

研究论文

含手性三联苯腰接型液晶聚乙炔的合成及其“甲壳效应”

谌 烈^a 孔欢玲^a 陈义旺^{a,b*} 李 璠^a(^a南昌大学高分子研究所 南昌 330031; ^b南昌大学化学系 南昌 330031)

摘 要 设计、合成了一种新单体,并由 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$ ($\text{nbd}=2,5$ -降冰片二烯)催化聚合反应制备了一种具有较高相对分子质量(质均相对分子质量为30300)的含手性三联苯液晶聚乙炔 $\text{PAM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ $\{ - [\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{OCO-terphenyl}(\text{OR}^*)_2]_n - \}$, $\text{R}^* = (\text{S})$ -2-甲基丁基。由于手性基团和三联苯液晶基元的引入,单体具有互变手性近晶C相,而聚合物则呈现互变的手性近晶A相液晶行为。三联苯液晶基元以重心位置连接于聚合物主链并围绕主链所产生的“甲壳效应”赋予了聚合物很高的热稳定性(356℃)、发光性能和聚集诱导增强发光特性。其薄膜状态下的发光强度明显大于其在稀溶液状态下的发光强度,且内量子效率和外量子效率分别为0.214和0.023。紫外光激发下,聚合物在液晶状态下的发光强度明显优于溶液和薄膜状态,并且发光谱带发生了红移。

关键词 聚乙炔,液晶,手性,发光性能,“甲壳效应”

中图分类号:O631.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)11-1231-09

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00549

掺杂聚乙炔具有金属的导电性^[1],然而未取代的聚乙炔具有不熔化、不溶解等缺点。如果将液晶基元作为侧链引入到聚乙炔主链上形成液晶聚乙炔(LCPAs),不但可以提高聚乙炔的溶解性能,而且液晶基元在外场(温度、力、电和磁等)作用下的取向性还可以赋予优异的光电性能。按照液晶基团的连接位置不同,侧链液晶聚乙炔(SCLCPAs)可以分为尾接型和腰接型SCLCPAs两大类。前者是液晶基元的末端连接于聚乙炔主链上;后者则是液晶基元在重心位置(或腰部)与聚乙炔主链相连,其间隔基比较长(碳数大于4时)的称为腰接型SCLCPAs,间隔基比较短的(碳数小于3时)称为甲壳型SCLCPAs^[2]。在尾接型SCLCPAs中,液晶基元的取向作用可以诱导共轭主链的取向,从而赋予聚乙炔良好的光电特性;而腰接型SCLCPAs中的液晶基元由于横挂于聚乙炔主链,可以迫使主链更加伸展,有效提高其共轭链长,增强其光电特性;同时液晶基元包裹于液晶主链周围,可以有效地提高聚乙炔的抗氧化能力和热稳定性。周其凤等^[2]对基于柔性主链结构的甲壳型液晶高分子进行了大量的研究。目前有关尾接型SCLCPAs^[3]的研究报道较多,而有关基于刚性主链的腰接型SCLCPAs的研究则刚刚起步。

由于手性聚合物在偏振发光膜、不对称电极和荧光传感器等方面具有潜在而广泛的用途,因此具有手性结构的共轭聚合物的合成成为当今的研究热点^[4]。如果将手性基团引入液晶共轭聚合物中,既可使共轭聚合物具有圆偏振光发光特性;还有望形成铁电性液晶必需的手性近晶C相(SmC^*),从而获得具有快速光电响应的铁电性液晶共轭聚合物(FLCCPs)^[5]。

三联苯既是很好的发光基团又是很好的液晶基元^[6]。前文^[7-10]报道了一系列含三联苯液晶基元共轭聚合物的合成,结果表明,通过三联苯液晶基元在受热后的自发取向使聚合物分子易于取向;同时能量可以从液晶三联苯侧链转移到聚合物主链,从而提高聚合物的发光效率。本文将手性三联苯以重心位置连接于具有电活性的刚性聚乙炔主链,合成了新型含手性三联苯腰接型液晶聚乙炔,对单体和聚合

