

含蒽醌酰亚胺基元的旋光性聚乙炔及其近红外性质*

罗 敏 张 洁 宛新华**

(北京分子科学国家实验室 高分子化学与物理教育部重点实验室
北京大学化学学院高分子科学与工程系 北京 100871)

摘 要 用改进的方法合成了6-溴蒽醌-2,3-二羧酸酐,制备出一个新的非手性炔类单体——*N'*-(1-己基庚基)-6-乙炔基蒽醌-2,3-二羧酸酐,并在铑配合物的催化下得到相应的聚合物.当在催化体系中加入手性1-苯基乙胺时,所得的聚合物具有旋光活性,在紫外吸收区具有明显的 Cotton 效应.聚合物保持了蒽醌酰亚胺基元的近红外电致变色性质,对其施加 -0.6 V 的电压后,在 500 ~ 1200 nm 波长范围出现了明显的吸收谱带,最大吸收波长为 820 nm.

关键词 蒽醌酰亚胺, 光学活性聚合物, 近红外电致变色, 聚乙炔

有机近红外材料因其在光纤通信,信息存储,伪装以及生物检测等领域的广泛应用前景而受到越来越多的关注^[1~3].电驱动的光学活性材料有利于封装和器件集成,因此近红外电致变色材料一直是非常活跃的研究领域^[4,5].蒽醌酰亚胺基元是一类很好的 n 型近红外电致变色基元,其自由基阴离子在 800 nm 附近有较强的光学吸收^[6~11].聚乙炔及其衍生物在合适的条件下能够形成某一旋向占优的螺旋构象,且通过不同的方法可以调控其手性及功能^[12~15].将蒽醌酰亚胺基元引入到聚乙炔中,有可能制备电化学调控的近红外手性光开关.

我们曾在蒽醌酰亚胺的亚胺部位引入炔基获得手性炔类单体,并聚合得到含近红外电致变色侧基的光学活性螺旋链聚乙炔,聚合物薄膜被还原成自由基负离子后在 780 nm 处有明显的 Cotton 效应产生,从而制备了一类明显的电化学调控近红外旋光开关^[8].但是,其稳定性和响应速度有待进一步提高.

在本文的工作中,我们设计、合成了鲜见文献报道的 *N'*-(1-己基庚基)-6-炔基蒽醌-2,3-二羧酸酐,期望生色团与聚乙炔主链直接相连能对其光电性质有所影响.此外,亚胺部位容易根据不同需要进行结构设计,如改善溶解性,增加聚合物

与器件基底之间的结合强度等.该单体在二氯化二铑(双降冰片二烯)($[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$)催化的条件下聚合生成可溶的聚合物.当在催化体系中分别加入 *R*-(+)-1-苯基乙胺(*R*-PEA)和 *S*-(-)-1-苯基乙胺(*S*-PEA)时,所得聚合物表现出旋光活性,比旋光度 $[\alpha]_{589}^{17}$ 分别为 80°和 -50°.聚合物保持了蒽醌酰亚胺基元的近红外电致变色性质,其自由基负离子在 500 ~ 1200 nm 具有明显的吸收谱带,最大吸收波长为 820 nm.

1 实验部分

1.1 试剂与药品

对溴苯甲酰氯,1,2,4-三甲苯,三甲基硅乙炔,二氯化二铑(双降冰片二烯)($[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$),双三苯基磷二氯化钯,*R*-(+)-1-苯基乙胺(*R*-PEA)和 *S*-(-)-1-苯基乙胺(*S*-PEA)(分析纯,百灵威公司);7-十三酮(分析纯,TCI 公司);无水三氯化铝(分析纯,阿拉丁试剂);高锰酸钾,二水合氟化钾,三乙胺(TEA)(分析纯,北京化工厂);四氢呋喃(THF),甲苯(Tol)(分析纯,北京化工厂)与金属钠、二苯甲酮一起回流呈蓝紫色蒸出使用;二氯甲烷(DCM),三氯甲烷(CF),*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)(分析纯,北京化工厂)氯化钙干燥后蒸出.

* 2013-01-15 收稿,2013-01-16 修稿;国家自然科学基金(基金号 21074001 和 21274003)、高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20060001029)和中国博士后科学基金(基金号 2012M510253)资助项目.

