碘催化聚苯撑乙炔分子内环化构筑苯并呋喃共轭聚合物

支俊格^{1*}, 孔祥媚¹, 侯丽霞¹, 金娜¹, 石建兵², 佟斌², 董宇平²

1. 北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081

2. 北京理工大学材料学院, 北京 100081

*通讯作者, E-mail: zhijunge@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-05-15; 接受日期: 2020-06-15; 网络版发表日期: 2020-07-28

国家自然科学基金(编号: 21074012, 21374010)资助项目

摘要 以二甲氧基对苯二炔和烷基取代二卤代苯为单体, 通过Sonogashira反应制备了聚苯撑乙炔P, 在亲电试剂碘催化作用下实现了聚苯撑乙炔中苯炔的分子内环化反应, 得到了含苯并呋喃结构的环化聚合物CP. 优化的环化反应条件是: 以三氯甲烷(CHCl_3)为溶剂, 反应浓度2.1~2.2 mg/mL, 温度40~50°C, 反应5 h, 环化率随碘用量的增加而提高. 环化聚合物CP的溶解性增加, 但因主链共轭结构改变, CP溶液最大吸收波长和荧光发射峰均有蓝移, 发光强度降低; C-I键的存在使CP热稳定性降低. 利用活性C-I键在环化聚合物CP2上引入共轭侧基后, 因共轭结构增大, 所得功能化聚合物FCP2的热稳定性提高, 吸收峰明显变宽, 并发生红移, 荧光发射波长也显著红移.

关键词 聚苯撑乙炔, 分子链内环化反应, 苯并呋喃, 环化率, 功能化聚合物

1 引言

近年来, 共轭聚合物因可作为光电材料而受到了广泛关注^[1~7], 特别是含有苯并噻吩、苯并噻二唑、二酮吡咯、苯并二呋喃二酮等杂环结构的共轭聚合物, 因其特殊的光电性质使其在电致发光器件、光伏电池、化学与生物传感器等领域表现出巨大的应用前景^[6~13]. 例如, 含有苯并二呋喃二酮基元的聚苯撑乙烯衍生物BDPPV改变了PPV本身构象混乱、分子链间作用力弱以及最低未占分子轨道(LUMO)能级高的缺陷, 表现出很高的电子迁移率, 与PPV相比提高了4个数量级^[8]. 一种含二酮吡咯基元的共轭聚合物P4FTVT

通过优化侧链也可获得高的空穴和电子迁移率^[10].

含有氧原子的苯并二呋喃因其平面性好、分子间 $\pi-\pi$ 作用力强、电荷迁移率高、最高占据轨道(HOMO)能级较低、溶解性好等优点, 而被用作优异光电性能共轭聚合物的构筑基元, 被广泛应用于有机光伏聚合物材料的设计中^[14~20]. 例如, 含有苯并二呋喃基元、具有给受体结构的共轭共聚物PBDF-T1制备的器件具有9.43%的效率^[16]; 基于苯并二呋喃和二氟苯并三唑受体的宽带隙共轭聚合物PBDF-T-FBz和PBDF-T-FBz则具有较低的HOMO能级和增强的聚合物分子链相互作用, 制备的器件均显示出很好的光伏性能^[17].

引用格式: Zhi J, Kong X, Hou L, Jin N, Shi J, Tong B, Dong Y. Fabrication of conjugated polymers with benzofuran unit based on I_2 -catalyzed intramolecular cyclization of polyphenylacetylene. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1159–1168, doi: 10.1360/SSC-2020-0085

含有苯并二呋喃或其他芳香杂环结构的共轭聚合物大多采用苯并二呋喃单体和其单体的缩聚而得。此外, 通过亲核试剂杂原子的亲电环化来合成杂环共轭聚合物也是一种有效的方法^[21~27]。例如, Ahn和Lee等^[28]通过三炔和二碘单体的偶联反应制备了苯炔结构的聚合物, 该苯炔聚合物再由二异丙胺催化诱导邻炔苯酚的加成引发分子内环化反应制备了含有苯并二呋喃微孔有机材料, 发现该苯并二呋喃基元可作为光催化剂介导了电子从胺到氧的转移, 催化苯胺的氧化。该研究中, 苯炔是芳香杂环结构化合物的重要构筑单元。小分子芳炔无论是端炔还是中间芳香炔均可在亲核试剂催化下, 在较为温和的条件下发生环化反应来制备苯并杂环及其衍生物^[28~32]。在这些亲核试剂中, 碘单质是比较温和的Lewis酸, 其价格便宜、易于获得以及无毒对环境友好的优点受到了广泛关注, 用碘单质催化苯炔的环化可以高效地获得苯并二呋喃结构及其衍生物^[33~42]。关于小分子芳炔的环化反应, 包括对环化产物的结构、催化体系以及反应条件、影响因素等研究均比较系统, 但是将聚苯炔作为反应物进行分子内环化反应制备含芳香杂环共轭聚合物的报道较少。基于此, 本文以二甲氧基对苯二炔和二卤代苯为单体, 通过Sonogashira偶联反应制备聚苯撑乙炔, 在碘单质催化下进行聚苯撑乙炔中苯炔结构的分子内环化反应, 得到含有苯并呋喃结构的环化共轭聚合物, 探讨了各种反应条件对环化产物结构、环化率及性能的影响; 并进一步利用环化反应引入的活性C-I键将主链含有苯并呋喃结构的共轭聚合物进行功能化, 不仅提高了聚合物的性能, 还可以拓展共轭聚合物种类。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

