

含磷酰杂菲侧基聚乙炔的合成与热稳定性*

申进波¹ 佟 斌¹ 赵 玮¹ 潘月秀¹ 冯 霄¹ 石建兵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 以 2-(6-氧化-6-氢-二苯基(c, e) < 1, 2 > 氧杂磷酰基)-1, 4-二羟基苯(ODOPB)结构单元为中心, 在两侧通过酯化反应分别引入 4-乙炔基苯甲酰基和 4-烷氧基苯甲酰基, 并作为乙炔单体, 在 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化下, 30℃ 聚合得到了含磷酰杂菲(DOPO)基团的聚乙炔。¹H-NMR 和 GPC 分析表明, 由于 DOPO 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高反式构型的同时, 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, 有利于增强分子链之间的相互作用。TGA 显示, 与不含磷酰杂菲侧基的模型聚乙炔相比, DOPO 的引入使聚乙炔呈现良好的热稳定性, 起始热分解温度($T_{5\%}$)接近 400℃, 说明通过增强分子链内侧基间相互作用有助于提高热稳定性。

关键词 聚乙炔, Rh 基催化剂, 磷酰杂菲, 热稳定性

聚乙炔是 20 世纪 70 年代由 Shirakawa、MacDiarmid、Heeger 最早发现具有导电性的共轭高分子, 随之产生的其它共轭高分子将高分子科学研究推向新的高度^[1-4], 为此在 2000 年这 3 位科学家被授予诺贝尔化学奖。引入侧基不仅可以改善聚乙炔的溶解性和提高稳定性, 而且也能赋予聚乙炔更多的功能, 如优异的液晶性^[5-7]、发光性^[8-10]、光电导性^[11, 12]、氧化还原活性^[13]、光学活性^[14-16]、光限幅^[17]等。一般认为比较容易制备的单取代聚乙炔由于炔氢的存在, 对光、热的稳定性较差, 所以消除炔氢成为提高聚乙炔稳定性的主要策略。然而, 非极性双取代乙炔虽然聚合反应比较容易进行, 但单体合成比较困难, 难以赋予聚乙炔更多的功能^[18]; 极性双取代乙炔尽管在单体制备和聚合物功能化方面具有优势, 但存在因催化剂易中毒而难以聚合的困境^[19, 20]。这些问题在一定程度上制约了聚乙炔的研究与应用。如何在保持单取代聚乙炔优异性能的同时, 提高其稳定性具有重要理论意义和应用价值。

到目前为止, 只有少数报道将自然界重要元素之一的磷元素引入聚乙炔结构中^[21-23]。9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷酰杂菲-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^[24, 25]。我们发现含 DOPO 的苯酯苯小分子化合物具有聚集诱导荧光增强效应, 其原因是 DOPO

增强分子之间相互作用, 限制了芳香环的内旋转, 降低了热运动所引起的能量损失^[26]。鉴于这一实验结果, 本文将 DOPO 引入聚乙炔的侧基上, 使侧基之间产生较强烈的 π - π 和极性相互作用, 从而对聚乙炔构型以及聚集态结构产生影响, 并希望达到增强聚乙炔热稳定性的目的。

1 实验部分

1.1 单体合成

二氯亚砷(SOCl_2)、邻二氯苯、三乙胺(TEA)、三苯基膦(PPh_3)、二环己基碳二亚胺(DCC)、对甲苯磺酸(TSOH)购自北京化学试剂公司。邻二氯苯用无水氯化钙干燥, CH_2Cl_2 、 CHCl_3 经干燥后蒸出。 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 购自 Aldrich 公司。4-二甲基氨基吡啶(DMAP)购自 Acros 公司。DOPO 及其与对苯醌的加成化合物 ODOPB、4-乙炔基苯甲酸、4-戊烷氧基苯甲酸、4-癸烷氧基苯甲酸和 4-(戊烷氧基)苯基 4-羟基苯甲酯由实验室合成^[26]。炔单体的合成按照图 1 进行。