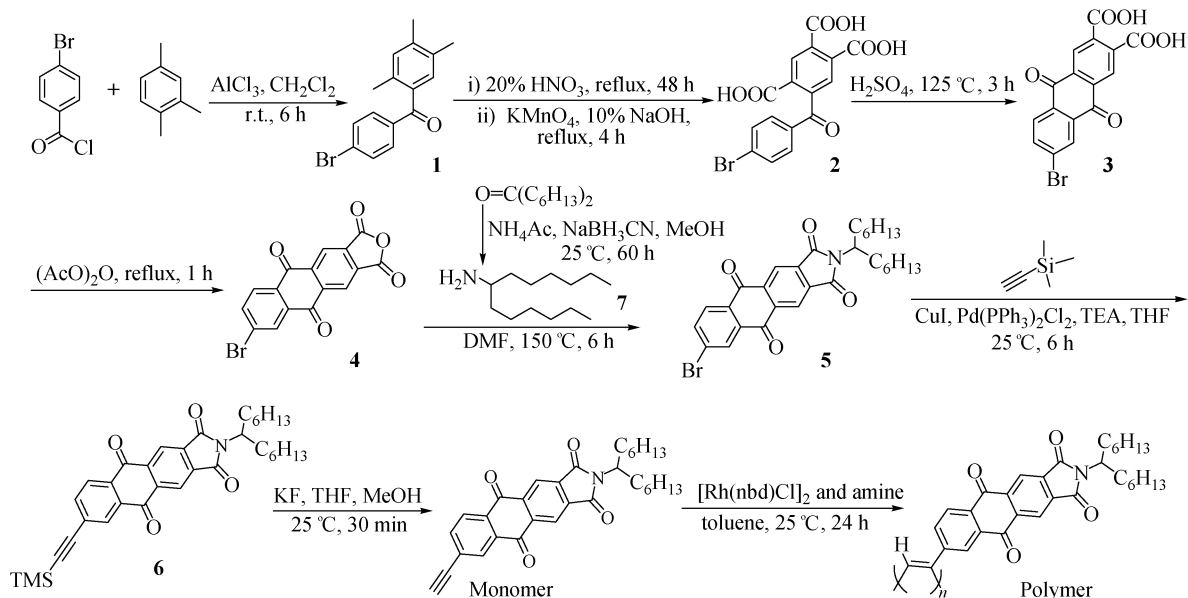
** 通讯联系人,E-mail:xhwan@pku.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13029

1.2 仪器和测试条件

$^1\text{H-NMR}$ 谱在 Bruker ARX400 (300/400 MHz) 核磁共振波谱仪测得, 所用溶剂为氘代氯仿, 氘代二甲基亚砜或氘代邻二氯苯 (内标为 TMS). 红外谱图由德国 Bruker 公司的 Vector22 红外光谱仪测得. 聚合物分子量由 (Waters 1515 Isocratic HPLC pump 和 waters 2414 refractive index detector) 凝胶色谱仪测得, 溶剂为四氢呋喃. 紫外-可见-近红外吸收光谱 (UV-Vis-NIR) 由 Lambda 900 Perkin-Elmer 吸收光谱仪测得. 热失重曲线由美国 TA 公司的 SDT Q600 进行测试, 差示扫描量热曲线由 TA 公司 Q100 进行测试. 循环

伏安 (CV) 由 CHI840B 电化学工作站测得, 所用溶剂为二氯甲烷, 支持电解质为 0.1 mol/L 的高氯酸四正丁基胺 (TBAP). 工作电极采用直径 4 mm 的铂盘电极, 使用前经抛光并用铁氰化钾的氯化钾水溶液作电极的可逆性校正, 对电极为铂丝, 参比电极为 Ag/AgCl 电极. 测试前电解液用氮气脱氧, 并在氮气保护下进行测试. 测试所得电势经内标二茂铁标定. 比旋光度用 Jasco Model P-1030 型旋光仪测得, 使用光径为 5 cm 的石英池, 溶剂为氯仿. CD 光谱用 Jasco J-810 型圆二色谱仪测得, 使用光径为 5 mm 的石英池, 溶剂为氯仿.



