

·研究简报·

含三嗪或查尔酮结构聚对亚苯基亚乙炔基的合成及其荧光特性*

罗春华 赵凌 王跃川 程格**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

关键词 三嗪, 查尔酮, 聚对亚苯基乙炔, Sonogashira 偶联反应, 光致发光

聚对亚苯基亚乙炔基 (polyphenylene ethynylene, PPE) 是主链由苯环与乙炔基交替相联的线型聚合物, 其共轭主链的电子流动性好, 在溶液中有较高的荧光量子效率, 具有独特的光电性能, 已在分子导线、分子传感器、液晶显示、发光二极管和能量传输材料等领域得到应用^[1-4]. 在聚对亚苯基亚乙炔基的主链中引入芳杂环(如吡啶、吡咯、噻吩等), 可以改变这类 π -共轭聚合物的有效共轭长度, 如主链中引入噻吩基后, 有效共轭长度增长, 聚合物的最大发光波长红移; 当主链中引入吡啶基团后, π - π^* 跃迁势垒增大, 最大发光波长蓝移^[5]. 1, 3, 5-三嗪环是一类典型的电子受体^[6], 同时具有较高的热稳定性; 查尔酮作为光敏化合物, 其丙烯酮结构单元的吸收波长在 300 ~ 350 nm 范围, π - π 共轭体系的电子流动性较好, 又因其结构的不对称性而具有非线性光学(NLO)特性^[7,8]. 本工作分别将 1, 3, 5-三嗪环和查尔酮两类结构单元通过 Sonogashira 偶联反应引入聚对亚苯基乙炔的主链中, 合成两类新型共轭聚合物, 并对它们的荧光特性进行了比较.

1 试剂及仪器

三聚氰氨(工业品, 河北诚信有限责任公司); 对溴苯乙酮(江苏金坛市金枪节能助剂厂); 对溴苯甲醛(江苏金坛市染料化工二厂); 对苯二酚(化学纯, 天津化学试剂一厂); 溴素(成都科龙化工试剂厂); 溴代壬烷(化学纯, 上海化学试剂一厂); 氯化钡(化学纯, 上海试剂一厂); 甲基丁炔醇(四川天一科技股份有限公司); 碘化亚铜(化学纯, 北京化工厂); 三苯基膦(化学纯, 上海试剂一厂); 双三苯基膦二氯化钯(Pd(Ph₃P)Cl₂)按文献[9]制备; 三乙胺, 四氢呋喃, 二氯甲烷, 石油醚, 无

水乙醇, 甲醇, 甲苯, 氢氧化钠, 无水硫酸钠均为分析纯.

X24 显微熔点仪(北京光电设备厂, 温度计未经校正); Nicolet 560 型傅立叶红外光谱仪(美国), KBr 压片; Shimadzu UV-2501PC 紫外分光光度仪(日本); Hitachi 850 型荧光仪(日本); Varian UNITY INOVA-400 核磁共振仪(CDCl₃ 作溶剂, TMS 为内标); 凝胶渗透色谱(GPC)在 Agilent1100 系列高效液相色谱仪(plgel 凝胶柱, THF 为洗淋剂, 流速 1 mL/min, 温度 35 °C, 采用示差折光指数检测器)上测定.

2 单体及聚合物的合成

化合物 1、4 和 6 分别按文献[4, 10]和[11]制备.

2.1 2, 5-二壬氧基-1, 4-二乙炔苯 3 的合成

将化合物 1(20 mmol)、Pd(Ph₃P)Cl₂(0.1 mmol)、CuI(0.2 mmol)和 PPh₃(0.2 mmol)加入 100 mL 三颈瓶中, 抽真空、通氮气. 用注射器加入脱氧三乙胺(20 mL)和 THF(20 mL), 搅拌、氮气鼓泡 20 min, 用注射器加入的甲基丁炔醇(80 mmol). 升温至 90 °C 反应 24 h, 停止反应后冷至室温, 过滤、减压蒸除溶剂, 柱层析(二氯甲烷为淋洗剂), 在乙醇/水(9:1)的混合溶剂重结晶、干燥, 得淡黄色固体 2(熔点 79 ~ 81 °C, 产率 82%). 取化合物 2(17.4 mmol)溶于甲苯(40 mL), 在 120 °C 回流条件下加入氢氧化钾粉末(35 mmol), 反应 16 h, 冷却, 加入 NaCl 饱和溶液(40 mL), 分出有机层, 水洗, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压蒸除溶剂, 在石油醚中重结晶得黄色针状晶体 3, 熔点 68 ~ 69 °C, 产率 83%; ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃, δ): 6.96(s, 2H, Ar-H), 3.98(t, 4H, -OCH₂-), 3.34(s, 2H, ≡CH), 1.84 ~

1.77(m, 4H), 1.51 ~ 1.43(m, 4H), 1.40 ~ 1.28(m, 20H), 0.89(t, 6H, CH₃).

