

苯丙炔酸低聚物的合成及性能*

刘 佳 唐建国** 许申鸿 王 瑶 刘继宪 宫奎亮

(青岛大学 纤维新材料与现代纺织国家重点实验室培育基地 杂化材料研究所 青岛 266071)

摘 要 极性-共轭双取代乙炔-苯丙炔酸在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 催化下直接通过易位催化机理聚合为低聚物. 单体苯丙炔酸由两步制得, 先通过液溴和肉桂酸的加成反应得到二溴代苯丙酸, 然后消去两分子溴化氢得到单体. 通过红外光谱 (IR)、核磁共振 (NMR) 对单体及低聚物的结构进行了表征. 凝胶渗透色谱 (GPC) 结果显示, 聚合反应以甲苯作溶剂, 75°C 下效果最好, 产率中等. 这种共轭低聚物可以溶于四氢呋喃 (THF) 等极性溶剂, TGA 结果表明低聚物热稳定性高. 紫外可见吸收光谱 (UV-Vis) 显示, 由于聚合后共轭主链大大增长, 苯丙炔酸低聚物骨架上电子的跃迁使得低聚物的四氢呋喃溶液在波长高于 310 nm 光谱的区域中有吸收. 荧光光谱 (FS) 显示, 低聚物的四氢呋喃溶液在 342 nm 激发光下发蓝光, 420 nm 处有特征荧光发射峰.

关键词 苯丙炔酸, 极性, 共轭, 易位聚合

聚乙炔是一种典型的线性共轭聚合物, 其共轭多烯链状结构使其具有优良的电子传导功能, 在太阳能电池、电极和半导体材料等领域展示了极好的应用前景, 成为当今功能高分子材料领域的研究开发热点之一. 但是线型高分子量聚乙炔是一种不易溶解、难以熔融的固体材料, 对氧敏感, 加工性能极差, 在实际应用中受到了极大限制. 因此, 人们纷纷将目光瞄向改性聚乙炔的合成研制方面, 主要手段是通过分子结构设计, 在聚乙炔刚性分子主链上引入不同的取代侧基, 改善其稳定性和加工性能的同时, 赋予其一些新的性能.

聚乙炔改性方法分单取代改性和双取代改性两种. 通过引入适当的取代基, 可以赋予单取代聚乙炔良好的光限幅性^[1]、气体渗透性能^[2]等, 但是, 单取代的聚乙炔仍存在不稳定的问题, 它们中的许多聚合物在存储过程中, 特别是溶液中容易降解. 研究表明, 双取代的聚乙炔具有较好的热稳定性和力学性能, 同时也具有多种新的功能性质. 例如当引入苯环做取代基时, 可以赋予聚合物光致发光性^[3], 引入手性基团时聚合物具有链螺旋性^[4], 二芳基取代乙炔中引入环己基有利于增大液晶的双折射率和阈值电压^[5]等.

对于非极性双取代乙炔的聚合, 过渡金属络合物 TaCl_5 是很好的催化剂^[6]. 采用 $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$

和 $\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 作为催化剂同样可成功地合成一系列功能化双取代聚乙炔^[7-9]. 但是, 对于带有极性取代基的双取代乙炔聚合起来非常困难. 通常认为, 带有酸性质子 (酸或者醇) 的取代乙炔一般是由它们的酯或者醚聚合反应, 不能用直接的方法得到这样的功能化双取代聚乙炔^[9].

本文尝试制备带有苯基和羧基的极性双取代聚乙炔——聚苯丙炔酸. 单体苯丙炔酸由肉桂酸经液溴加成再消去溴化氢制备, 其羧基是强极性基团, 聚合的主要困难是单体的极性取代基和过渡金属催化剂在聚合过程中不兼容的问题. 本文尝试用 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 直接催化聚合苯丙炔酸, 并取得成功.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化钼 (成都科龙化学试剂厂), 三苯基膦 (天津市科密欧化学试剂有限公司), 甲苯、四氯化碳、肉桂酸、液溴、氢氧化钾、甲醇、氯化钼和三苯基膦等均为分析纯试剂, 甲苯在使用之前先进行蒸馏提纯, 其他的试剂不需要进一步提纯.

Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; UV2500 型紫外可见光度计, 上海精密科学仪器有限公司; Eclipses 型荧光分光光度计, 美国瓦里安公司; NETZSCH STA 409 PC/PG

* 2009-01-04 收稿, 2009-04-24 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 500830001) 和 973 前期研究专项 (项目号 2004CCA04800) 资助项目;

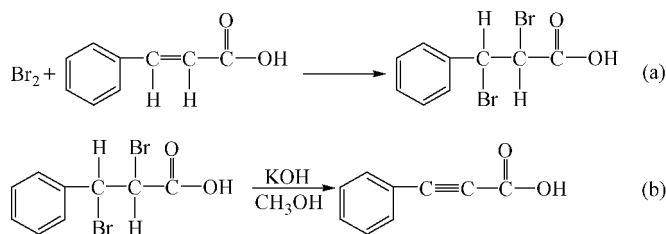
** 通讯联系人, E-mail: jianguo.tang@yahoo.com.cn

热分析仪; Breeze Isocratic 凝胶色谱仪测定分子量, Waters 公司; Bruker Vance 400 MHz 型核磁共振仪.

1.2 单体的合成

单体苯丙炔酸根据文献由两步得到(如示意图 1), 先通过液溴和肉桂酸的加成反应得到二溴代苯丙酸, 然后消去溴化氢得单体^[10].

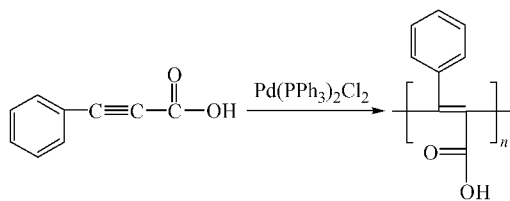
1.2.1 二溴苯丙酸的制备 向三口瓶中加入肉桂酸 0.125 mol, 以 CCl_4 为溶剂, 83°C , 加热至沸腾, 将 0.125 mol Br_2 溶于 12.5 mL CCl_4 , 缓慢加入三口瓶中, 控制滴加速度(每 5 s 1 滴), 在 45 min 内滴完. 滴加完毕后, 继续搅拌 2 h, 抽滤, 用四氯化碳洗涤数次, 真空低温干燥, 得到白色晶体二溴苯丙酸(见示意图 1a), 产率 75%.



Scheme 1 Syntheses of cinnamic acid dibromide (a) and phenylpropionic acid (b)

1.3 聚合反应

单体在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 的催化下完成聚合(示意图 2).



Scheme 2 Polymerization of phenylpropionic acid

催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 的合成是将二氯化钯 0.002 mol 和三苯基膦 0.0048 mol 在 13 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)做溶剂的情况下在 145°C 下反应大约 1 h, 然后冷却抽气, 用乙醚洗涤后烘干, 得到的黄色晶体即为催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 以 Pd 计的产率 100%.

单体的聚合是将 0.83 mol 苯丙炔酸和 0.025 mol $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 置于三口烧瓶中, 加入 10 mL 甲苯作溶剂, 在氮气保护下 75°C 反应约 24 h. 反应结束后滴加石油醚沉淀, 沉淀在真空干燥箱中干燥至恒重, 得到褐色固体即为聚合产物, 产率 32%. 聚合产物可以溶于 THF、 CH_3OH 、DMF 等

1.2.2 苯丙炔酸的制备 向三口瓶中加入 12 g 二溴苯丙酸, 加入质量分数 25% 的 KOH 的甲醇溶液约 48 mL 至其完全溶解, 95°C 水浴加热蒸馏除去甲醇, 基本蒸干时, 再次加 36 mL 甲醇使反应进行完全. 当甲醇基本蒸干时, 把三口瓶放入冰水中冷却, 然后往三口瓶中加入少量甲醇, 抽滤. 抽滤得到的产物放入含 250 mL 去离子冰水的烧杯中溶解, 慢慢地滴加冰的浓盐酸并不断搅拌, 当溶液呈弱酸性时, 渐渐由黄色变为无色; 继续滴加浓盐酸(不断搅拌)至强酸性后置于冰箱中放置一夜. 烧杯中有白色针状晶体产生, 抽滤, 干燥后带有苦杏仁味道, 即为单体苯丙炔酸(见示意图 1b), 产率 60%.