物的结构进行了表征,研究了三联苯液晶基元及其“甲壳效应”对聚合物的热稳定性和发光性能的影响,同时研究了手性基团和三联苯液晶基元对单体和聚合物液晶性能的影响。

1 实验部分

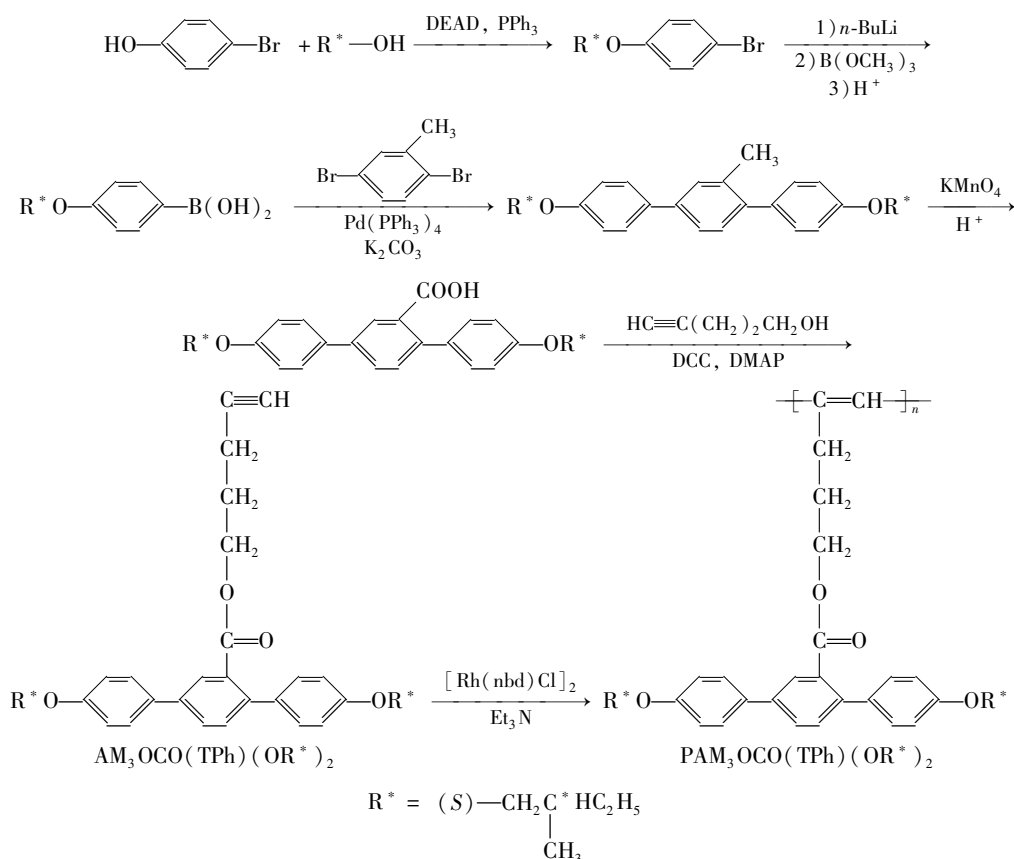
1.1 试剂和仪器

正丁基锂(*n*-BuLi)、硼酸三甲酯[B(OCH₃)₃]、2,5-二溴甲苯、对溴苯酚、4-戊炔-1-醇、四三苯基磷钯[Pd(PPh₃)₄]、偶氮二甲酸二乙酯(DEAD)和[Rh(nbd)Cl]₂(nbd=2,5-降冰片二烯,Alfa Aesar公司)均为化学纯;(S)-2-甲基-1-丁醇(98%,Tokyo Kasei(TCI)公司);其它试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司,四氢呋喃(THF)和三乙胺(Et₃N)均经金属钠干燥处理后使用。

Shimadzu IR Prestige-21 型红外光谱仪(日本岛津公司),KBr 压片;Bruker Vance 600 MHz 型核磁共振仪(NMR,德国布鲁克公司),CDCl₃为溶剂,四甲基硅烷为内标;Waters Breeze GPC 系统(美国沃特世公司),脱气 THF 作淋洗剂,淋洗速度为 1.0 mL/min,以相对分子质量在 10²~10⁶ 范围内的单分散聚苯乙烯标样进行相对分子质量标定;PerkinElmer TGA 7 型热失重分析仪(TGA,美国珀金埃尔默公司),N₂气气氛,升温速率为 10 °C/min;DSC-60 型差示扫描量热仪(DSC,日本岛津公司),N₂气气氛,气体流速为 25 mL/min,升降温速率均为 10 °C/min;Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射仪(XRD,德国布鲁克公司),铜靶,30 kV/20,λ=0.154 nm,扫描速率为 1°/min;带热台(Instec HS 400)的 Nikon E600POL 光学偏光显微镜(POM,日本尼康公司);PerkinElmer Lambda 750s 型紫外-可见光谱仪(美国珀金埃尔默公司);Hitachi F-7000 型荧光光谱仪(日本日立公司);Vario Elementar III 型元素分析仪(EA,德国 Elementar公司);HPLC-MS ZQ4000/2695 型高效液相色谱-质谱联用仪(MS,美国沃特世公司)。

1.2 实验过程

单体和聚合物的合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic routes of AM₃OCO(TPh)(OR^{*})₂ and PAM₃OCO(TPh)(OR^{*})₂

1.2.1 4-溴-4'-((S)-2-甲基丁基)氧基苯的合成 向装有 10.6 g(0.04 mol)三苯基膦(TPP)和 2.65 g(0.03 mol)(S)-2-甲基-1-丁醇的 50 mL THF 溶液的两颈烧瓶中加入 6.92 g(0.04 mol)对溴苯酚、17.4 g DEAD(质量分数为 40%的甲苯溶液,0.04 mol)的 40 mL THF 溶液。在 N_2 气保护下常温搅拌反应 24 h。反应完成后,旋转蒸发除去溶剂,粗产物以 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=8:1$ 的混合溶剂为洗脱剂的硅胶色谱柱分离,得到无色液体 1.70 g,产率 80%; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}$), δ : 0.93 ~ 0.95 (t, 3H, $-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$), 0.98 ~ 1.00 (d, 3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.24 ~ 1.28 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$), 1.70 ~ 1.80 (m, 1H, $-\text{OCH}_2-\text{CH}$), 3.68 ~ 3.76 (d, 2H, $-\text{OCH}_2-\text{CH}$), 6.75 ~ 6.77 (d, 2H, Ar—H), 7.33 ~ 7.35 (d, 2H, Ar—H)。