Scheme 1 Synthetic route of the monomer and the corresponding polymer

1.3 单体的合成

1.3.1 5-对溴苯甲酰基-1,2,4-三甲基苯 (1) 的合成

在 100 mL 的 Schlenk 瓶中加入无水三氯化铝 (6.37 g, 47.8 mmol), 4-溴苯甲酰氯 (10.0 g, 45.5 mmol), 新蒸二氯甲烷 45 mL, 置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温浴中, 抽换气 3 次, 氮气保护下慢慢滴加 1,2,4-三甲基苯 (5.46 g, 45.5 mmol). 滴加结束后在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温浴下 20 min 后慢慢升至室温, 反应 6 h 后停止, 得棕黄色溶液. 将反应液慢慢倒入 15 mL 浓盐酸和 50 g 冰的混合溶液中, 得白色浑浊液. 之后加入二氯甲烷, 分液, 收集有机相. 然后用饱和碳酸氢钠溶液洗至中性. 无水硫酸镁干燥后旋干溶剂得到黄色固体. 乙酸乙酯和甲醇重结晶, 得无色针状晶体^[16] (10.9 g, 产率 80%). $^1\text{H-NMR}$

(300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.62 ~ 7.65 (2H, m), 7.55 ~ 7.58 (2H, m), 7.05 (1H, s), 7.04 (1H, s), 2.27 (3H, s), 2.25 (3H, s), 2.21 (3H, s).

1.3.2 5-对溴苯甲酰基-1,2,4-三羧基苯 (2) 的合成

在 250 mL 三口烧瓶中, 加入化合物 1 (6.62 g, 21.8 mmol), 20% 的硝酸溶液 (45 mL). 常温下固体不溶解, 加热后熔融成无色液体. 继续加热至回流, 慢慢出现黄色固体, 48 h 后停止, 得黄色浑浊液. 冷却后抽滤, 固体用 30 mL 水洗 3 次, 抽滤得黄色固体. 将黄色固体转入瓶中, 加入 75 mL 水和 50 mL 10% 的氢氧化钠溶液, 溶解得到浅黑色溶液. 加热至回流后, 慢慢加入高锰酸钾 (13.8 g, 87.5 mmol), 出现棕色固体. 回流 4 h 后停止. 趁热抽滤, 得棕色滤渣和棕黄色滤液. 滤渣转入瓶

中,加入 50 mL 水回流搅拌过夜后热滤. 合并滤液,在滤液中加入 5 g 碳酸氢钠,之后浓缩滤液至 100 mL,之后边搅拌边慢慢滴入浓盐酸至 $\text{pH} = 2$,得浅棕黄色浑浊液. 抽滤,少量水洗 2 次,抽干后得乳黄色固体^[16] (7.66 g, 产率 89%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.27 (1H, s), 7.73 (2H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.70 (1H, s), 7.58 (2H, d, $J = 8.4$ Hz).

1.3.3 6-溴蒽醌-2,3-二羧酸(3)的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中,加入化合物 2 (7.66 g, 19.5 mmol), 浓硫酸 35 mL, 溶解得棕黄色溶液,抽换气 3 次,氮气保护,125 °C 下反应 3 h 停止. 冷却后倒入 200 g 冰中,得黄色浑浊液,抽滤,抽干后得黄色固体^[16] (6.2 g, 产率 85%). 直接投入下一步反应.

1.3.4 6-溴蒽醌-2,3-二羧酸酐(4)的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中,加入化合物 3 (2.75 g, 7.3 mmol), 乙酸酐 100 mL, 抽换气 3 次,氮气保护,加热至回流,慢慢溶解成黄色溶液,回流 1 h 停止. 静置冷却后析出黄色光泽固体. 抽滤,抽干得亮黄色固体 (2.0 g, 产率 77%).

