

溶剂手性转移法制备超支化共轭聚合物手性荧光纳米粒子

张双双 刘江飞 张 键 王来兵 张 伟** 朱秀林**

(苏州大学材料与化学化工学部 苏州 215123)

摘 要 通过 Suzuki 缩合反应制备了一系列新型不同超支化结构的 9,9-二辛基苄-联二噻吩交替共聚物 (HF8T2s). 以手性溶剂 (*R*)-(+) -/(*S*)-(-)-柠檬烯为手性源,在三氯甲烷/(*R*)-(+) -或(*S*)-(-)-柠檬烯/甲醇混合溶剂体系里,通过溶剂手性转移技术,制备了分别以三苯胺、三苯基苯和螺二苄为支化单元的超支化聚(9,9-二辛基苄-联二噻吩)手性荧光纳米粒子. 在混合溶剂中形成的荧光纳米粒子的手性来源于手性溶剂 (*R*)-(+) -/(*S*)-(-)-柠檬烯. 以三苯胺为支化单元时,支化单元的含量为 4.56% 时聚合物手性信号最强,支化单元的含量为 6.76% 时聚合物手性信号消失. 以三苯基苯和螺二苄为支化单元时,支化单元的含量分别为 1.85% (三苯基苯)和 1.78% (螺二苄)时聚合物手性信号最强,支化单元的含量较高 (三苯基苯:4.68% 和 6.56%, 螺二苄:4.54% 和 6.54%) 时聚合物手性信号消失. 以超支化聚合物 HF8T2-TRA2 (三苯胺为支化单元,支化单元含量为 1.90%) 为例,考察了超支化聚合物重复单元浓度、弱溶剂的种类、弱溶剂与手性溶剂比例和 (*R*)-(+) -柠檬烯与 (*S*)-(-)-柠檬烯比例对超支化聚合物圆二色谱光谱强度的影响. 当超支化聚合物重复单元浓度为 5.0×10^{-5} mol/L,使用甲醇为弱溶剂,三氯甲烷/(*R*)-(+) -或(*S*)-(-)-柠檬烯/甲醇之间的配比为 0.3:1.8:0.9 (V/V/V) 时,超支化聚合物圆二色谱光谱强度最强. 在三氯甲烷/(*R*)-(+) -或(*S*)-(-)-柠檬烯/甲醇(0.3:1.8:0.9 (V/V/V))混合溶剂中,聚合物重复单元浓度为 5.0×10^{-5} mol/L,超支化聚合物在 350 ~ 550 nm 有较强的紫外吸收,在 450 ~ 700 nm 有较强的荧光发射,组装成的荧光纳米粒子尺寸约为 500 ~ 2000 nm.

关键词 手性转移, 柠檬烯, 超支化聚合物, 荧光纳米粒子, 手性纳米粒子, 自组装

近年来,手性聚合物由于在手性识别、光致偏振荧光、手性催化和液晶材料等领域所展现出的良好应用前景,引起了人们的普遍关注^[1-5]. 目前,手性聚合物的合成方法主要有手性单体的聚合^[6]、非手性聚合物的手性修饰^[7]、手性模板控制^[8]、超分子自组装^[9]和手性圆偏振光辐照诱导^[10,11]等. 上述方法大部分都要使用到价格昂贵的手性试剂,同时合成的手性聚合物的种类也十分有限,极大约束了手性聚合物的发展. 因此,如果能通过某种方式诱导非手性聚合物使其具有手性,不仅能克服上述这些合成方法的缺点,而且还能扩大手性聚合物的结构范围,具有十分重要的理论和实际意义. 1993 年,美国的 Green 课题组首次基于非手性的聚异氰酸酯 (polyisocyanate),通过溶剂手性转移 (solvent chirality transfer, SCT) 技术成功制备了具有手性的聚异氰酸酯聚集

体^[12]. SCT 技术可使手性溶剂的手性向非手性聚合物进行有效转移,从而克服了传统手性聚合物结构中昂贵的手性源和复杂的合成步骤等难题. 随后,这一技术还被成功用于制备手性的聚硅烷^[13,14]、手性聚苯乙烯膜^[15]、手性聚苄^[10]和手性苄-联二噻吩交替共聚物^[16]等. 我们也基于非手性的苄-偶氮苯的交替共聚物,运用 SCT 技术制备了手性光开关^[17].

聚苄与其衍生物是一类重要的电致发光聚合物,它们具有较高的光致发光效率,并且易于进行结构修饰. 因此,受到材料化学家们的高度关注^[18-20]. 同时,和线性共轭聚合物相比,超支化聚合物具有独特的链结构、较高的荧光发射效率、较好的稳定性和较低的结晶性等独特的性质^[21,22]. 因此,众多新型的超支化聚苄衍生物逐渐被合成出来^[23,24]. 然而,超支化手性聚苄的制

* 不对称聚合与手性材料专题报道;2012-12-17 收稿,2013-01-05 修稿;国家自然科学基金(基金号 201104052)和国际科技合作项目(基金号 2011DFA50530)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: weizhang@suda.edu.cn; xlzhu@suda.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12404

备目前报道甚少. 日本的 Nakano 课题组首次合成了超支化的手性聚芳^[25], 该超支化聚合物具有十分优异的光学性质. 但合成过程中依然要使用价格昂贵的手性试剂预先合成手性单体, 然后通过聚合制备聚合物, 价格较为昂贵, 合成步骤也较为复杂.

本文通过 Suzuki 缩合反应合成了一系列新型的不同超支化结构的 9,9-二辛基苻-联二噻吩交替共聚物 (hyperbranched poly[(9,9-di-*n*-octyl-fluorenyl-2,7-diyl)-*alt*-bithiophene]s, HF8T2s). 以手性溶剂 (*R*)-(+)-(*S*)-(-)-柠檬烯为手性源, 在混合溶剂体系里, 通过溶剂手性转移技术, 成功制备了超支化共轭聚合物手性荧光纳米粒子. 以超支化聚合物 HF8T2-TRA2 为例, 研究了超支化聚合物重复单元浓度、弱溶剂的种类、弱溶剂和手性溶剂的比例对超支化聚合物圆二色谱光谱强度的影响. 同时, 聚合物支化单元结构和含量对超支化聚合物圆二色谱光谱强度有着显著的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

四(三苯基膦)钯, 99%, Aldrich; 5,5'-二溴-2,2'-联噻吩、1,3,5-三(4-溴苯基)苯、三(4-溴苯)胺和 2,2',7,7'-四溴-9,9'-螺二苻, 99%, TCI; 四氢呋喃, 99%, Acros; 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼环-2-基)-9,9-二正辛基苻, 98%, Aldrich; 碳酸钾, 99%, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; (*R*)-(+)-(*S*)-(-)-柠檬烯, 95%, TCI; 丙酮, 99%, 三氯甲烷, 99%, 甲醇, 99%, 乙醇, 99%, 丙醇, 99%, 丁醇, 99%, 戊醇, 99%, 己醇, 99%, 中国医药(集团)上海化学试剂公司. 光学性质测试中使用的溶剂均经减压蒸馏后直接使用.