1.1.1 含 DOPO 炔单体的合成 将 10.0 mmol 烷氧基苯甲酸加入到 100 mL 单口圆底烧瓶中并加入 50 mL 的 SOCl_2 , 加热到 70℃ 并搅拌 50 h。之后用减压蒸馏除去多余的 SOCl_2 并加入 10.0 mmol ODOPB 和 100 mL 的邻二氯苯, 在 150℃ 搅

* 庆祝杨士林先生 90 华诞草稿; 2009-02-25 收稿, 2009-03-23 修稿; 国家自然科学基金重点基金(基金号 20634020)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: chdongyp@bit.edu.cn

拌 12 h. 反应结束后加入 500 mL 石油醚得到中间体 ODOPBB n 白色沉淀, 并过滤干燥. 其中 ODOPBB10 产率为 49%. IR (KBr), ν (cm^{-1}): 1728 ($\text{C}=\text{O}$), 1263 ($\text{P}=\text{O}$), 1167 (P-Ph), 937, 761 (P-O-Ph). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 10.7 (s, 1H,

Ar-OH), 8.0 (m, 4H, Ar-H), 7.7 (m, 2H, Ar-H), 7.2 ~ 7.6 (m, 7H, Ar-H), 7.2 (m, 1H, Ar-H), 6.9 (m, 1H, Ar-H), 6.8 (m, 1H, Ar-H), 4.0 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.0 ~ 2.0 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 0.9 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

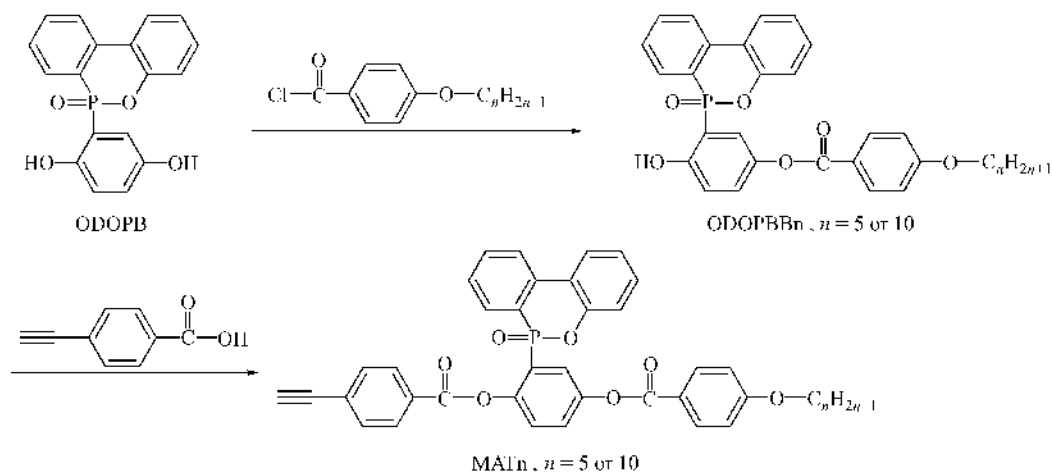


Fig. 1 Synthetic routes of phosphaphenanthrene-containing acetylenic monomers MAT5 and MAT10

将 1.1 mmol 4-乙炔基苯甲酸, 1.0 mmol ODOPBB n ($n = 5$ 或 10) 和 100 mL CH_2Cl_2 加入到 250 mL 圆底烧瓶中, 并加入 1.3 mmol DCC, 1.0 mmol DMAP 和 1.0 mmol TsOH, 室温反应 12 h. 产物用无水甲醇重结晶得到尾链分别为戊或癸烷氧基, 并含 DOPO 的炔单体.

