

含希夫碱侧基聚酯及其锌配合物的合成和性能

鲁岩 吴思雨 马百庆 靳奇峰 石佳 于世钧*

(辽宁师范大学化学化工学院 辽宁大连 116029)

摘要 经多步反应合成2种新型含希夫碱侧基聚酯(**P5**, **P6**),进一步与醋酸锌反应得到2种聚酯锌配合物(**P5-Zn**, **P6-Zn**)。采用元素分析、FT-IR、UV-Vis、¹H NMR、GPC、TG、DSC和荧光光谱等技术手段对其结构和性能进行表征。**P5**和**P6**均溶于四氢呋喃(THF)、氯仿(CHCl₃)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砜(DMSO)、*N*-甲基吡咯烷酮法(NMP)等有机溶剂,**P5-Zn**和**P6-Zn**部分溶于THF及CHCl₃,溶于DMF、DMAc、DMSO、NMP等有机溶剂。**P5**和**P6**的重均相对分子质量 M_w 及相对分子质量分布指数PDI分别为4164、6148 g/mol和1.42、1.43。**P5**、**P6**、**P5-Zn**和**P6-Zn**的5%失重温度分别为339、348、367和358℃。**P5**、**P6**、**P5-Zn**和**P6-Zn**的玻璃化转变温度 T_g 分别为88.8、123.3、39.8和63.8℃。**P5**和**P6**的DMF溶液(5×10^{-5} mol/L)在418和416 nm处发射弱紫色荧光,**P5-Zn**和**P6-Zn**的DMF溶液(5×10^{-5} mol/L)在505和506 nm处发射强绿色荧光,固体**P5-Zn**和**P6-Zn**在527和532 nm处发射强绿色荧光。

关键词 希夫碱;聚酯;锌配合物;合成;性能

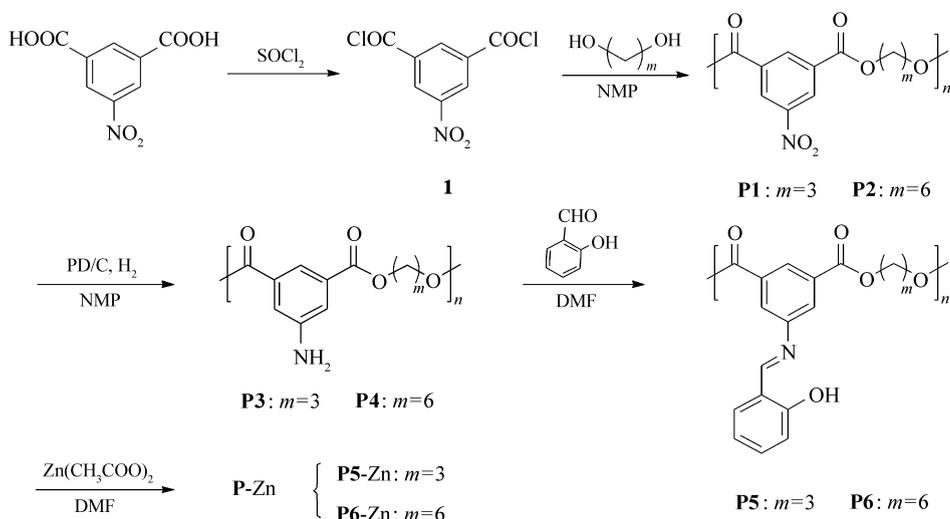
中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)04-0452-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.04.150283

希夫碱化合物是配位化学中利用最广泛的螯合配体之一。希夫碱过渡金属配合物在生物^[1]、催化^[2]、分析化学^[3]、金属腐蚀^[4]、医药合成^[5]、化学传感器技术及光致发光领域均具有广泛应用^[6-7]。其中希夫碱锌配合物,在生物、催化及光致发光领域应用广泛^[1-2,7]。但小分子配合物大多欠缺材料加工性能,从而限制其应用。高分子金属配合物将聚合物与小分子金属配合物性能有效结合,使高分子金属配合物兼备小分子配合物良好的光电性能和高分子优良的材料加工性能,成为功能材料领域研究热点之



Scheme 1 Synthetic route of polyesters and zinc complexes

2015-08-10 收稿,2015-10-28 修回,2015-12-9 接受

国家自然科学基金项目(21173109)、辽宁省教育厅科学技术研究项目(L2012383)

