

·快报·

带树枝状侧链聚苯乙炔的合成与结构表征^{*}

汪 剑¹ 赵 辉¹ 蔡春根¹ 毛 宇¹ 唐 莉¹ 沈晓源¹

徐海鹏¹ 袁望章^{1,2} 孙景志^{1**} 唐本忠^{1,2**}

(¹ 浙江大学高分子科学与工程学系 大分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

(² 香港科技大学化学系 香港)

摘 要 合成了带树枝状聚苯甲醚修饰基团的苯乙炔单体,在 $\text{Rh}[(\text{nbd})\text{Cl}_2]_2$ 催化剂的作用下得到了侧链带聚苯甲醚树枝的新型聚苯乙炔衍生物,用红外吸收光谱、核磁共振谱、紫外可见吸收光谱和凝胶渗透色谱表征了聚合物的结构.发现聚合物的重均分子量达到了 57300,在氯仿、*N,N*-二甲基甲酰胺、四氢呋喃等有机溶剂中有良好的溶解性能.由于侧链上聚苯甲醚树枝体积庞大,聚合物主链采取立构规整的顺-顺式构象,紫外可见吸收光谱在 440 nm 附近出现了显著的共轭主链的吸收肩峰.立构规整的顺-顺式构象使树枝状侧链形成了对主链保护的“夹套效应”,聚合物热分解温度从聚苯乙炔母体的 225 °C 提高到 295 °C.

关键词 官能化聚炔,树枝状聚合物,构象,稳定性

由于在光、电、生物和手性分离等领域良好的应用前景,功能化聚炔近年来成为共轭聚合物研究领域的热点之一^[1-8].研究发现,主链的顺反异构、侧链功能基团的性质以及主链与侧链之间的相互作用制约着聚炔的结构和性能.当共轭聚合物如聚噻吩、聚芴、聚对亚苯基亚乙烯基等的侧链修饰了体积庞大的树枝后,这些共轭聚合物的主链的立体规整性、分子排列方式、链间相互作用都发生了改变,同时也对其发光效率、载流子迁移能力等光电功能产生重要影响^[9-13].但是,作为原型共轭聚合物的聚乙炔,带树枝状侧链的衍生物尚未得到充分研究.目前主要的工作报道来自 Percec 领导的研究小组,他们将带有长烷基链的第二、三代聚苯甲醚树枝连接到聚苯乙炔侧链,研究了庞大体积侧基诱导主链形成的螺旋结构和大分子自组织形成的柱状液晶相以及以此构筑的有序纳米结构^[14-19].本文将树枝状聚苯甲醚引入苯乙炔单体,合成了带有树枝状侧链的新型聚苯乙炔,用红外光谱吸收、核磁共振谱、紫外-可见光谱吸收、热失重分析等手段对单体及聚合物的结构及性能进行表征和研究.

1 试剂与仪器

对溴甲苯、氢氧化钾、三乙胺、CuI、三水合三

氯化铑($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)从华东医药化学试剂有限公司购买后直接使用; $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 、3,5-双[3,5-二(苯氧基)]溴化苄、三甲基硅乙炔(TMS)和降冰片二烯从 Acros 购买后直接使用.氯仿用 CaH_2 干燥蒸馏后使用,正己烷蒸馏后使用,乙醚、无水甲醇为分析纯试剂从杭州国药集团购买后直接使用.

红外谱图(FT-IR)用 Vector 22 型傅立叶变换红外光谱仪测得;核磁共振谱(NMR)在 Mercury plus NMR 300 MHz 型核磁共振波谱仪上测试;聚合物的重均分子量(M_w)及分子量分布(PDI)在 Waters Associates 凝胶渗透色谱系统上测试,以 THF 为溶剂,以分子量为 $10^3 \sim 10^7$ 的单分散聚苯乙烯标准物为内标进行分子量校正.紫外-可见吸收光谱在 Varian CARY 100 型光谱仪上测试.热失重分析在 Perkin Elmer 公司生产的 Pyris 6 热重分析仪上进行,样品在干燥的氮气氛围中以 20 K/min 的速度升温.

