

点击聚合合成高分子量的主链咔唑聚合物*

田发银 刘 娜** 朱元元 殷 俊 陈 玉 吴宗铨**

(合肥工业大学化学工程学院 先进功能材料与器件安徽省重点实验室 合肥 230009)

摘 要 探讨了 3,6-二叠氮基-9-正己基咔唑和 3,6-二乙炔基-9-正己基咔唑的合成路线,以得到的咔唑衍生物为聚合单体,通过 Cu(I)催化叠氮和端基炔环加成点击化学(CuAAC)的方法进行加成聚合.得到了一种具有非常高分子量($M_n = 100000 \sim 130000$)的主链含咔唑的新型共轭聚合物,并对其结构和发光性质进行了表征.分析结果表明,该聚合物的玻璃化转变温度(T_g)为 105 °C,为结晶聚合物.该聚合物具有良好的热稳定性(热降解温度大于 300 °C).荧光光谱显示该聚合物在 400 ~ 420 nm 有很强的蓝紫光发射,是一种具有潜在应用的蓝光发光材料.

关键词 咔唑,点击聚合,加成聚合,共轭高分子

共轭高分子材料作为非常重要的光电材料被广泛应用于光电器件的设计中,在有机发光二极管(OLEDs)、薄膜场效应晶体管(TFT)和有机太阳能电池(organic solar cells)等领域均得到了广泛的应用^[1~4].与柔性高分子不同,共轭高分子的合成方法比较有限,因此人们一直尝试发展共轭高分子的有效,简洁的合成方法.2001 年,Sharpless 等提出了“点击化学”的概念^[5,6],该类反应因具有条件简单、反应温和、快速、高产率和选择性强等优点在合成化学界得到了广泛的应用^[7,8].在此基础上,秦安军、唐本忠等利用“点击化学”反应,创立了“点击聚合”的聚合方法^[9~12],目前该类聚合方法在高分子合成尤其是共轭高分子的合成中得到了广泛的应用.已有文献报道,利用点击化学 Cu(I)催化叠氮和端基炔的环加成反应(CuAAC),将咔唑单体连接,形成具有大共轭体系的共轭聚合物,并获得良好的光电性能.咔唑类衍生物具有平面刚性的共轭结构、强的分子内电子转移性质和化学稳定性,表现出很好的光电性能^[13,14],是有发展前景和实用价值的一类蓝光发光材料^[15,16].目前关于咔唑类光电材料研究已有很多报道^[17~23].

本文以“点击聚合”为手段,合成了一种高分子量的主链咔唑聚合物.作者在优化 3,6-二叠氮

基-9-正己基咔唑和 3,6-二乙炔基-9-正己基咔唑两个衍生物单体合成路线的基础上,通过上述 Cu(I)催化“点击聚合”的方法,加成聚合获得了高分子量的主链含咔唑的共轭聚合物,并详细研究了其结构和发光性质.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)的测定采用 Varian 公司的 VNMRs600 型核磁共振仪.红外光谱在美国 Thermo Nicolet 公司的 Nicolet 67 傅里叶红外光谱仪上测定.聚合物分子量采用 Waters 公司的 515 型凝胶渗透色谱仪(THF 为流动相,温度为 40 °C,流速为 0.3 mL/min)进行检测.试样的 DSC 曲线采用 Mettler-Toledo 公司的 DSC 821e 测定.TGA 曲线采用 METZSCH 公司的 TG 209 F3 测定.紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)采用 HITACHI 公司的 SHIMAD2U UV-2550 双光束紫外-可见分光光度计测定.荧光光谱采用 HORIBA Jobin Yvon 公司的 Fluorolog-3 分光光度计测定(以 R928PMT 为探测器).

实验中所使用的化学试剂均购自国药集团化学试剂有限公司和阿拉丁试剂(上海)有限公司,试剂未经纯化,直接使用.反应使用的无水四氢呋

* 2013-04-24 收稿,2013-06-06 修稿;国家自然科学基金(基金号 21172050,21104015,21304027)和国家青年千人计划资助.

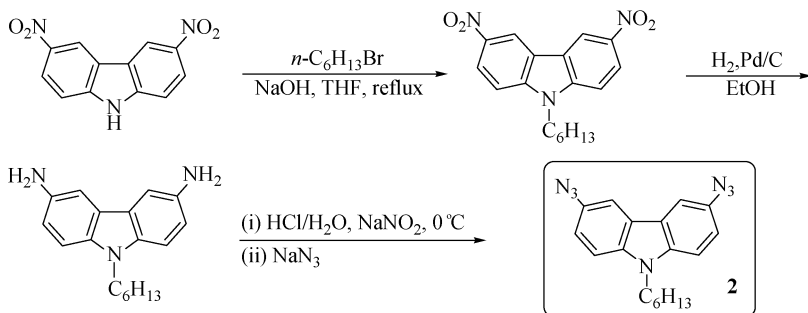
** 通讯联系人,E-mail:liuna@hfut.edu.cn; zqwu@hfut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13140