2.2 2-对叔丁基苯氧基-4,6-二对碘苯氧基-1,3,5-三嗪 5 的制备

将化合物 4(5 mmol)溶解于(40 mL)四氢呋喃和丙酮的混合溶液(1:1),在70℃回流条件下滴加对叔丁基苯酚(5.25 mmol)和氢氧化钾(5.25 mmol)的(20 mL)丙酮水溶液(1:1),滴毕,回流16 h,蒸出部分溶剂,在100 mL水中沉淀,过滤、水洗至中性、干燥、在二氯甲烷和乙醇的混合溶剂中结晶得白色针状晶体,熔点 229 ~ 231℃,产率 68%;¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃, δ): 7.69(d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.36(d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.02(d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.89(d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 1.32(s, 9H); MS: *m/z* 517 (*M*⁺ - OC₆H₄C(CH₃)₃); C₂₅H₂₁I₂N₃O₃ 元素分析实测值(理论值)(%): C 45.87(45.14), H 2.84(3.18), N 5.96(6.32).

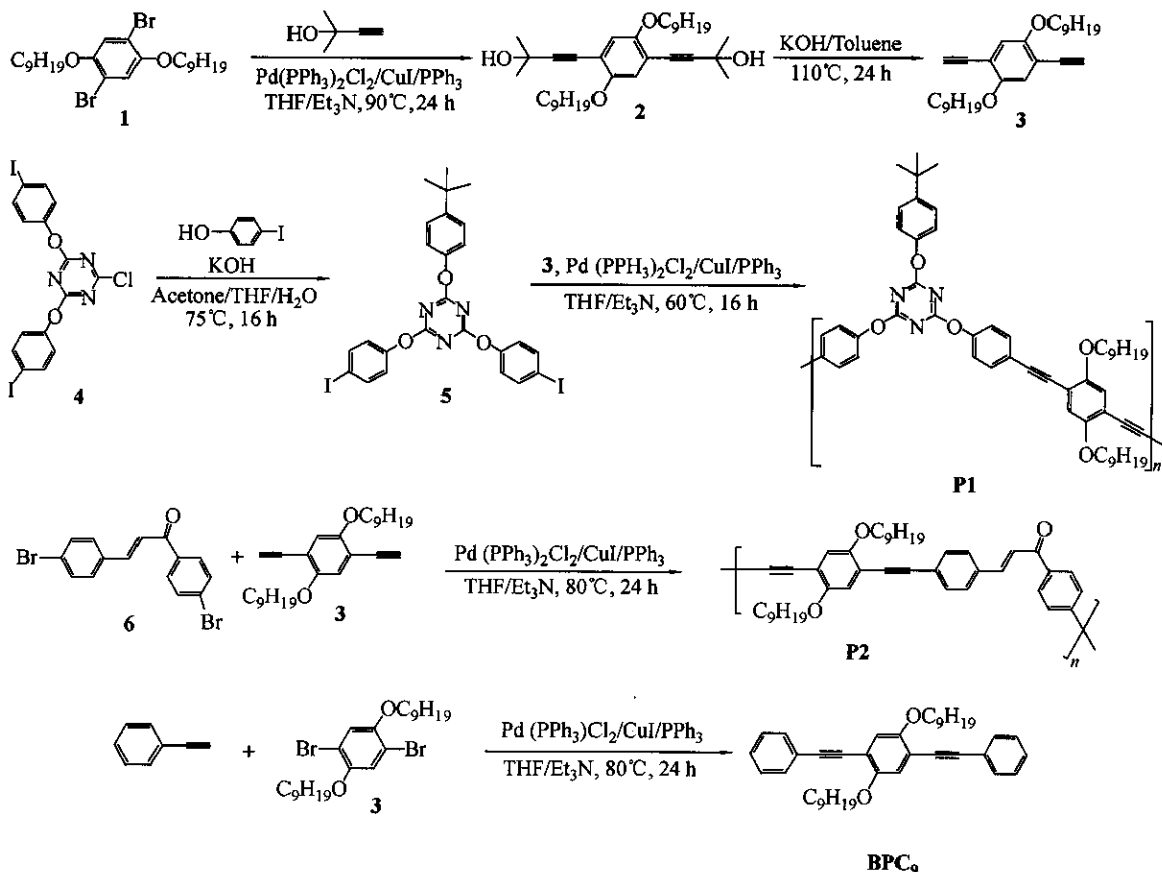
2.3 模型化合物 BPC₉ 的合成

将对二溴苯衍生物 1(2 mmol)、Pd(Ph₃P)₂Cl₂(14 mg, 0.02 mmol)、CuI(7.6 mg, 0.04 mmol)和 PPh₃(10.5 mg,

0.04 mmol)加入 100 mL 三颈瓶中,抽真空、通氮气,用注射器加入脱氧三乙胺(5 mL)和 THF(15 mL),搅拌,氮气鼓泡 30 min,加入苯乙炔(816 mg, 8 mmol),升温至 85℃反应 24 h,停止反应后冷至室温,过滤,减压蒸除溶剂,升温至 85℃回流反应 24 h 后停止,反应物过滤除去生成的盐,滤液减压蒸除溶剂,粗产物用二氯甲烷和乙醇的混合溶剂结晶得 480 mg 白色晶体,产率 86%,熔点 63 ~ 64℃. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3080w, 3057w, 2953s, 2922vs, 2852s, 2202w, 1598m, 1506s, 1485s, 1465s, 1414s, 1389s, 1286m, 1217vs, 1076m, 1016m, 979w, 856m, 752s, 688s, 630w; GPC: *M*_n = 714, *M*_w = 722, PDI = 1.01.

2.4 聚合物 P1 的合成

将单体 5(0.5 mmol)、Pd(Ph₃P)₂Cl₂(0.05 mmol)、CuI(0.1 mmol)和 PPh₃(0.1 mmol)加入 100 mL 三颈瓶中,抽真空、通氮气,用注射器加入脱氧三乙胺(5 mL)和 THF(15 mL),搅拌,氮气鼓泡 30 min,加入单体 3(0.5 mmol),升温至 60℃反应 16 h,停止反应后冷至室温,过滤,减压蒸除溶剂,将产物溶于少量 THF,在