对苯二酚、1-溴正戊烷、1,4-二甲氧基苯、碘(I_2)、碘化亚铜(CuI)、氢氧化钾(KOH)、五水合硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)等试剂购自北京化学试剂公司(中国); 3-甲基-3-羟基-1-丁炔、二(三苯基膦)二氯化钯、三苯基膦购自Acros公司(比利时); 二氯甲烷、三氯甲烷($CHCl_3$)、石油醚、乙酸乙酯、四氢呋喃(THF)、浓硫酸、冰醋酸、甲苯、三乙胺等分析纯试剂均购自北京化学试剂公司(中国), 其中甲苯、THF和三乙胺干燥后使用。

核磁氢谱(1H NMR)采用德国Bruker ARX400核磁共振波谱仪测定, 以氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标; 傅里叶变换红外光谱(FIR)的测试采用日本Shimadzu公司的Nexus 670红外光谱分析仪, KBr压片; 聚合物分子量采用美国Waters公司的Waters 2410凝胶色谱仪(GPC)进行测定, 窄分布聚苯乙烯为标样, THF为流动相; 热重分析(TGA)采用美国TA公司的TGA-6300热重分析仪, 升温速度为 $10^\circ C/min$, 氮气气氛; 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)分析采用北京普析通用仪器公司的TU-1901双光束可见分光光度计; 荧光光谱的测定采用日本日立公司的F-7000荧光分光光度计。

2.2 聚苯撑乙炔P1和P2的环化反应

聚苯撑乙炔的制备及其分子内环化反应、环化产物的功能化反应路线如图1所示。按照文献方法制备聚苯撑乙炔P^[43], 详细合成过程见网络版补充材料。

聚苯撑乙炔P在碘催化下进行分子内环化反应, 得到含苯并呋喃结构的环化聚合物CP, 具体反应条件及结果见表1, 以P1为例的环化反应如下: 将0.088 g (0.19 mmol)聚合物P1加入到14 mL三氯甲烷中, 氮气气氛下搅拌20 min, 加入碘粉末0.19 g (0.76 mmol), 于 $50^\circ C$ 搅拌反应5 h, 然后用 $Na_2S_2O_3$ 溶液洗去过量的碘,

图1 聚合物的制备

Figure 1 The synthetic route of polymers.

表 1 聚合物P1和P2分子内环化条件及结果

Table 1 The conditions and results of the cyclization reaction of polymers P1 and P2