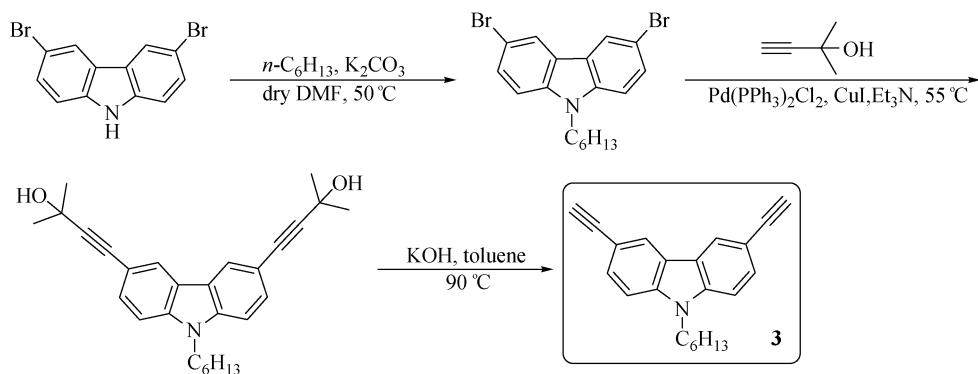
喃经金属钠干燥,二苯甲酮作为指示剂,蒸馏获得.

1.2 中间体 3,6-二叠氮基-9-正己基咔唑和 3,6-二乙炔基-9-正己基咔唑的合成

本文设计的咔唑聚合物以 3,6-二叠氮基咔唑衍生物(**2**)和 3,6-二乙炔基咔唑衍生物(**3**)为单体,通过“点击聚合”获得主链含咔唑的聚合物(**1**).以咔唑为起始原料,经过几步反应,可以以较高的收率合成两个关键单体**2**和**3**.



Scheme 1 The previous synthetic route for **2**



Scheme 2 The previous synthetic route for **3**

在本部分工作的初期,我们通过上面的合成路线获得关键单体**2**和**3**.但该实验方法仍略显繁琐,**2**和**3**分别采用不同的路线合成,步骤较多导致总收率不高.经过探索,我们利用汇聚式的合成路线大大简化了合成步骤并提高了收率,其中的关键反应是叠氮根对芳基碘的亲核取代反应,路线**3**是优化的汇聚式合成路线^[25-27].

1.2.1 9-正己基咔唑(**4**)的合成

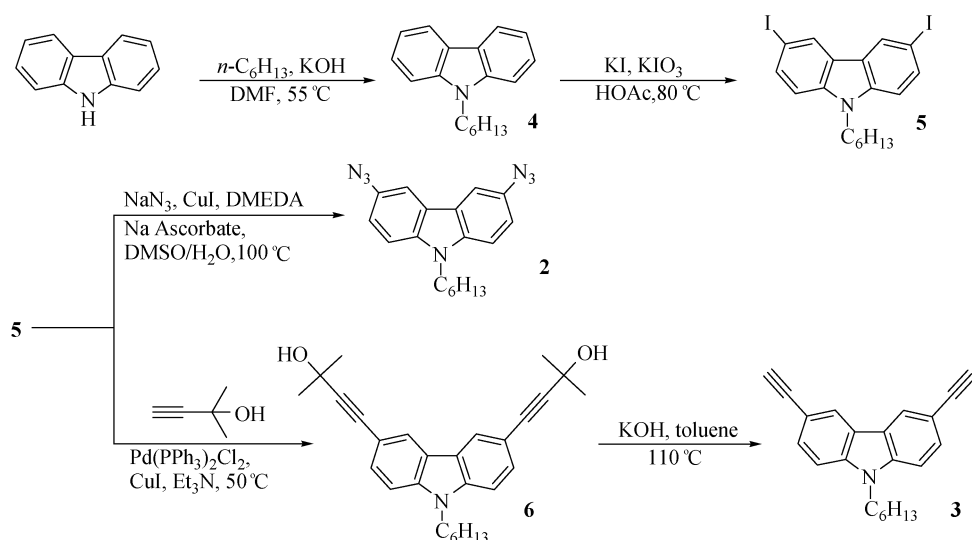
咔唑(3.34 g, 0.02 mol)和氢氧化钾(6.72 g, 0.12 mol)共溶于 100 mL 干燥的 *N,N*-二甲基甲酰胺中,搅拌条件下缓慢滴加入溴代正己烷(5 mL, 0.03 mol).滴加完毕后,加热至 55 °C 反应 12 h.反应结束后,将反应液倒入约 300 mL 冰水中,

在初期,我们按照文献方法(见路线**1**)^[24],首先在 3,6-二硝基咔唑原料的 N 位进行烷基取代,然后 Pd/C 氢化还原 3,6-位的硝基成氨基.接下来利用 Sandmeyer 反应先重氮化然后与 NaN₃ 反应得到 3,6-二叠氮基咔唑衍生物(**2**).3,6-二乙炔基咔唑衍生物(**3**)的合成是将 3,6-二溴咔唑 N 位烷基化,再与 2-(2-羟基丙基)炔烃通过 Sonogashira 偶联反应后脱去 2-羟基丙基保护基获得(见路线**2**).