1.2 仪器设备

Bruker AV 400 型核磁共振波谱仪, 日本岛津公司的 UV-3150 型紫外可见光谱仪, 美国 (Waters) 公司 1515 型凝胶渗透色谱仪, HR1, HR3 和 HR4 三柱串联使用, 示差检测器; 柱温 40 °C; 流动相为四氢呋喃, 流速 1.0 mL/min, 聚苯乙烯标样做标准样品; 英国爱丁堡公司 FLS920 型荧光分光光度计, 扫描速度 100 nm/min, 发射狭缝 1.0 nm, 激发波长 420 nm, 美国 Aviv 公司 Aviv-410 型圆二色光谱仪, 扫描速度 100 nm/

min, 带宽 2 nm, 响应时间 1 s, 测试温度 25 °C, 日本尼康 E400 荧光显微镜, 激发波长范围 450 ~ 490 nm.

1.3 超支化聚合物的合成

1.3.1 超支化聚合物 HF8T2s 的制备

参考文献[26]方法合成超支化聚合物 HF8T2s. 在氩气氛下, 将 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼环-2-基)-9,9-二正辛基苻 213.48 mg (0.3823 mmol)、5,5'-二溴-2,2'-联噻吩 120.18 mg (0.3708 mmol)、三(4-溴苯)胺 3.69 mg (0.0077 mmol)、四(三苯基膦)钯 4.42 mg (0.003823 mmol) 和四氢呋喃 2.5 mL 和 2 mol/L 的碳酸钾水溶液 1.67 mL 依次加入到带搅拌子的 10 mL 的聚合管内. 聚合体系经冷冻-抽气循环 3 次除氧, 在 80 °C 反应 72 h. 聚合结束后倒入大量甲醇中沉淀. 抽滤后, 以甲苯为回流剂, 经索氏抽提器抽提 72 h, 真空烘箱室温烘干 48 h. 得到超支化聚合物 HF8T2-TRA2, 转化率为 59.3%. HF8T2-TRA5, HF8T2-TRA8 的制备方法和 HF8T2-TRA2 类似, 只要将 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼环-2-基)-9,9-二正辛基苻、5,5'-二溴-2,2'-联噻吩、三(4-溴苯)胺三者之间的摩尔比例分别改成 100:92.5:5 和 100:88:8. 其余步骤同上. 转化率分别为 62.2% (HF8T2-TRA5) 和 53.4% (HF8T2-TRA8).

制备 HF8T2-TRB2, HF8T2-TRB5 和 HF8T2-TRB8 时, 将 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼环-2-基)-9,9-二正辛基苻、5,5'-二溴-2,2'-联噻吩、1,3,5-三(4-溴苯基)苯三者之间的比例分别为 100:97:2, 100:92.5:5 和 100:88:8. 其余步骤与制备 HF8T2-TRA2 时相同. 转化率分别为 59.2% (HF8T2-TRB2), 62.1% (HF8T2-TRB5) 和 59.0% (HF8T2-TRB8).

制备 HF8T2-QF2, HF8T2-QF5 和 HF8T2-QF8 则将 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼环-2-基)-9,9-二正辛基苻、5,5'-二溴-2,2'-联噻吩、三(4-溴苯)胺三者之间的体积比分别为 100:96:2, 100:90:5 和 100:84:8. 其余步骤与制备 HF8T2-TRA2 时相同. 转化率分别为 62.3% (HF8T2-QF2), 53.3% (HF8T2-QF5) 和 53.4% (HF8T2-QF8).

1.3.2 线性聚合物 F8T2 的制备

参考文献[26]方法合成线性聚合物 F8T2. 制备聚合物 F8T2 时, 将 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,

3,2-二氧杂戊硼环-2-基)-9,9-二正辛基芴和 5,5'-二溴-2,2'-联噻吩之间摩尔比例改为 100:100. 其余步骤与制备 HF8T2-TRA2 时相同. 转化率为 59.3%.

1.4 超支化聚合物手性荧光纳米粒子的制备

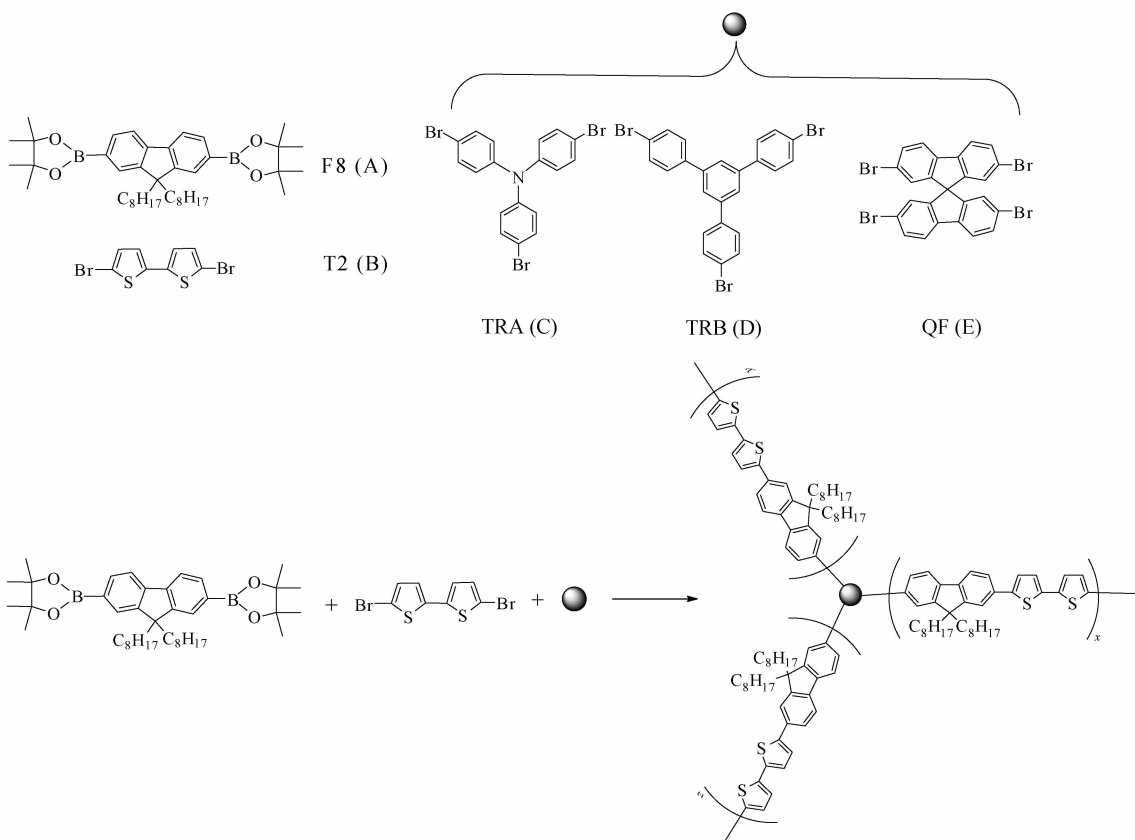
将聚合物 HF8T2-TRA2 配成重复单元浓度为 5.0×10^{-4} mol/L 的三氯甲烷溶液. 取 0.3 mL 上述溶液置于比色皿中, 然后将 1.8 mL (*R*)-柠檬烯或 (*S*)-柠檬烯和 0.9 mL 甲醇分别依次加入到上述聚合物的三氯甲烷溶液中, 轻轻摇晃均匀. 其余结构的超支化聚合物 HF8T2-TRA5, HF8T2-TRA8, HF8T2-TRB2, HF8T2-TRB5, HF8T2-TRB8, HF8T2-QF2, HF8T2-QF5 和 HF8T2-QF8 溶液的制备步骤和 HF8T2-TRA2 相同. 用于考察超支化聚合物重复单元浓度、弱溶剂的种类、弱溶剂和手性溶剂比例对超支化聚合物圆二色谱光谱强度影响的样品制备方法和上述方法类似.