1.2.2 4-[(S)-2-甲基丁基]氧基苯硼酸的合成 称取 2.43 g(0.01 mol) 4-溴-4'-[(S)-2-甲基丁基]氧基苯于两颈烧瓶中,加入 30 mL 干燥的 THF, N_2 气氛下冷却至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 用恒压滴液漏斗向其中缓慢滴加 4.4 mL $n\text{-BuLi}$ (2.72 mol/L 正己烷溶液, 0.012 mol), 低温反应约 1 h 后, 再向其中滴加 1.36 mL $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (0.012 mol) 和 5.2 mL THF 的混合溶液, 反应体系逐渐升至室温, 过夜。反应完成后逐滴加入质量分数为 10% 的稀盐酸, 搅拌反应约 1 h, 用乙醚萃取 3 次, 有机相用无水硫酸镁干燥过夜, 过滤, 旋干, 粗产物用少量 THF 溶解, 最后用大量的正己烷沉淀, 抽滤, 得到白色晶体 1.40 g, 产率 67.0%, 熔点 $109\sim111\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2.3 2,5-二[4'-((S)-2-甲基丁基)氧基苯基]甲苯的合成 将 1.25 g(0.005 mol) 2,5-二溴甲苯、1.38 g(0.01 mol) K_2CO_3 、9 mL H_2O 和 0.192 g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 加入到两颈烧瓶中, N_2 气保护下加入 12 mL 甲苯, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 用恒压滴液漏斗向其中滴加 9 mL (1.38 g, 0.01 mol) 4-[(S)-2-甲基丁基]氧基苯硼酸的乙醇溶液, 搅拌反应 48 h。反应完成后, 用氯仿萃取 3 次, 将有机相旋干, 粗产物以 $V(\text{石油醚}):V(\text{二氯甲烷})=6:1$ 的混合溶剂为洗脱剂的硅胶色谱柱分离, 得到白色晶体, 产率 45.6%, 熔点 $69\sim71\text{ }^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}$), δ : 0.96 ~ 0.99 (t, 6H, $-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$), 1.02 ~ 1.06 (d, 6H, $-\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.50 ~ 1.68 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.78 ~ 1.94 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}$), 2.33 ~ 2.35 (s, 3H, Ar— CH_3), 3.77 ~ 3.87 (d, 4H, $-\text{OCH}_2$), 6.93 ~ 6.99 (s, 4H, Ar—H), 7.28 ~ 7.29 (d, 1H, Ar—H), 7.39 ~ 7.52 (d, 2H, Ar—H), 7.54 ~ 7.56 (d, 4H, Ar—H)。

1.2.4 2,5-二[4'-((S)-2-甲基丁基)氧基苯基]苯甲酸的合成 将 2.00 g(4.8 mmol) 2,5-二[4'-((S)-2-甲基丁基)氧基苯基]甲苯于圆底烧瓶中, 加入 30 mL 吡啶使其溶解, 然后加入 2.7 mL 水和 3.0 g 高锰酸钾 (KMnO_4), 加热回流 2 h。然后每隔 0.5 h 加入 4.5 mL 水和 1.5 g KMnO_4 , 重复 4 次。5 ~ 6 h 后加入 30 mL 水, 保持回流过夜。反应完成后, 趁热过滤除去二氧化锰并用热水清洗滤饼, 滤液浓缩后加入稀盐酸调节 pH 值为 3 ~ 4, 抽滤得到淡黄色的固体产物, 干燥, 产率 50.3%, 熔点 $110\sim112\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2.5 5-{2,5-二[4'-((S)-2-甲基丁基)氧基苯基]羰基}-1-戊炔[$\text{AM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$]的合成 将 0.89 g(2.00 mmol) 2,5-二[4'-((S)-2-甲基丁基)氧基苯基]苯甲酸、0.22 g(2.62 mmol) 4-戊炔-1-醇、0.08 g(0.47 mmol) 对甲苯磺酸及 0.06 g(0.49 mmol) 4-二甲氨基吡啶(DMAP)加入到圆底烧瓶中, 在 N_2 气保护下加入 80 mL 干燥的二氯甲烷使其溶解。将上述溶液用冰水浴冷却至 $0\sim5\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌下用恒压漏斗向其中滴加含 0.62 g(3.02 mmol) N,N' -二环己基碳二亚胺(DCC)的 25 mL 二氯甲烷溶液, 反应混合物在室温下搅拌过夜。过滤出反应过程中形成的尿素, 将滤液旋干。粗产物用硅胶色谱柱分离, 采用氯仿做淋洗液, 过柱后的终产物以乙醇重结晶, 得到白色晶体, 产率 50.3%; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}$), δ : 0.95 ~ 0.99 (t, 6H, $-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$), 1.03 ~ 1.05 (d, 6H, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$), 1.24 ~ 1.29 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$), 1.62 ~ 1.65 (m, 3H, $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2-\text{CH}_2$), 1.90 ~ 1.93 (m, 4H, $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2, -\text{OCH}_2-\text{CH}$), 3.79 ~ 3.87 (d, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2$), 4.16 ~ 4.19 (t, 2H, $\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}$), 6.93 ~ 7.00 (d, 4H, Ar—H), 7.39 ~ 7.41 (d, 2H, Ar—H), 7.55 ~ 7.57 (d, 3H, Ar—H), 7.67 ~ 7.69 (d, 1H, Ar—H), 7.95 ~ 7.97 (d, 1H, Ar—H); $^{13}\text{C NMR}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}$), δ : 169.30 (Ar—COO), 159.27 和 158.88 (与 OCH_2 直接相连的 2 个苯环碳), 140.03 (三联苯核心碳), 139.48 (三联苯核心碳), 133.29 (三联苯核心碳), 131.98 (与 COOCH_2 直接相连的苯环碳), 131.49, 129.31, 128.02, 114.94, 114.30 (三联苯核心碳), 83.21 ($\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$), 72.94

(Ar—OCH₂), 68.75 (≡CH), 63.53 (Ar—COOCH₂), 34.74, 32.69 (Ar—OCH₂CH), 27.37 (Ar—COOCH₂CH₂), 26.16 (—CH₂CH₃), 16.55 (CH≡C—CH₂), 14.97 (Ar—OCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃), 11.32 (—CH₂CH₃); MS (CI), *m/z*: 511.7 (*M*⁺); 元素分析实测值(计算值)/%: C 79.6(79.696), H 7.83(7.81)。