极性溶剂.

1.4 表征方法

红外光谱(FTIR)用溴化钾压片法测得; 单体及低聚物配成 5 $\mu\text{g/mL}$ 的 THF 溶液测定紫外光谱; 荧光光谱测定用 THF 作溶剂, 激发波长 342 nm; 热分析(TGA)升温速率 10 K/min, N_2 保护下由室温升至 900°C ; 分子量用凝胶渗透色谱(GPC)测定, 配制 1 g/L 的低聚物的 THF 溶液, 流动相为 THF, 室温下, 以窄分布聚苯乙烯作标准曲线; 氢核磁共振谱的测定($^1\text{H-NMR}$)用氘代氯仿作溶剂.

2 结果与讨论

2.1 单体结构的表征

图 1 中(a)和(b)分别对应于肉桂酸和苯丙炔酸的红外光谱曲线. 通过比较可以发现, 两曲线是相似的, 只有个别吸收峰有变化. 苯丙炔酸相对于肉桂酸红外曲线最明显的变化是 2210 cm^{-1} 处 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键伸缩振动特征吸收峰的出现和 1623 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动特征吸收峰的消失. 说明经过反应 $\text{C}=\text{C}$ 消失而 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键出现. 由于羧酸类化合物中, 羰基和羟基容易形成氢键,

使羧基上 $C=O$ 的特征吸收带移向低波数. 所以,肉桂酸和苯丙炔酸的红外谱图中,羧酸上 $C=O$ 的伸缩振动吸收峰都在 1684 cm^{-1} 处. $2500\sim3200\text{ cm}^{-1}$ 处为羧酸上 $O-H$ 的伸缩振动峰. 由此表明,已合成了单体苯丙炔酸.

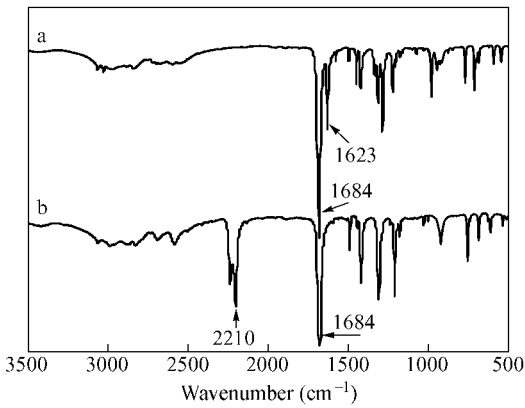


Fig. 1 FTIR spectra of cinnamic acid (a) and phenylpropionic acid (b)

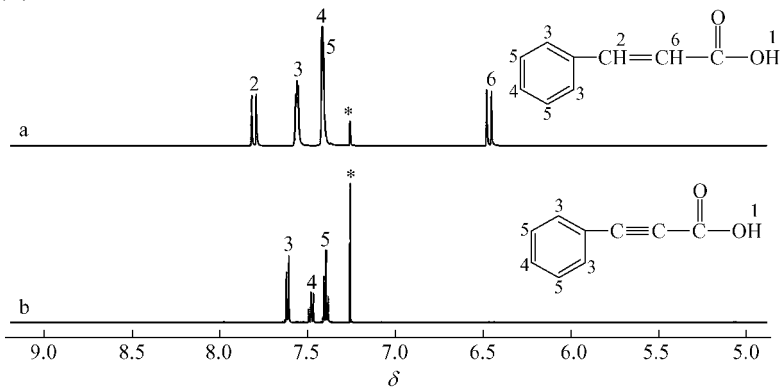


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of cinnamic acid (a) and phenylpropionic acid (b) in chloroform- d . The solvent peaks are marked with asterisks.