MAT5, 白色固体. 产率 80%. IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3211 ($\equiv\text{C-H}$), 2100 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1734 ($\text{C}=\text{O}$), 1244 ($\text{P}=\text{O}$), 1165 (P-Ph), 928, 759 (P-O-Ph); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.2 (m, 4H, Ar-H), 6.9 ~ 7.7 (m, 15H, Ar-H), 4.0 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.2 (s, 1H, $\equiv\text{C-H}$), 1.0 ~ 2.0 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 0.9 (t, 3H, $-\text{CH}_3$); MS: $m/z = 642$ (M^+ , 计算值 642.18).

MAT10, 白色固体. 产率 84%. IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3304 ($\equiv\text{C-H}$), 2098 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1734 ($\text{C}=\text{O}$), 1244 ($\text{P}=\text{O}$), 1163 (P-Ph), 930, 758 (P-O-Ph); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.2 (m, 4H, Ar-H), 6.9 ~ 7.7 (m, 15H, Ar-H), 4.0 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.2 (s, 1H, $\equiv\text{C-H}$), 1.0 ~ 2.0 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 0.9 (t, 3H, $-\text{CH}_3$); MS: $m/z = 712$ (M^+ , 计算值 712.26).

1.1.2 无 DOPO 戊烷氧基苯甲酸炔单体(MA5)的合成 将 7.9 mmol 4-(戊烷氧基)苯基 4-羟基

苯甲酸酯, 8.0 mmol 4-乙炔基苯甲酸, 20 mmol DCC, 8.0 mmol DMAP 和 100 mL CH_2Cl_2 加入到 250 mL 圆底烧瓶中, 室温下搅拌过夜后, 旋蒸除去 CH_2Cl_2 . 剩余固体在无水甲醇中重结晶后得到产物 MA5 白色固体. 产率 90%. IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3295 ($\equiv\text{C-H}$), 2108 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1736 ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.1 (m, 4H, Ar-H), 7.6 (m, 2H, Ar-H), 7.2 (m, 4H, Ar-H), 7.0 (m, 2H, Ar-H), 4.0 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.3 (s, 1H, $\equiv\text{C-H}$), 1.8 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.5 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 0.9 (t, 3H, $-\text{CH}_3$); MS: $m/z = 428$ (M^+ , 计算值 428.16).

1.2 聚合反应

将 0.3 mmol 单体和 0.01 mmol $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 加入 25 mL Schlenk 瓶中, 经过抽空除氧—充氮 3 个循环后用注射器加入 25 mL CHCl_3 溶剂, 再加入 0.01 mL TEA. 在 30°C 水浴中反应 8 h. 反应结束后经过滤器滴入 250 mL 甲醇中, 沉淀得到聚合物. 然后离心纯化并真空干燥得到聚合物.

1.3 聚合物表征

FT-IR 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; 核磁共振谱(NMR)在 Bruker ARX 400 核磁共振波谱仪上测定, 以 CDCl_3 为溶剂, 四甲基硅烷为内标; 质

谱则采用 ZAB-HS 双聚焦有机质谱仪质测定; 荧光光谱则在 Shimadzu RF25301 PC 型荧光光谱仪上测定; 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, 溶液浓度 2×10^{-5} mol/L; 分子量采用 Waters 公司凝胶色谱仪测定, 流动相为 THF, 柱温设定在 35°C , 流速为 1.0 mL/min , 以窄分布聚苯乙烯作标准曲线; TGA 则利用 TA 公司 TGA-2000 在 15 K/min 升温速度、氮气条件下测定.

