

含磷酰杂菲侧基的 4-炔基苯甲酸酯对聚叠氮缩水甘油醚点击接枝反应及其聚集诱导发光增强性能*

许亮鑫¹ 朱宇峰¹ 申进波¹ 石建兵¹ 佟 斌^{1**} 支俊格² 董宇平^{1**}

(北京理工大学¹ 材料科学与工程学院² 理学院 北京 100081)

摘 要 在 CuI 催化作用下,实现了含磷酰杂菲侧基的 4-炔基苯甲酸酯(MAT4)与聚叠氮缩水甘油醚(GAP)的点击接枝反应,得到新型接枝聚合物 G-M4,并由红外谱图确定了等摩尔反应. 由于分子内含磷酰杂菲基团侧基之间较强的 π - π 和极性共同相互作用以及聚醚主链的柔顺性,使 G-M4 分子链内侧基之间相对空间位置比较固定,分子链构型规整,使分子链之间的排列趋于规整,分子的内旋转受到限制,进而降低了热运动所引起的能量损失,导致聚合物的荧光强度明显增加,呈现具有聚集诱导发光增强特性. 同时由于 G-M4 分子链之间采取 J-聚集,使分子链之间趋于规整聚集,部分分子链之间形成超分子结构,当沉淀剂正己烷含量超过 70% 时,在荧光光谱长波区域出现归属于超分子结构的发射峰,并随正己烷含量增加,该荧光强度增强.

关键词 磷酰杂菲, 苯乙炔衍生物, 聚叠氮缩水甘油醚, 点击化学, 聚集诱导发光增强

点击化学(click chemistry)作为一种新的合成反应^[1],因可获得更广泛的分子多样性,从而开创了快速、有效、高选择性地制备新化合物的合成化学新领域^[2,3]. 近几年来由点击化学实现构筑聚合物新结构、新材料正在得到迅速发展^[4~7].

由于聚集导致的荧光淬灭使得绝大多数有机发光材料只能存在于稀溶液中才能得到应用,这极大地限制了其应用范围^[8]. 唐本忠首先发现了 1,1,2,3,4,5-六苯基硅杂环戊二烯只在聚集状态下才具有很强荧光性能,并将这一现象命名为聚集诱导发光(AIE)现象^[9~11],随后又发现了聚集诱导发光增强(AIEE)现象、结晶诱导发光增强(CIEE)现象^[12,13],这为进一步研究、开发新型发光材料开辟了新途径. 目前,相关的工作主要集中在具有 AIE 性质的小分子化合物研究报告^[14~19],但具有 AIE 性质的聚合物方面的报道较少^[20,21].

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)作为磷杂环中间体,已在阻燃材料中得到广泛的使用^[22,23]. 我们前期研究中发现含 DOPO 的苯酯苯小分子化合物具有 AIE^[24~26]. 其

原因是由于磷酰杂菲基团的 π - π 和极性共同相互作用,使得分子内旋转受到限制,降低了热运动所引起的能量损失. 本文将通过点击化学反应将含磷酰杂菲侧基对炔基苯甲酸酯(MAT4)作为侧基引入聚叠氮缩水甘油醚结构中,期望得到具有 AIE 特性的聚合物新材料.

1 实验部分

1.1 试剂

聚叠氮缩水甘油醚(GAP,黄色黏稠溶液,聚合度 $X_n = 28$)由北京理工大学杨荣杰课题组提供;含磷酰杂菲的对炔基苯甲酸酯 MAT4(结构式见图 1)由本课题组合成^[25],所用其它化学试剂均购自北京化学试剂公司,并按常规方法进行处理.

1.2 MAT4 与 GAP 点击接枝聚合物 G-M4 的合成

G-M4 的合成按照图 1 进行. 取 MAT4 (0.5030 g, 0.8 mmol)置于 100 mL 圆底烧瓶中,并加入 12 mL 溶有 GAP (0.0792 g, 0.8 mmol)的 DMF,再加入 20 mL DMF 溶剂,以及 CuI (0.1152

* 2010-07-05 收稿, 2010-08-02 修稿; 国家自然科学基金重点基金(基金号 20634020) 和北京理工大学基础研究基金(基金号 20070442004) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: tongbin@bit.edu.cn; chdongyp@bit.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10211

g, 0.6 mmol). 充氮气, 在室温下搅拌 24 h, 得到淡黄色溶液, 在 70℃ 下旋蒸得到橙黄色固体. 经过

CH_2Cl_2 溶解, 正己烷再沉淀, 并离心洗涤 3 次, 最后真空干燥, 产物收率为 95.6%.