2.2 苯丙炔酸低聚物的结构与合成

图3中(a)和(b)分别对应单体苯丙炔酸和苯丙炔酸低聚物的红外光谱图. 通过比较发现,苯丙炔酸在 2210 cm^{-1} 处有 $C\equiv C$ 键的伸缩振动特征吸收峰,但是在苯丙炔酸低聚物中这个峰不存在,说明 $C\equiv C$ 在聚合过程中都被消耗掉了. 另外,在 1620 cm^{-1} 处 $C=C$ 键的伸缩振动特征峰出现,说明反应后的化合物有 $C=C$ 键出现. 由于聚合后羧酸上形成氢键的能力不如单体小分子,羧酸上 $C=O$ 的伸缩振动特征吸收带由 1684 cm^{-1} 处移向高波数 1721 cm^{-1} 处. 苯丙炔酸在 $2500\sim3200\text{ cm}^{-1}$ 处为羧酸上 $O-H$ 的伸缩振动峰,低聚物中 3400 cm^{-1} 附近有1个很强很宽的吸收带,这是低聚物吸水造成的 $O-H$ 伸缩振动峰. 红外测试结果表明,苯丙炔酸在过渡金属钨盐络

肉桂酸(a)和单体苯丙炔酸(b)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图2,溶剂为氘代氯仿. 由于羧酸上质子是活泼氢,极易受溶剂的影响,活泼氢会产生分子内或分子间的氢键,在核磁谱图中化学位移峰不明显,因此只讨论剩下质子化学位移. 肉桂酸中双键上的两个质子2和6化学位移分别在 $\delta = 7.81\sim7.79$ 与 $6.47\sim6.45$ 处,而单体苯丙炔酸的氢谱中这两个峰消失了,说明双键已经转化为叁键. 苯环邻位上质子3的化学位移由 $\delta = 7.56\sim7.55$ 值增大到 $7.62\sim7.61$,对位上质子4化学位移由 $\delta = 7.42\sim7.41$ 增大到 7.48 ,这是由于双键变为叁键后,苯环上电子离域到叁键上,使得苯环邻对位碳上质子电荷密度降低,质子移向低场,化学位移增大,而苯环间位上质子5受超共轭作用比较弱,化学位移没有变化. 因此, $^1\text{H-NMR}$ 谱图进一步证明经过一系列反应,已经制得单体苯丙炔酸.

合物的催化条件下,聚合为苯丙炔酸低聚物.

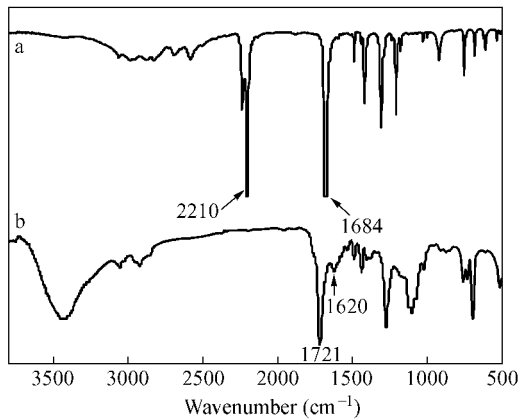


Fig. 3 FTIR spectra of phenylpropionic acid (a) and its oligomer (b)

苯丙炔酸聚合过程遵循易位催化机理. 聚合反应开始时, 单体先与催化剂络合, 催化剂的 Pd—PPh₃ 键在炔基配位的影响下可以被削弱和破裂, 形成金属碳双键完成链引发^[11,12]. 接着, 炔烃与该双键通过 [2 + 2] 环加成反应, 形成金属环, 金属环断开后又形成新的金属碳双键^[13], 完成链增长.