立即有白色固体析出,抽滤,少量冷水洗涤固体.真空干燥,得到的白色固体粗产物用乙醇重结晶纯化,得白色针状晶体 4.44 g,收率为 86%. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 8.12 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.48 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 7.42 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.24 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 4.31 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 1.55 ~ 1.91 (m, 2 H), 1.28 ~ 1.43 (m, 6 H), 0.88 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H).

1.2.2 3,6-二碘-9-正己基咔唑(**5**)的合成

4(2.59 g, 10 mmol)和碘化钾(1.89 g, 12 mmol)依次加入到冰醋酸(50 mL)中,搅拌溶解,将碘酸钾(2.57 g, 12 mmol)分成四等份,每隔 30



Scheme 3 The modified converged synthetic route for 2 and 3

min 加入一份. 共计在 80 °C 下反应 6 h. 反应结束, 冷却至室温, 滤去不溶物, 减压除去滤液中大部分的冰醋酸, 加入乙酸乙酯 (40 mL), 并依次用水 (25 mL $\times$ 3)、饱和碳酸氢钠水溶液 (25 mL $\times$ 3) 和饱和氯化钠水溶液 (25 mL $\times$ 3) 洗涤, 无水硫酸钠干燥. 浓缩后干法上柱, 快速柱层析 ($V(\text{PE})/V(\text{EtOAc}) = 4:1$), 得淡黄色固体 5.09 g, 收率为 88%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.26 (s, 2 H), 7.64 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.10 (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 4.13 (t, $J = 6$ Hz, 2 H), 1.72 ~ 1.74 (m, 2 H), 1.20 ~ 1.22 (m, 6 H), 0.78 (t, $J = 6$ Hz, 3 H).

1.2.3 3,6-二叠氮-9-正己基咔唑(2)的合成

5 (0.503 g, 1 mmol)、叠氮化钠 (0.43 g, 6 mmol)、碘化亚铜 (0.078 g, 0.4 mmol) 和抗坏血酸钠 (0.041 g, 0.2 mmol) 溶于二甲基亚砜和水的混合溶剂 (5:1, 12 mL) 中, 最后加入 N, N' -二甲基乙二胺 (DMEDA) (0.08 mL, 0.6 mmol). 油浴加热至 100 °C 反应 6 h. 反应结束, 乙酸乙酯 (15 mL $\times$ 3) 萃取, 合并有机相, 饱和氯化钠水溶液 (15 mL $\times$ 3) 洗涤后, 无水硫酸钠干燥. 浓缩后干法上柱, 快速柱层析 ($V(\text{PE})/V(\text{EtOAc}) = 6:1$), 得淡黄色针状固体 0.53 g, 收率为 86%. IR (KBr, cm^{-1}): 2955 (Ar—H), 2924, 2853 ($-\text{CH}_3$), 2114 ($-\text{N}_3$), 1583, 1488 ($\text{C}=\text{C}$, Ar). $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 7.70 (s, 2 H), 7.36 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.15 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 4.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 1.81 ~ 1.86 (m, 2 H), 1.25 ~ 1.35 (m, 6 H), 0.85

(t, $J = 7.2$ Hz, 3 H).

1.2.4 4,4'-(9-己基咔唑-3,6-)-双(2-甲基-3-炔-2-醇)(6)的合成

5 (2.51 g, 5 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.35 g, 0.25 mmol) 和碘化亚铜 (0.05 g, 0.25 mmol) 加入到 50 mL 三颈瓶中, 抽换三次氮气后, 加入三乙胺 (20 mL), 最后缓慢滴入 2-甲基-3-丁炔-2-醇 (1.25 mL, 15 mmol). 油浴加热至 50 °C, 反应 12 h, 冷却至室温. 减压除去溶剂, 干法上柱, 快速柱层析 ($V(\text{PE})/V(\text{EtOAc}) = 6:1$), 得到淡黄色固体 1.50 g, 收率为 73%. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 8.13 (s, 2 H), 7.52 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.31 (d, $J = 9.0$ Hz, 2 H), 4.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 2.07 (s, 2 H), 1.81 ~ 1.86 (m, 2 H), 1.25 ~ 1.35 (m, 6 H), 0.85 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H).