2 结果与讨论

2.1 超支化聚合物的制备

示意图 1 为制备不同支化结构的超支化 9,9-

二辛基芴-联二噻吩交替共聚物 (HF8T2s) 所需单体的结构和合成路线. Suzuki 缩合反应是一种被广泛应用于共轭聚合物的合成方法之一^[25]. 超支化共轭聚合物的溶解性和支化单元的含量及结构有着紧密的联系. 本实验选择以三(4-溴苯)胺、1,3,5-三(4-溴苯基)苯和 2,2',7,7'-四溴-9,9'-螺二芴为支化单元, 通过 Suzuki 缩合反应合成了不同支化单元含量的超支化 9,9-二辛基芴-联二噻吩交替共聚物. 结果如表 1 所示. 从表 1 可以看出, 单体的转化率都在 53% 以上, 得到的聚合物的分子量都在 9000 以上, 分子量分布指数在 1.99 ~ 3.03 之间. 凝胶色谱的测试结果证实上述超支化共轭聚合物已经被合成. 超支化聚合物结构中支化单元的含量随着反应物中支化单元原料投料比的增加而增加, 具体数值如表 1 所示. 超支化聚合物结构中支化单元含量的实际值比理论值稍低, 主要是因为合成过程中由于形成超支化结构使聚合物溶解度变差, 从反应体系里析出来, 从而有部分支化单元未能进一步反应.



Scheme 1 Chemical structures of monomers and CD-silent hyperbranched π -conjugated polymers (HF8T2s) prepared by Suzuki polycondensation reaction

Table 1 The proportions of the monomers used ,molecular weights and molecular weight distributions of hyperbranched polymers (HF8T2s) and linear polymer F8T2

Entry	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	Yield (%)	M_n	M_w/M_n	$n_{\text{branched unit}}^a$ (theoretical value) (%)
HF8T2-TRA2	50	47	2			59. 3	13500	2. 59	1. 90(2. 02)
HF8T2-TRA5	50	42. 5	5			62. 2	15700	2. 94	4. 56(5. 13)
HF8T2-TRA8	50	38	8			53. 4	12100	2. 25	6. 76(8. 33)
HF8T2-TRB2	50	47		2		59. 2	11000	3. 03	1. 85(2. 02)
HF8T2-TRB5	50	42. 5		5		62. 1	15600	2. 78	4. 68(5. 13)
HF8T2-TRB8	50	38		8		59. 0	9000	2. 37	6. 56(8. 33)
HF8T2-QF2	50	46			2	62. 3	20600	2. 90	1. 78(2. 04)
HF8T2-QF5	50	40			5	53. 3	15000	2. 93	4. 54(5. 26)
HF8T2-QF8	50	34			8	53. 4	13300	1. 99	6. 54(8. 70)
F8T2	50	50				59. 3	16400	2. 57	

$n_{\text{branched unit}}^a$:The molar fraction of branching unit was calculated from ¹H-NMR spectra, which is based on the integration ratio of the signals in the range of $\delta = 1. 77$ to $2. 50$ (the protons of two methylene groups next to fluorene) and the chemical shifts $\delta = 6. 75$ to $8. 25$ (the protons of fluorene , thiophene and benzene groups) , respectively.

2.2 超支化聚合物的 UV-Vis 和 FL 谱图分析

在混合溶剂中(三氯甲烷/((R)-(+) -或(S)-(-) -) 柠檬烯/甲醇 = 0. 3 : 1. 8 : 0. 9 (V/V/ V)),不同结构的超支化共轭聚合物(HF8T2s) 的紫外-可见吸收光谱如图 1(a) ~ 1(c) 所示. 从图 1 (a) ~ 1(c) 可以看出,上述超支化共轭聚合物在 350 ~ 550 nm 区域具有类似的紫外吸收. 如图 1 (d) 所示,线性聚合物 F8T2 同超支化聚合物一样有 2 个较强的吸收峰,分别位于 461 nm 和 490 nm 处. 随着支化度的增加,超支化聚合物位于 490 nm 处的紫外吸收峰逐渐变弱,主要是随着支化单元在聚合物结构中的含量增加,其支化单元本身的紫外吸收逐渐增强引起的.

在混合溶剂中(三氯甲烷/((R)-(+) -或(S)-(-) -) 柠檬烯/甲醇 = 0. 3 : 1. 8 : 0. 9 (V/V/ V)),超支化聚合物 HF8T2-TRA2 的荧光激发谱如图 2(a) 所示. 从图 2(b) ~ 2(d) 上述超支化聚合物的荧光发色光谱图可以看出,在 420 nm 波长光的激发下,在混合溶剂中(三氯甲烷/((R)-(+) -或(S)-(-) -) 柠檬烯/甲醇 = 0. 3 : 1. 8 : 0. 9 (V/V/ V)),上述超支化聚合物具有相似的荧光发射(450 ~ 700 nm,青光到红光区域). 超支化聚合物 HF8T2-TRA2 溶液的荧光显微镜照片如图 2 (f) 所示. 从图 2(f) 可以看出,在混合溶剂中(三氯甲烷/((R)-(+) -或(S)-(-) -) 柠檬烯/甲醇 = 0. 3 : 1. 8 : 0. 9 (V/V/ V)),超支化聚合物 HF8T2-TRA2 形成的荧光纳米粒子的尺寸约在 500 ~ 2000 nm 之间. 其余结构聚合物在上述混合溶剂里组装成的荧光纳米粒子尺寸都约在这个范围内.