1.3.5 N' -(1-己基庚基)-6-溴蒽醌-2,3-二羧酸酰亚胺(5)的合成

将 6-溴-蒽醌-2,3-二羧酸酐 (2.00 g, 5.62 mmol) 置于 100 mL Schlenk 瓶中,抽换气 3 次. 在氮气保护下,加入溶有 1-己基庚胺 (1.45 g, 7.3 mmol) 的 40 mL 新蒸 DMF 溶液. 150 °C 下反应 6 h. 停止反应后,冷却,将体系滴入 400 mL 稀盐酸溶液中,有大量固体析出. 过滤,水洗固体至中性,干燥后通过柱色谱 (淋洗剂, 二氯甲烷/石油醚 = 1/1, V/V) 进行分离,得黄色固体 (1.94 g, 产率 64%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.76 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 8.49 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 8.24 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.02 (q, $J_1 = 8.4$, $J_2 = 2.0$ Hz, 1H), 4.29 ~ 4.24 (m, 1H), 2.13 ~ 2.04 (m, 2H), 1.79 ~ 1.71 (m, 2H), 1.29 ~ 1.23 (m, 16H), 0.86 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 180.9, 180.6, 166.8, 137.9, 137.8, 137.6, 135.9, 135.8, 134.0, 131.6, 130.7, 129.4, 122.6, 122.4, 53.3, 32.3, 31.7, 28.9, 26.6, 22.5, 14.0; $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{BrNO}_4$ MS (m/z , $[M + H]^+$), 计算值: 538.1593; 实验值: 538.1590; $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{BrNO}_4$ 元素分析 (%), 计算值: C 64.68, H 5.99, N 2.60; 实验值: C 64.54, H 5.80,

N 2.48.

1.3.6 N' -(1-己基庚基)-6-(三甲基硅烷基)炔基蒽醌-2,3-二羧酸酰亚胺(6)的合成

在 50 mL 的 Schlenk 瓶中,先加入化合物 5 (538 mg, 1.0 mmol), 碘化亚铜 (19.1 mg, 0.1 mmol), 双三苯基磷二氯化钯 (35.1 mg, 0.05 mmol), 新蒸四氢呋喃 20 mL, 抽换气 3 次, 氮气保护, 慢慢滴加三甲基硅基乙炔 (296 mg, 3.0 mmol), 反应液由黄色变为红棕色, 之后变成暗红色, 25 °C 反应 6 h 后停止. 水洗, 分液, 干燥后旋干, 柱色谱 (淋洗剂, 二氯甲烷/石油醚 = 1/1, V/V) 进行分离, 得黄色粉末 (480 mg, 产率 86%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.76 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 8.41 (d, $J = 0.9$ Hz, 1H), 8.30 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 7.90 (q, $J_1 = 8.4$, $J_2 = 1.8$ Hz, 1H), 4.26 (m, 1H), 2.09 (m, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.39 ~ 1.13 (m, 16H), 0.84 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 0.30 (t, 9H).

1.3.7 1-己基庚胺(7)的合成

在 250 mL 的圆底烧瓶中,先加入 7-十三酮 (3.96 g, 20.0 mmol), 醋酸铵 (16.0 g, 200.0 mmol), 甲醇 45 mL, 抽换气 3 次, 氮气保护, 搅拌 30 min. 之后在氮气保护下加入溶有氰基硼氢化钠 (0.90 g, 14.0 mmol) 的甲醇 16 mL. 25 °C 下搅拌 60 h 停止反应. 慢慢滴加 3 mL 浓盐酸淬灭反应, 浓缩甲醇, 得白色浑浊液, 倒入 500 mL 水中, 用氢氧化钾调节 $\text{pH} = 10$, 加入二氯甲烷, 分液, 干燥后旋干, 得浅黄色溶液 (2.4 g, 产率 60%)^[17]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 2.67 (m, 1H), 1.40 ~ 1.28 (br, 20H), 0.88 (t, 6H).

1.3.8 N' -(1-己基庚基)-6-乙炔基蒽醌-2,3-二羧酸酰亚胺 (monomer) 的合成

在 50 mL 的 Schlenk 瓶中,先加入化合物 6 (500 mg, 0.9 mmol), 二水合氟化钾 (126 mg, 1.35 mmol), 新蒸四氢呋喃 26 mL, 甲醇 6 mL, 抽换气 3 次, 氮气保护, 反应液很快由黄色溶液变成浅红色溶液, 25 °C 反应 30 min 后停止. 水洗, 分液, 干燥后旋干, 柱色谱 (淋洗剂, 二氯甲烷/石油醚 = 1/1, V/V) 进行分离, 得黄色粉末 (340 mg, 产率 78%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.77 (s, 2H), 8.45 (s, 1H), 8.34 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.26 (m, 1H), 3.43 (s, 1H), 2.09 (m, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.39 ~ 1.13 (m, 16H), 0.84 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-}$

NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 180.9, 166.8, 137.9, 137.7, 137.6, 135.8, 135.7, 132.9, 132.3, 131.2, 129.2, 127.8, 122.5, 82.9, 81.7, 53.2, 32.3, 31.7, 28.9, 26.7, 22.5, 14.0; $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_4$ 元素分析(%), 计算值: C 76.99, H 6.88, N 2.90; 实验值: C 76.91, H 6.86, N 2.86.