1.3 聚合反应

除聚合物的提纯是在开放系统中进行外,聚合反应和操作均采用 Schlenk 技术在干燥 N₂ 气环境下进行,其操作步骤如下:

向带有一支侧管的 20 mL 的 Schlenk 管中加入 0.62 g (1.19 mmol) 单体 AM₃OCO(TPh)(OR^{*})₂, 对体系抽冲 N₂ 气 3 次, 然后注入 1.4 mL 新蒸馏的 THF 溶解单体。在另一支 Schlenk 管中加入 11.1 mg [Rh(nbd)Cl]₂·0.7 mL 新蒸馏的 THF 和 3.0 mL 新鲜干燥的 Et₃N 制成催化剂溶液。上述 2 个 Schlenk 管在 60 °C 陈化 15 min 后, 用注射器将单体溶液转移到催化剂溶液中。N₂ 气条件下于 60 °C 反应 24 h 后冷却至室温, 并加入 5 mL 氯仿稀释, 然后通过一根塞有脱脂棉的玻璃滴管滴加到剧烈搅拌的 500 mL 丙酮中, 将静置过夜后的沉淀用砂芯漏斗过滤, 干燥至恒重。

PAM₃OCO(TPh)(OR^{*})₂: 淡黄色的固体粉末, 产率 54.3%; 质均相对分子质量 *M*_w = 30300, 数均相对分子质量 *M*_n = 21300, 相对分子质量分布 MWD = *M*_w/*M*_n = 1.42, 其 GPC 图如图 1 所示。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃-d), δ: 0.70 ~ 2.25 (m, 22H, CH(CH₃)CH₂CH₃, ≡C—CH₂CH₂), 3.50 ~ 3.85 (m, 6H, Ar—OCH₂, Ar—COOCH₂), 5.64 ~ 5.67 (m, 1H, *cis*-CH=), 6.60 ~ 7.05 (m, 4H, Ar—H), 7.30 ~ 7.80 (m, 7H, Ar—H); 元素分析实测值(计算值)/%: C 79.72(79.69), H 7.84(7.81)。

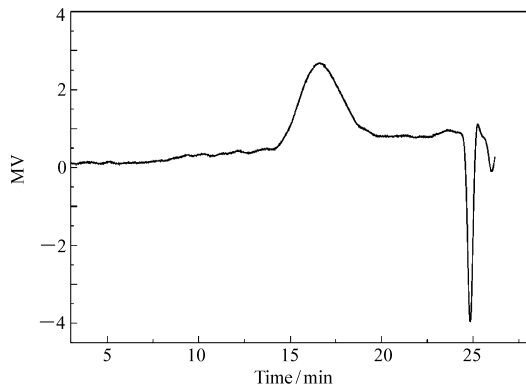


图 1 聚合物 PAM₃OCO(TPh)(OR^{*})₂ 的 GPC 谱图

Fig. 1 GPC curve of PAM₃OCO(TPh)(OR^{*})₂

2 结果与讨论

2.1 结构表征

纯化产物的结构表征数据与其分子结构相吻合。从红外谱图(图 2)可以看出, 单体中 ≡C—H 的伸缩振动出现在 3268 cm⁻¹, C≡C 的对称伸缩振动出现在 2108 cm⁻¹, ≡C—H 的面外弯曲振动出现在 675 cm⁻¹, 而聚合物在这些位置均没有出现吸收峰。在 GPC 图(图 1)上没有出现单体的峰, 说明聚合反应比较完全。从¹H NMR 谱图(图 3)可以看出, 聚合物中在 δ 5.64 ~ 5.67 处出现了新的振动峰, 此峰归属于共轭多烯主链上顺式双键氢, 其它的峰也得到了很好的归属, 进一步说明单体已成功聚合。从¹H NMR 谱图计算得到聚合物中顺式聚合物的含量^[11](%) 为 {*A*_{cis}/[(*A*_{cis} + *A*_{total})/12]} × 100 = 0.35%, 即反式含量为 99.65%, 式中, *A*_{cis} 是顺式主链烯烃质子的面积, 而 *A*_{total} 为所有的苯环质子面积与所有主链反式烯烃质子氢的峰面积之和。反式聚合物的含量之所以这么高, 可能是由于侧链的位阻太大迫使聚合物主链形成反式排列以降低整个分子

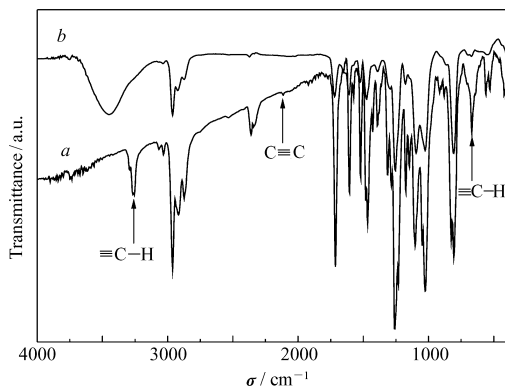


图 2 单体 AM₃OCO(TPh)(OR^{*})₂ (a) 和聚合物 PAM₃OCO(TPh)(OR^{*})₂ (b) 的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of monomer AM₃OCO(TPh)(OR^{*})₂ (a) and polymer PAM₃OCO(TPh)(OR^{*})₂ (b)

