

手性取代聚(对亚苯基亚乙炔基-*alt*-间亚苯基亚乙炔基)的设计合成及其手性光性能研究*

李向峰 李楚生 卢 江 梁 晖**

(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

摘 要 设计合成了两种主链结构相同、但取代方式不同的带有(-)-*trans*-桃金娘烷氧基手性侧基的规整连接聚(对亚苯基亚乙炔基-*alt*-间亚苯基亚乙炔基)(Myr-PMPE-1 和 Myr-PMPE-2),其中 Myr-PMPE-1 分子中手性取代基在分子链上均匀分布,而 Myr-PMPE-2 分子中手性取代基的分布则交替地存在局部‘拥挤’和局部‘松散’。利用紫外-可见吸收光谱、荧光光谱和圆二色谱对两种聚合物膜的手性光性能进行了研究。结果表明,退火处理对 Myr-PMPE-1 膜的 UV 吸收和荧光光谱以及光学活性的影响都不明显,其最大不对称因子 $|g_{\max}|$ 为 1.62×10^{-4} 。而退火处理对 Myr-PMPE-2 膜影响显著,未经退火处理或退火温度 $\leq 100^\circ\text{C}$ 时,Myr-PMPE-2 膜几乎不显示光学活性,但当退火温度高于 120°C 时,随着退火温度的升高和退火时间的延长,Myr-PMPE-2 膜的 UV 吸收和荧光光谱均稍有红移,特别是膜的光学活性显著提高,经 140°C 退火处理 4 h 后,其 $|g_{\max}|$ 可达 3.07×10^{-3} ,比 Myr-PMPE-1 膜的高出 1 个数量级。

关键词 手性, 共轭聚合物, 光学活性, 圆二色谱

手性共轭聚合物由于兼具光学活性和发光、导电性能,因而在多方面具有独特的潜在应用前景,包括手性分离^[1]、对映体选择性识别^[2]、电极表面改性^[3]、化学和生物传感器^[4]、非线性光学材料^[5]以及圆偏振发光材料^[6,7]等,近年来受到广泛的关注,特别是在圆偏振发光材料方面备受关注^[8]。目前已报道的手性共轭聚合物主要有两大类,一类为主链含手性结构的共轭聚合物,主要为主链中含有手性双亚萘基(binaphthylene)结构的共轭聚合物^[9~14];另一类为含手性侧基的共轭聚合物。相对而言,后者的种类更多,研究也更为广泛,已报道的手性取代共轭聚合物包括聚噻吩^[6,15~18]、聚亚苯基亚乙烯基^[7,19,20]、聚茆^[21~23]、聚乙炔^[24,25]、聚硅烷^[26~28]和聚咪唑^[29]等。

手性共轭聚合物的独特应用除要求其具有良好的发光、导电性能之外,还要求其具有高的光学活性,因此如何获得高光学活性的手性共轭聚合物是其中的研究热点之一。研究表明手性取代共轭聚合物的光学活性与其分子结构密切相关,(1)分子结构的规整性是获得光学活性的必要条件,而且分子链结构的规整性越好,越有利于获得高

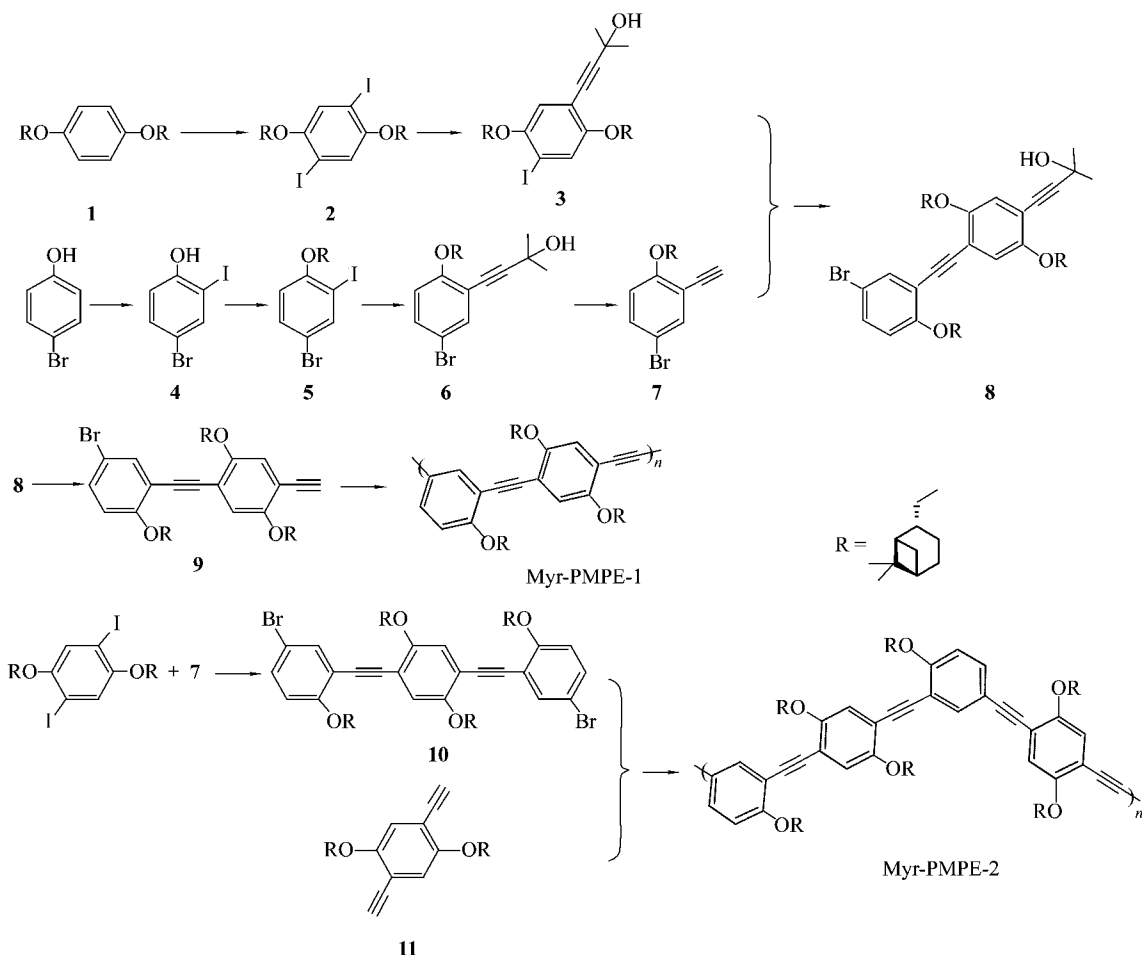
的光学活性^[6,20,30];(2)随着聚合物分子中平均每个单体单元所含手性侧基数目的增加,聚合物的光学活性增大^[20];(3)液晶性主链可显著地提高聚合物的光学活性^[21];(4)聚合物分子主链中引入螺旋构象比刚性伸直链构象更易获得高光学活性^[31]。此外,研究还表明手性共轭聚合物的光学活性受其聚集结构的影响显著,大多数的手性共轭聚合物在良溶剂中不显示光学活性,而在不良溶剂或固态膜时方显示光学活性,并且其聚集结构的有序性对固态膜的光学活性影响显著。因此设计合成新型的手性共轭聚合物,并研究其分子结构以及聚集态对其光学活性的影响,将为设计合成性能优良的手性共轭聚合物提供良好的基础。这是本文研究的出发点。

为了获得结构规整的聚合物分子,必须避免聚合反应过程中异构化反应的发生。为此本文选用反应过程中无立体异构产生的 Sonogashira 反应进行聚合,并对单体的分子结构进行设计合成,保证所得聚合物分子中单体单元的连接方式为规整连接,同时在分子中引入间亚苯基连接基以在分子中引入固有的螺旋构象^[32]。通过单体分子设计

* 2007-09-12 收稿,2007-11-13 修稿。国家自然科学基金(基金号 50103013)和广东省自然科学基金团队(基金号 039184)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: ceslhu@mail.sysu.edu.cn

得到了两种化学组成相同、主链结构相同、但手性取代基的取代方式不同的规整聚(对亚苯基亚乙

炔基-*alt*-间亚苯基亚乙炔基),其设计合成路线如示意图 1.