1.2.5 3,6-二乙炔基-9-正己基咔唑(3)的合成

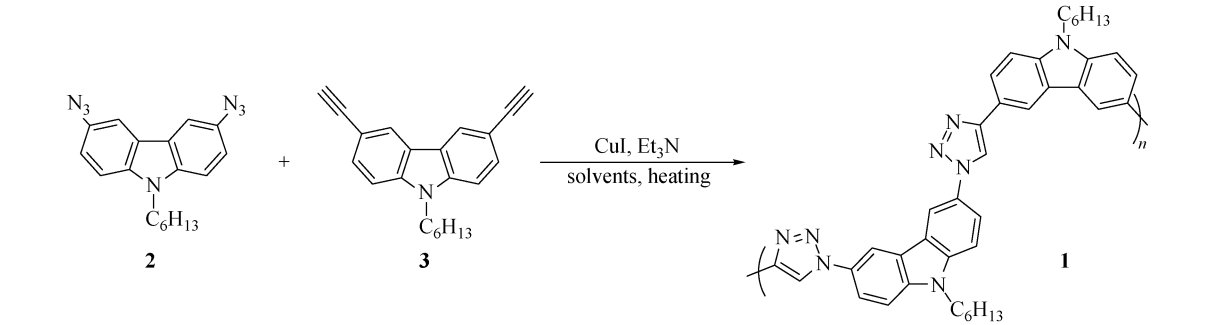
6 (1.04 g, 2.5 mmol) 和氢氧化钾 (0.6 g, 10 mmol) 溶于甲苯 (25 mL) 中, 油浴加热至 50 °C 下反应 10 h. 浓缩反应液后, 加入乙酸乙酯 (20 mL) 溶解, 有机相分别用水 (15 mL $\times$ 3) 和饱和氯化钠水溶液 (15 mL $\times$ 3) 洗涤, 无水硫酸钠干燥. 浓缩, 干法上柱, 快速柱层析 ($V(\text{PE})/V(\text{EtOAc}) = 4:1$), 得到淡黄色固体 0.67 g, 收率为 77%. IR (KBr, cm^{-1}): 2957 (Ar—H), 2933, 2848 ($-\text{CH}_3$), 3277 (alkyne CH), 2098 (alkyne $\text{C}=\text{C}$), 1598, 1489 ($\text{C}=\text{C}$, Ar). $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 8.19 (s, 2 H), 7.57 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.30 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 4.24

(t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 3.05 (s, 2 H), 1.79 ~ 1.84 (m, 2 H), 1.21 ~ 1.35 (m, 6 H), 0.82 (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H).

1.2.6 咪唑聚合物(1)的合成

咪唑聚合物(1)的合成采用路线4,将2(67 mg, 0.2 mmol)、3(60 mg, 0.2 mmol)和碘化亚铜

(2 mg, 0.001 mmol)加入反应管中,抽换氮气3次,再加入DMF/ toluene(1:1)混合溶剂(8 mL)和三乙胺(0.05 mL).在搅拌下升温至100℃反应48 h.反应结束后,反应液滴加入甲醇中析出固体,离心分离后真空干燥^[28~35],得到黄色固体产物80 mg,收率为63%.



Scheme 4 Synthesis of polymers 1

2 结果与讨论

2.1 聚合物的表征

表1是在不同溶剂中反应得到的聚合物的分子量及PDI值,其中在DMF、toluene、THF和MeCN中得到的聚合物所测得的GPC谱图中含有多个寡聚体的小峰,聚合度也不高.使用CHCl₃和DMF/toluene可以得到具有高分子量的聚合物(聚合度 $n \approx 210$).

Table 1 Molecular weight and PDI of polymers with different organic solvents^a

	Solvent	Reaction temperature (℃)	M_n	PDI
1	CHCl ₃	60	133700	1.85
2	DMF/toluene	100	115500	1.97
3	DMF	100	4800	1.26
4	Toluene	100	5500	1.23
5	THF	65	5500	1.44
6	MeCN	80	5700	1.37

^a M_n and M_w/M_n were determined by gel permeation chromatography (THF).

图1是在CHCl₃和DMF/toluene中聚合得到的聚合物(1a: CHCl₃, 1b: DMF/toluene,)的GPC曲线,聚合物1a(实线)的分子量为133700, PDI约为1.85. 聚合物1b(虚线)的分子量为99300, PDI值为1.97.

图2为单体2和3的核磁谱图.由于得到的聚合物溶解性太差,在CDCl₃和DMSO-*d*₆中均无

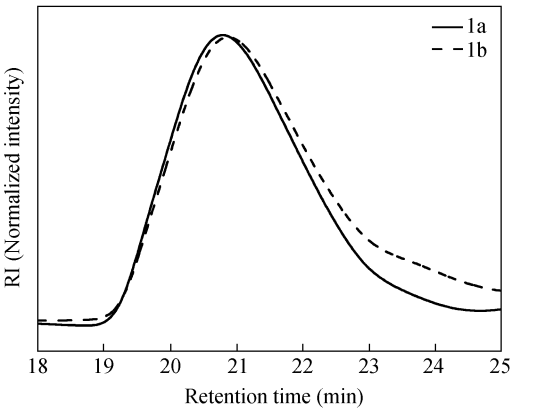


Fig. 1 GPC spectra obtained for 1a and 1b
(1a) solvent: CHCl₃, isolated yield: 60%, $M_n = 133700$, PDI = 1.85; (1b) solvent: DMF/ toluene, isolated yield: 47%, $M_n = 99300$, PDI = 1.97

法获得理想的核磁数据.