	Entry	溶剂	[P] (mg/mL)	RU-P/I ₂ ^{a)} (mol/mol)	<i>t</i> (h)	<i>T</i> (°C)	<i>N_p</i> ^{b)} (<i>δ</i> =3.8~4.1)	<i>N_{CP}</i> ^{c)} (<i>δ</i> =3.8~4.1)	产率 (%)	环化率 <i>R_c</i> ^{d)} (%)
P1	1	CHCl ₃	6.2	1:4	5	20	8.39	7.67	80	16.4
	2	CHCl ₃	6.2	1:4	5	30	8.39	7.58	89	18.3
	3	CHCl ₃	6.2	1:4	5	40	8.39	7.06	83	30.2
	4	CHCl ₃	6.2	1:4	5	50	8.39	7.28	82	25.2
	5	CHCl ₃	6.2	1:4	5	40	8.39	7.06	83	30.2
	6	CHCl ₃	3.1	1:4	5	40	8.39	7.30	82	27.8
	7	CHCl ₃	2.1	1:4	5	40	8.39	6.77	76	39.0
	8	CHCl ₃	1.5	1:4	5	40	8.39	6.93	85	35.9
	9	CHCl ₃	2.1	1:4	5	40	8.39	7.37	82	27.8
	10	CHCl ₃	2.1	1:8	5	40	8.39	7.06	85	33.0
	11	CHCl ₃	2.1	1:12	5	40	8.39	6.42	80	47.0
	12	CHCl ₃	2.1	1:16	5	40	8.39	6.31	82	49.4
	13	CHCl ₃	2.1	1:12	3	40	8.39	6.64	81	42.2
	14	CHCl ₃	2.1	1:12	5	40	8.39	6.42	80	47.0
	15	CHCl ₃	2.1	1:12	8	40	8.39	6.82	85	38.2
	16	CHCl ₃	2.1	1:12	5	40	8.39	6.42	80	47.0
	17	THF	2.1	1:12	5	40	8.39	7.06	85	28.8
	18	Toluene	2.1	1:12	5	40	8.39	6.42	85	26.5
P2	19	CHCl ₃	2.2	1:20	5	30	9.69	7.63	60	36.2
	20	CHCl ₃	2.2	1:20	3	50	9.69	6.21	65	61.2
	21	CHCl ₃	2.2	1:20	5	50	9.69	6.29	68	59.8
	22	CHCl ₃	2.2	1:20	7	50	9.69	6.16	72	62.0
	23	CHCl ₃	2.2	1:20	9	50	9.69	5.60	73	71.9
	24	CHCl ₃	2.2	1:24	5	50	9.69	5.39	72	75.6
	25	CHCl ₃	2.2	1:36	5	50	9.69	5.36	74	76.1
	26	CHCl ₃	2.2	1:20	5	40	9.69	6.35	65	58.7
	27	CHCl ₃	2.2	1:12	5	40	9.69	7.37	65	42.5
	28	CHCl ₃	1.7	1:20	5	40	9.69	6.62	62	53.9
	29	THF	2.2	1:12	5	40	9.69	8.31	59	24.3
	30	THF	2.2	1:4	5	40	9.69	9.54	54	2.6

a) RU-P指聚合物P1或P2的重复单元; b) N_p 指核磁氢谱中P1或P2在 $\delta=3.8\sim4.1$ ppm处氢质子的积分值; c) N_{CP} 指CP1或CP2的核磁氢谱中在 $\delta=3.8\sim4.1$ ppm处的氢质子积分值; d) R_c 是指聚合物P1和P2中 $-\text{OCH}_3$ 与相邻芳炔发生环化反应部分占有 $-\text{OCH}_3$ 的比例.

旋转蒸发除去溶剂, 所得粗品用少量CHCl₃溶解, 搅拌下将其缓慢滴入大量无水CH₃OH中, 然后减压过滤得到黑红色固体粉末0.074 g, 即为环化聚合物CP1 (Entry 4, 表1), 产率84%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 0.82~1.00 (m, 6H), 1.24~1.65 (m, 8H), 1.68~1.96 (m, 4H), 3.88~4.20

(m, 7.29H), 6.80~7.97 (m, 3.5H).

2.3 功能化聚合物FCP的制备

通过炔与C-I的Sonogashira反应对环化聚合物CP进行功能化. 以CP2为例, 具体合成过程如下: 于50 mL圆底烧瓶中, 加入CP2 30 mg (0.04 mmol)、对炔基苯

甲酸甲酯15.3 mg (0.08 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 CuI , 抽真空充氮气三次, 注入脱氧无水甲苯9 mL和三乙胺9 mL, 混合溶液在70℃反应18 h, 溶液变为酒红色, 并伴有黑色沉淀生成. 停止反应, 减压除去溶剂, 固体用 CHCl_3 溶解, 依次用10%的 HCl 溶液、饱和 NH_4Cl 溶液、饱和 NaHCO_3 溶液和去离子水洗涤, 无水 MgSO_4 干燥后减压除去溶剂, 用适量 CHCl_3 溶解, 缓慢滴加到快速搅拌的大量甲醇中, 生成红色沉淀, 过滤、洗涤、干燥后得红色固体, 即为功能化聚合物**FCP**, 产率65%.

3 结果与讨论

3.1 聚苯撑乙炔**P**的环化

3.1.1 环化聚合物**CP**的结构表征及环化率计算

聚苯撑乙炔**P**、环化聚合物**CP**和功能聚合物**FCP**的红外谱图如图2所示. 聚合物**P1**没有出现二炔单体中炔氢 C-H 在 $\nu=3260\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动峰, 而在 2203 cm^{-1} 处出现了对称取代炔基 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的伸缩振动峰, 说明聚合反应的发生. 环化聚合物**CP1-39.0%** (Entry 7, 表1)在 2203 cm^{-1} 处的振动峰消失, 同时在 1615 cm^{-1} 处出现了来自于呋喃环 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, 说明了环化反应的发生. 图2(b)所示为聚苯撑乙炔**P2**及其不同环化率环化产物**CP2** (Entries 20, 25, 27, 28, 29, 表1)的红外谱图, **P2**在 2206 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的伸缩振动峰, 而此峰在**CP2**中随着环化率的提高逐渐消失; 与**P2**相比, **CP2**在 1619 cm^{-1} 处出现了呋喃环的骨架伸缩振动峰, 且该振动峰和苯环 $\text{C}=\text{C}$ 骨架伸缩振动峰的峰面积之比也随着环化率的增加呈上升趋势.