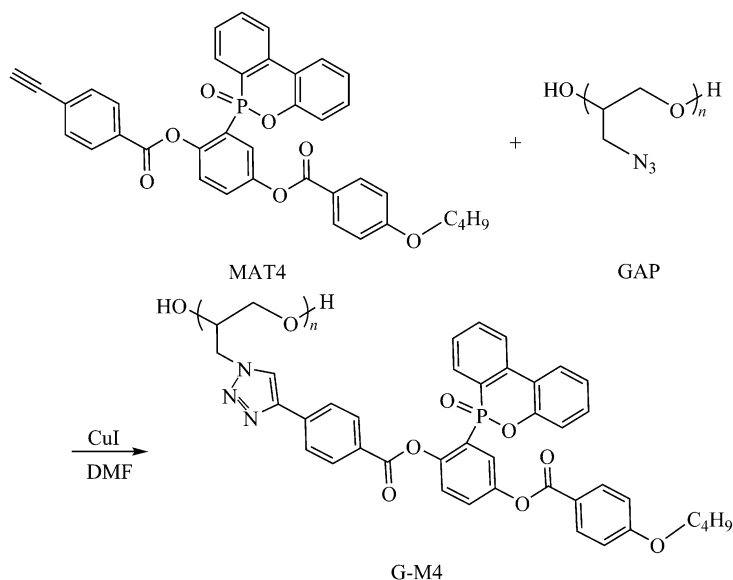


Fig. 1 Synthetic routes of grafting-polymer G-M4 based on click reaction between MAT4 and GAP

1.3 测试与表征

FTIR 分析采用 KBr 压片法, 利用 Shimadzu 公司 IR Prestige-21 傅立叶红外转换光谱仪; 紫外-可见光谱 (UV-Vis) 在普析双光束紫外可见光谱仪 TU-1901 上测定, CH_2Cl_2 为溶剂, 溶液浓度 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; 荧光光谱则在 Shimadzu RF25301 PC 型荧光光谱仪上测定, CH_2Cl_2 为溶剂, 溶液浓度 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 激发波长 270 nm.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

MAT4 与 GAP 按摩尔比 1:1 投料, 并以 CuI 作催化剂, 由点击反应得到了高收率 (95.6%) 的接枝聚合物 G-M4. 由图 2 红外光谱可以看到羰基 ($\text{C}=\text{O}$)、磷酰基 ($\text{P}=\text{O}$)、酯键 ($\text{O}=\text{C}-\text{O}$)、苯环以及羟基 (OH) 的振动吸收峰依然存在. 但归属于炔基 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰 ($3250 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$), 以及同时归属于 $\text{C}\equiv\text{C}$ 和 $\text{N}^+\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰 (2100 cm^{-1}) 都没有出现, 由此证明了产物中没有未反应炔基单体和 GAP 存在, 并且 GAP 与 MAT4 发生了 1:1 的高效点击化学反应. 同时, Cu 催化所生成的 1,2,3-三唑环均为 1,4-取代, 使得侧基具有相同的构型, 有利于分子链之间的有序聚集.

2.2 聚合物的 UV-Vis 和 PL 光谱

图 3 为 G-M 和 MAT4 在 CH_2Cl_2 溶液中的

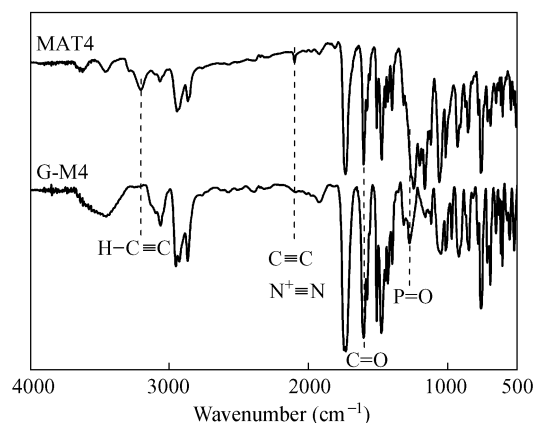


Fig. 2 FTIR spectra of G-M4 and MAT4, respectively

UV-Vis. 从中可以看到, 同样归属于磷酰杂菲基团的最大吸收峰, G-M4 (271 nm) 较 MAT4 (269 nm) 略出现红移, 其原因是因为经点击反应所生成的三唑环增加了侧基的共轭性, 但由于酯键的存在, 对磷酰杂菲基团的 UV 吸收影响程度有限, 所以 G-M4 最大吸收波长呈现红移幅度较小, 只有 3 nm.