通过聚合物1a与单体2和3红外光谱图(见图3)的比较,可以发现聚合物1a在2100 cm⁻¹左右几乎没有红外吸收,而此处是叠氮基—N₃(2114 cm⁻¹)和乙炔基C≡CH(2098 cm⁻¹)的特征吸收峰.此外,在3277 cm⁻¹处乙炔基C≡CH的另一个特征吸收峰也不存在,说明3,6-二叠氮-9-正己基咪唑单体和3,6-二乙炔基-9-正己基咪唑单体已基本反应完全,可能还略有少量聚合物端基残留.

2.2 聚合物的热学性质

通过差示扫描量热法(DSC)和热失重分析

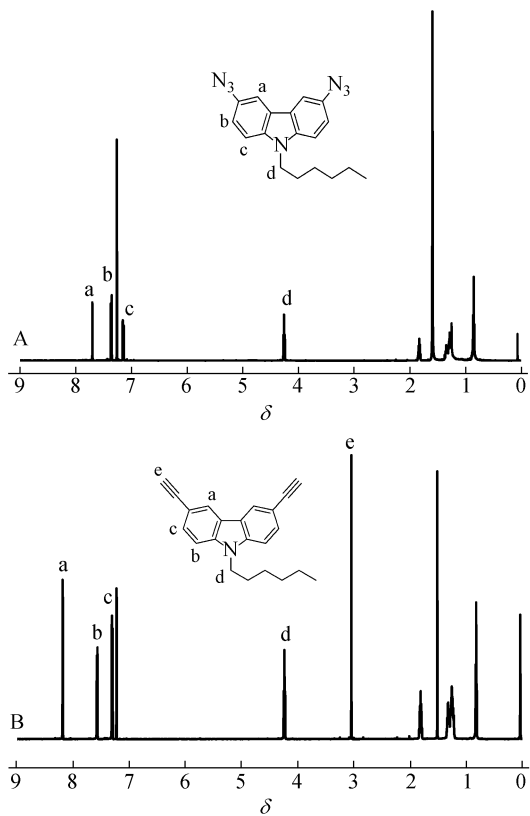


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra (CDCl_3) of (A) **2** and (B) **3**

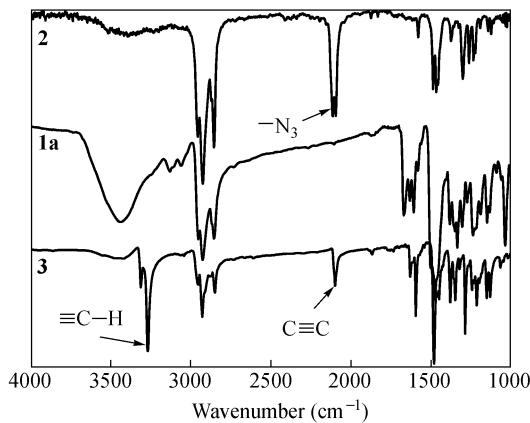


Fig. 3 IR spectra (KBr) obtained for **2** (top), **3** (bottom), and polymer **1a** (middle)

(TGA)研究了聚合物的热学性质.利用差示扫描量热法(DSC),消除热历史后,得到聚合物**1a**的玻璃化转变温度(T_g)为105℃,熔融温度(T_m)为190℃(见图4(A)).而在降温的过程中出现了结晶峰,结晶温度为159℃,证明该聚合物具有结晶能力,为结晶聚合物.通过热失重分析(TGA),聚合物**1a**的热分解温度为359℃,超过了300℃,表明该聚合物具有较好的热稳定性(见图4(B)).