1.4 聚合物合成的一般方法

在 10 mL 的 Schlenk 管中, 加入单体 (97 mg, 0.2 mmol), 甲苯 2 mL, 冷冻抽气—解冻充气 3 次, 氮气保护. 在另一个 5 mL 烧瓶中, 加入二氯化二铈 (双降冰片二烯) (3.1 mg, 6.7 μmol), 甲苯 0.5 mL, 三乙胺 (2 mg, 0.02 mmol). 冷冻抽气—解冻充气 3 次, 氮气保护. 之后将催化剂用注射器加入到 Schlenk 管中, 黄色溶液迅速变黏成棕黄色, 25 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 24 h 停止. 加入少量甲苯稀释, 滴入甲醇中沉降. 抽滤并抽干, 得橘红色固体 (89 mg, 产率 90%). 当需要用手性胺作为共催化剂催化聚合时, 则将 *R/S*-PEA 与铈配合物一起抽换气, 再用注射器加入到单体的甲苯溶液中聚合则可^[18]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$, 90 $^{\circ}\text{C}$, δ): 8.20 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.68 (s, 1H), 6.49 (s, 1H), 4.54 (s, 1H), 2.41 (s, 2H), 2.12 (s, 2H), 1.55 (d, $J=5.5$ Hz, 16H), 0.84 (t, $J=8.0$ Hz, 6H). $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_4$ 元素分析(%), 计算值: C 76.99, H 6.88, N 2.90; 实验值: C 76.00, H 6.84, N 2.81.

2 结果与讨论

2.1 单体和聚合物的合成

早期合成 6-溴蒽醌-2,3-二羧酸的方法是溴代邻苯二甲酸酐与邻二甲苯反应, 再在硫酸中关环, 然后用酸性高锰酸钾氧化制得^[6]. 该方法得到的溴代二甲基蒽醌有 3 个异构体, 6 位取代产物是通过多次重结晶获得, 合成效率低、损失大. 此外, 用酸性高锰酸钾将甲基氧化成羧基时, 因原料溶解性低, 氧化产率通常只有 40% 左右. 在本工作中, 参考文献报道改进了合成路线, 制备化合物 **1** 时没有异构体产生, 分离简单. 硝酸初步氧化后的产物在碱性条件下完全溶解, 氧化效率高.

聚合反应时, 将催化剂加入到单体溶液后, 反应液很快由黄色变成褐色, 黏度逐渐变大. 沉降后可得橘红色固体. 聚合物可溶于氯仿、四氢呋喃、二氯甲烷、甲苯、邻二氯苯、间甲酚等溶剂, 溶液为橘黄色. 聚合物具有较好的热稳定性, 在惰性

气氛中失重 2% 的温度在 310 $^{\circ}\text{C}$ 以上. 从 DSC 曲线中没有观察到任何相转变.

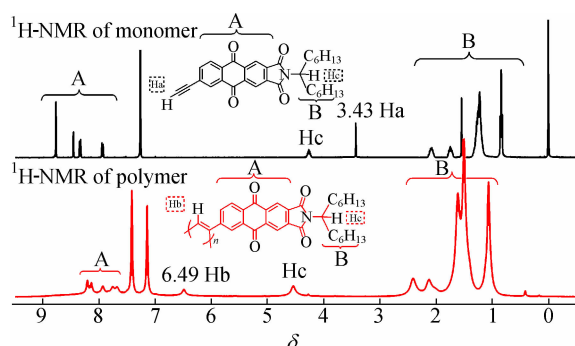


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of the monomer (in CDCl_3) and polymer (in $\text{C}_6\text{D}_2\text{Cl}_2$)

图 1 中的核磁数据显示, 在甲苯中聚合后, 单体中 $\delta=3.43$ 处的炔基氢消失, 聚合物中出现了新的 $\delta=6.49$ 处的聚乙炔主链上的氢的化学位移. 图 2 中单体中有炔基 C-H 振动伸缩振动峰 3262 cm^{-1} , 聚合后完全消失. 而单体和聚合物中都有明显的酰亚胺的特征峰, 如 1780 cm^{-1} 处 C=O 的非对称伸缩振动, 1720 cm^{-1} 处 C=O 的对称伸缩振动以及 1378 cm^{-1} 处 C-N 伸缩振动峰, 说明单体转化为聚合物.