比较 MAT4 和 G-M4 的 PL 光谱可以看出, G-M4 荧光发射为 368 nm, 较 MAT4 的 360 nm 出现明显红移 (图 4), 且荧光强度也高于 MAT4. 这是由于生成的三唑环使体系的共轭程度增加, 同时因侧基具有相同构型而使分子链内各侧基之间有利于形成较强的相互作用, 从而导致相对排列有序, 降低 $\pi-\pi^*$ 跃迁能量, 从而引起荧光发射增强.

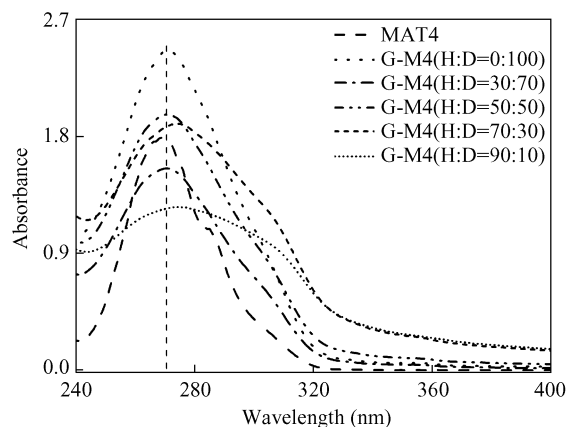


Fig. 3 UV-Vis spectra of GAP, MAT4 and G-M4 in different volume ratios of dichloromethylene to *n*-hexane
H: *n*-hexane; D: dichloromethylene

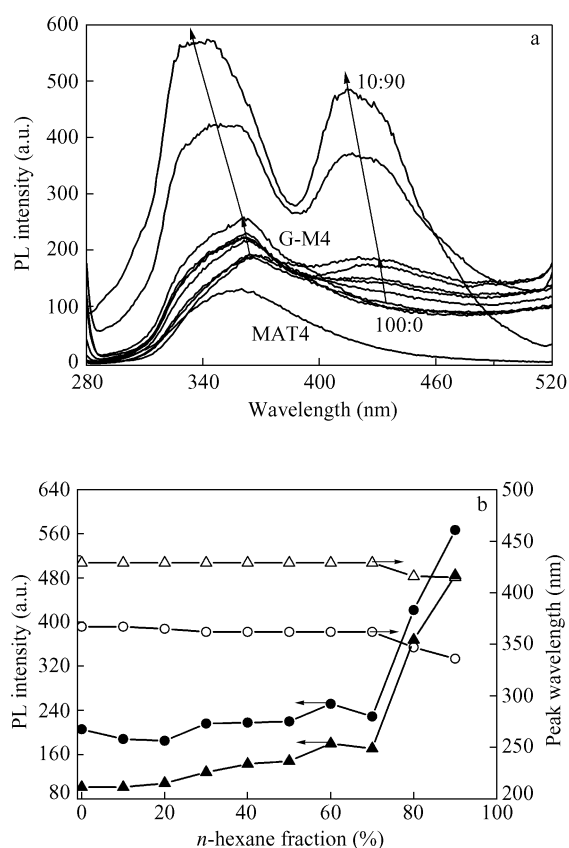


Fig. 4 The effect of *n*-hexane fraction on PL spectra (a) and fluorescence intensity, the maximum peak emission wavelength at about 368 nm (● and ○), 428 nm (▲ and △) emission peak (b) of G-M4 in *n*-hexane/dichloromethane mixtures
Concentration: $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Excitation wavelength: 270 nm