Scheme 1 Synthetic strategy of chiral regioregular poly(*p*-phenyleneethynylene-*alt*-*m*-phenyleneethynylene)

比较研究了两种手性共轭聚合物的手性光性能,获得了一些有关其光学活性与分子结构及聚集态之间关系的信息,希望能为手性共轭聚合物的设计合成提供理论基础.

1 实验部分

1.1 主要试剂和分析测试仪器

碘酸(HIO_3), $\geq 99.5\%$, 上海新量化工试剂有限公司; 三苯基膦(PPh_3), CP, 国药集团化学试剂有限公司; 碘化亚铜(CuI) (98%), 2-甲基-2-羟基-3-丁炔(98%), 4-溴苯酚(99%), 次氯酸钠水溶液(5% Cl)均为 Alfa Aesar 公司产品; 碘化钠(NaI), $> 99.5\%$, 天津市大茂化学试剂厂.

$^1\text{H-NMR}$ 由 Mercury-Plus 300 NMR 核磁共振仪(Varian)在室温下测定,溶剂为 CDCl_3 , 以四甲基硅作内标; 元素分析由德国 Elemental 公司的 Vario

EL 元素分析仪测定; FAB 质谱在 VG ZAB-HS 质谱仪上测定; EI 质谱在 DSQ EI 质谱仪(Thermo)上测定; DSC 测试在 Netzsch DSC-204 示差扫描仪上进行,升温速率为 10 K/min, 氮气氛围 20.00 mL/min; TGA 测试在 Perkin-Elmer TGS-2 热重分析仪上进行,升温速率 10 K/min, 氮气氛围 45.00 mL/min; 分子量和分子量分布由 Waters-Breeze GPC 在室温下测定,溶剂为四氢呋喃,采用的是聚苯乙烯凝胶柱(Waters styragel HR1, HR3, HR4),监测器为 RI-2417,用聚苯乙烯校准; CD 和 UV-Vis 光谱由 Jasco J-810 圆二色仪测定; 荧光光谱由 Hitachi F-4000 荧光仪在室温下测定. 旋转涂膜仪为中国科学院微电子中心 KW-4A 型台式匀胶机.

1.2 原料和溶剂的处理

二甲基亚砷(DMSO), 加入无水 MgSO_4 干燥过夜, 新蒸使用; 甲苯(Tol), 先用浓硫酸洗, 水洗, 饱

和食盐水洗,再加无水 Na_2SO_4 干燥过夜,过滤,加入 CaH_2 加热回流 4 h,新蒸使用;四氢呋喃(THF),加入金属钠,以二苯甲酮为指示剂,加热回流至深蓝色,新蒸使用;三乙胺(Et_3N),加 CaH_2 干燥过夜,新蒸使用。

1.3 合成反应一般步骤

(-)-*trans*-桃金娘醇对甲苯磺酸酯和化合物 11 的合成见文献[28]。化合物 4 参考文献[33]合成。

1.3.1 化合物 1 的合成 在氮气保护下,在 35 mL 二甲基亚砜中加入 2.20 g(20.0 mmol) 对苯二酚和 3.36 g(60 mmol) 粉状氢氧化钾,在室温下滴加 25 mL (-)-*trans*-桃金娘醇对甲苯磺酸酯(12.9 g,42 mmol)的二甲基亚砜溶液。所得混合物在室温下搅拌过夜后,将反应混合物倒入水中,用乙醚萃取两次,合并的萃取液先后用 10% 的 NaOH 溶液、水和饱和 NaCl 溶液洗涤,经无水 Na_2SO_4 干燥后过滤,旋转蒸发除去溶剂。粗产物用 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 重结晶(5.90 g,77.1%)。 $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.88(s,6H),1.23(s,6H),1.27~1.41(m,4H),1.66~2.11(m,12H),2.44(quint, J = 7.8 Hz,2H),3.67(d, J = 6.9 Hz,4H),6.78(s,4H)。元素分析,理论值: $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_2$, C 81.62, H 10.01; 实验值: C 81.62, H 9.79。EI MS m/z 理论值 382.29; 实验值 382。

1.3.2 化合物 2 的合成 将 5.74 g(15 mmol) 的化合物 1、3.41 g(13.5 mmol) 的碘、1.58 g(9 mmol) 的 HIO_3 、4.5 mL 30% 的硫酸和 6 mL 四氯化碳加入 27 mL 冰醋酸中,所得混合物在 75℃ 搅拌反应 6 h 后倒入水中,用乙醚萃取两次,合并的萃取液分别用 10% 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液、水和饱和 NaCl 溶液洗涤,经无水 Na_2SO_4 干燥后,过滤,旋转蒸发除去溶剂,所得粗产物用 5% 的乙酸乙酯/石油醚(体积比)过柱(硅胶)后,用氯仿/甲醇重结晶得片状白色晶体(7.48 g,78.5%)。 $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.89(s,6H),1.24(s,6H),1.35~1.50(m,4H),1.70~1.95(m,8H),1.96~2.16(m,4H),2.50(quint, J = 7.5 Hz,2H),3.65~3.74(m,4H),7.13(s,2H)。元素分析,理论值: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{I}_2\text{O}_2$, C 49.23, H 5.72; 实验值: C 49.09, H 5.61。EI MS m/z 理论值 634.08; 实验值 634。

1.3.3 化合物 3 的合成 将 2.54 g 的化合物 2、28 mg 的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 10 mg 的 PPh_3 加入带

有冷凝管和三通活塞的双颈瓶中,通过控制三通活塞先后抽真空充氮气,重复操作 3 次以除去反应系统中的空气。在氮气保护下加入 10 mL 新蒸 THF,搅拌 5 min 后,先后加入 19 mg CuI 、2.5 mL Et_3N 和 0.46 mL 的 2-甲基-2-羟基-3-丁炔,所得反应混合物在室温下搅拌反应 24 h 后,将反应混合物用一小段硅胶过滤除去沉淀物,滤液旋转蒸发除去溶剂,产物用 5% 的乙酸乙酯/石油醚(体积比)过硅胶柱提纯得淡黄色晶体(1.15 g,48.7%)。 $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.88(s,3H),0.89(s,3H),1.23(s,3H),1.24(s,3H),1.30~1.50(m,4H),1.62(s,6H),1.70~1.95(m,8H),1.96~2.10(m,4H),2.48(quint, J = 7.2 Hz,2H),3.65~3.74(m,4H),6.761(s,1H),7.21(s,1H)。元素分析,理论值: $\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{IO}_3$, C 63.05, H 7.34; 实验值: C 63.34, H 7.406。FAB MS m/z 理论值 590.23; 实验值 590。

1.3.4 化合物 5 的合成 在氮气保护下,在 15 mL 二甲基亚砜中加入 3.00 g(10.0 mmol) 化合物 4 和 0.84 g(15 mmol) 粉状氢氧化钾,在室温下滴加 15 mL (-)-*trans*-桃金娘醇对甲苯磺酸酯(4.89 g,12.8 mmol)的二甲基亚砜溶液。所得混合物在室温下搅拌过夜后,将反应混合物倒入水中,用乙醚萃取两次,合并的萃取液先后用 10% 的 NaOH 溶液、水和饱和 NaCl 溶液洗涤,经无水 Na_2SO_4 干燥后过滤,旋转蒸发除去溶剂,粗产物用石油醚过硅胶柱提纯得到无色粘稠油状物(2.59 g,59.5%)。 $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.89(s,3H),1.24(s,3H),1.35~1.50(m,2H),1.65~2.15(m,6H),7.51(quint, J = 7.5 Hz,1H),3.65~3.85(m,2H),6.61(d, J = 8.7 Hz,1H),7.32(dd, J_1 = 2.1 Hz, J_2 = 8.7 Hz,1H),7.82(d, J = 2.1 Hz,1H)。元素分析,理论值: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BrIO}$, C 44.16, H 4.63; 实验值: C 44.39, H 4.732。FAB MS m/z 理论值 433.97; 实验值 434。

