

含多个(*R*)-1,1'-联萘手性高分子合成与结构表征*

宋金峰 邹小伟 成义祥** 王治流

(南京大学化学化工学院 南京 210093)

摘 要 单体(*R*)-3,3'-二碘-2,2'-二正丁氧基-1,1'-联萘((*R*)-M-1), (*R*)-6,6'-二溴-2,2'-二正丁氧基-1,1'-联萘((*R*)-M-2) 分别与 1,4-二乙烯基-2,3-二丁氧基萘(M-3), 在钯催化下, 通过 Heck 交叉偶合反应合成手性高分子 P-1 与 P-2. 单体和高分子进行了¹H-NMR、¹³C-NMR、FT-IR、旋光度、GPC、UV、热分析、荧光光谱和 CD 等测试分析. 高分子侧链上引入丁氧基后使得手性高分子溶解性增强并具有良好的成膜性, 手性高分子 P-1 和 P-2 都能发射较强的蓝绿色荧光, 荧光量子效率分别为 0.42 和 0.48.

关键词 (*R*)-BINOL, 手性高分子, 荧光光谱, 圆二色谱, Heck 反应

将特殊结构分子设计组装成有一定结构与功能的分子器件是目前热门课题之一. 其中具有光活性的 2,2'-二羟基-1,1'-联萘酚(BINOL)及其衍生物是近年来被研究较多的 C₂ 轴不对称芳香化合物, 而含多个手性(*R*)或(*S*)-2,2'-二羟基联萘酚(BINOL)衍生物的手性功能高分子不仅能展示稳定手性结构, 还可以经进一步修饰改装成具有特殊光电性质和手性识别性能的分子器件^[1-8]. 自 1996 年以来, Pu 等将修饰光学活性联萘酚衍生物的单体为手性源, 在 3,3'-和 6,6'-位置分别与苯、噻吩、对苯二乙炔等分子桥单体, 合成得到一系列新颖手性联萘酚共轭高分子, 测定其不对称催化选择性能和非线性光学性能^[7-13]. 萘作为荧光基团, 其荧光发射的量子产率很高, 主链含萘单元高分子具有独特的光电性质^[14,15]. 若在萘环上进行修饰, 引入化学取代基团, 如硝基、烯烃基和烷氧基等基团, 并以其为分子桥与手性联萘酚衍生物相连, 不仅能增加其溶解性, 同时还可获得一类结构新颖性能优异的功能高分子.

本文以结构-功能关系为研究主线, 以(*R*)-2,2'-二正丁氧基-1,1'-联萘为手性源, 1,4-二乙烯基-2,3-二丁氧基萘为共轭分子桥单体, 在 Pd 催化下通过 Heck 偶合反应形成 3,3'-与 6,6'-位二种主链含多个(*R*)-1,1'-联萘单元手性高分子, 并初步探讨手性高分子在手性结构与发光性能等方面变化特征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正丁基锂由浙江上虞华伦化工有限公司提供; (*R*)-联萘酚由常州高科生物化学有限公司提供; 2,3-二萘酚由南通柏盛化工有限公司提供; Pd(Ac)₂ 由陕西开达化工有限责任公司提供; 所有试剂和溶剂为分析纯, 溶剂使用前经干燥回流脱水处理.

溶液与固体薄膜荧光光谱由美国 SLM 公司 4800DSCF 型荧光光谱仪测试; 单体及高分子电子光谱由 Perkin-Elmer Lambda 25 型紫外-可见光谱仪测试; 单体及高分子¹H-NMR 及¹³C-NMR 由 300-Bruker 核磁共振仪测试; 单体及高分子的红外光谱由 Nexus 870 FT-IR 测定. 旋光度 α 由 Perkin-Elmer 241 Polarimeter 仪测定; CD 光谱由 JASCO J-810 圆二色谱仪测试; 高分子的分子量 GPC 测试由美国 Waters-244 型 SEC 仪测试, 色谱柱 10 nm、50 nm、100 nm、1000 nm 4 根 Micro Styragel 柱串联, 以聚苯乙烯为标准, 四氢呋喃为洗脱剂; 质谱由美国 Finnigan 质谱公司 LCGTM 仪测试; 高分子的热失重分析(TGA)和示差扫描量热分析(DSC)采用 Perkin-Elmer Pyris-1 热分析仪在氮气气氛中测定, 升温速率为 20 K/min.