环化聚合物**CP**的环化率根据核磁氢谱进行估算(图3和图S1, 网络版附录材料)^[28,43]. 以**P1**及其环化产物**CP1**为例: 图3(A, B)分别是**P1**和**CP1**的核磁氢谱. **P1**侧基中甲氧基($-\text{OCH}_3$)质子峰出现在 $\delta_a=3.85\text{ ppm}$ 处, 戊烷氧基中与氧相连的亚甲基($-\text{OCH}_2$)的氢质子出现在 $\delta_b=4.05\text{ ppm}$ 处; 与氧原子相连的甲基和亚甲基的氢质子共10个; 戊烷氧基中甲基($-\text{CH}_3$)质子峰化学位移为 $\delta_a=0.85\text{ ppm}$, 共6个氢质子, 积分值定为6.00, 以此为标准计算 $\delta_a+\delta_b$ 的氢质子数应该为10个; 但是, 因聚合物**P1**制备过程中含戊烷氧基的单体过量, 因此得到的聚合物以戊烷氧基单体封端, 实际与氧原子直接相连的甲基和亚甲基上氢质子的积分值为9.06, 据此也可以估算出**P1**的平均聚合度约为5.

图2 聚苯撑乙炔**P1**、环化聚合物**CP1-39.0%**和**FCP1** (a), 以及**P2**和**CP2** (b)的红外谱图(网络版彩图)

Figure 2 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of (a) polymers **P1**, **CP1-39.0%** and **FCP1**, and (b) **P2**, **CP2s** with different R_c (color online).

由图3(B)可知, **CP1**的戊烷氧基中甲基($-\text{CH}_3$)氢质子化学位移在 $\delta=0.85\text{ ppm}$, 积分定为6.00, 出现在 $\delta=3.8\sim 4.1\text{ ppm}$ 之间的甲基和亚甲基的氢质子积分为5.08. 分析环化前后聚合物的结构可知(图1), 若**P1**的苯炔完全环化时, 环化产物**CP1**中与氧原子相连的只有戊烷氧基的亚甲基, 即 $\delta=3.8\sim 4.1\text{ ppm}$ 处氢质子积分应为4, 据此, **CP1**的环化率(R_c)计算公式为:

$$R_c = \frac{N_p - N_{cp}}{N_p - 4}$$
 其中, R_c 为环化聚合物的环化率, 是指聚合物**P1**中的 $-\text{OCH}_3$ 与相邻芳炔发生环化反应部分

图3 聚合物P1 (A)和环化聚合物CP1 (B)的核磁氢谱(网络版彩图)

Figure 3 Nuclear magnetic resonance spectroscopy of polymer P1 (A) and cyclized polymer CP1 (B) (color online).

占有 $-\text{OCH}_3$ 的比例; N_P 和 N_{CP} 分别为P1和CP1在 $\delta=3.8\sim 4.1$ ppm处氢质子峰的积分值. 所有CP环化率的计算结果见表1.

3.1.2 聚苯撑乙炔P1、P2的环化反应及环化机理

关于小分子芳炔的环化反应研究比较系统, 但对于聚苯撑乙炔内苯炔的环化反应研究较少; 再加上高分子化学反应更为复杂, 受溶解性、几率效应、反应活性等影响, 聚苯撑乙炔分子内芳炔基元难以全部环化, 因此, 我们考察了溶剂、反应物浓度、温度、催化剂用量、时间等对环化聚合物CP环化率的影响^[30,31,34,35].

首先考察温度对CP环化率的影响. 因小分子芳炔的环化反应多采用室温进行, 所以选择的反应温度在室温或略高于室温(Entries 1~4, 表1). 当环化反应温度从20℃升至50℃时, 对环化聚合物的产率影响很小, 但是对产物环化率的影响很大. 反应温度升高, 环化率也随之明显提高, 其中40℃反应所得环化产物环化率最高(33.9%). 依据小分子苯炔环化反应机理^[27,35], 40℃

下碘单质更易产生碘正离子, 与炔基结合生成更多碘鎓离子, 环化率较高. 同样, 对带有异辛基侧链的P2而言, 温度较高时产物环化率更高(Entries 6, 19, 21).

反应物聚苯撑乙炔P1的浓度也会影响CP的环化率. 当反应物浓度从6.2 mg/mL降至1.5 mg/mL, 环化率呈现先增大后减小的趋势, 浓度为2.1 mg/mL时环化率最高, 为39.0% (Entries 5~8, 表1). 浓度降低使聚合物能更多地以单分子态溶解在溶剂中, 催化剂更易于作用在聚合物链上发生环化反应; 但当浓度太低时, 会降低聚合物中碳碳三键与碘正离子发生反应的概率, 影响环化反应, 使环化率降低.