1.3.5 化合物 6 的合成 在带有三通活塞的双颈瓶中加入 4.35 g 化合物 5、70 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 26 mg 三苯基膦,先后抽真空充氮气,重复操作 3 次。在氮气保护下,按先后顺序加入 47.5 mg CuI 、15 mL 四氢呋喃、2 mL 三乙胺和 1.1 mL 2-甲基-2-羟基-3-丁炔。所得反应混合物在室温下搅拌反应 5 h 后,反应混合物经一小段硅胶过滤,滤液旋转蒸发除去溶剂,粗产物用 5% 的乙酸乙酯/石油醚过硅胶柱提纯得淡黄色晶体(3.52 g,

90.0%) . $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.88 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.30 ~ 1.50 (m, 2H), 1.61 (s, 6H), 1.65 ~ 1.95 (m, 4H), 2.00 ~ 2.15 (m, embed a single, 2H), 2.52 (quint, J = 7.50 Hz, 1H), 3.65 ~ 3.80 (m, 2H), 6.68 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.30 (dd, J_1 = 2.7 Hz, J_2 = 8.7 Hz, 1H), 7.44 (d, J = 2.4 Hz, 1H). 元素分析, 理论值 : $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{BrO}_2$, C 64.45, H 6.95; 实验值 : C 64.41, H 6.893. FAB MS m/z 理论值 : 390.12; 实验值 390.

1.3.6 化合物 7 的合成 将 1.96 g (5 mmol) 化合物 6 溶于 10 mL 四氢呋喃和 5 mL 甲醇混合溶剂中, 所得溶液通氮气鼓泡除氧 30 min, 然后加入 5.6 g (100 mmol) 粉状氢氧化钾, 在氮气保护下温和地回流反应过夜, 冷却后反应混合物用饱和氯化铵溶液处理, 用乙酸乙酯萃取两次, 合并的萃取液先后用水和饱和 NaCl 溶液洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 滤液经旋转蒸发除去溶剂, 粗产物过柱提纯 (硅胶, 石油醚) 得到白色晶体 (1.40 g, 84.0%). $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.87 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.30 ~ 1.50 (m, 2H), 1.64 ~ 1.93 (m, 4H), 1.94 ~ 2.14 (m, 2H), 2.50 (quint, J = 7.5 Hz, 1H), 3.26 (s, 1H), 3.70 ~ 3.85 (m, 2H), 6.70 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.33 (dd, J_1 = 2.4 Hz, J_2 = 8.7 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 2.4 Hz, 1H). 元素分析, 理论值 : $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BrO}$, C 64.87, H 6.35; 实验值 : C 64.95, H 6.438. FAB MS m/z 理论值 332.08; 实验值 332.

1.3.7 化合物 8 的合成 在带有三通活塞的双颈瓶中加入 1.18 g 化合物 3、0.80 g 化合物 7、14 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、9.6 mg CuI 和 5.2 mg 三苯基膦, 先后抽真空充氮气, 重复操作 3 次. 在氮气保护下, 加入 7.5 mL 四氢呋喃和 2.5 mL 三乙胺. 所得反应混合物在室温下搅拌反应 24 h 后, 反应混合物经一小段硅胶过滤, 滤液旋转蒸发浓缩后倒入甲醇中冷却结晶, 过滤, 所得固体经过柱 (硅胶, 5% 乙酸乙酯/石油醚) 提纯得淡黄色晶体 (1.16 g, 73.0%). $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.88 (s, 3H), 0.89 (s, 3H), 0.91 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.30 ~ 1.55 (m, 6H), 1.63 (s, 6H), 1.65 ~ 1.95 (m, 12H), 2.00 ~ 2.15 (m, 6H), 2.45 ~ 2.60 (m, 3H), 3.65 ~ 3.85 (m, 6H), 6.72 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.87 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 7.32 (dd, J_1 = 2.4 Hz, J_2 = 9.0 Hz, 1H), 7.52 (d, J = 2.4 Hz, 1H). 元素分析, 理论值 : $\text{C}_{49}\text{H}_{63}\text{BrO}_4$, C 73.94, H 7.98; 实

验值 : C 73.88, H 7.953. FAB MS m/z 理论值 : 794.39; 实验值 795.

1.3.8 化合物 9 的合成 将 1.20 g (1.5 mmol) 化合物 8 溶于 20 mL 四氢呋喃和 5 mL 甲醇混合溶剂中, 通氮气鼓泡除氧 30 min 后, 加入 1.68 g (30 mmol) 粉状氢氧化钾, 反应混合物温和地回流过夜, 冷却后反应混合物用饱和氯化铵溶液处理, 用乙酸乙酯萃取两次, 合并的萃取液先后用水和饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 滤液经旋转蒸发除去溶剂, 粗产物过柱提纯 (硅胶, 石油醚) 得到淡黄色晶体 (0.95 g, 85.8%). $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.88 (s, 6H), 0.91 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 1.23 (s, 6H), 1.30 ~ 1.55 (m, 6H), 1.65 ~ 1.95 (m, 12H), 2.00 ~ 2.15 (m, 6H), 2.45 ~ 2.60 (m, 3H), 3.32 (s, 1H), 3.65 ~ 3.85 (m, 6H), 6.73 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.94 (s, 1H), 7.32 (dd, J_1 = 2.4 Hz, J_2 = 9.0 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 2.4 Hz, 1H). 元素分析, 理论值 : $\text{C}_{46}\text{H}_{57}\text{BrO}_3$, C 74.88, H 7.79; 实验值 : C 74.70, H 7.822. FAB MS m/z 理论值 : 736.35; 实验值 737.

1.3.9 聚合物 Myr-PMPE-1 的合成 将 0.74 g (1 mmol) 化合物 9、0.0462 g (0.04 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和 0.0152 g (0.08 mmol) CuI 加入双口瓶中, 抽真空充氮气 3 次. 在氮气保护下, 加入经氮气鼓泡除氧 30 min 的 25 mL 新蒸甲苯和 10 mL 新蒸二异丙胺, 反应混合物加热到 50℃ 反应 48 h. 反应结束, 将反应液倒入甲醇中沉淀, 过滤, 所得聚合物经复溶和再沉淀处理提纯得聚合物 (0.36 g, 55%). M_n = 2030, PDI = 1.13

1.3.10 化合物 10 的合成 将 2.35 g 化合物 2、2.45 g 化合物 7、43.2 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、29.5 mg CuI 和 16.0 mg PPh_3 加入双颈瓶中, 抽真空充氮气重复 3 次. 氮气保护下加入 25 mL THF 和 10 mL Et_3N , 室温下搅拌反应 24 h. 结束反应, 将反应溶液用一段硅胶柱过滤, 滤液旋转蒸发浓缩后倒入甲醇中沉淀, 过滤, 所得固体经过柱 (硅胶, 5% 乙酸乙酯/石油醚) 提纯得淡黄色晶体 (0.97 g, 40%). $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.91 (s, 6H), 0.94 (s, 6H), 1.24 (s, 6H), 1.26 (s, 6H), 1.58 ~ 1.37 (m, 8H), 1.98 ~ 1.67 (m, 16H), 2.17 ~ 2.02 (m, 8H), 2.64 ~ 2.46 (m, 4H), 3.90 ~ 3.70 (m, 8H), 6.75 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.95 (s, 2H), 7.34 (dd, J_1 = 2.4 Hz, J_2 = 8.7 Hz, 2H), 7.53 (d, J = 2.4 Hz, 2H). 元素分析,

理论值 :C₆₂ H₇₆ Br₂ O₄ , C 71.25, H 7.33 ;实验值 :C 73.13, H 7.529. FAB MS *m/z* 理论值 :1042.41 ;实验值 :1043.