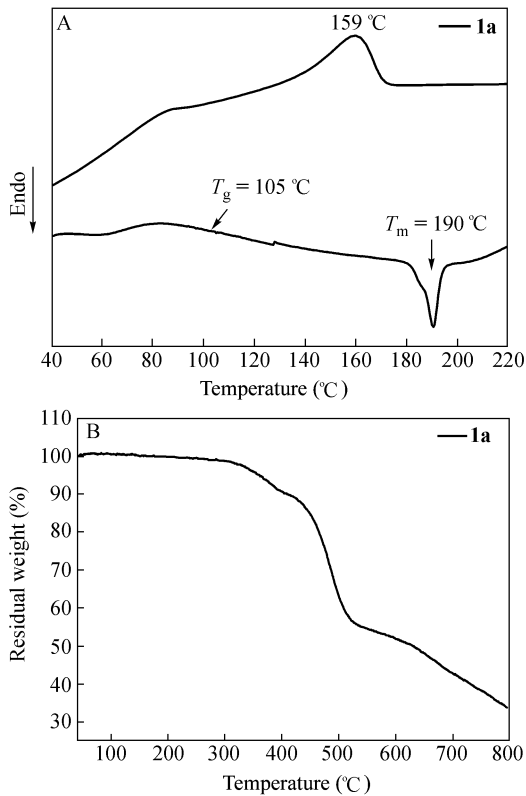


Fig. 4 (A) DSC thermograms of **1a** under an atmosphere of nitrogen at a heating rate of 10 K/min; (B) Characterization of **1a** by thermogravimetric analysis (TGA) revealed a 5% weight loss temperature (T_d) of 359 $^{\circ}\text{C}$. Conditions: N_2 atmosphere; Scan rate = 10 K/min

2.3 聚合物的光谱性质

图5(a)、5(b)分别是聚合物的溶液($c=0.01\text{ mg/mL}$)和薄膜的紫外吸收光谱图.由图5(a)可以看出,聚合物**1a**在245 nm和293 nm处有特征吸收峰,聚合物**1a**在245 nm处为三氮唑单元 $\pi\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁产生的吸收带,293 nm处为聚合物**1a**中咪唑单元 $\pi\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁产生的吸收带^[36],在不同溶剂中(氯仿、四氢呋喃和甲苯)的吸收峰位置和形状基本相同.与溶液的情况相类似,聚合物薄膜的特征吸收峰位于255 nm和299 nm处,使用不同溶剂制成薄膜的吸收峰位置和形状有些差异,可能是聚合物分子在不同溶剂挥发后的组装形态具有差异.

我们以300 nm波长的光激发测试了聚合物**1a**的溶液和薄膜的荧光光谱,测得其荧光发射峰为400~420 nm(见图6),处在蓝紫光的波长范围.聚合物**1a**的溶液在紫外灯(365 nm 紫外光)照射下发出明亮的蓝光(见图7).

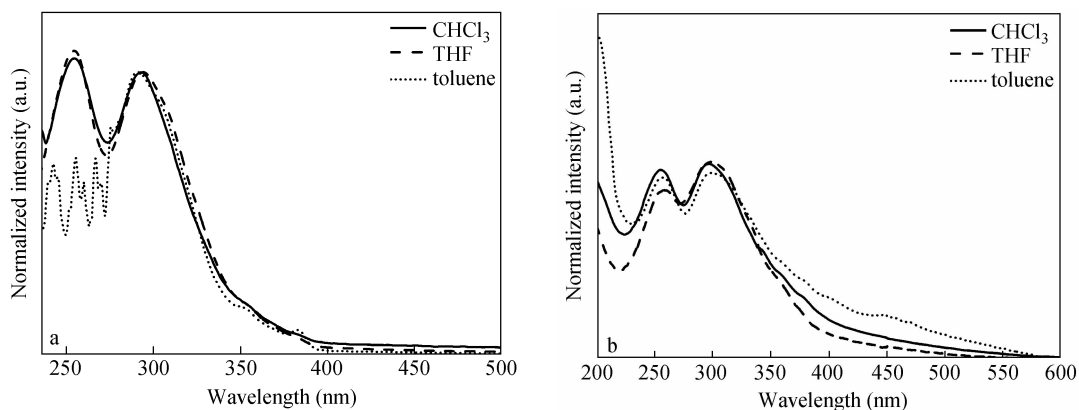


Fig. 5 UV-Vis absorption spectra obtained for polymer **1a** in (a) solution and (b) film

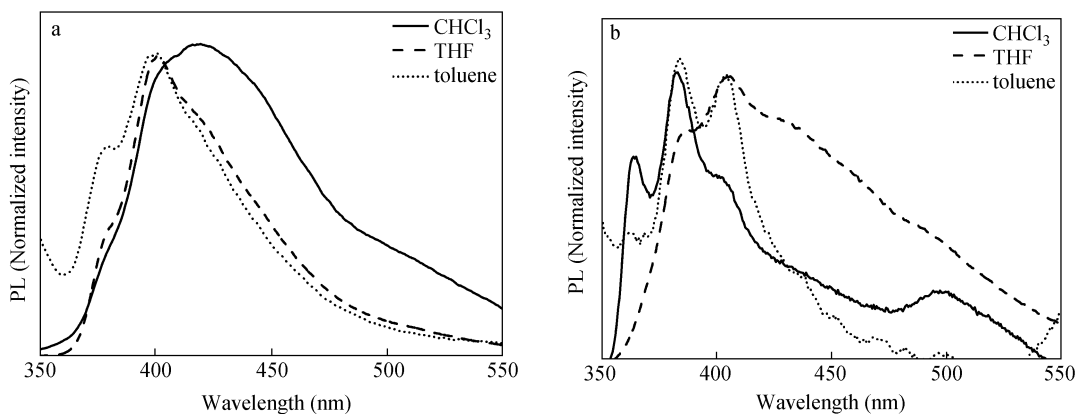


Fig. 6 (a) Solution and (b) film fluorescence spectra obtained for polymer **1a** in different solvent