2.3 超支化聚合物在手性溶剂中的手性响应

2.3.1 超支化聚合物的圆二色谱(circular dichrosim,CD) 谱图分析

在三氯甲烷/手性柠檬烯/甲醇混合溶剂体系里(三氯甲烷/((R)-(+) -或(S)-(-) -) 柠檬烯/甲醇 = 0. 3 : 1. 8 : 0. 9 (V/V/ V)),上述结构的超支化聚合物的圆二色谱谱图如图 3(a) ~ 3(d) 所示. 从超支化聚合物的圆二色谱光谱图(图 3(a) ~ 3(d)) 可以看出,在手性溶剂柠檬烯((R)-(+) -limonene 或(S)-(-) -limonene) 的诱导下,超支化聚合物 HF8T2-TRA2, HF8T2-TRA5, HF8T2-TRB2 和 HF8T2-QF2 有明显的手性信号(300 ~ 600 nm). 在(R)-(+) -limonene 或(S)-(-) -limonene 的诱导下,上述超支化聚合物的圆二色谱光谱图成较好的镜像关系. 以上结果表明,在手性柠檬烯的诱导下,原来非手性的超支化共轭聚合物具有明显的手性特征. 然而随着聚合物支化度的增加,超支化聚合物的手性特征逐渐消失. HF8T2-TRA2, HF8T2-TRA5, HF8T2-TRB2 和 HF8T2-QF2 具有明显的手性信号,而 HF8T2-TRA8, HF8T2-TRB5, HF8T2-TRB8, HF8T2-QF5 和 HF8T2-QF8 没有明显的手性信号. 这主要是因为随着聚合物结构中支化度的增加,聚合物链结构从左/右旋翻转到右/左旋越来越困难. 和线性聚合物 F8T2 相比较,超支化聚合物 HF8T2-TRA2, HF8T2-TRA5, HF8T2-TRB2 和 HF8T2-QF2 的圆二色谱图光谱的最大出峰位置和形状几乎相同. 同时,在相同的条件下,不同结构的支化单元得到的超支化聚合物的手性信号强弱顺序为: 三苯基苯 > 三苯胺 > 螺二苄.

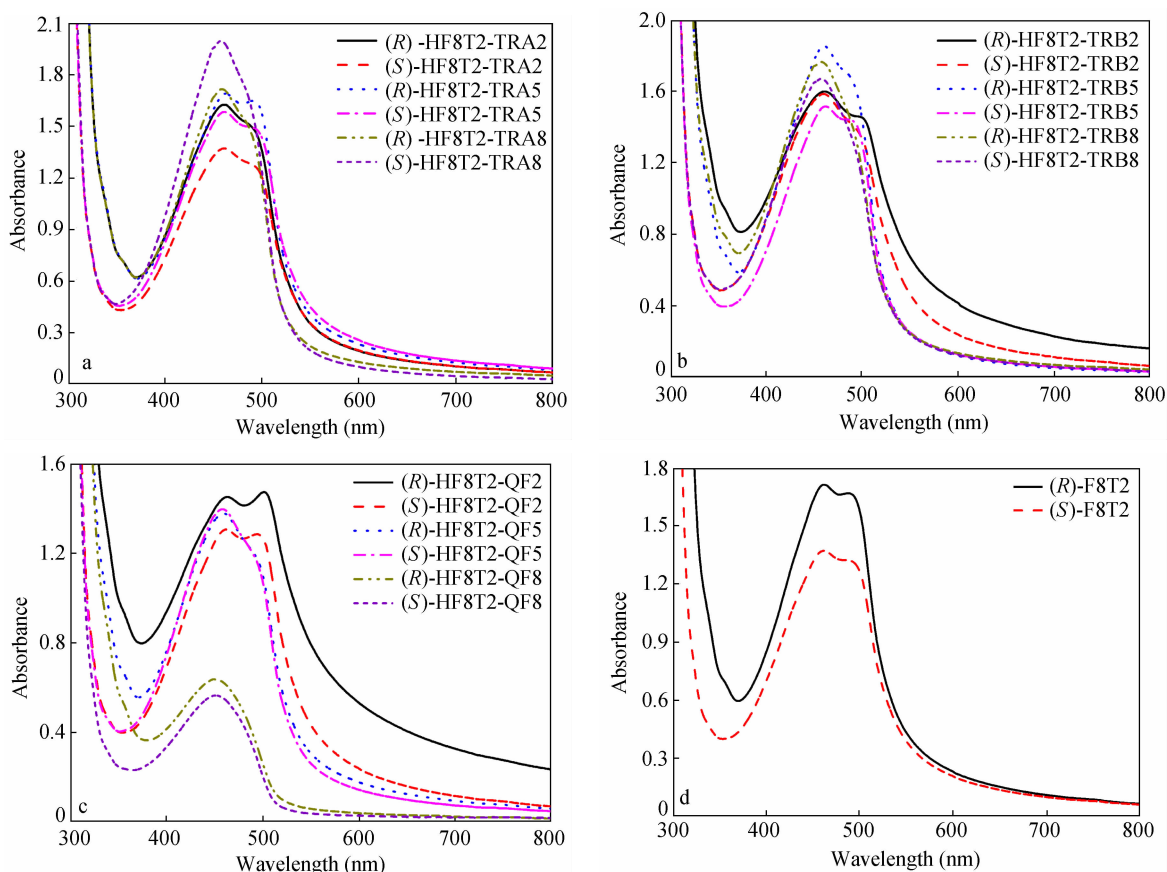


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of hyperbranched polymers HF8T2s (a ~ c) and linear polymer F8T2 (d) at 25 °C

[repeating units] = 5.0×10^{-5} mol/L in the form of dispersions in chloroform/((R)-(+)-/(S)-(-)-)limonene/methanol (0.3/1.8/0.9 (V/V/V))

2.3.2 超支化聚合物 CD 光谱强度的影响因素

在通过溶剂手性转移法制备手性聚合物体系中,支化聚合物重复单元浓度、弱溶剂的种类、弱溶剂与手性溶剂比例和手性溶剂对映体的比例对聚合物的超分子自组装行为有着较大的影响.下文将逐一考察以上各因素对超支化聚合物圆二色谱光谱强度的影响.