1.3.11 聚合物 Myr-PMPE-2 的合成 将 0.72 g (0.69 mmol)化合物 10、0.315 g (0.69 mmol)化合物 11、0.032 g (0.028 mmol) Pd(PPh₃)₄ 和 10.5 mg (0.056 mmol) CuI 加入双口瓶中,抽真空充氮气 3 次.在氮气保护下,加入经氮气鼓泡除氧 30 min 的 25 mL 新蒸甲苯和 10 mL 新蒸二异丙胺,反应混合物加热到 75℃ 反应 96 h.反应结束,将反应液倒入甲醇中沉淀,抽滤得聚合物.过柱,得产物 (0.74 g, 80.4%) . *M_n* = 7030, PDI = 2.65

1.4 聚合物膜的制备及其退火处理

将聚合物配成约 10 mg/mL 的甲苯溶液在玻璃载片上一次旋涂成膜,所得膜连同玻璃载片在氮气保护下于设定温度下加热设定时间后,自然冷却至室温.

1.5 不对称因子的测定^[34]

手性共轭聚合物的光学活性可用不对称因子 (*g*) 来表征,吸收不对称因子 (*g_{abs}*) 定义为 $g_{abs} = 2(\epsilon_L - \epsilon_R)/(\epsilon_L + \epsilon_R) = 2\Delta\epsilon/\epsilon$ (其中 ϵ_L 为左旋摩尔吸收系数, ϵ_R 为右旋摩尔吸收系数), *g* = 0 表示无光学活性, *g* = ± 2 表示完全的左旋吸收或右旋吸收,光学活性最大.

不对称因子并不能直接由圆二色谱仪测定,由圆二色谱仪可直接测得椭圆度 θ (deg) 和吸收强度 *I_{abs}*, 两者的关系为:

$$[\theta]_M = 3300\Delta\epsilon_M = 100\theta/cl$$

式中 $[\theta]_M$ 为摩尔椭圆度, θ 为 CD 仪测得的椭圆度(deg); *c* 为样品浓度 (mol/L); *l* 为样品池长度 (即光程长) (cm).

因此

$$\Delta\epsilon_M = 100\theta/3300cl = \theta/33cl$$

当 θ 用 mdeg 为单位时:

$$\Delta\epsilon_M = \theta(\text{mdeg})/33000cl$$

而吸收强度 *I_{abs}* 与摩尔吸收系数 ϵ_M 之间的关系为:

$$I_{abs} = \epsilon_M cl, \text{即 } \epsilon_M = I_{abs}/cl$$

因此,不对称因子 *g* 为:

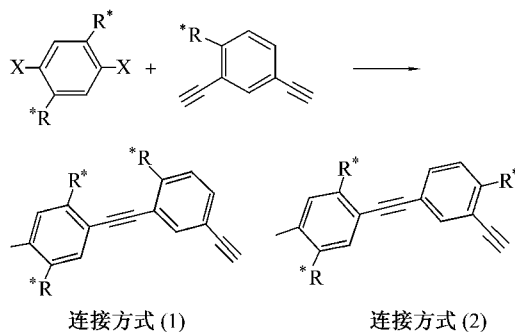
$$g = 2\Delta\epsilon_M/\epsilon_M \\ = 2(\theta/33000cl)/(I_{abs}/cl) = 2\theta/33000I_{abs}$$

式中 θ 单位为 mdeg.

2 结果与讨论

2.1 聚合物分子的设计与合成

基于已有的文献报道,本文在对聚合物进行分子设计时,着重考虑以下几方面,(1)合成分子结构高度规整的聚合物,我们在采用 Wittig 反应和 Heck 反应合成聚亚苯基亚乙烯基时发现^[35],在反应过程中都存在有异构化反应,难以获得高规整性的聚合产物,因此,本文选用反应本身无异构化副反应的 Sonogashira 反应合成手性取代聚亚苯基亚乙炔基;(2)我们的研究还表明,在手性取代聚亚苯基亚乙烯基分子中通过引入间亚苯结构来引入固有的螺旋构象可高效地提高聚合物的光学活性,因此,在本文设计的聚合物分子中将同样地引入间亚苯基结构,合成聚合物分子本身为螺旋构象的聚(对亚苯基亚乙炔基-*alt*-间亚苯基亚乙炔基);(3)手性取代共轭聚合物的光学活性还随聚合物分子中平均每个单体单元所含的手性侧基数目增多而增大,因此本文所设计的聚合物分子将同时在对亚苯基和间亚苯基上引入手性取代基,以提高聚合物分子中平均每个单体单元所含的手性取代基数目;(4)在解决了上述问题以后,需要考虑的是聚合物分子中对亚苯基亚乙炔基单体单元与间亚苯基亚乙炔基单体单元的连接方式,由于很难获得具有对称结构的手性取代间亚苯基单体,若简单地采用对二卤代苯和间二乙炔基苯或对二乙炔基苯和间二卤代苯进行聚合时,则所得聚合产物分子结构中应无规地分布着首首、首尾两种不同的连接方式:



已有研究报道^[4,30]象这样不规整连接的聚合物难以获得高的光学活性.因此为了实现单体单元之间的规整连接,还必须对单体分子的结构进行设计.

基于以上考虑,我们利用碘代芳烃和溴代芳烃在进行 Sonogashira 反应时活性上的显著差别,

并通过化学计量控制策略性地设计合成了分子中一端含乙炔基、一端含溴的 AB 型单体(具体见示意图 1 合成路线中化合物 9 的合成),所得单体的 NMR 谱及其各组峰的归属见图 1(A)。

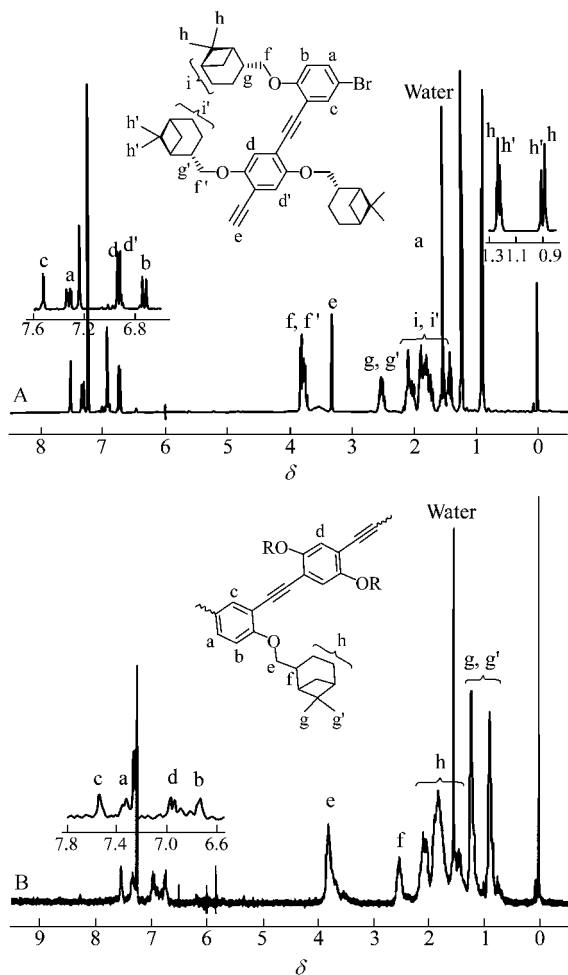


图 1 ^1H -NMR 谱 of compound 9 (A) and Myr-PMPE-1 (B)