1.2 单体 (*R*)-3,3'-二碘-2,2'-二正丁氧基-1,1'-联萘 ((*R*)-M-1) 和单体 (*R*)-6,6'-二溴-2,2'-二正丁氧基-1,1'-联萘 ((*R*)-M-2) 合成 (反应式 1)
(*R*)-2,2'-二(甲氧甲氧基)-1,1'-联萘, (*R*)-

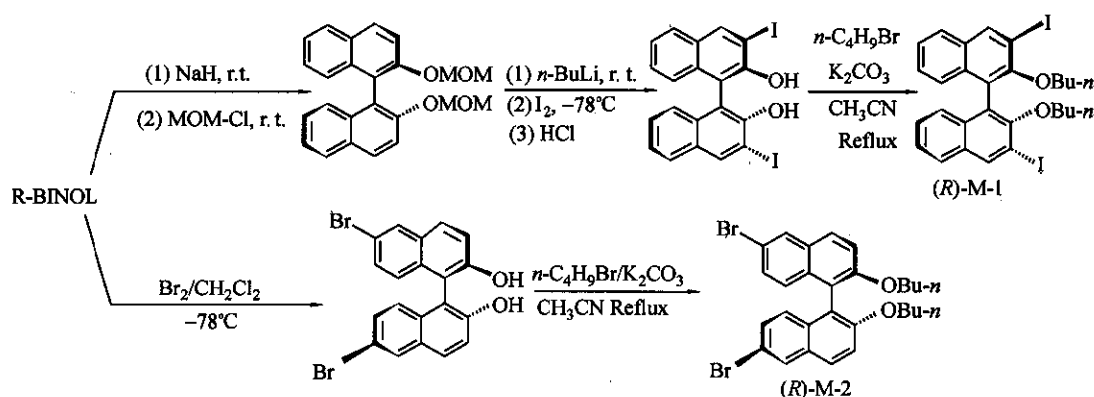
* 2005-07-26 收稿, 2005-11-04 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20474028)和江苏省自然科学基金(基金号 BK2004086)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: yxcheng@nju.edu.cn

3,3'-二碘-2,2'-羟基-1,1'-联萘和(R)-M-1 分别根据文献[16~18]方法合成. mp 为 125~126℃; $[\alpha]_D = -71.8$ (c 0.5, THF); MS m/z : 650(M^+ , 8.2), 538(65.8), 520(68.5), 127(100); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.50 (t, 6H, $J = 7.3$ Hz), 0.71~0.75 (m, 2H), 0.89~0.94 (m, 2H), 1.20~1.32 (m, 4H), 3.27~3.34 (m, 2H), 3.78~3.85 (m, 2H), 7.13 (d, 2H, $J = 4.1$ Hz), 7.27 (t, 2H, $J = 8.2$ Hz), 7.40 (t, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.79 (d, 2H, $J = 4.1$ Hz), 8.53 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 13.84, 18.95, 32.05, 73.71, 93.41, 125.80, 125.97, 126.30, 127.28, 132.42, 134.32, 139.93, 154.50; IR ($\nu_{\max}$, KBr, cm^{-1}): 3050.4, 2953.0, 2927.5, 2868.0, 1557.0,

1560.8, 1229.6, 1011.3, 755.4.

(R)-M-2 按文献[18]合成. $[\alpha]_D = +18.8$ (c 0.1, THF); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.68 (t, 6H, $J = 7.4$ Hz), 0.96~1.06 (m, 4H), 1.38~1.47 (m, 4H), 3.92~4.00 (m, 4H), 6.99 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 7.28 (dd, 2H, $J = 9.0, 2.0$ Hz), 7.42 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 7.85 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 8.02 (d, 2H, $J = 1.9$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 13.49, 18.70, 31.25, 69.17, 116.37, 117.17, 120.02, 127.09, 128.35, 129.40, 129.72, 130.16, 132.57, 154.76; IR ($\nu_{\max}$, KBr, cm^{-1}): 2957.0, 2931.4, 2870.7, 1584.9, 1493.7, 1327.9, 1270.0, 1242.9, 1070.3, 875.8, 807.9.