Scheme 1 Synthesis of P1, P2 and BPC₉

甲醇中沉淀,反复沉淀 3 次,真空干燥,得 410 mg 亮黄色固体. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3053w, 2924s, 2853m, 2208w, 1565s, 1509s, 1480m, 1412w, 1366vs, 1257w, 1210vs, 1169m, 1079w, 1051w, 1012 w, 840m, 812m, 743w, 694w; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): (7.74 ~ 7.62 (m, 2H), 7.59 ~ 7.43 (m, 4H), 7.42 ~ 7.28 (m, 2H), 7.20 ~ 7.09 (m, 2H), 7.09 ~ 6.86 (m, 4H), 4.10 ~ 3.85 (m, 4H), 1.90 ~ 1.73 (m, 4H), 1.60 ~ 1.45 (m, 4H), 1.43 ~ 1.16 (m, 29H), 0.94 ~ 0.78 (m, 6H); GPC: $M_n = 6390$, $M_w = 14903$, $PDI = 2.33$.

2.5 聚合物 P2 的合成 采用单体 6 按以上合成方法得 300 mg 棕黄色固体. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3058w, 2922vs, 2851s, 2203w, 1661m, 1599vs, 1554w, 1492m, 1465m, 1410m, 1325m, 1276m, 1213vs, 1175m, 1068w, 1009s, 980m,

859w, 814m, 748w, 722w, 694w; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.10 ~ 6.95 (m, 12H, Ar-H), 4.10 ~ 3.90 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 1.92 ~ 1.80 (m, 4H, CH_2), 1.60 ~ 1.45 (m, 4H, CH_2), 1.45 ~ 1.17 (m, 20H, CH_2), 0.93 ~ 0.80 (m, 6H, CH_3) GPC: $M_n = 6870$, $M_w = 12706$, $PDI = 1.85$.

3 讨论

溴代芳烃 1 与甲基丁炔醇的 Sonogashira 偶联产物脱丙酮后得二元端炔单体 3; 在丙酮/四氢呋喃/水混合溶液中, 由对叔丁基苯酚与氢氧化钾制得的钾盐与中间体 4 缩合得到单体 5; 溴代苯乙酮与溴代苯乙醛在氢氧化钠催化下缩合制得单体 6. 单体 5 和 6 分别与单体 3 在经典的 Sonogashira 偶联反应条件下缩聚得聚合物 P1 和 P2, 合成路线如示意图 1 所示.