显然 AB 型单体在聚合反应过程中单体单元的连接方式是惟一的,从而解决了单体单元连接方式的规整性问题.所得聚合物 Myr-PMPE-1 的 NMR 谱见图 1(B).聚合反应后, $\delta = 3.32$ 处的乙炔基 H 的信号消失.经 GPC 测定,所得聚合物的 $M_n = 2030$ ($\text{PDI} = 1.13$),为低聚物。

利用相同的策略设计合成了结构对称的分子两端都含 -Br 的 AA 型单体(10),将之与同样是对称结构的二乙炔基取代苯(11)进行 AA + BB 型聚合,由于两种单体都为对称结构,在进行聚合反应时同样不存在单体单元连接方式不规整的问题,单体(10)和聚合物 Myr-PMPE-2 的 NMR 谱及其各组峰的归属分别见图 2(A)和 2(B)。

所得聚合物的分子量经 GPC 测定为 $M_n =$

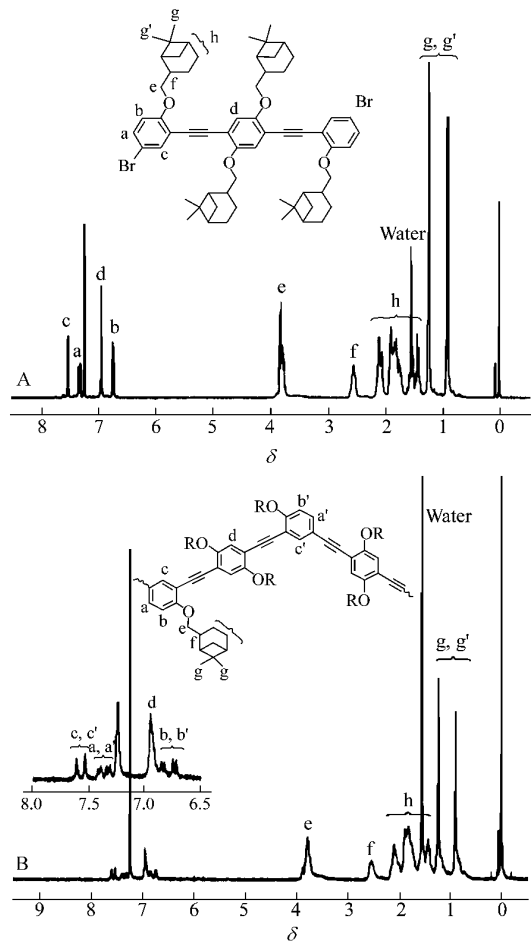


图 2 NMR spectra of compound 10 (A) and Myr-PMPE-2 (B)

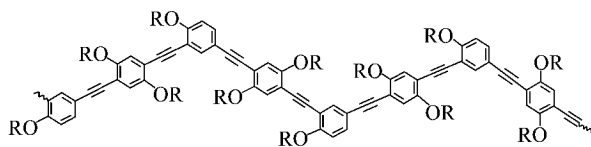
7030 ($\text{PDI} = 2.65$).由于两种聚合物合成时的 Sonogashira 反应是在溴代芳烃和乙炔基之间进行,其反应活性较低,副反应特别是催化剂的失活反应较明显,导致聚合反应的反应程度不高,因而使聚合产物的分子量受限,只能得到低聚物。

上述 AB 型单体和 AA + BB 型单体所得聚合物在主链结构和化学组成上是完全相同的,不同的是间亚苯基结构上手性取代基相对于对亚苯基结构的位置有所区别.在 Myr-PMPE-1 分子中,手性取代基在分子链上是有规律地均匀分布的,如示意图 2 的分子结构示意图所示,每个对亚苯基结构的前一个间亚苯基所带手性取代基处于该对亚苯基亚乙炔基的对位,而后一个间亚苯基所带手性取代基处于该对亚苯基亚乙炔基的邻位,因而聚合物分子的对称性强。

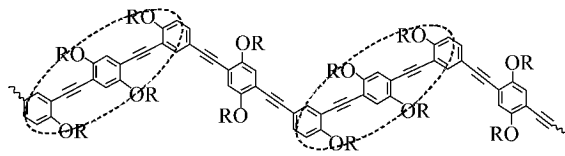
在 Myr-PMPE-2 分子中,手性取代基在分子链上并不是均匀分布,而是交替地存在局部“拥挤”和局部“松散”.对于虚线框内的对亚苯基结构,其相邻的两个间亚苯基结构所带的手性取代基均处

于该对亚苯基结构的邻位,因而在虚线框内,手性取代基比较“拥挤”;没有虚线框的对亚苯基结构相邻两个间亚苯基结构所带手性取代基都处于该对亚苯基结构的对位,相互远离,手性取代基比较

“松散”.通过对比研究这两种聚合物的手性光性能,了解相关的结构与性能之间的关系,可为高光活性共轭聚合物的设计合成提供有益信息.



Myr-PMPE-1



Myr-PMPE-2

Scheme 2 Comparison of the molecular structures of Myr-PMPE-1 and Myr-PMPE-2

2.2 聚合物的性能研究

Myr-PMPE-1 和 Myr-PMPE-2 在常见的有机溶剂中都具有良好的溶解性,与大多数已报道的手性取代共轭聚合物相似,它们的良溶液没有 CD 信号,即在良溶液中难以形成手性聚集.但由于其良好的溶解性,较容易通过旋转涂膜得到均匀的聚合物膜.因此,聚合物的手性光性能研究以固体膜的形式进行.

众所周知,当将聚合物膜在其玻璃化温度以上进行退火处理时,由于在此温度下聚合物分子链的链段运动得以解冻,分子链可以通过链段运动进行重新排列.对于带柔性侧基的共轭聚合物,当其在 T_g 以上进行退火处理时,可通过链段运动进行自组装成有序结构,减少由旋转涂膜所得聚合物膜中的无序结构^[36],这对于提高手性共轭聚合物膜的光学活性具有重要意义.为了研究退火处理对本文所得两种聚合物膜的手性光性能的影响,我们首先对 Myr-PMPE-1 和 Myr-PMPE-2 的热性能进行了研究.

2.2.1 聚合物的热性能 Myr-PMPE-1 和 Myr-PMPE-2 的 TGA 曲线如图 3 所示.由图可见,Myr-PMPE-1 的开始失重温度为 272℃,失重 5% 时的温度约为 320℃;Myr-PMPE-2 的开始失重温度为 340℃,失重 5% 时的温度为 360℃.说明两者都具有较高的热稳定性;图 4 为 Myr-PMPE-1 和 Myr-PMPE-2 的 DSC 曲线,可见 Myr-PMPE-1 的玻璃化温度 T_g 为 85℃,Myr-PMPE-2 的玻璃化温度稍高,为 89℃.因此在对聚合物膜进行退火处理时选择的退火温度范围为 80~140℃.