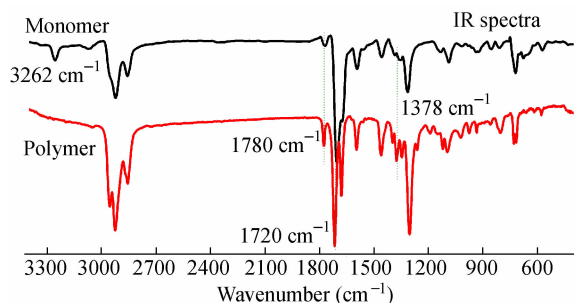


Fig. 2 IR spectra of the monomer and the polymer

聚合物的分子量通过 GPC 表征, 具体数据列于表 1 中. 分子量高的聚合物在四氢呋喃中的溶解性不是很好, 进行 GPC 测试时会被过滤掉. 因此, 实际分子量要高于表中数据. 不同条件下聚合产率都在 90% 以上, 说明该单体的活性较高. 铈配合物和单体的摩尔比固定时, 改变助催化剂就能得到分子量和分子量分布不同的聚合物, 所以聚合条件直接影响到聚合物的性质.

2.2 聚合物的光学性质

图 3 给出了单体和聚合物的 UV-Vis 吸收光谱. 与单体相比, 聚合物在 420 nm 出现一个新的吸收峰, 对应于聚炔共轭主链的吸收. 由于共轭蒽

醌酰亚胺侧基的引入,该聚合物的的主链吸收峰要比一般的聚乙炔主链的吸收红移一些,说明刚性侧基与聚炔主链直接相连会影响聚乙炔主链的共轭.

Table 1 Polymerization results and properties of resultant polymers				
Run ^{cat}	Yield ^d (%)	$M_n \times 10^{-4c}$	PDI	$[\alpha]_{589}^{17}$
1 ^a	95	2.8	1.44	0
2 ^{a+b}	92	15.3	1.23	-50°
3 ^{a+c}	94	10.2	2.36	80°
4 ^b	96	3.4	1.95	0
5 ^c	95	2.7	1.76	0

^{a,b,c} Cocatalysts used were TEA, S-PEA and R-PEA, respectively;
^dThe polymer sample collected by precipitation in methanol;
^eThe polymer solution prepared by dissolving the samples in THF and then filtrating to remove the insoluble part

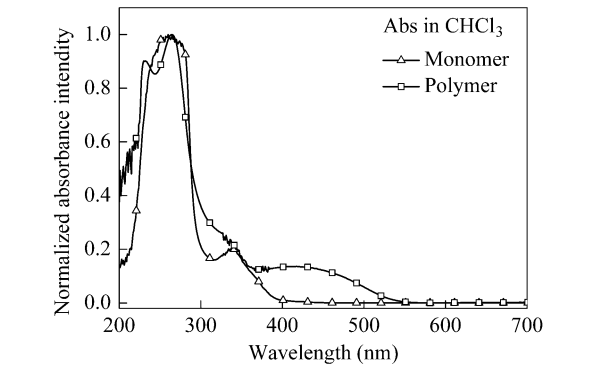


Fig. 3 UV-Vis spectra of the monomer and the polymer in chloroform at room temperature

单体不含不对称原子,是非手性化合物.单纯用 $[Rh(nbd)Cl]_2$ 和 TEA 进行催化得到的聚合物无旋光活性.但是,当聚合时加入 R-或者 S-PEA 所得到的聚合物则分别表现出 80°和 -50°的比旋光度.