2 单体合成

带树枝状侧链的炔单体的合成路线如图 1 所示,对羧基苯乙炔的合成按照文献报道进行^[20].单体 M1 的合成实验过程是,向配有搅拌器、回流冷凝器的 50 mL 圆底烧瓶中,加入 72 mg 对羧基

^{*} 2008-12-02 收稿,2008-12-30 修稿.国家自然科学基金(基金号 20634020,50573065)和国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2002CB613401)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: sunjz@zju.edu.cn; tangbenz@ust.hk

苯乙炔、200 mg 3,5-双[3,5-二(苄氧基)]溴化苄、100 mg 碳酸钾和 30 mL 丙酮,在 60℃ 下回流.反应期间用薄层色谱对反应进行跟踪,约 24 h 后反应结束.向产物混合物中加入 20 mL 稀盐酸用二氯甲烷萃取 3 次,再加入无水硫酸钠静置 3 h 后过

滤,旋转蒸发除掉溶剂后,以氯仿/正己烷(体积比为 4:1)为淋洗剂将粗产物用硅胶色谱柱分离,旋转蒸发去掉溶剂后干燥得 166 mg 化合物 M1(产率为 77%),其表化学结构表征结果如图 2~4 所示.

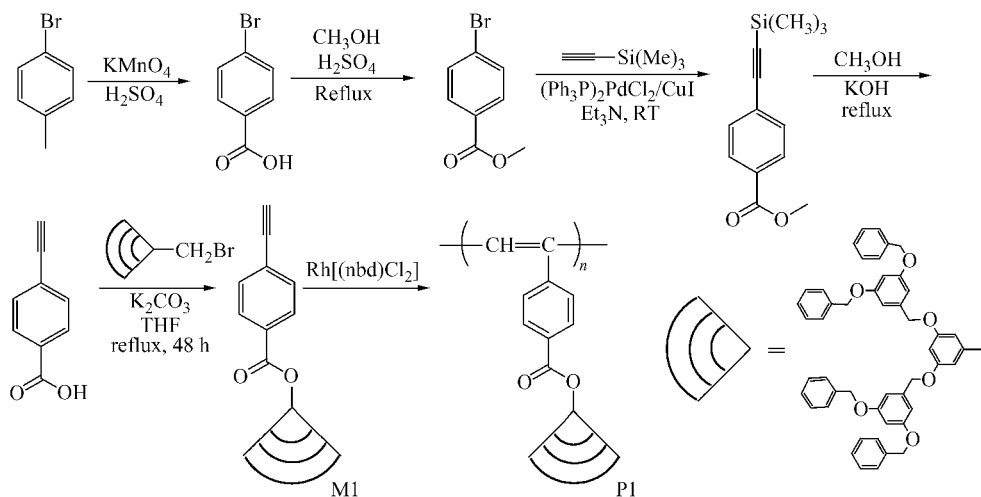


Fig. 1 Synthetic route to monomer M1 and its polymer P1

3 单体聚合

催化剂制备是向烧瓶中加入 2.0 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 10 mL 去离子水,待 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解后,再加入 40 mL 异丙醇.通入氩气,加入 6 mL 的降冰片二烯,搅拌 15 min,密封,室温静置 5 天,生成赤褐色结晶.过滤,用乙醇洗涤,真空干燥至恒重,得 0.98 g,产率为 33%.经分析证明为预期产物 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$.单体聚合路线在图 1 中给出,实验过程是取 20 mL 聚合管一个,加入 3 mg 催化剂 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$,抽真空充氮气 3 次后,用针筒加入用 5 mL THF 溶解的单体 M1(浓度为 20 mmol/L),室温下搅拌 24 h.反应完后用 2 mL THF 稀释,逐滴加入到正己烷/乙醚(体积比为 3:1)的混合溶液中沉淀,静置过夜,用砂芯漏斗过滤得到聚合物,然后在 30℃ 真空干燥至恒重,最终得到橙黄色聚合物 P1,产率 94.9%.该聚合物可溶于 DCM、THF、 CHCl_3 、DMSO 等常用有机溶剂中.在 THF 溶剂中以单分散聚苯乙烯为标样测得 M_w 为 5.73×10^4 ,分子量分布为 5.63,其结构表征结果见图 2~4.