2.2.2 聚合物膜的手性光性能研究 图 5 (a) 为 Myr-PMPE-1 膜在不同温度下进行退火处理后的 UV-Vis 吸收光谱,图 5(b) 为经归一化处理后的

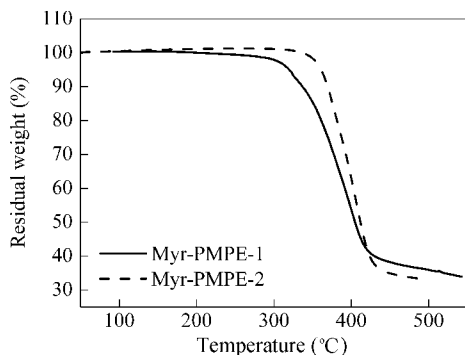


Fig. 3 TGA curves of Myr-PMPE-1 and Myr-PMPE-2

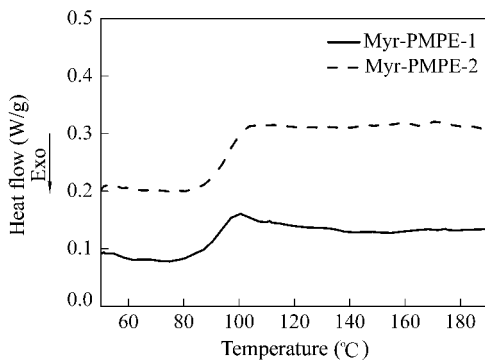


Fig. 4 DSC curves of Myr-PMPE-1 and Myr-PMPE-2

UV-Vis 吸收光谱.可见随着退火温度的提高,其总体趋势是吸收强度稍有下降.由其归一化处理的 UV-Vis 吸收光谱可更清楚地观察到在长波长区域(>375 nm)的吸收谱图几乎没有变化,而在短波长区域(<375 nm)的吸收峰相对强度却随退火温度的升高而略有增大,并导致长波长区域的最大吸收稍有蓝移,与 Cornelissen 等报道的手性取代聚噻吩亚乙烯(BMB-PTV)相似^[18];图 6 为 Myr-PMPE-1 膜经退火处理后的荧光光谱,可见经退火处理后,在 530 nm 左右的肩峰其强度稍有增

加,但荧光光谱总体并没有发生明显的变化. 以上结果表明,退火处理对 Myr-PMPE-1 膜的聚集结构影响不明显.

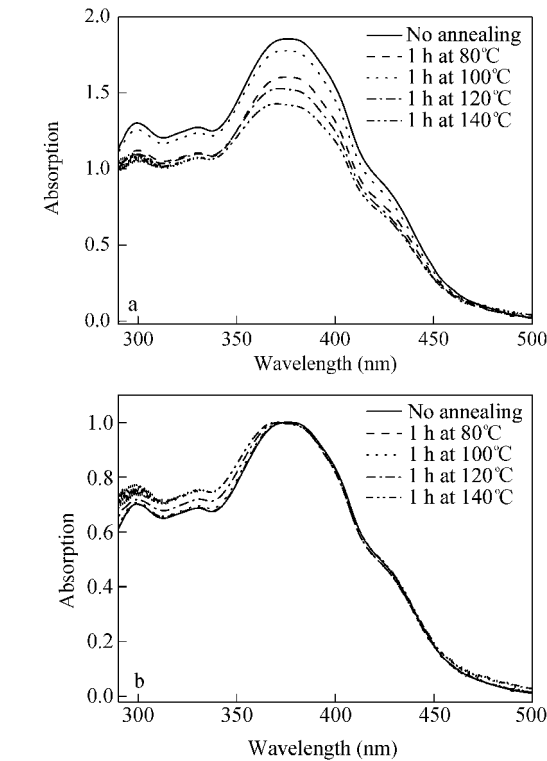


图 5 Effect of annealing on the UV-Vis spectra of Myr-PMPE-1 film
a) Original ; b) Normalized

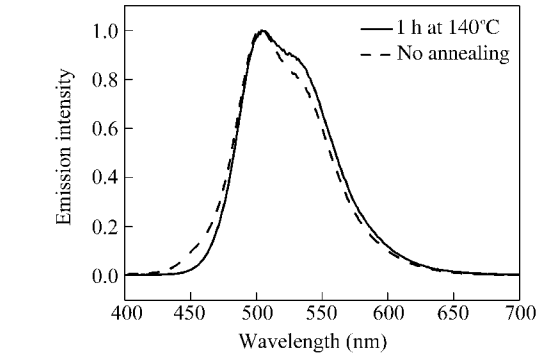


图 6 Normalized emission spectra of a Myr-PMPE-1 spin-coated film on glass after annealing excited at 383 nm

图 7 为 Myr-PMPE-1 膜在退火处理前后的 CD 谱,退火处理对 Myr-PMPE-1 膜的最大不对称因子 $g_{\max}$ 的影响见表 1,可见,随退火处理温度的升高,UV 吸收强度的降低,CD 信号的强度也随之减弱,其 $|g_{\max}|$ 也略有减小,但变化不明显.

图 8 (a) 为 Myr-PMPE-2 膜在不同温度下进行退火处理后的 UV-Vis 吸收光谱,图 8(b) 为经归一

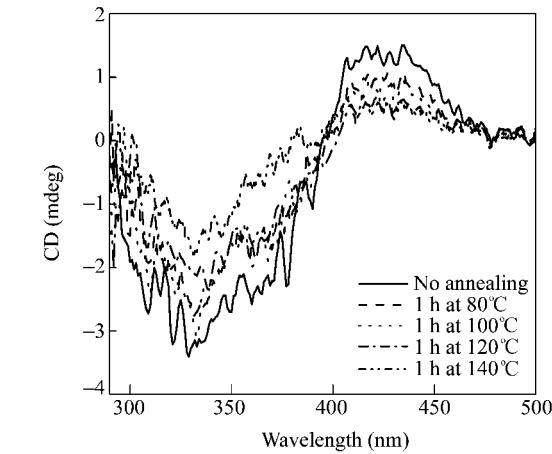


图 7 CD spectra of a Myr-PMPE-1 spin-coated film on glass after annealing

化处理后的 UV-Vis 吸收光谱. 与 Myr-PMPE-1 相似的是,随着退火温度的升高,其 UV-Vis 吸收峰强度的总体趋势也是下降;由其归一化处理的 UV-Vis 吸收谱可见,其在短波长区域的相对吸收强度随退火温度升高而增大,但吸收峰位置基本不变,但与 Myr-PMPE-1 不同的是其在长波长区域的吸收峰有明显的变化,425 nm 左右的肩峰强度明显增大,并导致长波长区域的最大吸收波长稍有红移. 经退火处理后聚合物的荧光光谱见图 9,可见发射波长明显红移,由原来的 514 nm 红移至 534 nm. UV 和荧光光谱分析说明,Myr-PMPE-2 在经退火处理后其聚集形态发生了明显的变化. 在退火温度下,分子链通过自组装作用进行有序排列,分子链堆砌变得更为紧凑,因而分子链之间的相互作用增强,从而加宽了共轭链段的能级,相应地降低了能隙^[37,38],使其 UV 吸收和荧光光谱均发生红移. 这种变化也在聚合物膜的 CD 谱上得以反映.

图 10 为 Myr-PMPE-2 膜经不同温度退火处理后的 CD 谱,可见与 Myr-PMPE-1 膜不同,未经退火处理或退火温度较低 ($\leq 120^{\circ}\text{C}$) 时,Myr-PMPE-2 膜几乎观察不到 CD 信号,或者信号非常弱 (120 $^{\circ}\text{C}$ 时,CD 信号的最大值在 418 nm, 8.36×10^{-4} mdeg),而当退火温度进一步升高至 140 $^{\circ}\text{C}$ 时,其在 415 nm 附近的信号显著增大至 3.82 mdeg,比 120 $^{\circ}\text{C}$ 处理时增大了近 4 个数量级,并且随着退火处理时间的延长,CD 信号更进一步增大. 以上结果表明经退火处理后,由于分子链堆砌的有序性增大,分子链间的相互作用增强, Cotton 效应也明显增强. 相应地,Myr-PMPE-2 膜的最大

吸收不对称因子 $g_{\max}$ 也随之显著增大. 经 140℃退火处理 4 h 后, Myr-PMPE-2 膜的最大不对称因子由未经处理时的接近于 0 增大到约 3×10^{-3} (见表 1). 值得注意的是, 经退火处理后的 Myr-PMPE-2 膜的最大吸收不对称因子比相应的 Myr-PMPE-1 膜的高出一个数量级.