Scheme 1 Synthesis procedures for (R)-M-1 and (R)-M-2

1.3 单体 1,4-二乙烯基-2,3-二丁氧基萘 (M-3) 合成 (反应式 2)

1.3.1 1,4-二溴甲基-2,3-二丁氧基萘合成

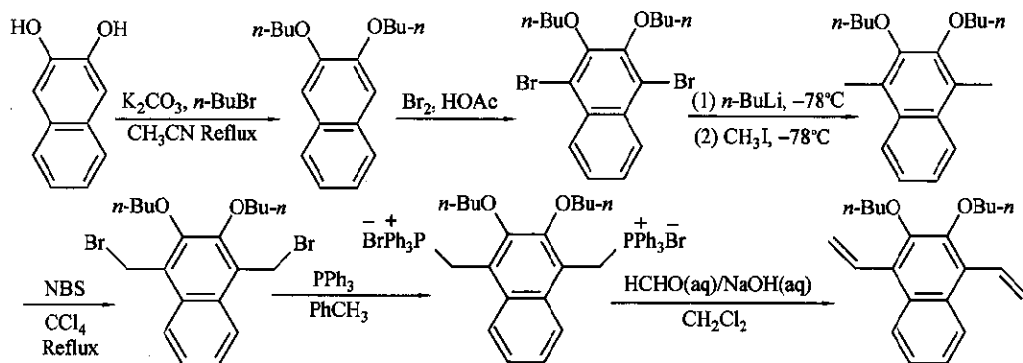
2,3-二丁氧基萘, 1,4-二溴-2,3-二丁氧基萘和 1,4-二甲基-2,3-二丁氧基萘根据文献[18,19]合成. 250 mL 三颈瓶中加入 1,4-二甲基-2,3-二丁氧基萘 (2.40 g, 8.00 mmol), CCl_4 150 mL 和偶氮二异丁腈 (26 mg, 0.16 mmol), 氮气保护下回流. *N*-溴丁二酰亚胺 (NBS) 于 5 h 内分批加入, 加完后继续回流 3 h. 冷却后过滤, 滤液减压蒸去溶剂, 柱层析得白色固体 1,4-二溴甲基-2,3-二丁氧基萘 3.48 g, 产率 95%. mp 为 92~94℃; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, δ) 1.03 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.55~1.68 (m, 4H), 1.85~1.95 (m, 4H), 4.16 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H), 5.06 (s, 4H), 7.57~7.62 (m, 2H), 8.06~8.11 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 14.2, 19.5, 24.5, 32.7, 73.9, 124.3, 126.2, 127.3,

129.4, 150.3; IR, ($\nu_{\max}$, KBr, cm^{-1}): 3057.8, 2957.1, 2931.2, 2870.6, 1595.9, 1508.8, 1465.2, 803.7, 738.0.

1.3.2 1,4-二乙烯基-2,3-二丁氧基萘 (M-3) 合成 250 mL 锥形瓶中, 加入 1,4-二溴甲基-2,3-二丁氧基萘 (3.48 g, 7.60 mmol), PPh_3 (4.38 g, 16.7 mmol) 和 150 mL 甲苯, 磁力搅拌, 加热回流 8 h, 析出沉淀, 冷却至室温, 抽滤后固体用甲苯洗涤 (10 mL $\times$ 2), 干燥. 所得固体转移至 250 mL 三颈瓶中, 加入 30 mL CH_2Cl_2 和 22 mL 40% 甲醛溶液, 磁力搅拌, 冰盐浴下 (-15°C) 缓慢滴加 22 mL 9% 的氢氧化钠溶液, 滴加完毕后室温搅拌反应过夜. 反应结束后, 向溶液中加入 50 mL 水和 40 mL CH_2Cl_2 , 萃取分液, 水层用 CH_2Cl_2 萃取 (20 mL $\times$ 2), 所得有机层合并后, 再用饱和食盐水洗涤 (50 mL $\times$ 2), 无水硫酸钠干燥, 过滤后抽去溶剂, 柱层析得油状 1,4-二乙烯基-2,3-二丁氧基萘

(M-3) 2.20 g, 产率 90%. MS m/z : 324 (M^+ , 100), 309 (13.8), 267 (46.3), 212 (77.5); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, δ) 0.91 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 1.38 ~ 1.50 (m, 4H), 1.65 ~ 1.74 (m, 4H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 5.61 ~ 5.66 (m, 2H), 5.68

~ 5.70 (m, 2H), 6.95 ~ 7.05 (m, 2H), 7.29 ~ 7.35 (m, 2H), 8.05 ~ 8.11 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 14.4, 19.7, 32.9, 73.7, 121.7, 125.5, 128.9, 130.8, 134.0, 149.4; IR ($\nu_{\max}$, KBr, cm^{-1}): 3077.5, 2958.2, 2932.9, 2872.3, 1626.1, 765.2.