对比表1中反应9~12发现, 随着催化剂碘单质用量的增加, 产物的环化率逐渐增大, 由27.8%增至49.4%; 同样, P2的环化反应也有相同的变化规律(Entries 21, 24, 25; 26, 27; 29, 30); 随着碘单质量的增加, 反应中产生的碘正离子浓度逐渐增大, 更易与碳碳三键碰撞结合形成碘鎓离子, 进而发生亲电环化, 使环化率逐渐升高.

产物的环化率随反应时间的延长略有增加, 如Entries 20~23所示, 因聚合物分子链较长, 延长反应时间会使更多的碘正离子进攻碳碳三键, 结合生成碘鎓离子进而发生亲电环化反应, 使环化率提高.

当用不同溶剂进行环化反应时(Entries 16~18, 表1), 在 CHCl_3 中反应环化率最高(47.0%). 因为聚苯撑乙炔在 CHCl_3 中溶解性较好; 在甲苯反应液中呈浑浊状态, 溶解性差不利于环化反应; THF极性较大, 其氧原子会结合碘鎓离子, 从而对苯甲醚上氧原子的亲电进攻, 环化率低. 相同的原因, P2在三氯甲烷中环化时也可以得到更高环化率的环化聚合物(Entries 27, 29, 表1).

此外, 我们还考察了聚合物分子量对环化率的影响. 将聚合物P2进行分级, 得到了三个不同分子量的聚合物(表2). 随着聚合度增加, 聚合物溶解性变差, 环化反应结束后, 反应液中不溶物增多, 因此环化的产率逐渐减小; 但是得到的环化产物的环化率却几乎相同, 这主要是因为分子量相差不大的聚合物进行环化反应, 环化率大小与溶解性有关, 与聚合度无关.

综上所述, 对于含柔性侧基的可溶聚苯撑乙炔, 用碘单质为催化剂可以实现聚苯撑乙炔中苯炔的分子内环化反应. 选择溶解性较好的 CHCl_3 , 合适的聚苯撑乙炔浓度, 过量的催化剂碘单质, 以及延长反应时间, 升

表 2 聚合物P2的分子量对环化反应的影响^{a)}Table 2 The effect of the molecular weight of polymer P2 on cyclization reaction^{a)}

聚合物	M_n	M_w	PDI	聚合度	环化 聚合物	N_p ($\delta=3.8\sim4.1$)	N_{CP} ($\delta=3.8\sim4.1$)	产率(%)	环化率 R_c (%)
P2	9100	40100	4.39	18	CP2	9.48	6.28	75	54.8
P2-1	10800	28200	2.62	21	CP2-1	9.02	6.20	55	56.2
P2-2	5500	10700	1.94	11	CP2-2	8.67	5.90	61	59.3
P2-3	4100	8200	2.00	8	CP2-3	7.90	5.78	73	54.4

a) 环化反应条件: CHCl_3 , 2.2 mg/L, RU-P2:I₂=1:20 (mol/mol), 50°C, 5 h.

高温等都有利于提高环化率。

根据聚苯撑乙炔中苯炔基元分子链内环化反应结果, 参考小分子苯炔的亲电环化机理^[27,35], 推测出聚苯撑乙炔中苯炔分子链内环化反应为亲电环化过程(图4), 即碘单质先形成碘正离子, 再与富电子炔基结合形成碘鎓离子(I), 使炔基上电子云发生偏移, 然后苯环邻位上带有孤对电子的氧原子发生亲核进攻形成环状中间体(II), 伴随着与氧原子相连的甲基的离去, 形成苯并呋喃环。

图 4 聚苯撑乙炔P1和P2的环化机理

Figure 4 The cyclization mechanism of polyphenyl-acetylene P1 and P2.

3.1.3 环化聚合物CP的溶解性与热稳定性

含苯并呋喃结构的环化聚合物CP在有机溶剂中比相应聚苯撑乙炔具有更好的溶解度(图5和图S2)。环化聚合物CP1在 CHCl_3 溶液中的透过率明显高于聚苯撑乙炔P1, 并且相同浓度时, P1溶液略呈浑浊, CP1-39.3%溶液则比较澄清, 具有明显差异(图5插图)。尽管聚苯撑乙炔上引入了柔性烷氧基以增加其溶解性, 但主链间 π - π 相互作用使其溶解性降低, 分子内环化后, 部分苯炔结构形成苯并呋喃, 改变了原有苯炔苯的直线型共轭结构, 使溶解性提高。同时, 苯并呋喃的生成也影响了原有苯炔主链共轭程度及共平面性, 使CP的最大吸收峰蓝移, 主链结构的变化及C-I键也会影响荧光性能, 因此CP的荧光强度下降(图S3)。