在手性溶剂诱导非手性聚合物制备手性聚合物体系中,弱溶剂种类的选择和含量对其手性响应行为十分重要^[10,16].本体系考察了不同种类的弱溶剂(甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇和正己烷),在混合溶剂里对超支化聚合物 HF8T2-TRA2 手性行为的影响,结果如图 4(a)所示.从图 4(a)的结果可以看出,在相同比例条件下(三氯甲烷/((R)-(+)-或(S)-(-)-)柠檬烯/弱溶剂 = 0.3:1.8:0.9(V/V/V)),当甲醇为弱溶剂时,聚合物对应的手性信号强度最强,其强弱变化顺序依次为甲醇 > 乙醇 > 丙醇 ≈ 丁醇 ≈ 戊醇 ≈ 己醇.我们的研究结果和日本 Fujiki 课题组报道的

结果类似^[16].主要是由于在不同的弱溶剂组合体系里,聚合物的溶解度差异而导致不同的组装行为.以甲醇为弱溶剂,固定三氯甲烷的量,不同(R)-(+)-或(S)-(-)-柠檬烯/甲醇的比例对超支化聚合物 HF8T2-TRA2 CD 光谱强度的影响如图 4(b)所示.从图 4(b)的结果可以看出,一开始随着混合溶剂中甲醇比例的增大,组装体逐渐从非手性到手性,对应的手性信号逐渐增强而后减弱至手性信号基本消失.在三氯甲烷/(R)-(+)-柠檬烯/甲醇混合溶剂体系中,当(R)-(+)-柠檬烯/甲醇的体积比例为 1.4:1.3 时,在 499 nm 处的负手性信号达到最大值.在三氯甲烷/(S)-(-)-柠檬烯/甲醇混合溶剂体系中,当(S)-(-)-柠檬烯/甲醇的体积比例为 1.2:1.5 时,在 495 nm 处的正手性信号达到最大值.原因主要是开始阶段随着弱溶剂甲醇比例的逐渐增加,聚合物自组装行为逐渐增强,对应的手性信号达到最大值.进一步增加弱溶剂甲醇在混合溶剂中的比例时,部分聚合物沉淀出来且量逐渐增多,导致手

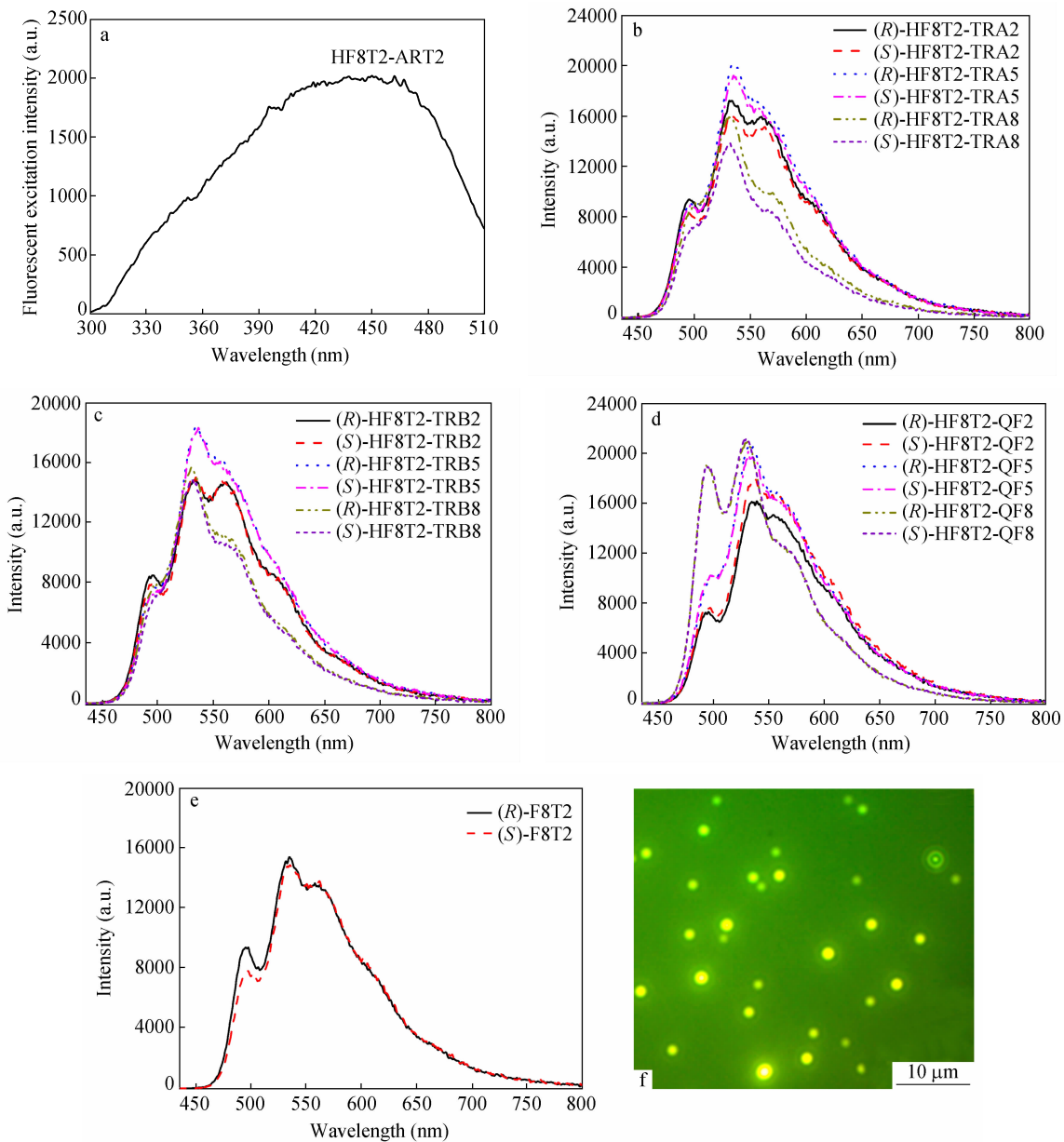


Fig. 2 Fluorescent excitation (monitored at 536 nm) spectrum of hyperbranched polymer HF8T2-TRA2 (a) at 25 ℃ ;the corresponding fluorescent (excited at 420 nm) spectra of hyperbranched polymers HF8T2s (b ~ d) and linear polymer F8T2 (e) at 25 ℃ and fluorescence optical micrograph of microspheres due to HF8T2-TRA2 (f) aggregate excited at 450 ~ 490 nm
[repeating units] = 5.0×10^{-5} mol/L in the form of dispersions in chloroform/((*R*)-(+)- or (*S*)-(-)-)limonene/methanol (0.3/1.8/0.9 (V/V/V))