4 聚合反应

单体与聚合物的红外光谱在图 2 中给出.在单体的吸收光谱上(曲线 a)3279 和 908 cm^{-1} 处的吸收为 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ 的 C—H 的对称伸缩振动峰和面

外弯曲振动峰,2251 cm^{-1} 处的吸收为 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的反对称伸缩振动峰.这些特征吸收表明单体 M1 中存在着碳—碳三键.单体 M1 聚合后,经聚合之后,谱图上(曲线 b)3279、2251 和 908 cm^{-1} 处的吸收峰消失,说明单体的三键发生了转变.

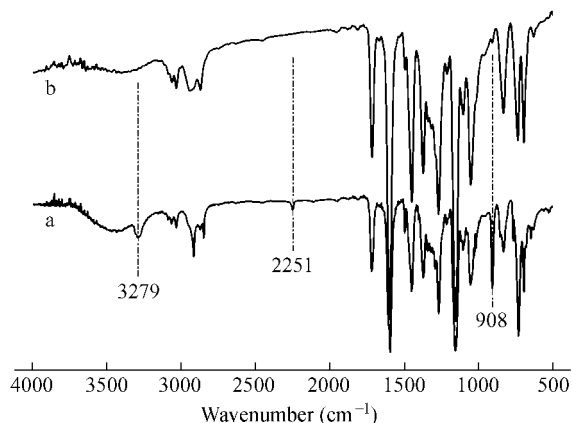


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) monomer M1 and (b) its polymer P1

$^1\text{H-NMR}$ 谱进一步证明了聚合反应的发生,如图 3 所示,聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中对应芳香环上的质子的峰形明显变宽,且向高场移动,这是聚合物氢谱的典型特征.单体 M1 上对应 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 官能团的炔氢的化学位移出现在 $\delta = 3.02$ 左右,而在聚合物中,这个共振峰消失.图 4 给出了单体 M1 及其聚合物 P1 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱.在图 4(A) 的谱

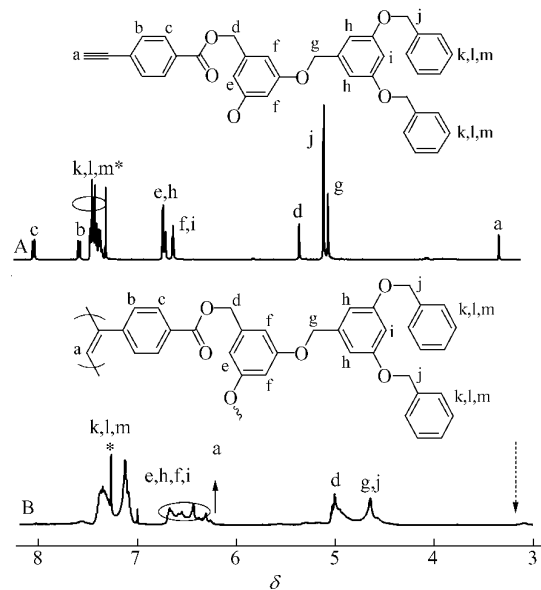


Fig. 3 ^1H -NMR spectra of (A) monomer M1 and (B) its polymer P1

The solvent and water peaks are marked with asterisks.