的能量^[12]。

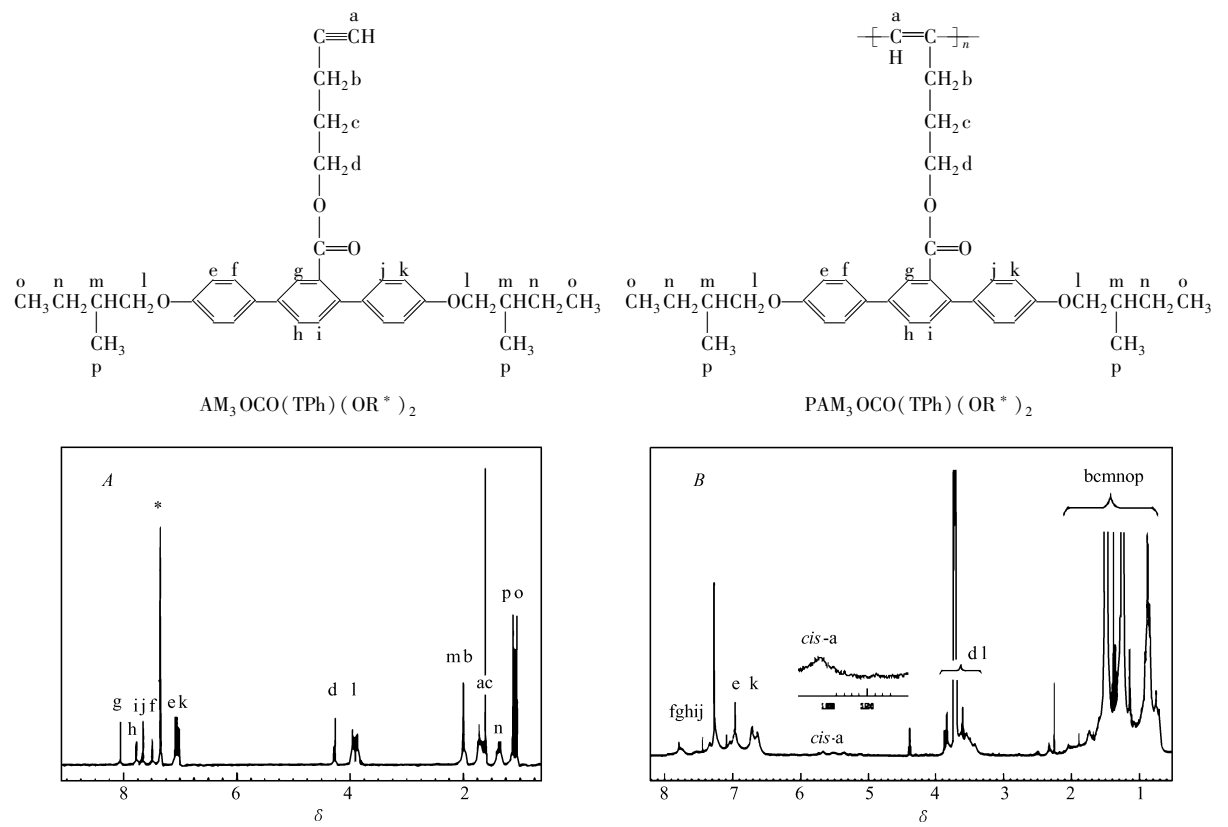


图3 单体 $\text{AM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (A) 和聚合物 $\text{PAM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (B) 的¹H NMR 谱图(氘代氯仿为溶剂)

Fig. 3 ¹H NMR spectra of monomer $\text{AM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (A) and polymer $\text{PAM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (B) with deuterated chloroform as solvent

2.2 热稳定性能及液晶性能

由热失重分析得到,聚合物的分解温度高达 356 ℃,比含三联苯液晶基元尾接型液晶聚乙炔(分解温度为 300 ℃)^[7]有明显提高,这是由于液晶基元于腰部连接于聚合物主链产生的“甲壳效应”能够更好的保护聚合物主链,提高了聚合物的热稳定性。

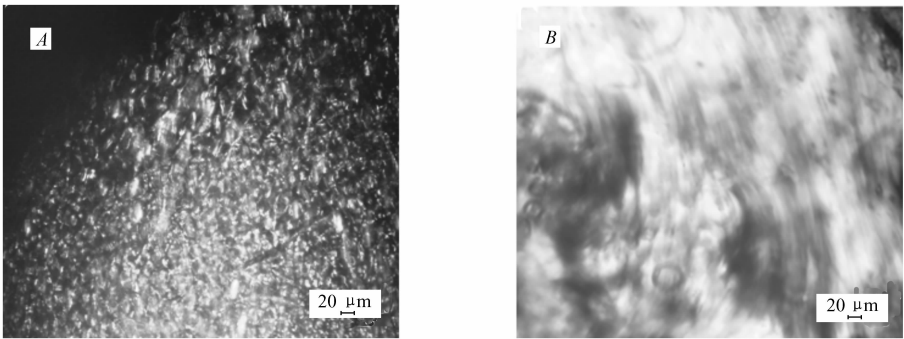


图4 单体 $\text{AM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (56 ℃) (A) 和聚合物 $\text{PAM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (163 ℃) (B) 从各向同性熔体冷却下来时形成的液晶织构(冷却速率为 1 ℃/min)

Fig. 4 Mesomorphic textures observed on cooling of $\text{AM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ at 56 °C (A) and $\text{PAM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ at 163 °C (B) from their isotropic melts at a cooling rate of 1 °C/min

图 4 为单体和聚合物液晶态的 POM 图。三联苯液晶基元的存在赋予了单体和聚合物热致液晶行为,手性末端基的引入使单体和聚合物均形成手性近晶相。当单体从各向同性状态逐渐降温时,由于手性末端基和三联苯液晶基元存在,逐渐从黑色的背景中出现指纹状的 SmC^* 相扇形织构,而 SmC^* 相的形成有望获得具有更快光电响应速度的铁电性液晶。聚合物从各向同性状态逐渐降温时出现手性近晶 $A(\text{SmA}^*)$ 相织构。