2.3 G-M4 聚集诱导发光增强性能

在前期研究中已经证明了 MAT4 具有 AIE 特性是由于磷酰杂菲基团之间基于极性和 π - π

相互作用使得分子内旋转受限,降低了非辐射能量转移,提高了发光强度^[24-26],为此本文侧重考察了 G-M4 是否也具有 AIE 特性.由图 4 可以看出,在二氯甲烷和正己烷的混合溶剂体系中,正己烷体积比小于、等于 70% 时,368 nm 处的荧光强度随正己烷体积比的增加而缓慢增加,并逐渐蓝移到 362 nm.与此同时,在 428 nm 处也出现了 1 个新的荧光发射峰,并和 362 nm 处发射峰一样随正己烷体积比增加而增强、蓝移;当正己烷体积比超过 70% 时,发射波长与荧光强度会出现突跃,当正己烷体积比为 90% 时,2 个荧光峰分别蓝移到 335 nm 和 415 nm 处,发光强度也分别是开始时的 2.8 倍和 4.8 倍.说明 G-M4 与 MAT4 一样也具有 AIE 特性.

与 MAT4 的 AIE 特性不同,G-M4 存在 2 个荧光发射峰,表明体系中存在 2 种荧光发射结构.为了解释产生原因,我们测定了在不同二氯甲烷与正己烷体积比条件下的 UV-Vis,由图 3 可以看出,正己烷体积比小于、等于 70% 时,特征吸收峰的波长是保持不变的,只是吸光度的变化而已;但大于 70% 以后,就呈现红移,说明 G-M4 产生 J-聚集^[27],即相邻分子链上的侧基之间沿长轴方向实现面对面错位排列、堆积.根据我们前期的研究结果,由于磷酰杂菲存在较大 π 共轭结构和较强极性效应,在诱导聚乙炔主链采取规整构型的同时,增加了分子链内相邻侧基之间的相互作用,使整个分子链趋向二维共平面结构,进而有利于增强分子链之间的相互作用^[24,25].由于 G-M4 分子链要比含有磷酰杂菲侧基的聚乙炔分子链具有更好的柔性,这就更有利于分子链内侧基之间的规整排列,使分子链倾向二维有序结构,从而减小分子链之间距离,增强分子链之间的相互作用,使整个侧基趋向共平面化,从而在图 3 中出现了吸收红移,而在图 4 中 368 nm 处发光波长蓝移的现象;与此同时,随着正己烷量的增加,分子链间聚集也越加容易,侧基间较强的 π - π 和极性共同相互作用,以及 G-M4 分子链自身的规整构型,使得分子链之间的排列趋于规整,分子的内旋转受到限制,进而降低了热运动所引起的能量损失,导致聚合物的荧光强度明显增加,产生聚集诱导发光现象^[12,13,26,28].

对于 429 nm 新出现的荧光峰,随着正己烷体积比的不断增加,蓝移到 415 nm 处,我们认为该峰是由于相邻分子链上的侧基之间沿长轴方向产

生错位排列的 J-聚集过程中, 基于相互作用, 形成了超分子结构, 进而产生荧光发射峰. 为了证明是由这种超分子结构所产生的荧光发射峰, 我们首先考察了 UV-Vis 光谱, 由图 3 中可以看到, 正己烷含量达到 50% 之后, 在 310 nm 以后的吸光度会随着正己烷含量增加而增加, 逐渐出现一个肩峰, 说明由于沉淀剂的加入引起的分子链聚集, 进而产生超分子结构; 如果以 300 nm 为激发波长的话, 由图 5 可以看到, 没有加入正己烷的时候, 在 465 nm 以后是没有荧光发射峰的; 而随着正己烷含量的增加, 390 nm 处荧光强度略有减弱, 同时峰宽变窄并蓝移, 而在 540 nm 处则出现荧光发射峰, 但荧光强度基本没有随正己烷的含量增加而发生变化, 没有如图 4 中呈现 G-M4 具有 AIE 特性, 这就初步证明了图 4 中 415 nm 处的荧光峰应该归属于不同分子链上的侧基之间所形成的超分子结构, 更详细的研究目前我们还在进行中.