图6所示为聚合物P2及其环化聚合物CP2的热重曲线。P2的热分解温度为286.3°C, CP2的热分解温度 $T_{5\%}$ 明显降低, 并且随环化率增加呈下降趋势。聚苯撑乙炔发生分子内环化的同时引入了C-I键, 加热时C-I键易于断裂, 使热分解温度降低, 残炭率也略有下降。聚合物P1及CP1也具有相同的变化趋势(图S4)。尽管环化聚合物的热分解温度低于相应聚苯撑乙炔, 但是

图 5 聚合物P1、CP1在 CHCl_3 中的紫外-可见透射光谱图(浓度: 1×10^{-3} mol/L)(网络版彩图)Figure 5 The ultraviolet-visible (UV-Vis) transmitted spectra of P1, CP1 in CHCl_3 solution (Con.: 1×10^{-3} mol/L) (color online).

活性C-I键为进一步功能化、增加聚合物结构类型、拓宽和改善聚合物性能提供了有利条件。

图6 聚苯撑乙炔P2和环化聚合物CP2的热重曲线(网络版彩图)

Figure 6 Thermogravimetric curves of P2 and CP2 (color online).

图7 功能化聚合物FCP2的红外谱图(网络版彩图)

Figure 7 FTIR spectra of FCP2s (color online).

3.2 环化聚合物CP的功能化

选择环化率较高的CP2, 在苯并呋喃主链上引入共轭侧基对甲氧羰基苯乙炔(图1), 得到功能化共轭聚合物FCP2 (表3). 根据核磁共振谱估算FCP2中共轭侧基的接枝率, 结果见表3 (计算过程见附加材料, 图S5). 当CP2的环化率($R_c=75.6\%$)或低($R_c=24.3\%$)时, 功能化聚合物FCP2接枝率较低, 为15.5%和32.9%. 当CP的环化率较低时, 主链中的苯并呋喃片段较少, 活性C-I键含量较低, 加上苯炔结构较多时溶解性略低, 不利于接枝反应; 环化率高时, 分子平面性加强, 少量共轭苯乙炔的引入会降低溶解性, 也会使接枝率降低.

图7所示为FCP2的红外谱图. 由图可知, 功能化聚合物FCP2不仅在 1603 cm^{-1} 处出现呋喃环的骨架振动峰, 同时在 1725 cm^{-1} 处出现了苯甲酸酯中羰基C=O的伸缩振动峰, 2206 cm^{-1} 处出现了对称取代炔基的弯曲

振动峰, 说明接枝了对甲氧羰基苯乙炔共轭侧基. 并且, 随着侧基对甲氧基苯乙炔接枝率的增加, 相对于 1608 cm^{-1} 处苯并呋喃环骨架弯曲振动峰, 1720 cm^{-1} 处的C=O振动峰的峰积分面积逐渐增大. 同样, FCP1也出现了相应的伸缩振动峰(图2(a)), 说明发生了接枝反应.

引入共轭侧基对甲氧羰基苯乙炔后的功能化聚合物具有更高的热稳定性及残炭率(表3和图S6). 功能化聚合物FCP2的热分解温度均比相应的环化聚合物CP2有明显提高(图S4和S6), 残炭率高达65%, 具有较好的稳定性; 但残留的C-I键使其热分解温度还是略低于聚苯撑乙炔P2 (图S6).

引入对甲氧羰基苯乙炔共轭侧基后, 功能化聚合物FCP2的分子共轭结构增大, 也会影响其光谱性能. 如图8所示, FCP2的最大发射峰与其相应的环化聚合

表3 FCP2s的接枝率、热分解温度及光谱数据

Table 3 The grafting rate, $T_{5\%}$ and photophysical data of FCP2s

CP2	$^1\text{H NMR}$ ($\delta=3.8\sim 4.1$)		接枝率(%)	FCP2	$T_{5\%}$ (°C) ^{b)}	λ_{FCP} (nm)	λ_{CP} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm) ^{c)}
	N_{CP}	N_{FCP} ^{a)}						
CP2-42.5%	7.27	9.61	41.1	FCP2-41.1%	255.3	527	487	40
CP2-53.9%	6.62	9.26	46.4	FCP2-46.4%	272.9	521	487	34
CP2-61.2%	6.14	8.99	50.1	FCP2-50.1%	257.8	531	489	42
CP2-75.6%	5.39	7.26	32.9	FCP2-32.9%	270.0	532	491	41

a) N_{FCP} 指FCP2在 $\delta=3.8\sim 4.1$ ppm处氢质子积分值; b) FCP2的热分解温度; c) $\Delta\lambda=\lambda_{\text{FCP}}-\lambda_{\text{CP}}$

图8 环化聚合物CP2及其相应功能化聚合物FCP在CHCl₃中的荧光发射光谱(λ_{ex} : 380 nm; 浓度: 1×10^{-5} mol/L) (网络版彩图)

Figure 8 Fluorescence spectra of CP2, FCP2 in CHCl₃ (λ_{ex} : 380 nm; Con.: 1×10^{-5} mol/L) (color online).