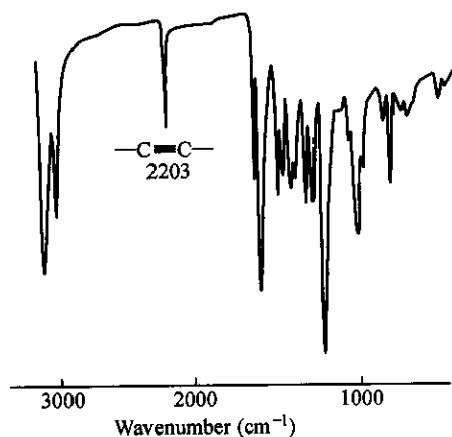


Fig. 1 FT-IR spectrum of P2

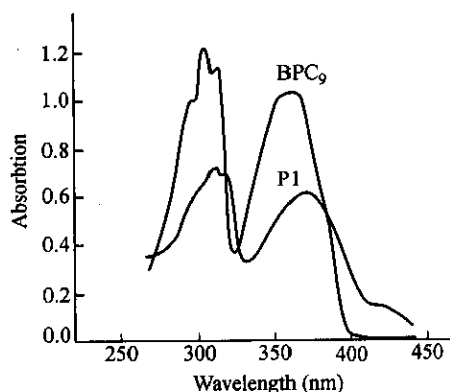


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of BPC₉ and P1 (in CH_2Cl_2)

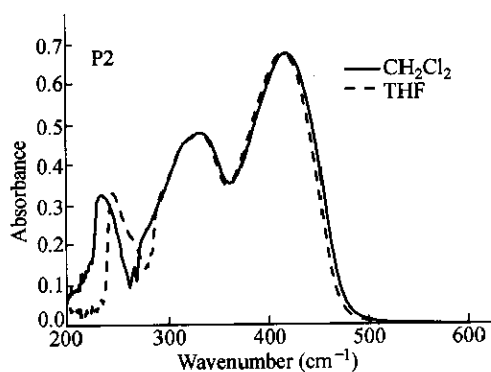


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of P2

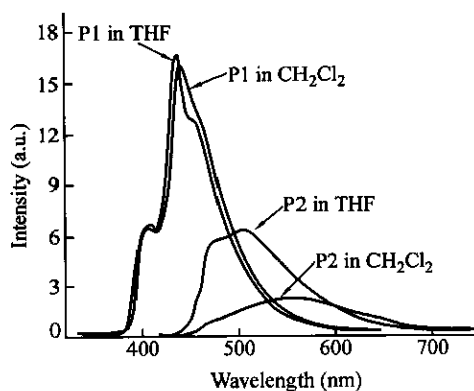


Fig. 4 Photoluminescence spectra of P1 and P2

在聚合物 P1 和 P2 的红外光谱中, 可以看到 2210 cm^{-1} 碳-碳三键 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) 的特征吸收峰; 聚合物 P2 的羰基伸缩振动峰在 1661 cm^{-1} 处,

α, β -不饱和酮双键的伸缩振动峰在 1598 cm^{-1} 处 (图 1). 以 PS 为标样, 采用凝胶渗透色谱 (GPC) 测得 P1 的数均分子量 M_n 为 6390, 多分散度 D 为

2.33; P2 的数均分子量 M_n 为 6870, 多分散度 D 为 1.85; 聚合物可溶于四氢呋喃、二氯甲烷和三氯甲烷等有机溶剂中, 易成膜。

与模型分子 2,5-壬氧基-1,4-二苯乙炔基苯

BPC9(按文献[12]合成)比较, P1 紫外吸收红移 5 nm(图 2); 由于丙烯酮结构与二乙炔基苯共轭, P2 紫外吸收红移 52 nm; 溶剂极性对 P1 和 P2 的 UV-Vis 吸收光谱影响不大(图 3)。