3 结论

在 CuI 催化作用下, 实现含膦酰杂菲侧基的对炔基苯甲酸酯 MAT4 对聚叠氮缩水甘油醚 GAP 的点击接枝反应得到 G-M4, 并由红外谱图确定了等摩尔反应. 由于分子内含膦酰杂菲基团侧基之间较强的 π - π 和极性共同相互作用以及聚醚主链的柔顺性, 使 G-M4 分子链内侧基之间相对空间位置固定, 分子链构型规整, 进而使分子链之间

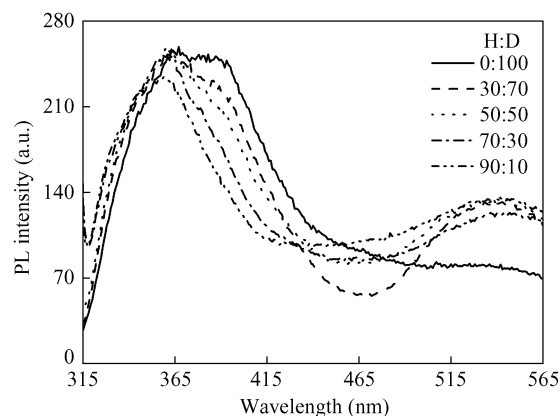


Fig. 5 The effect of *n*-hexane fraction on PL spectra of G-M4 in *n*-hexane/dichloromethylene mixtures. Concentration: $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Excitation wavelength: 300 nm; H: *n*-hexane, D: dichloromethylene

的排列趋于规整, 分子的内旋转受到限制, 进而降低了热运动所引起的能量损失, 导致聚合物的荧光强度明显增加, 呈现具有 AIEE 特性. 同时由于 G-M4 分子链之间采取 J-聚集, 使得不同分子链侧基之间形成超分子结构, 当沉淀剂正己烷的含量超过 70% 时, 在荧光光谱长波区域出现归属于超分子结构的发射峰, 这个发射峰也会随着正己烷含量的增加, 诱使更多的超分子结构形成, 从而其荧光强度增强. 这一成果为设计合成具有 AIE 特性的聚合物材料提供了参考依据.

REFERENCES

- Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2004 ~ 2021
- Rostovtsev V V, Green L G, Fokin V V, Sharpless K B. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 2596 ~ 2599
- Khanetsky B, Dallinger D, Kappe C O. *J Comb Chem*, 2004, 6: 884 ~ 892
- Ossipov D A, Hilborn J. *Macromolecules*, 2006, 39: 1709 ~ 1718
- Ladmiral V, Mantovani G, Clarkson G J, Cauet S, Irwin J L, Haddleton D M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4823 ~ 4830
- Gao H F, Matyjaszewski F. *Macromolecules*, 2006, 39: 4960 ~ 4965
- Whittaker M R, Urbani C N, Monteiro M J. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 11360 ~ 11361
- Toal S J, Jones K A, Magde D, Trogler W C. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 11661 ~ 11665
- Luo J D, Xie Z L, Lam J W Y, Cheng L, Chen H Y, Qiu C F, Kwok H S, Zhan X W, Liu Y Q, Zhu D B, Tang B Z. *Chem Commun*, 2001, 18: 1740 ~ 1741
- Chen J W, Law C C W, Lam J W Y, Dong Y P, Lo S M F, Williams I D, Zhu D B, Tang B Z. *Chem Mater*, 2003, 15: 1535 ~ 1546
- Chen J W, Xu B, Ouyang X Y, Tang B Z. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 7522 ~ 7526
- Dong Y Q, Lam J W Y, Qin A J, Li Z, Sun J Z, Sung H H Y, Williams I D, Tang B Z. *Chem Commun*, 2007, 1: 40 ~ 42
- Tong H, Dong Y Q, Haussler M, Lam J W Y, Sung H H Y, Williams I D, Sun J Z, Tang B Z. *Chem Commun*, 2006, 10: 1133 ~ 1135
- An B K, Kwon S K, Jung S D, Park S Y. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14410 ~ 14415
- Wu C C, Lin Y T, Wong K T, Chen R T, Chien Y Y. *Adv Mater*, 2004, 16: 61 ~ 65
- Li Z, Dong Y Q, Mi B X, Tang Y H, Haussler M, Tong H, Dong Y P, Lam J W Y, Ren Y, Sung H H Y, Wong K S, Gao P, Williams I D, Kwok H S, Tang B Z. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 10061 ~ 10066
- Bhongale C J, Hsu C S. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 1404 ~ 1408