2 结果与讨论

单体的合成以 ODOPB 为中心, 经过两步酯化反应, 得到一端为炔基, 另一端为烷氧基的苯酯苯型化合物. 经过重结晶, 由 $^1\text{H-NMR}$ 确认结构, 并达到聚合纯度要求, 然后进行聚合反应. 由于是对炔基苯甲酸酯型单体, 我们以普遍使用的 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 为催化剂, 在微量 TEA 存在下, 得到了非常高产率的聚合产物(表 1). 同时表 1 也显示, 与有 DOPO 存在的聚合物 PAT5 和 PAT10 收率($>90\%$)相比, 在相同聚合反应条件下, 没有 DOPO 存在的聚合 PA5 收率稍低(约 83%)(表 1),

表明 DOPO 的存在对聚合反应有一定促进作用. 在所得到的产物中, PA5 呈现红色, 这和大多数聚苯乙炔所呈现的颜色一致, 而 PAT5 和 PAT10 则呈现黄棕色(表 1), 说明 DOPO 的引入引起聚乙炔微观结构发生变化, 从而对光谱吸收范围产生影响.

如果以长径比较大的刚性基团作为结构单元, 直接悬挂在单取代聚乙炔主链上, 会由于这些侧基之间的相互作用而导致溶解性较差. 所以, 一般都是在主链与刚性侧基之间加入柔性段以提高其溶解性^[6,19]. 本文中的模型聚乙炔 PA5 在 THF、 CHCl_3 基本不溶解(表 1), 这是因为 3 个苯环通过酯键连接具有较大的长径比, 直接悬挂聚乙炔主链进一步增加分子链的刚性, 同时也增强分子链内部及其之间的相互作用, 使得溶解性很差, 这与前人的研究结果相一致. 但在这一刚性侧基中引入 DOPO 以后, 降低了刚性侧基的长径比, 使得 PAT5 和 PAT10 分子链构型发生改变, 从而使聚合产物 PAT5 和 PAT10 在 THF、 CHCl_3 中具有良好的溶解性(表 1).

Table 1 Physical properties of polymers PA5, PAT5 and PAT10

polymer	Yield (%)	Color	Solubility ^a	M_w	M_w/M_n	$T_d(^{\circ}\text{C})^b$	$W_r(\%)^c$
PAT10	91	Yellow-brown	√	1.07×10^7	21.67	397	50.2
				1.45×10^4	1.36		
PAT5	92	Yellow-brown	√	1.43×10^7	13.48	376	43.1
				2.42×10^4	1.42		
PA5	83	red	×	Gel	—	333	40.1

^a Solubility tested in CHCl_3 and THF; Abbreviations: √ = completely soluble, × = no soluble; ^b Temperature for 5% weight loss; ^c Weight of residue left after pyrolysis at 595°C

2.1 红外光谱

炔单体及其聚合产物的红外光谱如图 2 所示. 其中 3211 和 2100 cm^{-1} 分别归属于乙炔单体中的 $\equiv\text{C-H}$ 伸缩振动和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动吸收峰, 而 651 和 603 cm^{-1} 则是 $\equiv\text{C-H}$ 非简并弯曲振动吸收峰. 这些振动吸收峰在聚合物中均消失, 表明炔单体发生了聚合反应.

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 3 是聚合物 PAT5 的核磁谱, 其中各化学位移 δ 的归属如图 3 所示. 其中归属于单体 $\equiv\text{CH}$ 的化学位移($\delta = 3.2$)在聚合物谱图中没有出现, 说明单体已发生聚合反应. 而且聚合产物的 NMR 峰形明显变宽, 说明聚合物的分子量比较

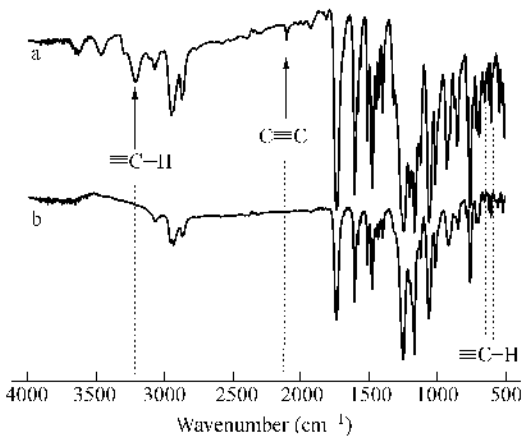


Fig. 2 FT-IR spectra of MAT5 (a) and PAT5 (b)

大.尤其值得注意的是在 5.8~6.0 处没有出现顺式烯烃氢的化学位移,表明所得到的聚乙炔具有高反式构型,这明显不同于大多文献中所报道的结果^[7,14],说明 DOPO 的引入,增强侧基间的相互作用,从而诱导模型聚合物 PA5 的分子链构型由顺式为主转变为反式为主.对于聚合产物 PAT10 也具有同样的现象.