物CP2相比红移了~40 nm (表3)^[14,37]. 同时, FCP2的紫外吸收谱带变宽, 与其相应的环化聚合物CP2相比也

明显红移(图S7).

4 结论

本文通过Sonogashira反应制备了可溶聚苯撑乙炔聚合物, 并以碘单质为催化剂实现了聚苯撑乙炔中苯炔的分子内环化, 制备了系列不同环化率的含有苯并呋喃结构的共轭聚合物. 优化了环化反应条件, 结果表明: CHCl₃为溶剂, 反应物浓度为2.1~2.2 mg/mL时易于发生环化反应; 延长反应时间和增加催化剂碘单质的量都可以有效地提高环化率; 无论是带有直链戊烷氧基侧链的聚苯撑乙炔P1, 还是带有支链异辛烷氧基的聚合物P2, 环化后得到的环化聚合物的溶解性均有明显增大, 其吸收峰和荧光发射峰均发生蓝移, 热稳定性有所下降; 但聚合物链上引入的活泼C-I键可对其进行进一步功能化, 通过接枝反应引入甲氧羰基苯乙炔的共轭侧基, 制备了系列功能化聚合物FCP, 因共轭结构增大, 其热稳定明显增加, 吸收峰和荧光发射峰显著红移.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Li Y, Zou Y. *Adv Mater*, 2008, 20: 2952–2958
- Hou J, Tan Z, Yan Y, He Y, Yang C, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4911–4916
- Peng Y, Li Y. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 532–553 (in Chinese) [彭瑛, 李永舫. 中国科学: 化学, 2017, 47: 532–553]
- Duan R, Ye L, Guo X, Huang Y, Wang P, Zhang S, Zhang J, Huo L, Hou J. *Macromolecules*, 2012, 45: 3032–3038
- Dang D, Yu D, Wang E. *Adv Mater*, 2019, 31: 1807019
- Lee C, Lee S, Kim GU, Lee W, Kim BJ. *Chem Rev*, 2019, 119: 8028–8086
- Thomas SW, Joly GD, Swager TM. *Chem Rev*, 2007, 107: 1339–1386
- Lei T, Dou JH, Cao XY, Wang JY, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 12168–12171
- Zhang G, Dai Y, Song K, Lee H, Ge F, Qiu L, Cho K. *Polym Chem*, 2017, 8: 2381–2389
- Gao Y, Bai J, Sui Y, Han Y, Deng Y, Tian H, Geng Y, Wang F. *Macromolecules*, 2018, 51: 8752–8760
- Wang F, Dai Y, Wang W, Lu H, Qiu L, Ding Y, Zhang G. *Chem Mater*, 2018, 30: 5451–5459
- Tian F, Chen H, Du Y, Chen J, Wang X, Lu H, Cho K, Zhang G, Qiu L. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 11639–11649
- Li Z, Fan B, He B, Ying L, Zhong W, Liu F, Huang F, Cao Y. *Sci China Chem*, 2018, 61: 427–436
- Liu B, Chen X, Zou Y, Xiao L, Xu X, He Y, Li L, Li Y. *Macromolecules*, 2012, 45: 6898–6905
- Pan XX, Huo LL. *Chin J Org Chem*, 2016, 36: 687–699 (in Chinese) [潘雪雪, 霍利军. 有机化学, 2016, 36: 687–699]
- Huo L, Liu T, Fan B, Zhao Z, Sun X, Wei D, Yu M, Liu Y, Sun Y. *Adv Mater*, 2015, 27: 6969–6975
- Zhu R, Wang Z, Gao Y, Zheng Z, Guo F, Gao S, Lu K, Zhao L, Zhang Y. *Macromol Rapid Commun*, 2019, 40: 1900227
- Du J, Fortney A, Washington KE, Biewer MC, Kowalewski T, Stefan MC. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 15591–15600