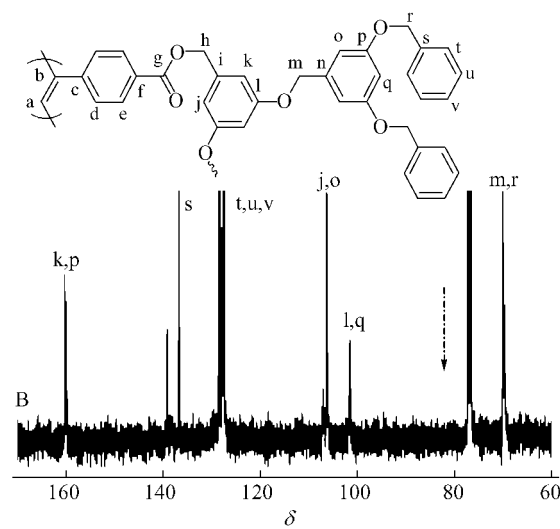
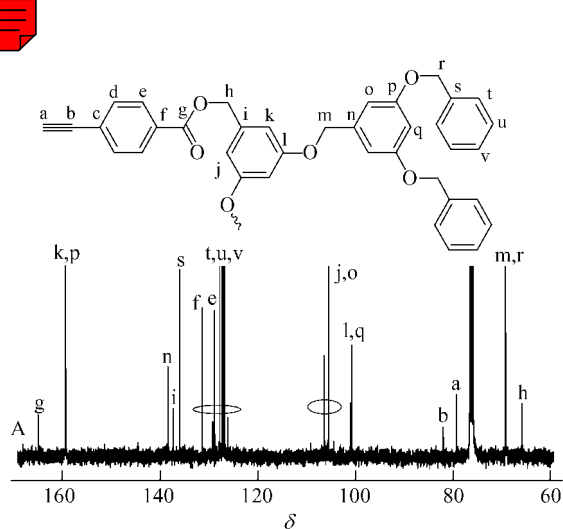


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectra of (A) monomer M1 and (B) its polymer P1

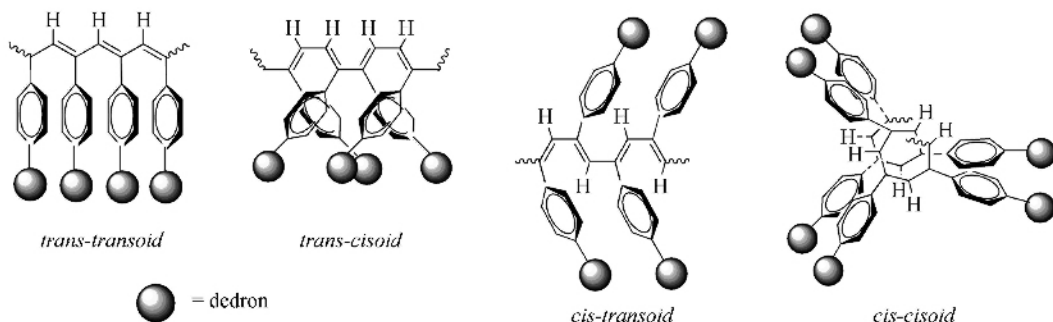


Fig. 5 Schematic illustration of the four possible conformations of the polymer (P1) chain

图中, $\delta = 80.2$ 处和 $\delta = 82.7$ 代表与苯环相连的三键上的两个碳原子的化学位移, 这两个峰在聚合物 P1 的谱图中完全消失 (见图 4B), 说明三键在聚合反应中被完全消耗. 其它各种碳的化学位移都可以一一指认. 由于树枝化基元在聚合物主链上的高密度堆积, 使得在核磁分析时聚合物主链上的信号被包围主链的树枝化基元所屏蔽, 难以分辨出主链上 C 和 H 的化学位移信号.

5 聚合物的链构象

如图 5 所示, 聚苯乙炔衍生物的主链通常有 4 种构象, 反式-反式 (*trans-transoid*)、反式-顺式 (*trans-cisoid*)、顺式-反式 (*cis-transoid*) 和顺式-顺式 (*cis-cisoid*)^[21]. 反式-反式和反式-顺式两种构象不可能存在, 因为聚苯甲醚树枝状侧基体积庞大, 排列在主链的同一侧造成空间过于拥挤. 顺式-反式实际上也不太可能存在, 因为聚苯甲醚树枝的尺寸大于两个相邻的聚乙炔链节的尺寸. 因此, 只有顺式-顺式构象是可能稳定存在的, 此时聚合物主

链呈螺旋状排列,两个聚苯甲醚树枝交叠时需要经过六个聚乙炔链节,有足够的空间是侧链排列起来.