反应中过渡态根据两种方式旋转开环聚合, 分别得到反式结构和顺式结构, 当金属上的负性基团或配位体较大时, 反式结构位阻较小, 有利于链增长聚合. Pd(PPh₃)₂Cl₂ 中 PPh₃ 体积较大, 位阻效应显著, 所以产物主要为反式结构^[12].

聚合温度、不同溶剂对所合成的取代炔烃低聚物的产率和分子量的影响见表 1. 随着温度的

升高, 低聚物产率和分子量均得到了提高, 但温度进一步升高, 反而使低聚物产率和分子量有所下降. 因此, 在本实验中最佳聚合温度为 75℃. 此外, 溶剂的极性对低聚物的影响也较大, 将甲苯改为极性稍低的对二甲苯, 低聚物产率和分子量都有所降低, 用极性更低的四氯化碳和极性更高的氯苯或二氧六环作溶剂, 只能得到微量的低聚物. 由于单体中极性取代基的存在, 容易与催化剂反应使催化剂部分失活, 所以影响低聚物分子量和产率. 在进一步的研究中, 可以通过对催化剂进行保护等办法提高分子量. 另外, 改变反应时催化剂和单体的浓度, 一定程度上也可以提高低聚物的分子量.

Table 1 Influence of solvent and temperature for polymerization

Catalyst	Solvent	Temperature(℃)	Yield(%)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Carbon tetrachloride	75	Trace	—	—
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	<i>p</i> -Xylene	75	14.9	<1	<1
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Dioxane	75	Trace	—	—
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Chlorobenzene	75	Trace	—	—
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Toluene	70	29.0	1.9	1.4
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Toluene	75	32.5	4.7	1.7
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Toluene	80	25.7	2.8	1.3
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Toluene	90	21.2	1.9	1.4

$c_M = 2.5 \text{ mol/L}$; $c(\text{catalyst}) = 0.025 \text{ mol/L}$; $V(\text{solvent}) = 10 \text{ mL}$; 24 h; N₂

2.3 苯丙炔酸低聚物的性能研究

2.3.1 溶解性和热稳定性 实验表明, 低聚物室温下可以溶于 THF, MeOH, DMF 等极性溶剂. 从结构上看, 低聚物有羧基这个强极性取代基, 这使得低聚物在极性溶剂中具有较好的溶解性, 有利于进一步加工应用. 低聚物的分子量较低, 可能也是溶解性好的一个辅助因素.

通常条件下, 聚乙炔的化学稳定性较差, 在空气中易氧化, 失去应用价值. 而对于取代的聚乙炔, 在常温下比较稳定. 图 4 为低聚物的 TGA 曲线, 可以看出, 200℃ 之前, 低聚物失重率较小, 我们认为失重主要是由于有机溶剂的挥发及失水所致. 300℃ 以上低聚物失重率迅速增加, 是由于低聚物热分解所致. 表明低聚物是热稳定的, 具有潜在应用价值.

2.3.2 紫外吸收和荧光光谱 利用紫外可见吸收光谱和荧光光谱研究了单体和低聚物的光学性质. 图 5 为苯丙炔酸和苯丙炔酸低聚物在 THF 溶液中的 UV-Vis 光谱. 由图可见, 单体的四氢呋

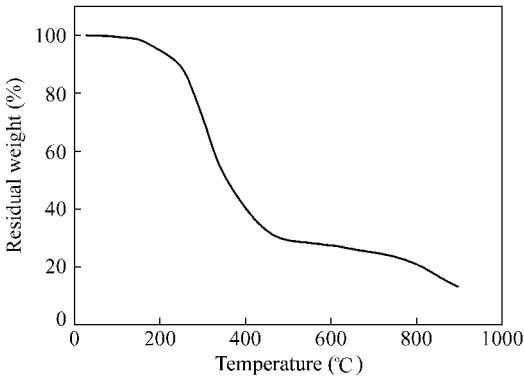


Fig. 4 TGA thermograms of the oligomer under nitrogen at a heating rate of 10 K/min