单体和聚合物的 DSC 曲线(图 5)表明,在单体的第 2 次升温曲线中,在 $43.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现大的放热峰是小晶体的重结晶峰,在 $71.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现很强的 $\text{SmC}^* \rightarrow \text{i}$ 相转变吸热峰,可能是由于升温太快,没有出现 k-SmC^* 相转变的吸热峰,但从 POM 图可以看到,升温过程中单体的液晶范围为 $48.3 \sim 71.0\text{ }^{\circ}\text{C}$;从第 1 次降温曲线可以看出其 i-SmC^* 相转变和 $\text{SmC}^* \rightarrow \text{k}$ 相转变分别位于 63.4 和 $40.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。聚合物的 DSC 曲线中,只有第 1 次降温过程中在 $93.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处出现了放热峰,在第 2 次降温过程中没有出现明显的相转变峰,可能是由于升温速度太快或者是聚合物的液晶性能不好所导致,但是由 POM 照片可得出其液晶范围是 $93.4 \sim 186.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

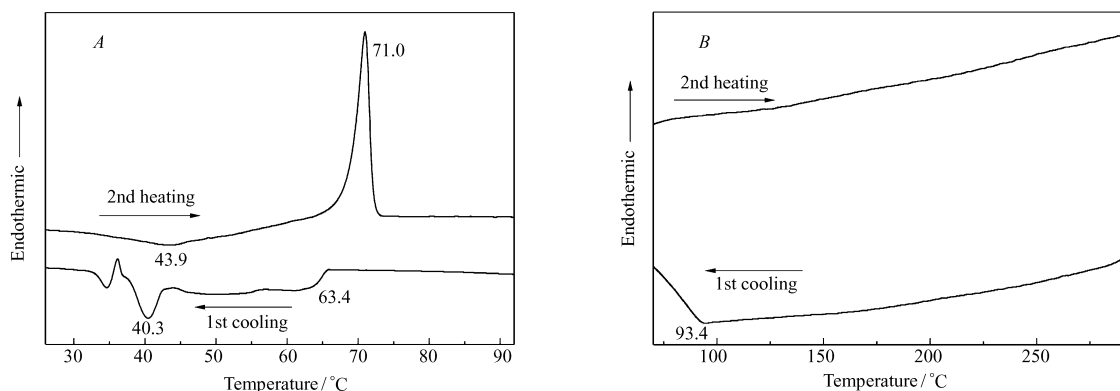


图 5 单体 $\text{AM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (A) 和聚合物 $\text{PAM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (B) 的 DSC 曲线 (N_2 气氛,扫描速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Fig. 5 DSC thermograms of $\text{AM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (A) and $\text{PAM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (B) recorded under nitrogen at a scan rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

将单体和聚合物加热至液晶态,用液氮对样品进行淬冷,可以保持液晶聚集形态结构,所得 XRD 与变温一维 XRD 结果相一致^[13]。图 6 为经淬冷得到的单体和聚合物的 XRD 图。从图 6 可以看出,单体

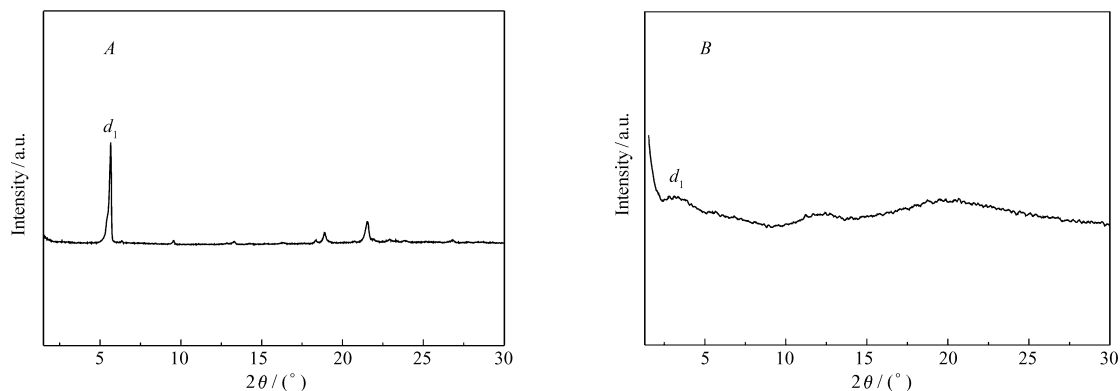


图 6 单体 $\text{AM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (A) 和聚合物 $\text{PAM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (B) 的 XRD 图(液晶态样品经过液氮淬冷)

Fig. 6 XRD patterns of $\text{AM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (A) and $\text{PAM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (B) quenched with liquid nitrogen from their liquid-crystalline states

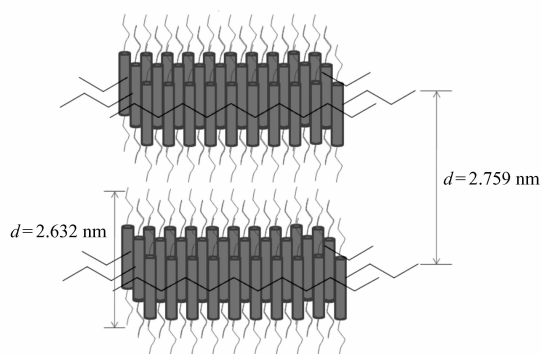
在 $2\theta = 5.7^\circ$ 处有 1 个尖锐的衍射峰,说明分子内液晶基元呈层状排列的近晶相。由 Bragg 方程可以计算出所对应的层间距 $d = 1.551 \text{ nm}$,远远短于液晶基元最大伸展构型分子长度 l ($l = 2.632 \text{ nm}$, $d/l = 0.59$),因此,手性末端基的引入使层内液晶基元采取倾斜排列的 SmC^* 相,这与 POM 观察结果相一致。聚合物在 $2\theta = 3.3^\circ$ 时同样也有 1 个衍射峰,相应的 $d = 2.759 \text{ nm}$,与液晶基元的最大伸展构型分子长度 l ($l = 2.632 \text{ nm}$, $d/l = 1.05$) 相当,这也意味着液晶基元侧链是垂直于主链排列的^[14],呈现单层排列的 SmA^* 相。Scheme 2 显示了聚合物液晶态的分子结构排列。