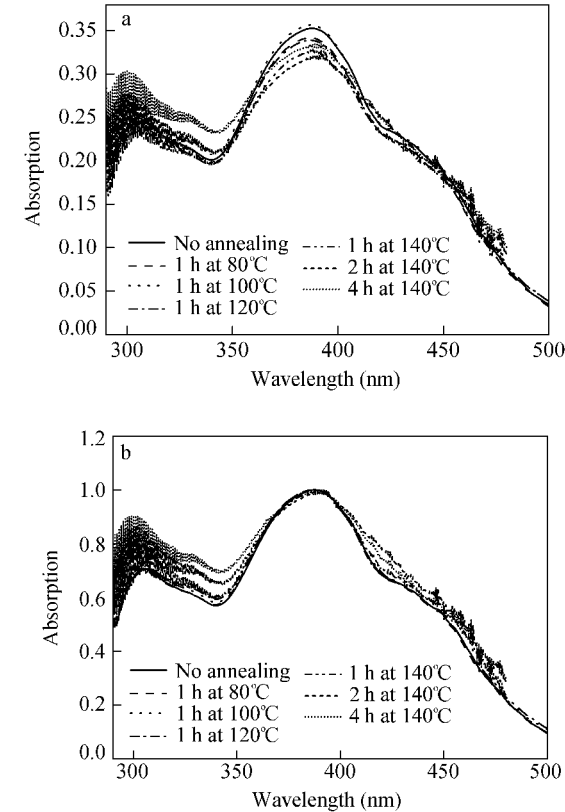


图 8 Effect of annealing on the UV-Vis spectra of Myr-PMPE-2 film
a) Original ; b) Normalized

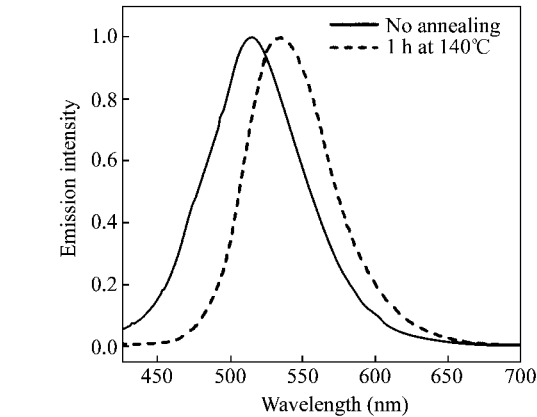


图 9 Normalized emission spectra of a Myr-PMPE-2 spin-coated film on glass after annealing excited at 398 nm

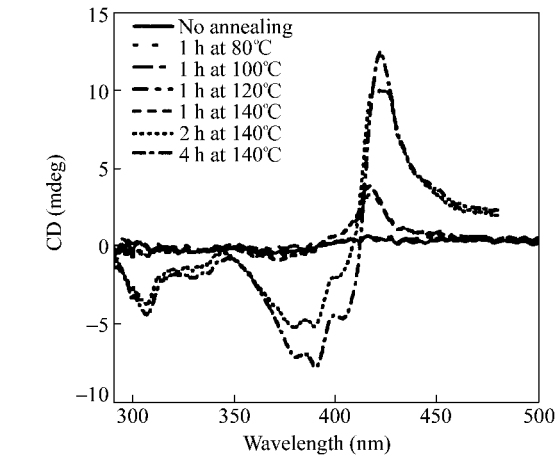


图 10 CD spectra of a Myr-PMPE-2 spin-coated film on glass after annealing

Table 1 Effect of annealing on the $g_{\max}$ of Myr-PMPE-1 and Myr-PMPE-2

Annealing temperature (°C)	$g_{\max}$ in Absorption ($\times 10^{-4}$)		
	Myr-PMPE-1	Myr-PMPE-2	
No annealing	-1.62	—	—
80	-1.52	—	—
100	-1.53	—	—
120	-1.18	8.36 (418 nm)	-1.15 (375 nm)
1 h at 140	-1.01	9.60 (418 nm)	-1.76 (373 nm)
2 h at 140		24.9 (423 nm)	-9.81 (390 nm)
4 h at 140		30.7 (421 nm)	-14.1 (390 nm)

以上研究结果表明, 不仅退火处理可影响手性取代共轭聚合物膜的光学活性, 而且手性取代基的取代方式对聚合物的手性光性能具有显著的影响. 对于 Myr-PMPE-1, 由于其分子结构对称性高, 且分子链较短, 更易进行规整排列, 因此在旋转涂膜过程中, 随着溶剂的挥发, Myr-PMPE-1 可得到程度较高的有序规整聚集, 所得聚合物膜具有一定的光学活性, 退火处理对其聚集结构影响不显著, 相应地对聚合物膜的光学活性影响不大; 对于 Myr-PMPE-2, 由于其分子结构的对称性较低, 且分子链较长(分子量较大), 不容易进行规整排列, 因而在旋转涂膜过程中, 由于溶剂挥发过程非常短, 分子链来不及作规整排列, 使得聚合物膜中所形成的分子链堆砌为无序结构, 所得聚合物膜的光学活性非常低, 但将膜在其玻璃化温度以上进行退火处理时, 分子链可以通过自组装作用进行有序的规整排列, 使聚合物膜中分子链的聚集形态发生了较大的改变, 并且随着退火温度和退火时间的增加, 分子链进行有序规整排列的程度增高, 相应地, 聚合物膜所显示出来的光学活性

增大,并且 Myr-PMPE-2 膜经退火处理后其光学活性比 Myr-PMPE-1 膜的光学活性要高出 1 个数量级.由于两种聚合物分子的化学组成与主链结构相同,主要的差别在于取代基的取代方式不同,两种聚合物光学活性上的这种差异应该归属于其手性取代基取代方式的不同.以上结果表明 Myr-PMPE-2 分子中手性取代基的取代方式更有利于获得高的光学活性,其原因可能是分子中手性取代基局部‘拥挤’的分子构造更有利于分子盘曲形成螺旋构象,就如 Dubus 等报道的手性取代聚(对亚苯基-*alt*-2,5-呋喃)^[39],当亚苯基和呋喃环上的手性取代基处于相对拥挤时,更容易形成螺旋构象.而螺旋构象的形成无疑有利于聚合物光学活性的提高^[31].

综上所述,设计合成了两种主链结构相同、但

手性取代基取代方式不同的规整聚(对亚苯基亚乙炔基-*alt*-间亚苯基亚乙炔基),其中 Myr-PMPE-1 分子中手性取代基在分子链上均匀分布,而 Myr-PMPE-2 分子中手性取代基的分布则交替地存在局部‘拥挤’和局部‘松散’.对两种聚合物膜手性光性能的研究表明,退火处理对 Myr-PMPE-1 膜的聚集结构和光学活性影响不大,而对 Myr-PMPE-2 膜的影响显著,当退火温度高于 120℃时,随着退火温度的升高和退火时间的延长,膜的 UV-Vis 吸收光谱和荧光光谱都稍有红移,膜的光学活性则显著提高. Myr-PMPE-2 的手性取代基的分布方式更有利于获得高的光学活性,经退火处理后, Myr-PMPE-2 膜的光学活性比 Myr-PMPE-1 膜高出 1 个数量级.所得结果将为高光学活性共轭聚合物的设计合成提供指导.