喃溶液在 265 nm 左右有强烈吸收, 这是由于单体共轭体系中电子 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的. 由于单体苯丙炔酸中的孤立三键聚合后变为主链是共轭双键的低聚物, 即 SP 杂化的三键转变为低能态的 SP² 杂化的双键, 因此, π 电子实现 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能级差变大, 吸收发生蓝移. 但是, 单体在高于 310 nm 光谱的区域中不吸收, 而低聚物的四氢呋喃溶

液在波长更大区域中有吸收. 这是由于聚合后共轭主链大大增长, 苯丙炔酸低聚物骨架上电子的跃迁产生的^[3].

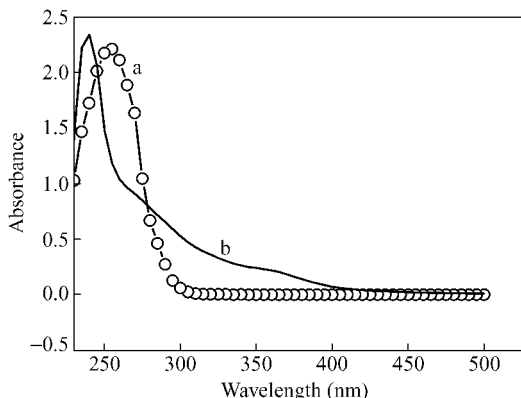


Fig. 5 UV-Vis spectra of the THF solutions of monomer (a) and oligomer (b)

Concentration of both (a) and (b): 5 $\mu\text{g/mL}$

图 6 为不同浓度的苯丙炔酸低聚物的 THF 溶液的荧光光谱. 由于低聚物本身是共轭大分子结构, 因此在 342 nm 激发光下, 可以呈现一定的荧光性能, 低聚物的四氢呋喃溶液发蓝光, 最大发射波长在 420 nm 左右, 0.04 mmol/L 浓度下发射强度最大. 说明低聚物在发光方面具有潜在的应用价值. 由于低聚物有极性基团 ($-\text{COOH}$) 在结构单元中存在, 可能产生微弱缔合作用, 使得随样品浓度增大, 光谱略有红移.

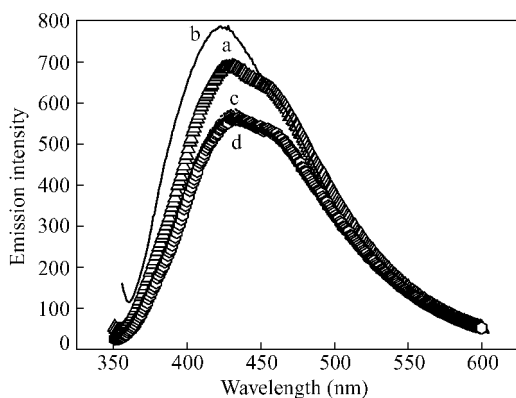


Fig. 6 Emission spectra of THF solutions of the oligomer
Excitation wavelength: 342 nm; c_{oligomer} (mmol/L): a) 0.03; b) 0.04; c) 0.05; d) 0.06

3 结论

通过肉桂酸和液溴的加成反应得到二溴代肉桂酸, 然后失去溴化氢制得单体苯丙炔酸. 采用易位聚合方法以 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 作催化剂直接聚合了这种含有极性基团的双取代乙炔, 聚合用蒸馏过的甲苯作溶剂, 75 $^{\circ}\text{C}$ 下效果最好, 产率中等. 这种 π -共轭低聚物可以溶于普通的极性溶剂, 而且具有较高的热稳定性. 由于聚合后共轭主链大大增长, 苯丙炔酸低聚物骨架上电子的跃迁使得低聚物的四氢呋喃溶液在波长高于 310 nm 光谱的区域中有吸收. 低聚物的四氢呋喃溶液在光激发下发蓝光, 0.04 mmol/L 浓度下发射强度最大, 在 420 nm 处有发射峰, 有发光方面的潜在应用.