性信号强度下降,直至手性信号消失。

手性聚合物的 CD 光谱强度一般均随着对应手性官能团浓度的升高而增强,但有时由于聚合物在溶剂里的组装机理不同而出现不同的结果^[27,28]。在混合溶剂里(三氯甲烷/((*R*)-(+) - 或(*S*)-(-) -)柠檬烯/甲醇 = 0.3:1.8:0.9 (V/V/V)),不同重复单元浓度下 HF8T2-TRA2 的紫外吸收和圆二色谱光谱图如图 4(c) ~ 4(e) 所示。从图 4(c) 可以看出,在手性柠檬烯的诱导下,超支

化聚合物 HF8T2-TRA2 的手性信号强度随着聚合度重复单元浓度的升高先逐渐增强,到一定浓度时手性信号强度开始下降。在三氯甲烷/((*R*)-(+) - 柠檬烯/甲醇(0.3:1.8:0.9 (V/V/V))混合溶剂体系里, HF8T2-TRA2 在 480 ~ 490 nm 范围内负信号强度逐渐增强,当聚合物重复单元浓度达到 5×10^{-5} mol/L 时,负手性信号强度达到最大值,继续升高重复单元浓度时,负手性信号下降。在三氯甲烷/((*S*)-(-) -)柠檬烯/甲醇(0.3:

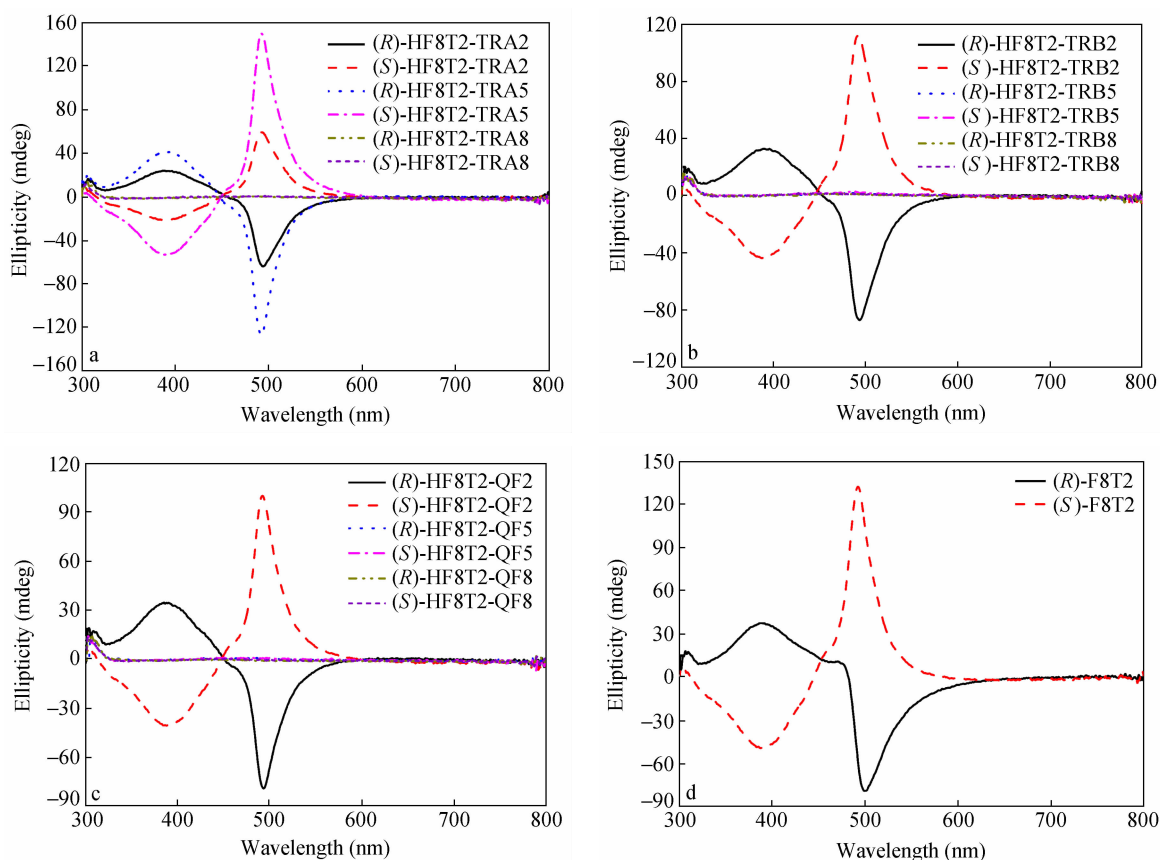


Fig. 3 CD spectra of hyperbranched polymers HF8T2s (a ~ c) and linear polymer F8T2 (d) aggregates formed in three chiral tersolvents at 25 °C

[repeating unit] = 5.0×10^{-5} mol/L in the form of dispersions in chloroform/(*R*)-(+) or (*S*)-(−)-limonene/methanol (0.3/1.8/0.9 (V/V/V))

1.8:0.9(V/V/V))混合溶剂体系里, HF8T2-TRA2在480~490 nm范围内正信号强度逐渐增强,当聚合物重复单元浓度达到 7.5×10^{-5} mol/L时,正手性信号强度达到最大值,继续升高重复单元浓度时,正手性信号下降.主要是当聚合物重复单元浓度逐渐增大时,体系的自组装行为也逐渐增强.最后聚合物重复单元浓度太高时,手性信号出现下降,主要是由于此时组装体粒径太大或者部分聚合物从体系里析出来导致的.这点从图4(d)和4(e)对应聚合物的紫外吸收光谱变化规律可以进一步得到验证.

手性溶剂对映体的比例对手性溶剂诱导形成超分子聚集体起到至关重要的作用^[15,17].本实验中(*R*)-(+)-(*S*)-(−)-柠檬烯的比例对超支化聚合物 HF8T2-TRA2 的 CD 光谱强度影响的结果如图4(f)所示.从图4(f)可以看出,当手性溶剂为纯的(*R*)-(+) -柠檬烯或(*S*)-(−)-柠檬烯时,490 nm处聚合物的CD光谱强度对应为最强的负

信号或正信号.随着(*R*)-(+) -柠檬烯含量的增加((*S*)-(−)-柠檬烯含量逐渐减少,保持手性溶剂总体积不变),聚合物490 nm处的CD光谱强度值逐渐从最强的正值变为最强的负值.以上结果表明,在本体系中手性溶剂柠檬烯的光学纯度对诱导超支化共轭聚合物手性聚集体至关重要.