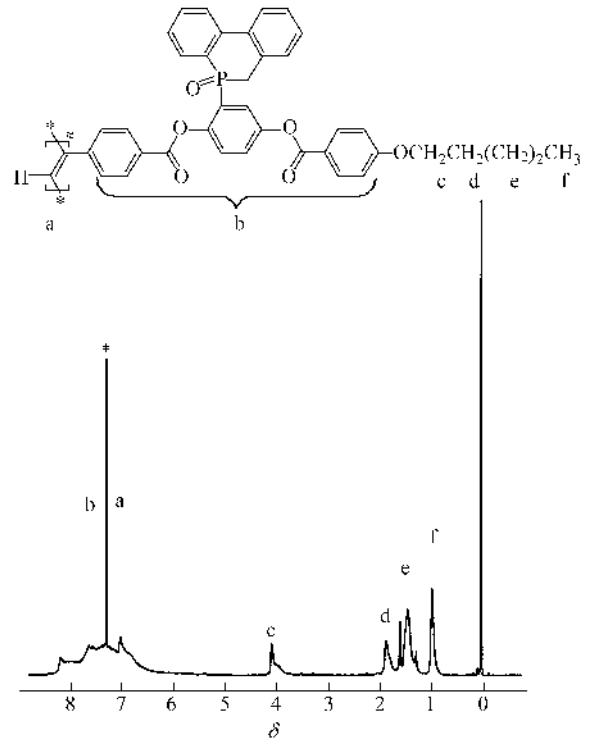


Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of PAT5 (*: CDCl₃)

2.3 聚合物的 UV-Vis 和 PL 光谱

由图 4(a)中的 UV 光谱可以看出,聚合产物 PAT5 的紫外光谱在 320~530 nm 出现了拖尾,并在 415 nm 存在一个肩峰(图 4a 中插图),这是由聚乙炔共轭主链所致.而 270 nm 归属于侧基官能团的最大吸收峰,由于聚合后侧基与主链以及周围微观环境的超分子相互作用,使得吸收强度减弱. PAT10 的紫外光谱也存在相同的结果.

比较单体及其聚合产物的荧光光谱可以看出,当以波长为 300 nm 激发单体时,会在 350 nm 产生荧光发射;而其聚合产物的最大发射波长则移到 436 nm 处,而且发射光谱要比单体宽的很多,但强度有所减弱(图 4b).说明尽管存在较大的侧基直接悬挂于聚乙炔主链,但由于侧基之间的较强相互作用,诱使主链采取高反式构型,从而使其扭曲程度很小,共轭程度仍然很高^[27,28],所以在 436 nm 处呈现明显的主链荧光发射.