Scheme 2 Synthesis procedures for M-3

1.4 高分子 P-1 的合成 (反应式 3)^[11,18]

在 100 mL Schlenk 管中, 分别加入 (*R*)-M-1 (0.5406 g, 0.770 mmol), M-3 (0.2695 g, 0.770 mmol), PdAc_2 (3.5 mg, 0.015 mmol), PPh_3 (16 mg, 0.062 mmol), Et_3N (0.55 mL, 3.9 mmol) 和 5 mL DMF, N_2 氛中加热至 80°C, 充分搅拌反应 8 h 后再升温至 100°C, 继续反应 2 h, 溶液颜色由浅黄色变为深褐色, 有较强蓝绿色荧光. 冷却至室温, 通过短的粗硅胶柱过滤, 将滤液滴入 150 mL 甲醇中析出高分子沉淀, 充分搅拌 10 min, 静置过夜, 过滤后甲醇洗涤数次, 真空干燥. 将所得粗高分子溶于 5 mL CH_2Cl_2 后滴入 150 mL 甲醇溶液中沉淀进一步提纯手性高分子, 真空干燥, 得 0.54 g 黄绿色高分子 P-1, 产率 90%, $[\alpha]_D = -191$ (c 0.05, THF); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.45 ~ 0.78 (m, 12H), 0.94 ~ 1.04 (m, 4H), 1.23 ~ 1.28 (m, 4H), 1.52 ~ 1.59 (m, 4H), 1.84 ~ 1.86 (m, 4H), 3.48 ~ 3.85 (m, 4H), 4.03 ~ 4.20 (m, 4H), 7.18 ~ 7.29 (m, 2H), 7.32 ~ 7.48 (m, 6H), 7.61 ~ 7.72 (m, 2H), 7.80 ~ 8.00 (m, 4H), 8.20 ~ 8.41 (m, 4H); IR ($\nu_{\max}$, KBr, cm^{-1}): 3055.0, 2955.9, 2930.3, 2869.4, 1679.8, 1590.4, 1236.2, 748.0.

1.5 高分子 P-2 的合成 (反应式 3)^[11,18]

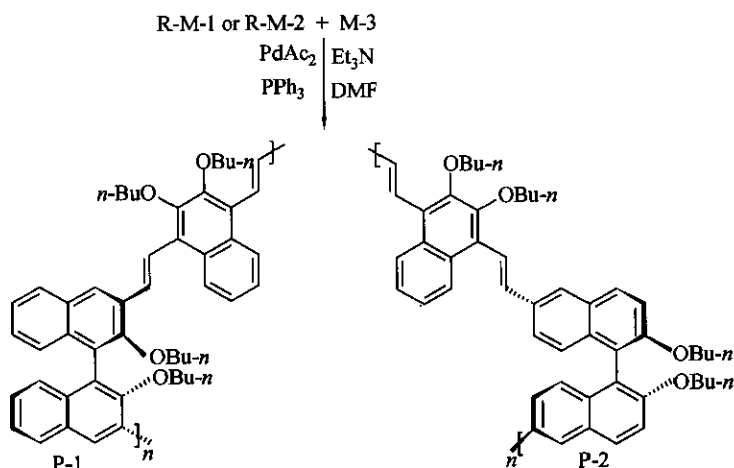
在 100 mL Schlenk 管中, 加入 M-3 (0.3667 g, 1.132 mmol), (*R*)-M-2 (0.6293 g, 1.132 mmol), PdAc_2 (7.0 mg, 0.03 mmol), PPh_3 (32 mg, 0.12