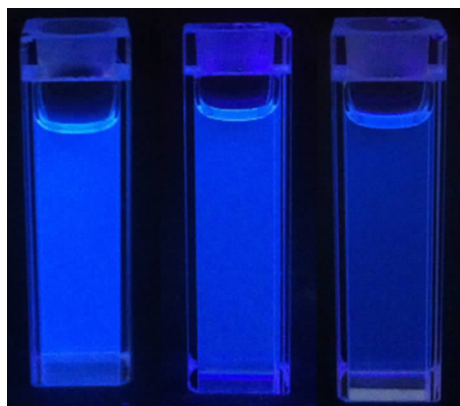


Fig. 7 Digital photos obtained for polymer **1a** in CHCl_3 , THF and toluene under UV irradiation ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

3 结论

本文利用优化的单体合成步骤合成了 3,6-二叠氮基-9-正己基咪唑和 3,6-二乙炔基-9-正己基咪唑. 两个咪唑单体以 Cu(I) 催化点击化学 (CuAAC) 为聚合手段, 在氯仿或 N,N' -二甲基甲酰胺和甲苯的混合溶剂中, 加成聚合获得具有非常高分子量 ($M_n = 1 \times 10^5 \sim 1.3 \times 10^5$) 和良好热稳定性 (热降解温度为 359°C) 的主链含咪唑的共轭聚合物. 初步的紫外和荧光测试结果表明, 该聚合物的溶液及薄膜在 $400 \sim 420 \text{ nm}$ 范围内有较强的蓝紫光发射. 发光性质的详细研究以及单体的结构修饰对聚合以及发光性质的影响正在进一步研究中.