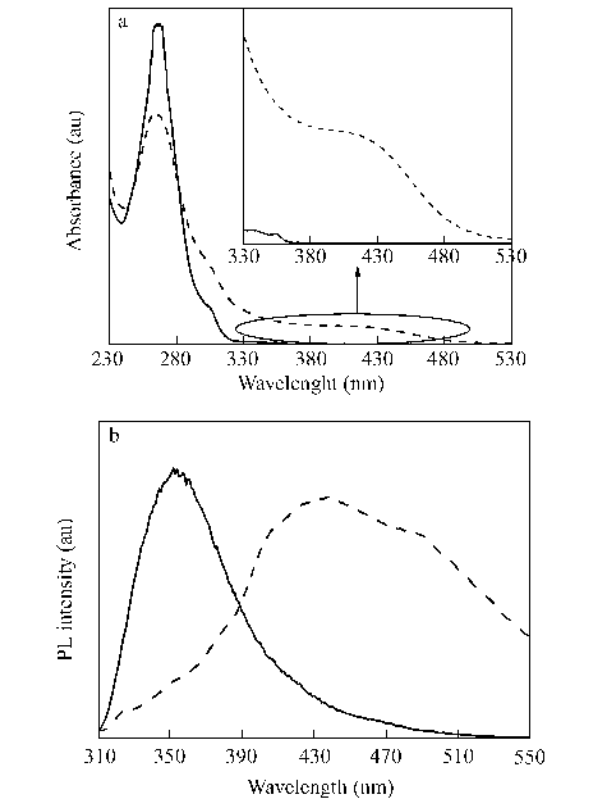


Fig. 4 UV-Vis (a) and PL spectra (b) of MAT5 (solid) and PAT5 (dash) in THF
Concentration: 2×10^{-5} mol/L

2.4 分子量及其分布

由图 5 聚合产物的 GPC 图可以看出聚合产物呈现两个峰,相应数据列于表 1 中.其中第一个峰所对应分子量在 10^7 ,且分布很宽,而第二个峰对应分子量为 10^4 ,分布较窄.我们认为第一个 GPC 峰应该归属于发生多个聚乙炔分子链聚集所呈现的 GPC 谱,因为由 NMR 分析表明含 DOPO 侧基聚合物基本是反式构型为主,即刚性侧基存在于聚乙炔主链同一侧,加之较强的相互作用,使得整个分子链趋向二维共平面刚性结构,这样就使得聚乙炔分子链之间易产生聚集,尺寸很大,在 GPC 凝胶色谱柱中停留时间比较短,所以才有了第一个 GPC 峰出现;而第二个峰则归属于未发生聚集的聚乙炔 GPC 谱,由于刚性磷酰杂菲环的引入,进一步增强分子链刚性,阻碍了高分子链的增长,比较难得到更高分子量的聚合产物.

2.5 热稳定性分析

由图 6 和表 1 可以看出,有 DOPO 侧基的 PAT5 和 PAT10 要比没有 DOPO 存在的 PA5 具有更高的热稳定性,其中 PAT5 起始热分解温度

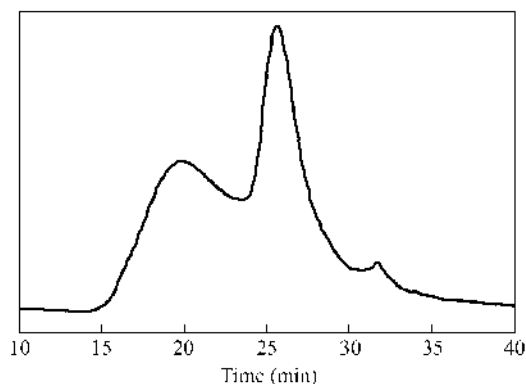


Fig. 5 GPC chromatogram of PAT5

($T_{5\%}$)接近 400°C , 高出其模型聚合物 PA5 64°C , 同样 PAT10 的热稳定性也高于 PA5. 根据文献报道, 具有顺式结构聚乙炔会因为侧基对主链的包裹而具有良好的稳定性^[29], 本文所合成的聚乙炔衍生物之所以具有更高的稳定性, 是因为 DOPO 诱导聚乙炔呈现高反式构型, 在增强分子链内部相邻侧基相互作用的同时, 也使整个分子链趋向二维共平面结构, 有利于增强分子链之间的相互作用, 从而提高了聚乙炔的稳定性. 与此同时, P 元素的存在, 以及芳香型杂菲环的易于石墨化, 也使 PAT5 和 PAT10 在 595°C 时具有较高的残碳量, 而没有 DOPO 的对照聚合物 PA5 残碳量为 40.1% , 这也说明 DOPO 的引入对微观结构与性

质产生很大影响.