mmol), Et_3N (1.0 mL, 7.4 mmol) 和 8 mL DMF, 磁力搅拌, N_2 保护下加热至 100°C, 反应 12 h, 升温至 120°C, 继续反应 2 h, 溶液颜色由浅黄色变为深褐色, 有较强蓝绿色荧光. 冷却至室温, 通过少量硅胶过滤, 将滤液滴入 200 mL 甲醇中析出沉淀, 充分搅拌 10 min, 静放沉化过夜, 过滤, 甲醇洗涤 (20 mL $\times$ 5), 同 P-1 方法进一步纯化, 真空干燥, 得 0.69 g 黄绿色手性高分子 P-1, 产率 80%. $[\alpha]_D = -177$ (c 0.05, THF); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.67 ~ 0.97 (m, 12H), 0.99 ~ 1.03 (m, 8H), 1.45 ~ 1.75 (m, 8H), 3.99 ~ 4.09 (m, 8H), 7.18 ~ 7.25 (m, 2H), 7.32 ~ 7.45 (m, 6H), 7.55 ~ 7.65 (m, 4H), 7.80 ~ 8.09 (m, 4H), 8.24 ~ 8.28 (m, 2H); IR ($\nu_{\max}$, KBr, cm^{-1}): 3063.2, 2956.3, 2931.3, 2870.2, 1679.1, 1589.0, 1244.2, 817.8, 802.3, 758.4.

2 结果与讨论

2.1 高分子 P-1、P-2 合成和一般性质

GPC 测试得 P-1, $M_w = 7370$, $M_n = 3600$, $\text{PDI} = 2.05$; P-2, $M_w = 5030$, $M_n = 2330$, $\text{PDI} = 2.16$. P-1, P-2 都是通过 Heck 反应合成的, 反应条件基本相同, PdAc_2 为单体物质的量的 2%, 三苯基膦为 8%, 三乙胺为单体的 5 倍, 但二者的反应温度有一定的差别, 合成 P-1 反应温度要比 P-2 稍低, 时间也稍短, 但从 GPC 测试中可以看出, 二者偶合反应所得高分子分子量大小并没有



Scheme 3 Synthesis procedures for P-1 and P-2

本质差别^[11,20,21]。在分子结构中,由于联萘环和萘环的侧链上都引入了丁氧基,大大提高了手性高分子在有机溶剂中的溶解性和成膜性。高分子在 THF、CH₂Cl₂、CHCl₃、DMF、甲苯等常见有机溶剂中有较大的溶解度,这使其易于加工成光电材料分子器件^[1]。高分子 TGA 如图 1 所示。P-1 和 P-2 低温下没有明显失重,高分子 P-1 在 370℃ 时出现降解,失重 8%,在 400~500℃ 之间失重约 70%;P-2 在 350℃ 时出现降解,失重 5%,在 400~500℃ 之间失重约 50%,这说明高分子 P-1 和 P-2 具有良好的热稳定性。DSC 测得高分子 P-1 的玻璃化转变温度(T_g)为 71℃,高分子 P-2 T_g 为 92℃。

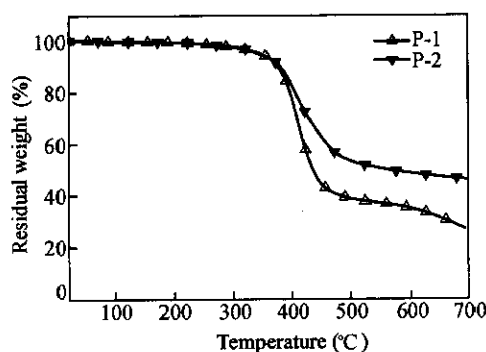


Fig. 1 TGA curves of P-1 and P-2

2.2 高分子 P-1 和 P-2 的 UV 吸收光谱

单体(R)-M-1、(R)-M-2、M-3 和高分子 P-1、P-2 的紫外可见吸收光谱示于图 2。单体(R)-M-1 的最大吸收峰为 243 和 292 nm, (R)-M-2 有 3 个吸收峰,分别为 245、283 和 348 nm, (R)-M-1 2 个吸收峰和(R)-M-2 前两个吸收峰为单体中取代萘

单元吸收,而(R)-M-2 第 3 个吸收峰则是由两个萘环的共轭产生的吸收^[22], (R)-M-1 由于萘环上 3 位碘的影响使相邻的 2 位丁氧基对另一个萘环的位阻增大使得联萘酚的 1,1'-键的共轭更加困难,所以(R)-M-1 在这个区域的紫外吸收比起(R)-M-2 要弱。单体 M-3 的最大吸收峰为 311 nm。高分子 P-1 和 P-2 在 300~450 nm 间有一较宽的吸收带,其强度较弱,这是可能由于单体 M-3 上取代基空间位阻较大导致高分子的平面共轭效果不明显,手性高分子共轭结构中 $\pi-\pi^*$ 吸收强度减弱^[23,24]。与(R)-M-1 相似, P-1 中手性联萘单元中 1,1'-键共轭的可能性是很小的。P-2 的紫外可见吸收光谱与 P-1 相似,说明 P-2 与 P-1 共轭程度相似,其所含的手性联萘单元中 1,1'-键共轭的可能性也是很小的^[20]。