2.3 紫外-可见吸收光谱和光致发光

单体和聚合物在四氢呋喃溶液中均显示了较强的紫外吸收,其最大吸收峰分别位于 292 和 297 nm,均归属于共轭三联苯液晶基元的 $\pi-\pi^*$ 的跃迁的吸收。单体在 360 nm 以后没有紫外吸收,而聚合物的紫外吸收一直延伸到 425 nm,这应归为聚乙炔主链的吸收,说明三联苯液晶基元引起的“甲壳效应”提高了聚乙炔主链的共轭程度。

由于三联苯既是液晶基元,又是发光基团。图 7 为聚合物在溶液、薄膜和液晶态下的荧光光谱图。当激发光的波长为 315 nm 时,0.05 mmol/L 聚合物的四氢呋喃溶液在 415 nm 处发出强的荧光,荧光量子效率 Φ_F 为 23.7%。聚合物的紫外吸收峰位于 260 ~ 425 nm,而三联苯液晶基元的发光带在 380 nm 左右^[7-10],因此聚合物的发光中心包括了三联苯发光侧链和聚乙炔的共轭主链,且三联苯发出的光能部分地被主链吸收而进一步激发主链发光,从而使主链发光增强,与唐本忠等^[15]的报道相类似。

聚集诱导增强发光 (AIEE, aggregation-induced emission enhancement) 是指某些共轭聚合物在高浓度 (如薄膜状态) 时的发光强度大于稀溶液状态,这在光电子学上具有潜在应用价值^[16]。然而,共轭聚合物通常产生的大量激基复合物,会使荧光猝灭,极大的限制了有机发光材料的应用范围,成为固体发光材料研究领域中的难题。前文^[17]报道的含三联苯液晶基元的尾接型 SCLCPAs 在薄膜状态下的发光强度就明显弱于溶液状态下的发光强度。图 7 为聚合物在不同状态下的荧光光谱图。从图 7 可以看出,对于含三联苯液晶基元的腰接型 SCLCPA ($\text{PAM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$),其薄膜状态下的发光强度明显大于其在稀溶液状态下的发光强度,且内量子效率和外量子效率分别为 0.214 和 0.023 (测量时以 Al_2O_3 粉末为参比),由此可以推断,在腰接型聚合物 $\text{PAM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ 中存在 AIEE 现象,这可能是由于大体积的三联苯侧链及其“甲壳效应”减少了链间的强相互作用,有效地降低了激基复合物的形成,因而提高了聚合物的发光效率。此外,聚合物在用液氮淬冷液晶状态下的发光强度比在溶液和薄膜状态下有所增强,并且发光谱带发生了红移,这是因为液晶状态 (热作用) 下,三联苯液晶基元的有序排列和大体积的三联苯侧链围绕主链所带来的“甲壳效应”增加了共轭主链的取向程度,提高了聚合物的有效共轭链长度。



Scheme 2 Schematic drawing of the layer structure of the $\text{PAM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ (The grey cylinder represents terphenyl mesogen)

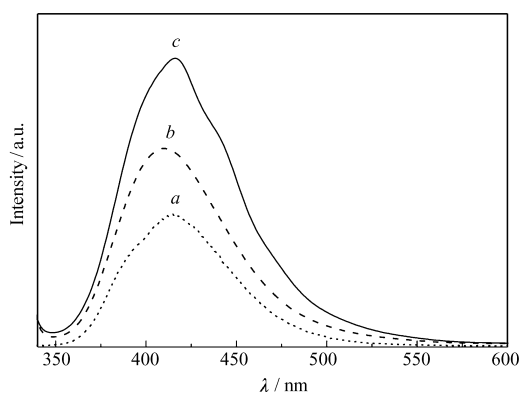


图 7 $\text{PAM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ 在不同状态下的荧光光谱图

Fig. 7 Photoluminescence spectra of the polymer $\text{PAM}_3\text{OCO}(\text{TPh})(\text{OR}^*)_2$ in different states

a. solution state; b. thin film state at room temperature; c. liquid-crystalline state. Excitation wavelength: 315 nm

3 结 论

手性三联苯液晶基元赋予了单体和聚合物良好的手性液晶相行为,由于液晶基元以重心位置连接于聚合物主链有效提高了聚合物的有效共轭链长度,使聚合物呈现出很高的热稳定性、发光性能和聚集诱导增强发光特性。