2.4 超支化聚合物在手性溶剂中的手性诱导机理探讨

日本的 Fujiki 课题组首次报道了手性柠檬烯诱导线性聚茚、茚-联二噻吩交替共聚物等主链共轭聚合物^[10].结果研究发现,在上述聚合物体系中,聚合物在弱溶剂存在下可以进行 π - π 自组装.本体系中的聚合物链重复单元和线性的 F8T2 相同,在手性柠檬烯的诱导下,有可能以相似的组装机理进行手性组装.本实验中,当将弱溶剂改为不含羟基的正己烷时,没有检测到任何的手性信号(图4(a)).说明在本体系手性组装过程中,非共价键 OH/ π 作用力起到至关重要的作用.在手

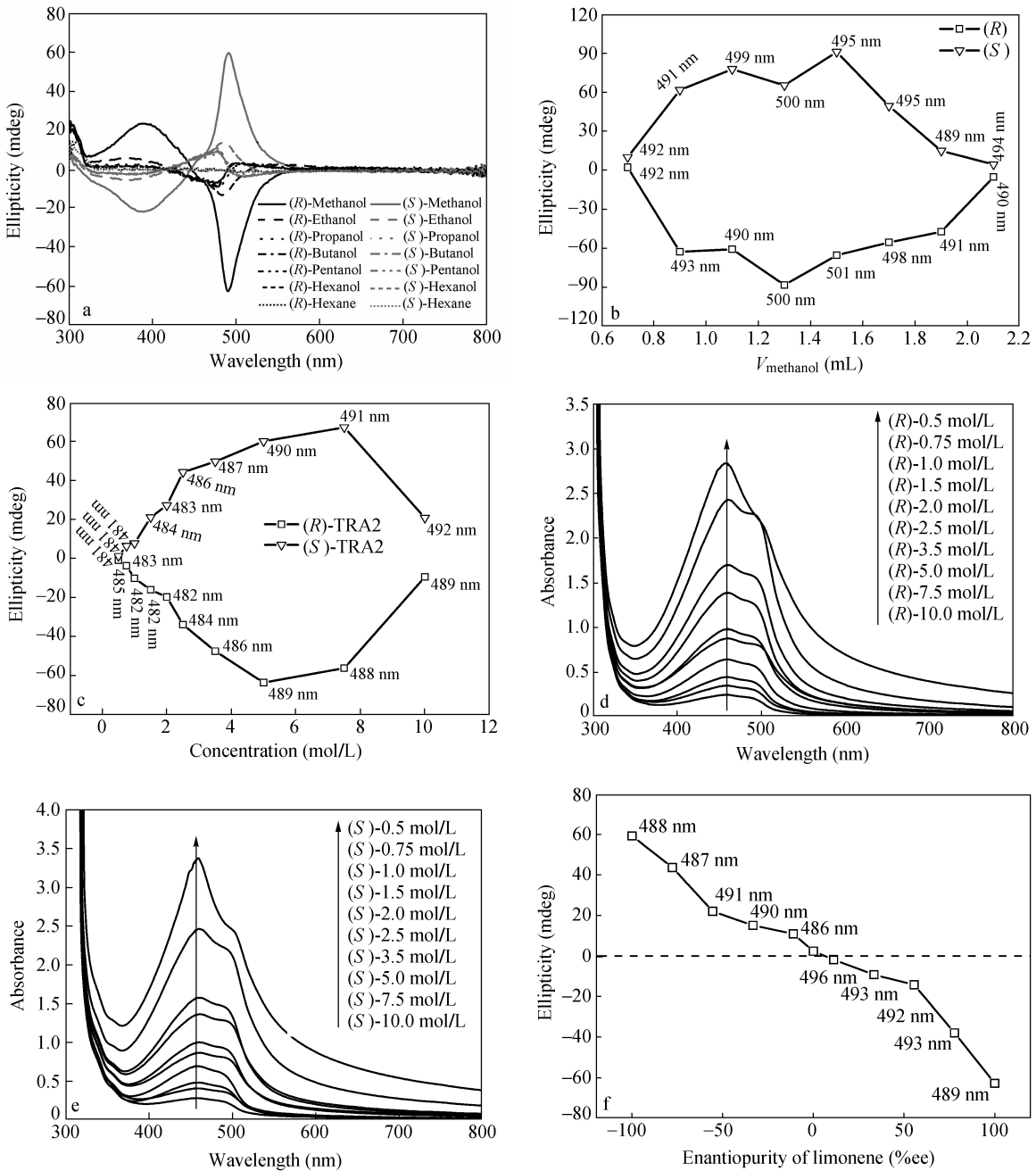


Fig. 4 (a) Changes in CD spectra of HF8T2-TRA2 using different poor solvents at 25 °C; (b) changes in the maximum CD values of HF8T2-TRA2 with different added amounts of methanol at 25 °C; changes in the maximum CD values (c) and UV-Vis(d and e) spectra of HF8T2-TRA2 with different concentrations of repeating units ($\times 10^{-5}$) at 25 °C; (f) changes in the maximum CD values of HF8T2-TRA2 with different ratios of (R)-(+)-limonene and (S)-(-)-limonene at 25 °C
[repeating unit] = 5.0×10^{-5} mol/L in the form of dispersions in chloroform/(R)-(+)- or (S)-(-)-limonene/methanol (0.3/1.8/0.9 (V/V/V))

性溶剂和弱溶剂共同存在的条件下,组装过程中可能是非共价键 OH/ π 、CH/ π 和 π/π 的协同作用. 在这些非共价作用力的共同作用下,手性溶剂成功诱导超支化共轭聚合物进行有序手性组装. 该体系可能的手性组装机理仍需要进一步的研究和探讨.

3 结论

通过 Suzuki 缩合反应制备了一系列新型的不同超支化结构的 9,9-二辛基苄-联二噻吩交替共聚物 (HF8T2s). 以手性溶剂 (R)-(+)-/(S)-(-)-柠檬烯作为手性源,运用溶剂手性转移技

术,在三氯甲烷/手性柠檬烯/甲醇混合溶剂体系里,成功制备了具有手性和荧光双重特性的超支化共轭聚合物纳米粒子,纳米粒子尺寸在 500 ~ 2000 nm 范围.超支化聚合物重复单元浓度、弱溶剂的种类、弱溶剂和手性溶剂之间的比例对超支化聚合物 CD 光谱强度有着显著的影响.