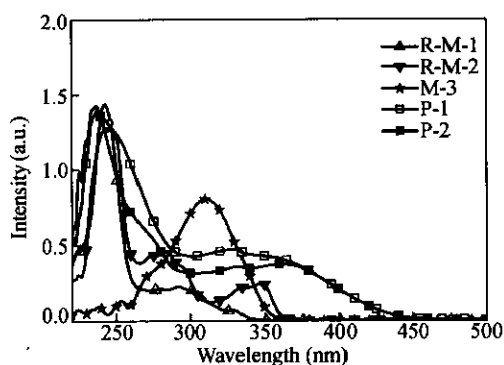


Fig. 2 UV spectra of (R)-M-1, (R)-M-2, M-3 and P-1, P-2

2.3 高分子 P-1、P-2 的荧光性能

M-2, P-1 和 P-2 的荧光光谱如图 3 所示, M-2 荧光光谱中有两个双波段发射峰,分别为 419 和

445 nm. 单体 (R)-M-1 和 (R)-M-2 在可见区域无荧光, 而 P-1 和 P-2 即使在较稀的 THF 或 CH_2Cl_2 溶液 (1×10^{-4} mol/L) 中在太阳光下也能发射较强的蓝绿色荧光. 在 CH_2Cl_2 溶液中以硫酸喹宁为标准物测得 P-1 和 P-2 的荧光量子效率分别为 0.42 和 0.48. P-1 和 P-2 高分子结构虽然有一定差异, 但其荧光光谱相似, 而且它们的紫外吸收也非常相近, 这说明 P-1 和 P-2 高分子主链结构中共轭性基本相同^[12]. P-1 的溶液和固体薄膜的荧光光谱的最强荧光波长分别为 492 和 499 nm; P-2 的溶液和固体的荧光光谱的最强荧光波长分别为 487 和 500 nm. 高分子的荧光发射波长相对于单体 M-3 都有较大红移, 这是由于高分子主链共轭 π 电子有效能量通过双键转移至手性联萘而产生的^[4,25,26]. P-1 和 P-2 无论是溶液还是固体薄膜的荧光都很相近, 这与电子吸收光谱一样, 反映 P-1 和 P-2 的共轭程度是相近的. P-1 和 P-2 的固体薄膜荧光与其溶液相比较发生约 10 nm 红移, 这是因为高分子 P-1 和 P-2 在固体状态中 C—C 键旋转受到更大的限制从而使 π - π^* 共轭性优于溶液体系^[27,28].

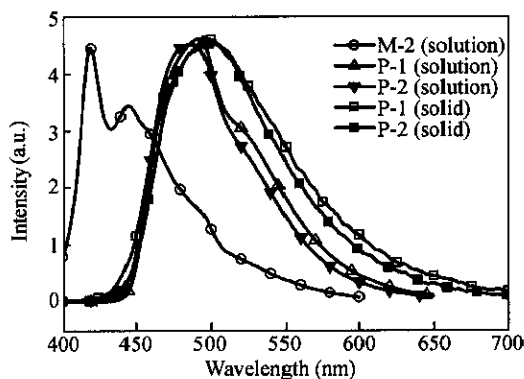


Fig. 3 Fluorescence spectra of M-3 ($\lambda_{\text{ex}} = 390$ nm) and P-1, P-2 ($\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm)

2.4 高分子 P-1、P-2 的圆二色性(CD)光谱

(R)-M-1 的比旋光度为 -71.8 , (R)-M-2 的比旋光度为 $+18.8$; P-1 的比旋光度为 -191 , P-2 的比旋光度为 -177 . 单体 (R)-M-1 和高分子 P-1 的比旋光度都是左旋, 没有改变, 但在联萘酚 3, 3'-位所形成 P-2 的比旋光度与单体 (R)-M-2 相反, 这种差别与有关报道结果是一致的^[11,12,18]. 如图 4 和图 5 所示, (R)-M-1 的摩尔椭圆度为