参 考 文 献

- [1] Shirakawa H, Louis E J, Macdiarmid A G, *et al.* Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(\text{CH})_x$ [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1977, **16**: 578-580.
- [2] CHEN Xiaofang, FAN Xinghe, WAN Xinhua, *et al.* Review and Progress in the Study of Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymer [J]. *Chem J Chinese Univ*, 2008, **29**(1): 1-12 (in Chinese).
陈小芳, 范星河, 宛新华, 等. 甲壳型液晶高分子研究进展与展望 [J]. 高等学校化学学报, 2008, **29**(1): 1-12.
- [3] Xu X Y. Compatibilization of PBT/PP Blends by Adding Side-chain Liquid Crystalline Ionomer with Quaternary Pyridinium Groups [J]. *Chem Res Chinese Univ*, 2011, **27**(1): 140-144.
- [4] Lam W Y, Tang B Z. Functional Polyacetylenes [J]. *Acc Chem Res*, 2005, **38**(9): 745-754.
- [5] Suda K, Akagi K. Electro-optical Behavior of Ferroelectric Liquid Crystalline Polyphenylene Derivatives [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, **46**(11): 3591-3610.
- [6] Goulding M, Greenfield S, Parri O, *et al.* Liquid Crystals with a Thiomethyl End Group: Lateral Fluoro Substituted 4-(*trans*-4-(*n*-Propyl)) Cyclohexylethyl-4'-thiomethylbiphenyls and 4-*n*-Alkyl-4"-thiomethylterphenyls [J]. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1995, **265**: 2593-2606.
- [7] Zhou D, Chen Y W, Chen L, *et al.* Synthesis and Properties of Polyacetylenes Containing Terphenyl Pendant Group with Different Spacers [J]. *Macromolecules*, 2009, **42**(5): 1454-1461.
- [8] Chen L, Chen Y W, Yao K, *et al.* Synthesis and Helical Conformation of Novel Optically Active Liquid Crystalline Poly(*p*-phenylene)s Containing Cyanoterphenyl Mesogen as Pendant [J]. *Macromolecules*, 2009, **42**(14): 5053-5061.
- [9] Chen L, Chen Y W, Zhou D, *et al.* Enhanced Photoluminescence, Mesomorphism and Conformation of Liquid-Crystalline Conjugated Polymers with Terphenyl Mesogen Pendants [J]. *Macromol Chem Phys*, 2011, **212**(1): 24-41.
- [10] Zhou D, Chen Y W, Chen L, *et al.* Synthesis and Phase Behavior of Poly(1-alkyne) with Liquid Crystalline-induced Luminescence Enhancement [J]. *Chem Res Chinese Univ*, 2010, **26**(6): 1035-1044.
- [11] Lam W Y, Dong Y P, Cheuk K L, *et al.* Block Copolymer Self-Assembly Induced Compatibilization of PCL/PS-PEP Blends [J]. *Macromolecules*, 2002, **35**(4): 1229-1240.
- [12] ZHOU Dan. Synthesis and Properties of Liquid Crystalline Polyacetylenes Containing Terphenyl Pendants with Different Spacer Lengths, Substituents and Terminal Groups [D]. Nanchang: Nanchang University, Department of Chemistry, 2010 (in Chinese).
周丹. 基于不同间隔基长度、不同取代基和不同末端基的三联苯液晶聚乙炔的合成及性能研究 [D]. 南昌: 南昌大学化学系, 2010.
- [13] Xiao A Z, Hui Z, Yuan G, *et al.* Functional Poly(phenylacetylene)s Carrying Azobenzene Pendants: Polymer Synthesis, Photoisomerization Behaviors, and Liquid-crystalline Property [J]. *Polymer*, 2011, **52**(23): 5290-5301.
- [14] Chen S, Gao L C, Zhao X D, *et al.* Synthesis and Properties of Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymers with Asymmetry Mesogenic Core [J]. *Macromolecules*, 2007, **40**(16): 5718-5725.
- [15] Dong Y P, Lam W Y, Peng H, *et al.* Syntheses and Mesomorphic and Luminescent Properties of Disubstituted Polyacetylenes Bearing Biphenyl Pendants [J]. *Macromolecules*, 2004, **37**(17): 6408-6417.
- [16] Qin A J, Jim K W, Tang Y H, *et al.* Aggregation-Enhanced Emissions of Intramolecular Excimers in Disubstituted Polyacetylenes [J]. *J Phys Chem B*, 2008, **112**(31): 9281-9288.
- [17] Zhou D, Chen Y W, Chen L, *et al.* Effects of Substitution and Terminal Groups for Liquid-crystallinity Enhanced Luminescence of Disubstituted Polyacetylenes Carrying Chromophoric Terphenyl Pendants [J]. *Sci China Chem*, 2010, **53**(6): 1302-1315.

Synthesis of Liquid Crystalline Polyacetylene Containing Chiral Terphenyl and Its “Jacket Effect”

CHEN Lie^a, KONG Huanling^a, CHEN Yiwang^{a,b*}, LI Fan^a
(^a*Institute of Polymers, Nanchang University, Nanchang 330031, China;*
^b*Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China*)

Abstract A monomer has been designed, synthesized and polymerized with $[Rh(nbd)Cl]_2-Et_3N(nbd; 2,5\text{-norbornadien})$ catalyst. The liquid crystalline polyacetylene bearing chiral terphenyl mesogen $\{—[(CH=CH(CH_2)_3OCO\text{-terphenyl}(OR^*))_2]_n—, R^* = (S)\text{-2-methylbutyl}, (PAM_3OCO(TPh)(OR^*))_2\}$ was obtained in high molecular mass (mass-average relative molecular mass is 30300). The monomer shows enantiotropic smectic C (SmC^*) phase by introducing chiral groups and terphenyl mesogen, while its corresponding polymer exhibits enantiotropic smectic A (SmA^*) liquid crystalline behavior. The “jacket effect” induced by the terphenyl mesogen linked at mass center position endows the polymer with high thermal stability (356 °C), high photoluminescence and aggregation-induced emission enhancement (AIEE). Upon UV irradiation, the light-emitting of the solid state of the polymer fabricated at room temperature is stronger than that of the dilute solution, and its internal quantum efficiency and external quantum efficiency are 0.214 and 0.023, respectively. Photoluminescence of the polymer quenched from the liquid crystalline state of is obviously stronger and red-shifted than those of the solution and thin film states under excitation at the ultraviolet wavelength.

Keywords polyacetylene, liquid crystal, chirality, photoluminescence, “Jacket effect”