REFERENCES

1 Ga o H L,Knobler C M,Kaner R B. Synth Met,1999,101 44 ~ 47

2 Shinohara K,Aoki T,Kaneko T,Oikawa E. Polymer,2001,42 351 ~ 355

3 Moutet J C,Saintaman E,Tranvan F,Angibeaud P,Utile J P. Adv Mater,1992,4 511 ~ 513

4 Bross P A,Schoberl U,Daub J. Adv Mater,1991,3 198 ~ 200

5 Koeckelberghs G,Sioncke S,Verbiest T,Persoons A,Samyn C. Polymer,2003,44 3785 ~ 3794

6 Bouman M M,Meijer E W. Adv Mater,1995,7 385 ~ 387

7 Peeters E,Christiaans M P T,Jassen R A J,Schoo H F M,Dekkers H P J M,Meijer E W. J Am Chem Soc,1997,119 9909 ~ 9910

8 Yan Jiaguo(闫家国),Liang Hui(梁晖),Lu Jiang(卢江). Polym Bull (高分子通报),2002,(4) 26 ~ 31

9 Pu L. Acta Polym,1997,48 116 ~ 141

10 Ma L,Hu Q-S,Vitharanak D,Wu C,Kwan C M S,Pu L. Macromolecules,1997,30 204 ~ 218

11 Cheng H,Pu L. Macromol Chem Phys,1999,200 1274 ~ 1283

12 Liu T J,Zhang K S,Chen Y J,Wang D,Li C J. Chinese J Polym Sci,2001,19 521 ~ 526

13 Cheng Y X,Chen L W,Zou X W,Song J F. Chinese J Polym Sci,2006,24 273 ~ 279

14 Cheng Y X,Chen L W,Liu T D. Chinese J Polym Sci,2004,22 327 ~ 331

15 Langeveld-Voss M W,Janssen R A J,Christiaans M P T,Meskens S C J,Dekkers H P J M,Meijer E W. J Am Chem Soc,1996,118 4908 ~ 4909

16 Andreani F,Angiolini L,Caretta D,Salatelli E. J Mater Chem,1999,8 1109 ~ 1111

17 Meskers S S J,Langeveld-Voss B M W,Janssen R A J. Adv Mater,2000,12 589 ~ 594

18 Cornelissen J J L M,Peeters E,Janssen R A J,Meijer E W. Acta Polym,1998,49 471 ~ 476

19 Peeters E,Delmotte A,Janssen R A J,Meijer E W. Adv Mater,1997,9 493 ~ 496

20 Peeters E,Janssen R A J,Meijer E W. Synth Met,1999,102 1105 ~ 1106

21 Oda M,Nothofer H G,Lieser G,Scherf U,Meskens S C J,Neher D. Adv Mater,2000,12 362 ~ 365

22 Oda M,Meskens S C J,Nothofer H G,Scherf U,Neher D. Synth Met,2000,111-112 575 ~ 577

23 Oda M,Nothofer H G,Scherf U,Sunjic V,Richter D,Regenstein W,Neher D. Macromolecules,2002,35 6792 ~ 6798

24 Lai L M,Lam J W Y,Tang B Z. J Polym Sci Part A Polym Chem,2006,44 2117 ~ 2129

25 Lai L M,Lam J W Y,Tang B Z. J Polym Sci Part A Polym Chem,2006,44 6190 ~ 6201

26 Toyoda S,Fujiki M. Chem Lett,1999,28 699 ~ 700

27 Koe J R,Fujiki M,Motonaga M,Nakashima H. Macromolecules,2001,34 1082 ~ 1089

28 Cheng Y J,Liang H,Luh T Y. Macromolecules,2003,36 5912 ~ 5914

29 Zhang Z B,Motonaga M,Fujiki M,McKenna C E. Macromolecules,2003,36 6956 ~ 6958

30 Bouman M M,Havinga E E,Jassen R A J,Meijer E W. Mol Cryst Liq Cryst,1994,256 439 ~ 448

31 Langeveld-Voss B M W,Beljonne D,Shuai Z,Janssen R A J,Meskens S C J,Meijer E W,Brédas J-L. Adv Mater,1998,10 1343 ~ 1348

32 Curran S A,Ajayan P M,Blau W J,Carroll D L,Coleman J N,Dalton A B,Davey A P,Drury A,McCarthy B,Maier S,Strevens A. Adv Mater,1998,10 :

1091 ~ 1093

33 Cowart M, Faghil R, Curtis M P, Gfesser G A, Bennani Y L, Black L A, Pan L, Marsh K C, Sullivan J P, Esbenshade T A, Fox G B, Hancock A A. J Med Chem, 2005, 48 : 38 ~ 55

34 General rules for circular dichroism spectrometer(圆二色谱方法通则), JY/T 026-1996

35 Yan Jiaguo(闫家国), Lu Jiang(卢江), Liang Hui(梁晖). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004, (3) : 434 ~ 438

36 Asada K, Kobayashi T, Naito H. Thin Solid Films, 2006, 499 : 192 ~ 195

37 Kong F, Zhang S Y, Yang C Z, Yuan R K. Mater Lett, 2006, 60 : 3887 ~ 3890

38 Tretiak S, Saxena A, Martin R L, Bishop A R. J Phys Chem B, 2000, 104 : 7029 ~ 7034

39 Dubus S, Marceau V, Leclerc M. Macromolecules, 2002, 35 : 9296 ~ 9299

DESIGNED SYNTHESIS AND CHIROPTICAL PROPERTIES OF REGIOREGULAR

POLY(*p*-PHENYLENEETHYNYLENE-*alt-m*-PHENYLENEETHYNYLENE)

BEARING (-)-*trans*-MYRTANOXYL SIDE GROUPS

LI Xiangfeng, LI Chusheng, LU Jiang, LIANG Hui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract Two regioregular poly(*p*-phenyleneethynylene-*alt-m*-phenyleneethynylene)s bearing (-)-*trans*-myrtanoxyl side groups with different substitution patterns were designed and synthesized, *e. g.* Myr-PMPE-1 and Myr-PMPE-2. In order to obtain regioregular polymer, a novel AB type monomer 1-((5-bromo-2-myrtanoxylphenyl) ethynyl)-4-ethynyl-2,5-myrtanoxylbenzene and a novel AA type monomer 2,2'-(2,5-dimyrtanoxyl-1,4-phenylene) bis(ethyne-2,1-diyl) bis(4-bromo-1-myrtanoxylbenzene) were designed and synthesized by the strategy based on the different activity between bromo- and iodo-benzene in Sonogashira reaction. By Sonogashira polymerization, the AB type monomer gave Myr-PMPE-1, in which the side chiral groups were distributed uniformly along the backbone. On the other hand, the obtained AA type monomer was polymerized with 1,4-diethynyl-2,5-dimyrtanoxylbenzene to give Myr-PMPE-2, in which the distribution of the side chiral groups was alternatively crowd and loose. Both of these two polymers showed no CD signal in solution because of their good solubilities. Then, the investigations of chiroptical properties of these two polymers were carried out in the form of spin-cast films. The films were annealed above the glass temperature of the corresponding polymer, and the effects of annealing temperature and time on the properties of the films were investigated by UV-Vis absorption, fluorescence and circular dichroism spectra. The results showed that annealing treatment had no significant effect on the properties of Myr-PMPE-1, including UV-Vis absorption, fluorescence and optical activity. The maximum absolute value of dissymmetry factor ($|g_{\max}|$) was 1.62×10^{-4} . On the other hand, annealing treatment significantly affected the properties of Myr-PMPE-2. Without annealing or being annealed below 100 °C, the Myr-PMPE-2 films showed almost no Cotton effect. In contrast, when annealed above 120 °C, the absorption and emission of Myr-PMPE-2 film slightly red shifted with increasing annealing temperature and annealing time, and most importantly, the intense of CD signals increased significantly, and the optical activity of Myr-PMPE-2 films increased obviously. After annealing at 140 °C for 4 h, $|g_{\max}|$ of Myr-PMPE-2 film was up to 3.07×10^{-3} , about one order of magnitude higher than that of Myr-PMPE-1 film. These observations indicate that the substitution pattern of the chiral side groups has significant effect on the chiroptical properties of chirally substituted conjugated polymers. The obtained results can contribute to the design of chiral conjugated polymers with high optical activity.

Keywords Chiral, Conjugated polymer, Optical activity, Circular dichroism