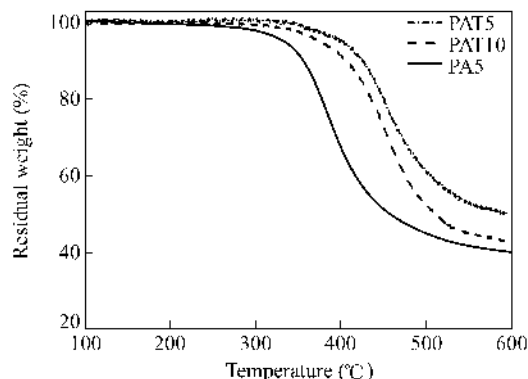


Fig. 6 TGA thermograms of PA5, PAT5 and PAT10, respectively

3 结论

在 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化剂体系作用下, 实现了含 DOPO 单取代乙炔单体的聚合反应. 实验结果表明, DOPO 的引入, 改善了聚合产物的溶解性, 诱导聚乙炔主链以反式构型为主, 在增强分子链内部相邻侧基相互作用的同时, 也使整个分子链趋向二维共平面结构, 有利于增强分子链之间的相互作用, 从而提高了聚乙炔的稳定性, 并增加了残碳量. 由此初步说明, 通过提高单取代聚乙炔侧基的 π 共轭程度与极性, 在一定程度上可以成为提高单取代聚乙炔热稳定性的途径之一.

REFERENCES

- Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, Chiang C K, Heeger A J. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1977, (16): 578 ~ 580
- Yashima E, Matsushima T, Okamoto Y. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 6345 ~ 6359
- Tang B Z, Poon W H, Leung S M, Leung W H, Peng H. *Macromolecules*, 1997, 30: 2209 ~ 2212
- Lam J W Y, Tang B Z. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 745 ~ 754
- Tang B Z, Kong X X, Wan X H, Feng X D. *Macromolecules*, 1997, 30: 5620 ~ 5628
- Lam J W Y, Dong Y P, Cheuk K K L, Xie Z L, Kwok H S, Mo Z S, Tang B Z. *Macromolecules*, 2002, 35: 1229 ~ 1240
- Kong X X, Wan X H, Kwok H S, Feng X, Tang B Z. *Chinese J Polym Sci*, 1998, 16(2): 185 ~ 192
- Yuan W Z, 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
- Tamura K, Fujii T, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Polymer*, 2008, 49: 4494 ~ 4501
- Xu Hongyao(徐洪耀), Guang Shanyi(光善仪), Zhang Shengyi(张胜义), Tong Baoyun(童保云), Tang Benzong(唐本忠). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2001, (2): 186 ~ 190
- Tang B Z, Chen H Z, Xu R S, Lam J W Y, Cheuk K K L, Wong H N C, Wang M. *Chem Mater*, 2000, 12: 213 ~ 221
- Xu H P, Sun J Z, Qin A J, Hua J L, Li Z, Dong Y Q, Xu H, Yuan W Z, Ma Y G, Wang M, Tang B Z. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 21701 ~ 21709
- Loneragan M C, Cheng C H, Langsdorf B L, Zhou X. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 690 ~ 701
- Cheuk K K L, Lam J W Y, Chen J, Lai L M, Tang B Z. *Macromolecules*, 2003, 36: 5947 ~ 5959
- Goto H, Zhang H Q, Yashima E. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 2516 ~ 2523
- Kyotani M, Matsushita S, Nagai T, Matsui Y, Shimomura M, Kaito A, Akagi K. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10880 ~ 10881
- Yin S C, Xu H Y, Li G, Su X Y, Gao Y C, Song Y L, Tang B Z. *Chinese J Polym Sci*, 2006, 24(3): 221 ~ 227
- Teraguchi M, Masuda T. *Macromolecules*, 2002, 35: 1149 ~ 1151