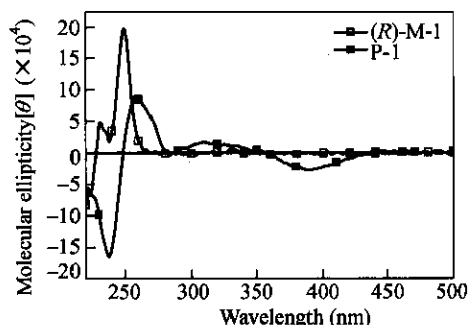


Fig. 4 CD spectra of (R)-M-1 and P-1 (in THF)

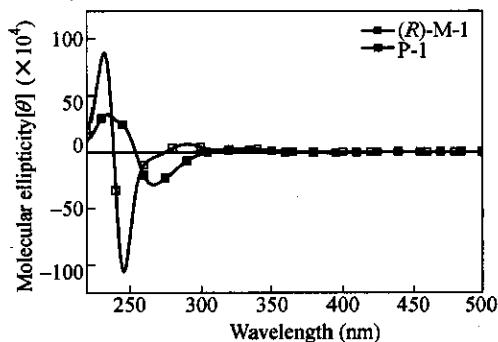


Fig. 5 CD spectra of (R)-M-2 and P-2 (in THF)

-6.8×10^4 (224 nm), $+4.79 \times 10^4$ (231 nm), $+1.98 \times 10^5$ (249 nm); (R)-M-2 的摩尔椭圆度为 $+8.78 \times 10^5$ (232 nm), -1.06×10^6 (245 nm), $+7.35 \times 10^4$ (290 nm); P-1 的摩尔椭圆度为 -1.66×10^5 (238 nm), $+8.50 \times 10^4$ (260 nm), $+1.66 \times 10^4$ (309 nm), -2.78×10^4 (390 nm); P-2 的摩尔椭圆度为 $+3.33 \times 10^5$ (234 nm), -2.93×10^5 (267 nm), $+1.22 \times 10^4$ (325 nm), -8.46×10^3 (382 nm). 一般手性联萘化合物 Cotton 效应在 $^1\text{B}_u$ 波段发生强的裂分, (R)-M-1 的 CD 谱在 224 nm 处的负 Cotton 效应与之对应的正 Cotton 效应为出现在 231 nm, 但 249 nm 处正 Cotton 效应, 与之对应的负 Cotton 效应至 220 nm 时仍未出现波峰最大值. (R)-M-2 的正负 Cotton 效应分别为 232 和 245 nm, 裂分比较明显. P-1 和 P-2 的 $^1\text{B}_u$ 波段分别位于 238 和 234 nm, 但其强度与对应单体相比明显减弱. 在单体 (R)-M-1 和 (R)-M-2 没有出现 $^1\text{L}_u$ 跃迁, 高分子 P-1、P-2 的 $^1\text{L}_u$ 跃迁分别位于 260 和 267 nm^[29]. 单体和高分子的 CD 光谱的另外不同之处在于高分子在长波方向都有较弱的 Cotton 效应, 这是由高分子的共轭效应引起的^[20,30].