REFERENCES

- 1 Yuan W Z, Sun J Z, Dong Y Q, HaIussler M, Yang F, Xu H P, Qin A J, Lam J W Y, Zheng Q, Tang B Z. *Macromolecules*, 2006, 39: 8011 ~ 8020
- 2 Tabata M, Sadahiro Y, Nozaki Y, Inaba Y, Yokota K. *Macromolecules*, 1996, 29: 6673 ~ 6675
- 3 Yuan W Z, Qin A J, Lam J W Y, Sun J Z, Dong Y Q, HaIussler M, Liu J Z, Xu H P, Zheng Q, Tang B Z. *Macromolecules*, 2007, 40: 3159 ~ 3166
- 4 Lam J W Y, Dong Y P, Cheuk K K L, Law C C W, Lai L M, Tang B Z. *Macromolecules*, 2004, 37: 6695 ~ 6704
- 5 Chen Xinbing(陈新兵), Feng Kai(冯凯), Jia Lin(贾林), An Zhongwei(安忠维). *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*(液晶与显示), 2004, 19(4): 274 ~ 277
- 6 Teraguchi M, Masuda T. *Macromolecules*, 2002, 35: 1149 ~ 1151
- 7 Li Z, Dong Y Q, Qin A J, Lam J W Y, Dong Y P, Yuan W Z, Sun J Z, Hua J L, Wong K S, Tang B Z. *Macromolecules*, 2006, 39: 467 ~ 469
- 8 Lam J W Y, Qin A J, Dong Y P, Lai L M, HaIussler M, Dong Y Q, Tang B Z. *J Phys Chem, B*, 2006, 110: 21613 ~ 21622
- 9 Lam J W Y, Tang B Z. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 745 ~ 754
- 10 Reimer M. *J Am Chem Soc*, 1942, 64(10): 2510
- 11 Li Yinkui(李银奎). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1991, (5): 615 ~ 620
- 12 Katz T J, Lee S J. *J Am Chem Soc*, 1980, 102: 422 ~ 424
- 13 Wang Xiaohong(王晓红), Feng Guozeng(冯增国). *Chinese Chemical Society*(化学通报), 1999, (7): 17 ~ 24

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PHENYLPROPIOLIC ACID OLIGOMERS

LIU Jia, TANG Jianguo, XU Shenhong, WANG Yao, LIU Jixian, GONG Kuiliang

(*Laboratory of New Fiber Materials and Modern Textile-the Growing Base for State Key Laboratory,
Institute of Hybrid Materials, Qingdao University, Qingdao 266071*)

Abstract A disubstituted acetylene with both polar and conjugate groups, phenylpropionic acid (PhPA), was directly polymerized into poly(phenylpropionic acid) oligomer through metathesis polymerization with $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ as catalyst and toluene as solvent, while the monomer PhPA was synthesized by the addition reaction of cinnamic acid with bromine and the followed elimination of hydrogen bromide. The polymerizations of PhPA showed a moderate yield of oligomer at 75°C and in toluene solvent. The structures of both PhPA and oligomer were confirmed by IR and $^1\text{H-NMR}$. For example, the absorption band at 1620 cm^{-1} associating with $\text{C}=\text{C}$ stretching appears in the spectrum of oligomer, instead of 2210 cm^{-1} associating with $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching in the spectrum of PhPA. The oligomer is soluble in common polar solvents and has high thermal stability. Comparison of the absorption spectra of the oligomer with its monomer reveals that the absorption of the oligomer in the spectral region beyond 310 nm is associated with the electronic transitions of oligomer skeleton. On the fluorescence investigation of the oligomer, THF solutions of oligomer emit blue light and show the peak emissions at 420 nm at different concentrations when excited at 342 nm . At the concentration of 0.04 mmol/L of oligomer, its emission indicates the biggest intensity.

Keywords Phenylpropionic acid, Polar, Conjugate, Metathesis polymerization