Table 1 The optical properties of BPC9, P1 and P2

Polymer	M_w	M_w/M_n	^a λ_{max}^{abs} (nm) (ϵ_{max}) ^b		^a $\lambda_{max}^{em}/\lambda^{ex}$ (nm)		^c λ_{max}^{em} (nm)/ λ^{ex} (nm)
			In CH ₂ Cl ₂	In THF	In CH ₂ Cl ₂	In THF	
BPC ₉			367(33800) 315(37600)	367(33400) 314(37600)	415/319		467/300
P1	14903	2.33	373(28800) 318(32300)	372(29600) 317(31300)	441/320	438/320	530/295
P2	12706	1.85	419(42300) 332(29750)	414(42300) 333(29600)	550/300	500/300	605/245

^a In solution (1.6×10^{-5} mol/L); ^b ϵ_{max} : L·mol⁻¹·cm⁻¹; ^c Powder

溶液荧光光谱表明 P1 发蓝绿色光, 最大发光波长为 441 nm, 与模型分子 BPC₉ 比较红移 26 nm, 溶剂的极性对其光谱行为影响不大(图 4); P2 发绿色光, 最大发光波长为 550 nm, 溶剂的极性对 P2 的光谱行为影响很大, 随着溶剂极性增大, 最大发射波长蓝移, 且强度降低, 这可能是由于聚

合物中丙烯酮结构的互变异构所致, 溶剂极性增大烯醇式含量增加, 共轭长度变短; 另一方面, 在相对弱极性溶剂(二氯甲烷)中, P2 的聚合物链段易于聚集, 存在浓度猝灭效应。在固态荧光光谱中 P1 的最大发光波长在 530 nm, 与模型分子 BPC₉ 相比红移 63 nm; P2 最大发光波长在 605 nm(表 1)。

REFERENCES

- 1 Swager T M, Gil C J, Wrighton M S. *J Phys Chem*, 1995, 14: 4886 - 4893
- 2 Bunz U H F. *Chem Rev*, 2000, 100: 1605 - 1644
- 3 Egbe D A M, Carbonnier B, Ding L M, Mühlbacher D, Birckner E, Pakula T, Karasz F E, Grummt U W. *Macromolecules*, 2004, 37: 7451 - 7463
- 4 Khatyr A, Ziessel R. *J Org Chem*, 2000, 65: 3126 - 3134
- 5 Woo H S, Graham S C, Halliday D A, Bradley D D C, Friendet R H. *Phys Rev*, 1992, B46: 7379 - 7389
- 6 Fang Q, Yamamoto T. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 795 - 800
- 7 Uchida T, Kozawa K, Kumura Y, Goto Y. *Synth Met*, 1995, 71: 1705 - 1706
- 8 Rehab A. *Eur Polym J*, 1998, 34(12): 1845 - 1855
- 9 Yu Jianxin(余建鑫), Zhang Wannian(张万年), Zhang Lei(张蕾), Lü Jianguo(吕加国), Zhu Ju(朱驹). *Chin J Med Chem(中国药物化学杂志)*, 2001, 11(6): 349 - 352
- 10 Kim C, Chang Y, Kim J S. *Macromolecules*, 1996, 29: 6353 - 6355
- 11 Peng Q, Lu Z Y, Huang Y, Xie M G, Xiao D, Han S H, Peng J B, Cao Y. *J Mater Chem*, 2004, 14: 396 - 401
- 12 Balooch M, Wang W E, LeMay J D. *J Nucl Mater*, 1999, 270: 248 - 252

**SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF
POLY(ARYLENE ETHYNYLENE)S CONTAINING
1,3,5-TRIAZINE OR CHALCONE UNITES**

LUO Chunhua, ZHAO Ling, WANG Yuechuan, CHENG Ge

(School of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Poly(arylene ethynylene)s, P1 and P2 containing 1,3,5-triazine and chalcone unites respectively, were synthesized by Sonogashira coupling reaction. These polymers exhibited good solubility in common organic solvents, such as dichloromethane, chloroform, and tetrahydrofuran. The molecular weight M_w of P1 was 6390 with polydispersity (*PDI*) being 2.33 and that of P2 was 6870 with polydispersity (*PDI*) being 1.85 characterized by GPC. The photophysical properties were analyzed by solution and solid state photoluminescence spectroscopy. P1 emitted blue fluorescence at around 441 nm in CH_2Cl_2 or THF solutions under UV excitation. The photoluminescence behavior of P2 was dependent on the solvent, with green emitting light at around 550 nm in CH_2Cl_2 solution and 500 nm in THF solution. Powder photoluminescence spectra of P1 and P2 showed that the peak wavelengths respectively shifted to 530 and 605 nm.

Key words 1,3,5-Triazine, Chalcone, Poly(arylene ethynylene), Sonogashira coupling, Photoluminescence