REFERENCES

1 Qing G Y, Sun T L. *NPG Asia Mater*, 2012, 4(1): e4

2 Zhang M X, Qing G Y, Sun T L. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(5): 1927 ~ 1984

3 Shan Xingxing(单星星), Chen Wenrui(陈文锐), Qing Guangyan(卿光焱), Sun Taolei(孙涛垒), Lei Jiaheng(雷家珩). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (10): 1082 ~ 1090

4 Cui Jiayi(崔家喜), Wan Xinhua(宛新华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (10): 1202 ~ 1207

5 Li Zifa(李自法), Zheng Shijun(郑世军), Zhang Shuyuan(张淑媛), Zhou Qingjie(缙清洁), Zhou Qifeng(周其凤), Zhang Dong(张东). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (1): 14 ~ 18

6 Cao Hongqing(曹洪庆), Cui Jiayi(崔家喜), Liu Anhua(刘安华), Wan Xinhua(宛新华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (2): 222 ~ 230

7 Nakano T, Okamoto Y. *Chem Rev*, 2001, 101: 4013-4038

8 Li Ping(李萍), Hu Junzhe(胡潜喆), Lin Baoping(林保平), Rong Fei(戎非), Yuan Chunwei(袁春伟). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2003, 61(11): 1885 ~ 1889

9 Rai R, Saxena A, Ohira A, Fujiki M. *Langmuir*, 2005, 21: 3957 ~ 3962

10 Nakano Y, Liu Y, Fujiki M. *Polym Chem*, 2010, (1): 460 ~ 469

11 Pan Xiujuan(潘秀娟), Jiang Hao(蒋皓), Wang Yali(王亚丽), Zhou Gang(邹纲), Zhang Qijin(张其锦). *Progress In Chemistry(化学进展)*, 2010, 22(10): 2014 ~ 2023

12 Green M M, Khatri C, Peterson N C. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 4941 ~ 4942

13 Nakashima H, Koe J R, Torimitsu K, Fujiki M. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 4847 ~ 4848

14 Nakano Y, Fujiki M. *Macromolecules*, 2011, 44: 7511 ~ 7519

15 Buono A M, Immediata I, Rizzo P, Guerra G. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10992 ~ 10993

16 Nakano Y, Liu Y, Fujiki M. *Polym Chem*, 2010, 1: 460 ~ 469

17 Zhang W, Yoshida K, Fujiki M, Zhu X L. *Macromolecules*, 2011, 44: 5105 ~ 5111

18 Bernius M, Inbasekaran M, Woo E, Wu W S, Wujkowski L. *J Mater Sci: Mater Electronics*, 2000, 11: 111 ~ 116

19 Hou Qiong(侯琼), Niu Yuhua(牛于华), Yang Wei(杨伟), Yang Renqiang(阳仁强), Yuan Min(袁敏), Cao Yong(曹镛). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (2): 161 ~ 165

20 Tang Chao(唐超), Liu Feng(刘烽), Xu Hui(徐慧), Huang Wei(黄维). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2007, 19(10): 1553 ~ 1561

21 Voit B. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 2679 ~ 2699

22 He Qingguo(贺庆国), Lin Tong(林童), Bai Fenglian(白凤莲). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 2011, 45(22): 2376 ~ 2383

23 Sun Wenbin(孙文彬), Chen Zhao(陈钊), Zhang Bin(张斌), Yang Wei(杨伟), Cao Yong(曹镛). *New Chemical Materials(化工新型材料)*, 2007, 35(8): 28 ~ 33

24 Liu Jinjun(刘进军), Qin Hong(秦红). *Journal of Molecular Science(分子科学学报)*, 2010, 26(6): 389 ~ 395

25 Yu J M, Sakamoto T, Watanabe K, Furumi S, Tamaoki N, Chenb Y, Nakano T. *Chem Commun*, 2011, 47: 3799 ~ 3801

26 Wang R, Wang W Z, Yang G Z, Liu T X, Yu J S, Jiang Y D. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 790 ~ 802

27 Nakako H, Nomura R, Masuda T. *Macromolecules*, 2001, 34: 1496 ~ 1502

28 Liu J H, Yan J J, Chen E Q, Jacky W. Y, Dong Y P, Liang D H, Tang B Z. *Polymer*, 2008, 49: 3366 ~ 3370

PREPARATION OF CHIRAL AND FLUORESCENT NANOPARTICLES OF HYPERBRANCHED CONJUGATED POLYMERS BY THE SOLVENT CHIRALITY TRANSFER TECHNOLOGY

Shuang-shuang Zhang, Jiang-fei Liu, Jian Zhang, Lai-bing Wang, Wei Zhang, Xiu-lin Zhu

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science,

Soochow University, Suzhou 215123)

Abstract A series of new hyperbranched poly [(9, 9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl)-*alt*-bithiophene] s, (HF8T2s) were successfully prepared by Suzuki polycondensation reaction. The chiral and fluorescent nanoparticles of HF8T2s, with triphenylamine, triphenylbenzene and spirobifluorene as different branched units, were successfully prepared in chloroform/chiral limonene/methanol mixed solvents systems by solvent chirality transfer technology using (*R*)-(+)- or (*S*)-(-)-limonene as the chiral source. The chirality of fluorescent nanoparticles was from chiral limonene. The CD signals showed maximum values when the content of branched unit of triphenylamine in the polymer was 4.56%, however, the CD signals disappeared when the content of branched unit of triphenylamine in the polymer increased to 6.76%. The CD signals were tested when the content of branched unit of triphenylbenzene and spirobifluorene in the polymer was 1.85% and 1.78%, respectively. However, the CD signals disappeared when the content of branched unit of triphenylbenzene and spirobifluorene increased to a relatively high value (triphenylbenzene: 4.68% and 6.56%; spirobifluorene: 4.54% and 6.54%). In the case of HF8T2-TRA2 (triphenylamine as branched unit (1.90%)), the effects of the concentration of hyperbranched polymer repeat units, poor solvent sorts, the ratio of methanol and chiral solvent and the ratios of (*R*)-(+)-limonene and (*S*)-(-)-limonene on the CD intensity were investigated. The results indicated that the CD maximum value was obtained, when the ratio of mixed solvents was chloroform/chiral limonene/methanol = 0.3/1.8/0.9 (V/V/V) using 5.0×10^{-5} mol/L as the repeating unit concentration. Under the above conditions, HF8T2s had the relative strong UV-Vis absorption in the range of 350 ~ 550 nm, and strong fluorescence emission in 450 ~ 700 nm range excited with 420 nm light. The size of nanoparticles formed in the above mixed solvents was about 500 ~ 2000 nm.

Keywords Chirality transfer, Limonene, Hyperbranched polymer, Fluorescent nanoparticles, Chiral nanoparticles, Self-assembly