REFERENCES

- 1 Zhao Z J, Xu X J, Wang H B, Lu P, Yu G, Liu Y Q. *J Org Chem*, 2008, 73: 594 ~ 602
- 2 Huang Jian (黄剑), Cao Yong (曹镛). *New Chemical Materials* (化工新型材料), 2001, 29(9): 10 ~ 15
- 3 Dong Jianhua (董建华). *Progress in Natural Science* (自然科学进展), 2000, 10(7): 607 ~ 614
- 4 Qiu Yong (邱勇). *Frontier Science* (前沿科学), 2010, 4(15): 8 ~ 14
- 5 Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2004 ~ 2021
- 6 Rostovtsev V V, Green L G, Fokin V V, Sharpless K B. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 2596 ~ 2599
- 7 van Steenis D J V C, David O R P, van Strijdonck G P F, van Maarseveen J H, Reek J N H. *Chem Commun*, 2005, 34: 4333 ~ 4335
- 8 Hu Jian (胡健), He Jinlin (何金林), Zhang Mingzu (张明祖), Ni Peihong (倪沛红). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2013, (3): 300 ~ 319
- 9 Qin A J, Jim C K W, Lu W X, Lam J W Y, Haussler M, Dong Y Q, Sung H H Y, Williams I D, Wong G K L, Tang B Z. *Macromolecules*, 2007, 40: 2308 ~ 2307
- 10 Qin A J, Lam J W Y, Jim C K W, Zhang L, Yan J J, Haussler M, Liu J, Dong Y Q, Liang D H, Chen E Q, Jia G, Tang B Z. *Macromolecules*, 2008, 41: 3808 ~ 3822
- 11 Qin A J, Lam J W Y, Tang B Z. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2522 ~ 2544
- 12 Qin A J, Lam J W Y, Tang B Z. *Macromolecules*, 2010, 43: 8693 ~ 8702
- 13 Zhang Feifei (张飞飞), Zhou Chenghe (周成合), Yan Jianping (颜建平). *Chinese Journal of Organic Chemistry* (有机化学), 2010, 30(6): 783 ~ 796
- 14 Liu Zhitian (刘治田), Zou Jianhua (邹建华), Chen Junwu (陈军武), Liu Yongqiang (刘永强), Peng Junbiao (彭俊彪), Cao Yong (曹镛). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (9): 197 ~ 202
- 15 Huang Jian (黄剑), Niu Yuhua (牛于华), Yang Wei (杨伟), Hou Qiong (侯琼), Xu Yishe (许怡赦), Yuan Min (袁敏), Cao Yong (曹镛). *Acta Chimica Sinica* (化工新型材料), 2003, 61(5): 765 ~ 773
- 16 Yang Zhiyong (杨志涌), Yu Tao (于涛), Chi Zhenguo (池振国), Xu Jiarui (许家瑞). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (6): 560 ~ 565
- 17 Shen Yanyan (申艳艳), Miao Huaming (苗华明), Xu Jingkun (徐景坤), Zhang Honglin (张洪林), Lu Baoyang (卢宝阳). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2008, (11): 1089 ~ 1095
- 18 Cao Wei (曹蔚), Dong Haixing (董海星), Huang Fei (黄飞), Shen Huilin (申慧琳), Cao Yong (曹镛). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2007, (6): 566 ~ 572
- 19 Grazulevicius J V, Strohriegel P, Pielichowski J, Pielichowski K. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 1297 ~ 1353
- 20 Yoo J E, Lee K S, Garcia A, Tarver J, Gomez E D, Baldwin K, Sun Y, Meng H, Nguyen T Q, Loo Y L. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 5712 ~ 5717
- 21 Davidson K, Soutar I, Swanson L, Yin J. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1997, 35: 963 ~ 978
- 22 Grazulevicius J V, Soutar I, Swanson L. *Macromolecules*, 1998, 31: 4820 ~ 4827
- 23 Johnson G E. *J Phys Chem*, 1980, 84: 2940 ~ 2946
- 24 Chen Z, Dreyer D R, Wu Z Q, Wiggins K M, Jiang Z H, Bielawski C W. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2011, 49: 1421 ~ 1426
- 25 Thorand S, Krause N. *J Org Chem*, 1998, 63: 8551 ~ 8553
- 26 Michinobu T, Osako H, Shigehara K. *Macromolecules*, 2009, 42(21): 8172 ~ 8180
- 27 Finke A D, Gross D E, Han A, Moore J S. *J Am Chem Soc*. 2011, 133: 14063 ~ 14070
- 28 Hua Y R, Flood A H. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 1262 ~ 1271
- 29 Hua Y R, Ramabhadran R O, Karty J A, Raghavachari K, Flood A H. *Chem Commun*, 2011, 47: 5979 ~ 5981
- 30 Li Y J, Flood A H. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2649 ~ 2652
- 31 Li Y J, Flood A H. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12111 ~ 12122
- 32 McDonald K P, Hua Y R, Lee S, Flood A H. *Chem Commun*, 2012, 48: 5065 ~ 5075
- 33 Zhu Y Y, Wang G T, Wang R X, Li Z T. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9: 4778 ~ 4783
- 34 You L Y, Chen S G, Zhao X. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 1657 ~ 1661
- 35 Colombano G, Travelli C, Galli U, Caldarelli A, Chini M G, Canonico P L, Sorba G, Bifulco G, Tron G C, Genazzani A A. *J Med Chem*, 2010, 53: 616 ~ 623
- 36 Wei Z H, Xu J K, Nie G M, Du Y K, Pu S Z. *J Electroanal Chem*, 2006, 589: 112 ~ 119

SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLY(CARBAZOLE)S VIA CLICK POLYMERIZATION

Fa-yin Tian, Liu Na, Yuan-yuan Zhu, Yin Jun, Chen Yu, Zong-quan Wu

(Anhui Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, School of Chemical Engineering,
Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract A new kind of conjugated poly(carbazole)s with carbazole as the main chain was designed and synthesized *via* click polymerization of 3,6-diazo-9-hexyl carbazole and 3,6-diethynyl-9-hexyl carbazole. The two monomers with azide and ethynyl functional groups were synthesized according to the report literatures with some modifications which not only considerably improved the yield but also simplified the synthetic procedures. The chemical structure of these two monomers was fully characterized by $^1\text{H-NMR}$, FTIR and microanalysis. Due to incorporation of the long alkyl carbon chain, the monomers have good solubility in most common organic solvents. Addition polymerization of 3,6-diazo-9-hexyl carbazole and 3,6-diethynyl-9-hexyl carbazole with Cu(I) as catalyst was investigated in various conditions. After optimization on the polymerization condition of solvents and temperature, well-defined conjugated poly(carbazole)s possessing carbazole as the backbone with extremely high molecular weights were obtained in high yield under mild reaction conditions. The size exclusion chromatography analyses of these poly(carbazole)s indicated that the molecular weight can be achieved as high as 100000 ~ 130000. Moreover, the purity of the synthesized polymers is very high, and no detectable by-product could be observed on the size exclusion chromatograms. The thermal and photophysical properties of these novel conjugated poly(carbazole)s were also studied in solution and in film. Thermal analysis indicate that the polymers have excellent thermal stability with $T_d = 359\text{ }^\circ\text{C}$ and exhibit a glass transition temperature (T_g) of $105\text{ }^\circ\text{C}$. These poly(carbazole)s exhibited blue-violet light emissions under irradiation with 365 nm UV light indicated that the triazoles moieties did not impede the fundamental photophysical properties of the carbazole units in the main chains.

Keywords Carbazole, Click polymerization, Addition polymerization, Conjugated polymer