- 19 Huang P, Du J, Biewer MC, Stefan MC. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 6244–6257
- 20 Liu B, Qiu B, Chen X, Xiao L, Li Y, He Y, Jiang L, Zou Y. *Polym Chem*, 2014, 5: 5002–5008
- 21 He D, Qiu L, Yuan J, Zhang ZG, Li Y, Zou Y. *Synth Met*, 2017, 226: 31–38
- 22 Shi Z, Cui Y, Jiao N. *Org Lett*, 2010, 12: 2908–2911
- 23 Sniady A, Wheeler KA, Dembinski R. *Org Lett*, 2005, 7: 1769–1772
- 24 Bosiak MJ, Trzaska P, Kędziera D, Adams J. *Dyes Pigments*, 2016, 129: 199–208
- 25 Faurie A, Gohier F, Frère P. *Dyes Pigments*, 2018, 154: 38–43
- 26 Li G, Liu Q, Vasamsetty L, Guo W, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 3475–3479
- 27 Zeni G, Larock RC. *Chem Rev*, 2006, 106: 4644–4680
- 28 Kang N, Park JH, Ko KC, Chun J, Kim E, Shin HW, Lee SM, Kim HJ, Ahn TK, Lee JY, Son SU. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 6228–6232
- 29 Dong J, Wang F, You J. *Org Lett*, 2014, 16: 2884–2887
- 30 An C, Li CY, Huang XB, Gao WX, Zhou YB, Liu MC, Wu HY. *Org Lett*, 2019, 21: 6710–6714
- 31 Cruz F, Vaz B, Vilar U, Ortega A, Madich Y, Álvarez R, Aurecochea JM. *Organometallics*, 2018, 37: 3813–3826
- 32 Zhao X, Zhang L, Lu X, Li T, Lu K. *J Org Chem*, 2015, 80: 2918–2924
- 33 Chen Y, Cho CH, Shi F, Larock RC. *J Org Chem*, 2009, 74: 6802–6811
- 34 Chen Y, Cho CH, Larock RC. *Org Lett*, 2009, 11: 173–176
- 35 Mehta S, Waldo JP, Larock RC. *J Org Chem*, 2009, 74: 1141–1147
- 36 Mehta S, Larock RC. *J Org Chem*, 2010, 75: 1652–1658
- 37 Takahashi M, Nakano K, Nozaki K. *J Org Chem*, 2015, 80: 3790–3797
- 38 Okitsu T, Nakata K, Nishigaki K, Michioka N, Karatani M, Wada A. *J Org Chem*, 2014, 79: 5914–5920
- 39 Bokoskie T, Cunningham C, Kornman C, Kesharwani T, Pattabiraman M. *ACS Omega*, 2019, 4: 17830–17836
- 40 Bhukya B, Shukla A, Chaturvedi V, Trivedi P, Kumar S, Khan F, Negi AS, Srivastava SK. *Bioorg Chem*, 2020, 99: 103784
- 41 Ali S, Zhu HT, Xia XF, Ji KG, Yang YF, Song XR, Liang YM. *Org Lett*, 2011, 13: 2598–2601
- 42 Batchu H, Bhattacharyya S, Batra S. *Org Lett*, 2012, 14: 6330–6333
- 43 Liu Y, Xie F, Shi JB, Tong B, Zhi JG, Dong YP. *Acta Polym Sin*, 2013(1): 50–55 (in Chinese) [刘暘, 谢飞, 石建兵, 佟斌, 支俊格, 董宇平. 高分子学报, 2013(1): 50–55]

Fabrication of conjugated polymers with benzofuran unit based on I₂-catalyzed intramolecular cyclization of polyphenylacetylene

Junge Zhi^{1*}, Xiangmei Kong², Lixia Hou¹, Na Jin¹, Jianbing Shi², Bin Tong², Yuping Dong²

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

² College of Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

*Corresponding author (email: zhijunge@bit.edu.cn)

Abstract: The polyphenylene ethynylene **P1** and **P2** were synthesized by Sonogashira coupling reaction. In the presence of electrophilic reagent I₂, benzyne group was cyclized with *ortho*-methoxyl group to form benzofuran by the removal of methyl group, resulting in the benzofuran-containing conjugated polymers **CP1** and **CP2**. The different reaction conditions have obvious effects on the cyclization rate, and the optimization reaction conditions are: chloroform as the reaction solvent, the concentration of polymer **P** is 2.1–2.2 mg/mL, 40–50 °C, and the cyclization rate raises with the increasing of the amount of catalyst I₂ or extending reaction time. The solubility of **CP1** and **CP2** is improved, but the thermostability decreases due to the introducing of active C–I bond. Functional polymers **FCP2** were prepared by grafting *p*-carbomethoxy phenylacetylene in side-chain using the reactivity of C–I bond, which possess high thermostability, and exhibit red-shifted absorption and emission spectra due to their enlarged conjugated structures.

Keywords: polyphenylacetylene, intramolecular cyclization, benzofuran unit, cyclization rate, functional polymer

doi: [10.1360/SSC-2020-0085](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0085)