- 19 Lam J W Y, Luo J D, Dong Y P, Cheuk K K L, Tang B Z. *Macromolecules*, 2002, 35: 8288 ~ 8299
- 20 Lam J W Y, Tang B Z. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 2607 ~ 2629
- 21 Yashima E, Matsushima T, Okamoto Y. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 11596 ~ 11597
- 22 Onouchi H, Miyagawa T, Furuko A, Maeda K, Yashima E. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2960 ~ 2965
- 23 Yue D, Fujii T, Terada K, Tabei J, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45(8): 1515 ~ 1524
- 24 Wang C S, Shieh J Y. *Polymer*, 1998, 39(23): 5819 ~ 5826
- 25 Shieh J Y, Wang C S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40(3): 369 ~ 378.
- 26 Qian Lijun(钱立军), Tong Bin(佟斌), Zhi Junge(支俊格), Yang Fan(杨帆), Shen Jinbo(申进波), Shi Jianbing(石建兵), Dong Yuping(董宇平). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2008, (9): 1134 ~ 1138
- 27 Rivera E, Bellete M, Zhu X X, Durocher G, Giasson R. *Polymer*, 2002, 43: 5059 ~ 5068
- 28 Bellet M, Rivera E, Giasson R, Zhu X X, Durocher G. *Synthetic Metals*, 2004, 143: 37 ~ 42
- 29 Mastrorilli P, Nobile C F, Grisorio R, Rizzuti A, Suranna G P, Acierno D, Amendola E, Iannelli P. *Macromolecules*, 2004, 37: 4488 ~ 4495

SYNTHESIS AND THERMAL STABILITY OF PHOSPHAPHENANTHRENE-CONTAINING POLYACETYLENES

SHEN Jinbo¹, TONG Bin¹, ZHAO Wei¹, PAN Yuexiu¹, FENG Xiao¹,
SHI Jianbing¹, ZHI Junge², DONG Yuping¹

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

(² College of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract New thermal stable mono-substituted polyacetylenes (PAT5 and PAT10) containing phosphaphenanthrene as side groups and end-chains of different lengths were studied. 4-Ethynylbenzoyl and 4-alkoxylbenzoyl were first introduced into the 2-(6-oxide-6H-dibenz < c, e > < 1, 2 > oxaphos-phorin-6-yl)-dihydroxyphenylene (ODOPB) through a two-step esterification, respectively, which synthesized the phosphaphenanthrene-containing acetylenic monomers. The polymerization of novel monomers was carried out by using $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2\text{-NEt}_3$ as the catalyst at room temperature in high yield (> 90%). The structure and optical properties of the polyphenylacetylenes were characterized by means of ¹H-NMR, FT-IR, UV-Vis and photoluminescence spectroscopy, respectively, which showed that the polyacetylenes were synthesized successfully. During the introduction of phosphaphenanthrene as side-groups, PAT5 and PAT10 are yellow-brown and soluble in common solvents. However, The model polyacetylene PA5 in the absence of phosphaphenanthrene is red and insoluble. GPC reveals two peaks for the novel polyacetylenes. The first peak is attributed to the aggregation state between polymeric chains (10^7), and the second one is to the real molecular weight (10^4). The experimental results indicate that the regular supramolecular structures between phosphaphenanthrene-containing pendent groups are fabricated based on the strong π - π stacking and polar interactions and then induce production of the polyphenylacetylene with high trans-content configuration, which may result in the high degree of extend conjugation of the main chain and enhance the interaction between adjacent pendent groups. Comparing with the model polyphenylacetylene in the absence of phosphaphenanthrene side-groups, TGA analysis reveals the excellent thermal stability of the mono-substituted polyphenylacetylenes containing phosphaphenanthrene as side-groups because the 5% weight loss temperatures are close to 400°C.

Keywords Polyacetylene, Rh-based catalyst, Phosphaphenanthrene, Thermal stability