REFERENCES

- 1 Pu L. Chem Rev, 1998, 98(7): 2405 ~ 2494
- 2 Chen Y, Yekta S, Yudin A K. Chem Rev, 2003, 103(8): 3155 ~ 3212
- 3 Ma L, White P S, Lin W. J Org Chem, 2002, 67(22): 7577 ~ 7586
- 4 Zhang H C, Pu L. Tetrahedron, 2003, 59: 1703 ~ 1709
- 5 Liu T J, Chen Y J, Zhang K S, Wang D, Guo D W, Yang X Z. Chirality, 2001, 13(9): 595 ~ 600
- 6 Liu T J, Zhang K S, Chen Y J, Wang D, Li C J. Chinese J Poly Sci, 2001, 19(5): 521 ~ 526
- 7 Li Z B, Lin J, Pu L. Angew Chem, Int Ed, 2005, 44(11): 1690 ~ 1693
- 8 Li Z B, Pu L. J Mater Chem, 2005, 15(27-28): 2860 ~ 2864
- 9 Yu H B, Hu Q S, Pu L. J Am Chem Soc, 2000, 122: 6500 ~ 6501
- 10 Pugh V J, Hu Q S, Pu L. Angew Chem, Int Ed, 2000, 39: 3638 ~ 3641
- 11 Hu Q S, Huang W H, Vitharana D, Zheng X F, Pu L. J Am Chem Soc, 1997, 119: 12454 ~ 12464
- 12 Zhang H C, Pu L. Macromolecules, 2004, 37(8): 2695 ~ 2702
- 13 Pu L. Chem Rev, 2004, 104(3): 1687 ~ 1716
- 14 Johnson J P, Bringley D A, Wilson E E, Lewis K D, Beck L W, Matzger A J. J Am Chem Soc, 2003, 125(48): 14708 ~ 14709
- 15 Liaw D J, Chang F C, Leung M, Chou M Y, Mullen K. Macromolecules, 2005, 38(9): 4024 ~ 4029
- 16 Huang W S, Hu Q S, Pu L. J Org Chem, 1998, 63: 1364 ~ 1365
- 17 Fan Q H, Liu G H, Chen X M, Deng G J, Chan A S C. Tetra: Asymmetry, 2001, 12: 1559 ~ 1565
- 18 Cheng Y X, Chen L W, Song J F, Zou X W, Liu T D. Poly J, 2005, 37(5): 355 ~ 362
- 19 Lau K, Foster J, Williams V. Chem Comm, 2003, 17: 2172 ~ 2173
- 20 Cheng H, Pu L. Macromol Chem Phys, 1999, 200: 1274 ~ 1283
- 21 Peng Z H, Gharavi A R, Yu L P. J Am Chem Soc, 1997, 119: 4622 ~ 4632
- 22 Cha S K, Choi S H, Kim K, Jin J II. J Mater Chem, 2003, 13: 1900 ~ 1904
- 23 Meng Y, Slaven I V, Williams T, Wang D, Liu T J, Chow H F, Li C J. Tetra: Asymmetry, 1998, 9: 3693 ~ 3707
- 24 Morin J F, Drolet N, Tao Y, Leclerc M. Chem Mater, 2004, 16(23): 4619 ~ 4626
- 25 Li Z B, Pu L. Org Lett, 2004, 6: 1065 ~ 1068
- 26 You W, Wang L, Wang Q, Yu L. Macromolecules, 2002, 35: 4636 ~ 4645
- 27 Chen Z K, Meng H, Lai Y H, Huang W. Macromolecules, 1999, 32: 4351 ~ 4358
- 28 Pei J, Yu W L, Ni J, Lai Y H, Huang W, Heeger A J. Macromolecules, 2001, 34: 7241 ~ 7248
- 29 Liu Hongwei(刘宏伟), Tang Wenhong(唐文宏), Jiang Jing(姜静), Zhao Youliang(赵优良), Chen Chuanfu(陈传福), Xi Fu(习复). Acta Chimica Sinica J(化学学报), 2001, 59(10): 1841 ~ 1845
- 30 Cheng H, Ma L, Hu Q S, Zheng X F, Julie A, Pu L. Tetra: Asymmetry, 1996, 7: 3083 ~ 3086

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHIRAL POLYMERS INCORPORATING CHIRAL (*R*)-1,1'-BINAPHTHYL UNITS

SONG Jinfeng, ZOU Xiaowei, CHENG Yixiang, WANG Zhiliu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Two optically active polybinaphthyls P-1 and P-2 were synthesized by (*R*)-3,3'-diiodo-2,2'-bisbutoxy-1,1'-binaphthyl ((*R*)-M-1) and (*R*)-6,6'-dibromo-2,2'-bisbutoxy-1,1'-binaphthyl ((*R*)-M-2) with 1,4-divinyl-2,3-bisbutoxy-naphthalene (M-3) via Heck coupling reaction catalyzed by PdAc₂, respectively. Their structure and properties were characterized by NMR, GPC, FT-IR, UV, circular dichroism (CD), fluorescent spectroscopy and thermal analysis. The butoxy substituents on naphthyl and binaphthyl rings as side chains of the polymers can improve their solubility in organic solvents and make them easy to be processed as electro-optical sensors. Both polymers show high thermal stability and have strong blue fluorescence due to the efficient energy migration from the extended π -electronic structure of the polymers to the chiral binaphthyl core. Photoluminescence efficiencies (Φ_{PL}) of P-1 and P-2 are 0.42 and 0.48, and they are expected to be used as blue-green emitting polymer materials.

Key words (*R*)-1,1'-Binaphthol, Chiral Polymer, Fluorescence, CD spectra, Heck reaction