图 4 给出了不同条件下得到的聚合物的 UV-Vis 和 CD 光谱图.图中标注指出了与 $[Rh(nbd)-Cl]_2$ 共同催化的胺类助催化剂.从图中可以看出,尽管不同条件下得到的聚合物具有几乎完全相同的紫外吸收,但是其 CD 光谱却有明显的差别.从图 4 中可知,对应于 420 nm 处的吸收峰的 CD 信号未能测出,说明侧基较大,使得主链的扭曲程度变小,Cotton 效应减弱.以 S-PEA 和 TEA 助催化时,所得到的聚合物在 230 ~ 330 nm 之间有负的 Cotton 效应;而以 R-PEA 和 TEA 助催化时,得到的聚合物的 CD 信号为正.单独以 TEA 或 R/S-PEA 助催化聚合时,制备的聚合物没有 Cotton 效

应.系列聚合实验和聚合物的光学活性测试的重复性好.测试所用聚合物经过分级处理,以完全除去催化剂.说明测试所得的 Cotton 效应确实是由聚合物的自身结构引起的,而不是反应体系中残留的手性胺.

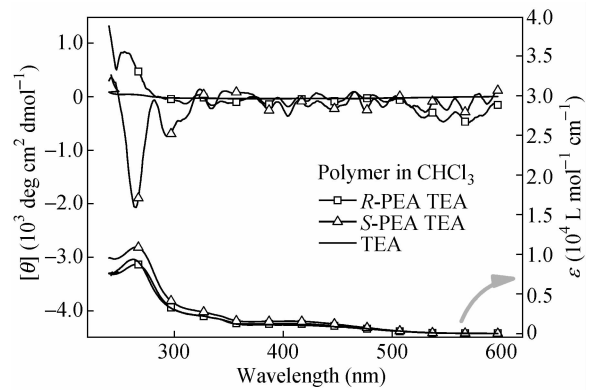


Fig. 4 CD and UV-Vis spectra of the polymers in chloroform obtained under different conditions

2.3 聚合物的电化学性质

聚合物在膜态下测得的循环伏安和在溶液中测得的电致变色曲线如图 5 所示.聚合物在电场作用下会经历 2 个可逆的还原过程,分别对应蒽醌酰亚胺被还原成自由基阴离子和二价阴离子的过程,说明将蒽醌酰亚胺基元作为聚炔侧基时其电化学活性没有改变.在进行聚合物溶液的光谱电化学测试时,对其施加 -0.6 V 的电压后,在 500 ~ 1200 nm 的近红外区出现了明显的吸收谱带,最大吸收峰在 820 nm,对应于自由基阴离子的吸收峰.增大电压至 -1.0 V 时,820 nm 的峰消失,产生了 470 nm 处的吸收峰,对应于二价阴离子的

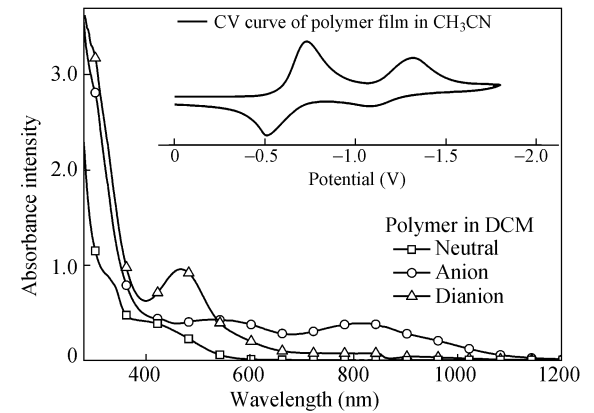


Fig. 5 UV-Vis-NIR spectra of the polymer (1.0 mmol/L containing 0.1 mol/L Bu_4NClO_4) at different states in dichloromethane
The inset is the cyclic voltammogram of the polymer film.

吸收. 聚合物薄膜也具有同样的电致变色特性.

3 结 论

合成了非手性 *N'*-(1-己基庚基)-6-乙炔基蒽醌-2,3-二羧酸酐亚胺单体,并在[Rh(nbd) Cl]₂的催化下得到相应的聚合物. 进行了用手性胺催化不对称聚合的尝试,当在催化体系中加入非外消旋的 1-苯基乙胺时,所得聚合物具有旋光活性,

在紫外吸收区具有明显的 Cotton 效应. 聚合物保持了蒽醌酐亚胺基元的近红外电致变色性质,对其施加 -0.6 V 的电压后,在 500 ~ 1200 nm 波长范围出现了明显的吸收谱带,最大吸收波长为 820 nm. 该工作为从非手性单体简便、有效地制备电化学调控近红外旋光开关提供了一个可能的途径,进一步的工作在进行中.