在这种构象下,树枝状侧基在主链周围形成一个桶状的包围层,因此在聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图中,观察不到清楚的聚合物主链上 H 的化学位移(图 3B)和 C 的化学位移(图 4B).作为辅助证据,我们测试了 P1 在 THF 稀溶液中的紫外-可见吸收光谱,如图 6 所示.单体 M1 在 280 nm 附近有一个强的吸收峰,可以归属为苯乙炔的特征吸收.聚合物 P1 在相同的区域也有强烈的吸收,可归属为苯乙烯的吸收.值得注意的是,在波长大于 350 nm 的区域,聚合物表现出明显的吸收尾,该吸收尾以 440 nm 为中心,这是共轭主链引起的.普通的聚苯乙炔衍生物在 350 nm 以上的吸收区域通常表现为一个宽而弱的平台^[20~22].相比之下,这个吸收尾特别显著,具有肩峰特征.推测是体积庞大的聚苯甲醚树枝使主链采取立构规整的、相对单一的连接方式,导致主链有效共轭长度比较一致,因此出现特征吸收峰.在聚合物的 TGA 曲线上(见辅助信息),发现聚合物的热失重初始温度 $T_5 = 295^\circ\text{C}$,明显高于其母体聚苯乙炔的热失重温度 $T_5 = 225^\circ\text{C}$ ^[23].这是由于聚苯甲醚树枝包裹在 PPA 主链的外侧,发挥了“夹套效应”^[20,24,25],使易发生热转变的聚合物主链得以稳定.

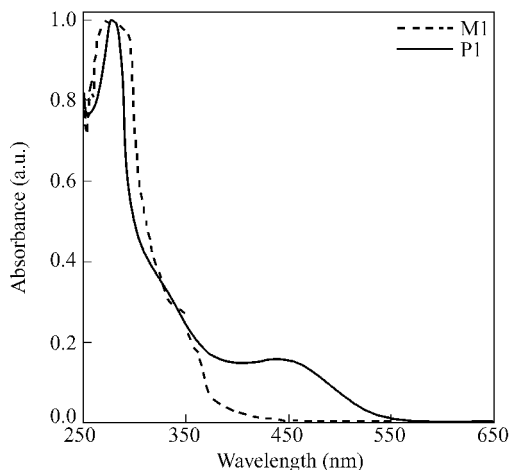


图 6 Absorption spectra of M1 and P1 in THF solution
Concentration ca. 3 mg/mL

6 结论

将体积庞大的聚苯甲醚树枝连接到侧链给聚苯乙炔的结构带来很大变化,主链被迫采取 *cis-cisoid* 全顺式构象.大体积的聚苯甲醚树枝发挥了“夹套效应”,使聚合物热性能显著改善,初始分解温度比聚苯乙炔母体提高了 70°C .聚合物的电子光谱与普通的聚苯乙炔也有所不同,出现了 440 nm 附近的显著吸收肩峰.这些新的变化对于充分了解聚炔的电子结构、光电功能和异构化机理都有重要意义.

REFERENCES

- Rudick J G, Percec V. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 1760 ~ 1768
- Rudick J G, Percec V. *Acc Chem Res*, 2008, 42 (12): 1641 ~ 1652
- Kwak G, Jin S H, Park J W, Gal Y S. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 1770 ~ 1777
- Tang B Z. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 1304 ~ 1306
- Yashima E, Maeda K, Furusho Y. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1166 ~ 1180
- Lam J W Y, Tang B Z. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 745 ~ 754
- Masuda T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 165 ~ 180
- Lam J W Y, Tang B Z. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 2607 ~ 2629
- Marsitzky D, Vestberg R, Blainey P, Tang B T, Hawker C J, Carter K R. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 6965 ~ 6972
- Chou C H, Shu C F. *Macromolecules*, 2002, 35: 9673 ~ 9677
- Fu Y Q, Li Y, Li J, Yan S K, Bo Z S. *Macromolecules*, 2004, 37: 6395 ~ 6400
- Shi W Q, Wang Z Q, Cui S X, Zhang X, Bo Z S. *Macromolecules*, 2005, 38: 861 ~ 866
- Zhu B, Han Y, Sun M H, Bo Z S. *Macromolecules*, 2007, 40: 4494 ~ 4500
- Percec V, Dulcey A E, Peterca M, Ilies M, Ladislav J S, Rosen B M, Edlund U, Heiney P A. *Angew Chem, Int Ed*, 2005, 44: 6516 ~ 6521
- Percec V, Rudick J G, Peterca M, Wagner M, Obata M, Mitchell C M, Cho W D, Balagurusamy V S K, Heiney P A. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 15257 ~ 15264
- Percec V, Aqad E, Peterca M, Rudick J G, Lemon L, Ronda J C, De B B, Heiney P A, Meijer E W. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 16365 ~ 16372
- Percec V, Rudick J G, Peterca M, Staley S R, Wagner M, Obata M, Mitchell C M, Cho W D, Balagurusamy V S K, Lowe J N, Glodde M, Weichold O, Chung K J, Ghionni N, Magonov S N, Heiney P A. *Chem Eur J*, 2006, 12: 5731 ~ 5746