- 18 Qin A J, Jim C K W, Tang Y H, Lam J W Y, Liu J Z, Mahtab F, Gao P, Tang B Z. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 9281 ~ 9288
- 19 Zhao Z J, Wang Z M, Lu P, Chan C Y K, Liu D D, Lam J W Y, Sung H H Y, Williams I D, Ma Y G, Tang B Z. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 7608 ~ 7611
- 20 Yuan W Z, Zhao H, Shen X Y, Mahtab F, Lam J W Y, Sun J Z, Tang B Z. *Macromolecules*, 2009, 42: 9400 ~ 9411
- 21 Yang Zhiyong(杨志涌), Yu Tao(于涛), Chen Meina(陈美娜), Zhang Xiqi(张锡奇), Wang Chengcheng(王程程), Xu Bingjia(许炳佳), Zhou Xie(周颢), Liu Siwei(刘四委), Zhang Yi(张艺), Chi Zhenguo(池振国), Xu Jiarui(许家瑞). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (6): 560 ~ 565
- 22 Wang C S, Lin C H. *Polymer*, 1999, 40: 747 ~ 757
- 23 Canadell J, Mantecon A, Cadiz V. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 1980 ~ 1992
- 24 Qian L J, Tong B, Shen J B, Zhi J G, Dong Y Q, Yang F, Dong Y P, Lam J W Y, Liu Y, Tang B Z. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 9098 ~ 9103
- 25 Shen Jinbo(申进波), Tong Bin(佟斌), Zhao Wei(赵玮), Pan Yuexiu(潘月秀), Feng Xiao(冯霄), Shi Jianbing(石建兵), Zhi Junge(支俊格), Dong Yuping(董宇平). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (8): 769 ~ 774
- 26 Qian Lijun(钱立军), Tong Bin(佟斌), Zhi Junge(支俊格), Yang Fan(杨帆), Shen Jianbo(申进波), Shi Jianbing(石建兵), Dong Yuping(董宇平). *Acta Chim Sinica(化学学报)*, 2008, 66: 1134 ~ 1138
- 27 Yang Bing(杨兵), Ma Yuguang(马於光), Shen Jiacong(沈家骢). *Chem J Chinese U(高等学校化学学报)*, 2008, 29: 2643 ~ 2658
- 28 Shen Jinbo(申进波), Tong Bin(佟斌), Shi Jianbing(石建兵), Sun Shu(孙书), Zhi Junge(支俊格), Dong Yuping(董宇平). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (6): 765 ~ 770

SYNTHESIS OF PHOSPHAPHENANTHRENE-CONTAINING 4-ETHYNYLBENZONATE GRAFTED GLYCIDYL AZIDE POLYMERS BY CLICK CHEMISTRY AND THEIR AGGREGATION- INDUCED EMISSION ENHANCEMENT PROPERTIES

XU Liangxin¹, ZHU Yufeng¹, SHEN Jinbo¹, SHI Jianbing¹, TONG Bin¹, ZHI Junge², DONG Yuping¹

(¹ College of Materials Science and Engineering, ² College of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract Phosphaphenanthrene-containing 4-ethynylbenzonate (MAT4) was grafted to glycidyl azide polymer (GAP) by click chemistry in the presence of CuI as catalyst. FT-IR analytical results confirmed the structure of the grafting polymer (G-M4) and revealed the click reaction between GAP and MAT4 in equal molar ratio. Compared with MAT4, the UV-Vis absorbance and the photoluminescence strength of G-M4 in dichloromethylene solution are obviously increased because the formation of triazole induces the increasing of total conjugated degree. When G-M4 molecules aggregate to a certain degree in a mixture of dichloromethylene and *n*-hexane, the photoluminescence strength of G-M4 proportionally increases, which shows obvious aggregation-induced emission enhancement (AIEE) property because the aggregation state of G-M4 restricts the intramolecular rotation of phosphaphenanthrene groups based on the π - π stacking and polarity interaction between the molecules. Due to J-aggregation, supramolecular structure between triazole rings in G-M4 and phosphaphenanthrene groups in adjacent G-M4 based on donor-accept interaction is formed. When the content of *n*-hexane is over 70%, the photoluminescence spectra of G-M4 obviously show two peaks, which are attributed to photoluminescence emission of intra- and extra-chains of G-M4, respectively. This novel phenomenon may enable the polymer to find applications in chemosensor, optical display and rewritable optical media.

Keywords Phosphaphenanthrene, 4-Ethynylbenzonate, Glycidyl azide polymer, Click chemistry, Aggregation-induced emission enhancement