度下光学活性聚苯(S)-PP 在三氯甲烷溶液中的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of optically active poly(phenylene) (S)-PP in solution of CHCl_3 in the absence and presence of K^+

聚合物(S)-PP 在紫外灯照射下发射出强的蓝光,其在三氯甲烷溶液中($5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的荧光光谱(用 280 nm 激发)于 410 nm 处观察到强的发射峰(见图 2),有可能用于蓝光发射材料^[8].在溶液中碱金属离子 Li^+ , Na^+ 或 K^+ 对聚合物荧光有猝灭作用,如图 2 所示,当聚合物结构单元浓度与加入的 K^+ 离子浓度之比由 1:0 增加至 1:50 时,聚合物溶液荧光强度随着离子浓度的增加而降低,并伴有发射峰位置发生少许蓝移.该聚合物对 Li^+ , Na^+ 或 K^+

碱金属离子没有明显的选择性的差别.荧光减弱可能是由于冠醚基团络合碱金属离子后,处于激发态下的共轭聚合物主链上的电子转移到碱金属离子上,导致荧光减弱^[17].

有关其他金属离子如 Ru^{2+} , Ce^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等对此聚合物荧光光谱的影响,该聚合物在电致发光方面的应用,以及这种新型手性共轭聚合物在分子识别方面的性能正在研究中.

致谢 感谢金熹高教授在荧光测试、刘鸣华教授和

刘耀虎博士在圆二色性测试方面提供的帮助。

本文为“庆祝邢其毅教授九十华诞暨执教六十年”征文

References

- Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Brédas, J. L.; Lögdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature*, **1999**, *397*, 121.
- Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; O'Brien, J.; Wu, W. *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1737.
- McGehee, M. D.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1655.
- Segura, J. L. *Acta Polym.*, **1998**, *49*, 319.
- Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 402.
- Cacialli, F. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1999**, *4*, 159.
- Pu, J. *Acta Polym.*, **1997**, *48*, 116.
- Pu, L. *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 795.
- Kyba, E. P.; Gokel, G. W.; Jong, F. D.; Koga, K.; Sousa, L. R.; Siegel, M. G.; Kaplan, L.; Sogah, G. D. Y.; Cram, D. J. *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 4173.
- McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 2537.
- Lau, D. W.; Hughes, D. L.; Verhoeven, T. R.; Reider, P. J. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 7991.
- Engelkamp, H.; Middelbeek, S.; Nolte, R. J. M. *Science*, **1999**, *284*, 785.
- Coutts, I. G. C.; Goldschmid, H. R.; Musgrave, O. C. *J. Chem. Soc. (C)*, **1970**, 488.
- Yashima, E.; Okamoto, Y.; Hatada, H. *Polym. J.*, **1967**, *19*, 897.
- Wang, Y. C.; Ding, M. X.; Hu, H. Z.; Wang, F. S. *Sci. China, Ser. B*, **1992**, *35*, 1161.
- Harada, N.; Nakanishi, K. *Circular Dichroic Spectroscopy. Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, University Science Books, New York, **1983**.
- Yang, J.-S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 488.

(Ed. PAN Bing - Feng)

(DONG Hua - Zhen)