REFERENCES

1 Brabec C. J, C Winder. N, Sariciftci S, Hummelen J. C, Dhanabalan A, van Hal P. A and Janssen R A J. Adv Funct Mater, 2002, 12: 709 ~ 712

2 McDonagh A M, Bayly S R, Riley D J, Ward M D, McCleverty J A, Cowin M A, Morgan C N, Varrazza R, Penty R V, White I H. Chem Mater, 2000, 12: 2523 ~ 2524

3 Leevy W M, Gammon S T, Jiang H, Johnson J R, Maxwell D J, Jackson E N, Marquez M, Worms P D, Smith B D. J Am Chem Soc, 2006, 128: 16476 ~ 16477

4 Beaujuge P M, Reynolds J R. Chem Rev, 2010, 110: 268 ~ 320

5 Beaujuge P M, Ellinger S, Reynolds J R. Nature Materials, 2008, 7: 795 ~ 799

6 Qiao W Q, Zheng J, Wang Y F, Zheng Y J, Song N H, Wan X H, Wang Z Y. Org Lett, 2008, 10: 641 ~ 644

7 Zheng Y J, Zheng J, Dou L T, Qiao W Q, Wan X H. J Mater Chem, 2009, 19: 8470 ~ 8477

8 Zheng Y J, Cui J X, Zheng J, Wan X H. J Mater Chem, 2010, 20: 5915 ~ 5922

9 Zheng J, Zheng Y J, Wan X H, Wang Z Y. Chinese J Polym Sci, 2012, 30(2): 328 ~ 336

10 Huang Y W, Hu J C, Kuang W F, Wei Z X, Charl F J F. Chem Commun, 2011, 47: 5554 ~ 5556

11 Huang Y W, Yan Y, Bernd M S, Wei Z X, Charl F J F. J Mater Chem. , 2009, 19: 2356 ~ 2362

12 Sakurai S, Okoshi K, Kumaki J, Yashima E. J Am Chem Soc, 2006, 128: 5650 ~ 5651

13 Banno M, Yamaguchi T, Nagai K, Kaiser C, Hecht S, Yashima E. J Am Chem Soc, 2012, 134: 8718 ~ 8728

14 Cathy K W J, Jacky W Y L, Chris W T L, Anjun Q, Faisal M, Tang B Z. Macromolecules 2011, 44: 2427 ~ 2437

15 Wang Z Y, Jacky W Y L, Xiao Y S, Jing Z S, Faisal M, Qiang Z, Tang B Z. Macromolecules 2009, 42: 2523 ~ 2531

16 Abou - Elkhair R A I, Dixon D W, Netzel T L. J Org Chem, 2009, 74: 4712 ~ 4719

17 Steven J M, William B, Lisa A K. J Org Chem, 2011, 76: 6007 ~ 6013

18 Shingo H, Takuya K, Tomonori H, Toshiki A, Takashi K, Takeshi N, Edy M. Macromol Chem Phys, 2009, 210: 717 ~ 727

A NOVEL CHIRAL POLYACETYLENE CONTAINING ANTHRAQUINONE IMIDE AND ITS NEAR-INFRARED PROPERTIES

Min Luo, Jie Zhang, Xin-hua Wan

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Synthesis and near-infrared electrochromic properties of a novel chiral polyacetylene containing anthraquinone imide as the pendant group are reported. The monomer precursor, 6-bromoanthraquinone-2,3-dicarboxylic anhydride, has been synthesized in a good yield *via* an improved synthetic route. The monomer *N'*-(1-hexylheptyl)-6-ethynylantraquinone-2,3-dicarboxylic imide was converted to the polymer by the catalysis of chloronorbornadiene rhodium (I) dimer. Chiral polymers based on achiral monomers could be achieved by using chiral (*R*)/(*S*)-phenylethylamine as the cocatalyst, which have obvious Cotton effects in the ultraviolet-visible region. Properties of polymers, such as chirality and solubility could be modulated easily by changing the imide group. The novel polymers have electrochromic properties similar to those of the small anthraquinone imide molecule. Intense absorption peaked at 820 nm in the visible-near infrared range of 500 ~ 1200 nm has been observed in the single electron reduction state.

Keywords Anthraquinone imide, Chiroptical polymer, Near-infrared electrochromism, Polyacetylene