- 18 Percec V, Peterca M, Rudick J G, Aqad E, Imam M R, Heiney P A. *Chem Eur J*, 2007, 13: 9572 ~ 9581
- 19 Percec V, Rudick J G, Peterca M, Heiney P A. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7503 ~ 7508
- 20 Yuan W, Sun J Z, Dong Y, Haussler M, Yang F, Xu H P, Qin A, Lam J W Y, Zheng Q, Tang B Z. *Macromolecules*, 2006, 39: 8011 ~ 8020
- 21 Yuan W Z, Qin A, Lam J W Y, Sun J Z, Dong Y, Haussler M, Liu J, Xu H P, Zheng Q, Tang B Z. *Macromolecules*, 2007, 40: 3159 ~ 3166
- 22 Xu H, Jin J K, Mao Y, Sun J Z, Yang F, Yuan W, Dong Y Q, Wang M, Tang B Z. *Macromolecules*, 2008, 41: 3874 ~ 3883
- 23 Masuda T, Tang B Z, Higashimura T, Yamaoka H. *Macromolecules*, 1985, 18: 2369 ~ 2373
- 24 Lam J W Y, Dong Y, Cheuk K K L, Luo J, Xie Z, Kwok H S, Mo Z, Tang B Z. *Macromolecules*, 2002, 35: 1229 ~ 1240
- 25 Lam J W Y, Dong Y, Cheuk K K L, Law C C W, Lai L M, Tang B Z. *Macromolecules*, 2004, 37: 6695 ~ 6704

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A POLYPHENYLACETYLENE WITH DENDRON PENDANTS

WANG Jian¹, ZHAO Hui¹, CAI Chungeng¹, MAO Yu¹, TANG Li¹, SHEN Xiaoyuan¹,
XU Haipeng¹, YUAN Wangzhang^{1,2}, SUN Jingzhi¹, TANG Benzong^{1,2}

(¹ Department of Polymer Science & Engineering, Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Hangzhou 310027)

(² Department of Chemistry, The Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong)

Abstract Polymerization of a phenylacetylene monomer bearing a dendron moiety was carried out by using a rhodium complex $\text{Rh}[(\text{nbd})\text{Cl}_2]_2$ as catalyst. The structure of the resultant was characterized with infrared (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), and UV-Visible absorption spectroscopic techniques; the experimental data confirmed the generation of the expected polyphenylacetylene derivative (P1) with dendron pendants. P1 was soluble in common organic solvents such as chloroform, *N,N*-dimethylformamide oxide, and tetrahydrofuran (THF), and its average molecular weight was about 57300. The steric repulsion of between the bulky dendritic side chains make the polymer main-chain take a stereoregular cis-cisoid conformation. Consequently, P1 exhibits a pronounced shoulder at around 440 nm in the absorption spectrum its THF solution. Meanwhile, the bulky dendrons around the polymer main-chain protect the main-chain from thermal-induced decomposition via the “jacket effect”, thus P1 lost 5% of its weight at a temperature of 295°C, which is about 70°C higher than its parent polymer, or polyphenylacetylene.

Keywords Functional Polyacetylenes, Dendron, Conformation, Stability.