通讯联系人:于世钧,教授; Tel:0411-84258598; E-mail:sjyu@lnnu.edu.cn; 研究方向:有机合成及功能高分子

—^[8-10]。虽然希夫碱锌配合物的合成及发光等性质研究有许多介绍,但是含希夫碱侧基聚酯锌配合物研究未见报道。因此,设计合成含希夫碱侧基聚酯及锌配合物,研究其性能,是一个非常有意义的研究工作。本文设计合成了2种新型含希夫碱侧基聚酯及其锌配合物,通过元素分析、红外光谱(IR)、紫外可见光谱(UV-Vis)、核磁氢谱(¹H NMR)、凝胶色谱(GPC)、热重分析(TG)、差示扫描量热(DSC)和荧光光谱等进行结构表征,研究其溶解性、热稳定性及荧光性能,期望得到具有良好的溶解性、热稳定性和荧光性能的功能材料。含希夫碱侧基聚酯及锌配合物合成路线如 Scheme 1 所示。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

X5 型熔点测定仪(北京泰克公司);WGD-30/6 型双光束红外分光光度计(美国 Brucker 公司),KBr 压片;Bruker-AVANCE 500 MHz 型核磁共振仪(瑞士 Brucker 公司),TMS 为内标,DMSO-d₆ 和 CDCl₃ 为溶剂;UV-240 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);Vario EL Cube CHN/O 型元素分析仪(德国 Elementer 公司);ICP-OES 7300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);Diamond TGA 型热重-差热综合热分析仪(美国 Perkin Elmer 公司),N₂ 气氛下,升温速度为 10 °C/min;PL-GPC-220 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司),THF 为流动相,聚苯乙烯为标样;Q1000 型差示扫描量热仪(DSC,美国 TA 公司),N₂ 气氛下,升温速度为 5 °C/min。

5-硝基间苯二甲酸、二氯亚砷、1,3-丙二醇、1,6-己二醇、水杨醛及醋酸锌等均为分析纯。10% 钯碳购自上海国药公司,其它药品及试剂均购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 化合物 1 的合成

将 3.0 g(14.0 mmol) 5-硝基间苯二甲酸、过量的 SOCl₂(二氯亚砷)、1 滴二甲基甲酰胺(DMF)加入圆底烧瓶中,回流 4 h。反应结束后蒸出过量的 SOCl₂,石油醚重结晶得无色透明针状晶体。收率 93.6%,熔点 63.8 ~ 65.0 °C。

1.3 聚酯 P1 和 P2 的合成

将 2.0 g(8.1 mmol) 化合物 1 的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液、0.1 g LiCl 加入圆底烧瓶中,搅拌下缓慢滴加 0.6 mL(8.1 mmol) 1,3-丙二醇的 NMP 溶液,搅拌均匀后,滴加 2.0 mL 三乙胺,N₂ 氛围下升温至 80 °C 反应 3 h。冷却后倾入乙醇中,抽滤,水、乙醇交替洗涤,真空干燥得白色固体 P1,收率 91.2%。化合物 1 与 1,6-己二醇缩聚得到聚酯 P2,合成方法同聚酯 P1,收率 90.5%。

聚酯 P1:元素分析(C₁₁H₉NO₆)_n(计算值)/%:C 56.73(56.60),H 3.80(3.61),N 5.54(5.58);IR(KBr),σ/cm⁻¹:3088(ν Ar—H),2964、2899(ν —CH₂—),1725(ν C=O),1574、1455(ν Ar),1540、1350(ν —NO₂),1313(ν C—N),1248、1159(ν C—O—C)819、725(TM Ar—H)。

聚酯 P2:元素分析(C₁₄H₁₅NO₆)_n(计算值)/%:C 57.48(57.34),H 5.28(5.16),N 4.72(4.78);IR(KBr),σ/cm⁻¹:3078(ν Ar—H),2936、2858(ν —CH₂—),1728(ν C=O),1594、1460(ν Ar),1540、1354(ν —NO₂),1311(ν C—N),1236、1154(ν C—O—C),825、728(TM Ar—H)。

1.4 聚酯 P3 和 P4 的合成

将 1.4 g(6.3 mmol) P1 的 NMP 溶液、0.1 g 10% 钯碳加入锥形瓶中,通入 H₂,磁力搅拌反应 5 h。滤出钯碳,滤液倾入水中,抽滤,真空干燥得白色固体 P3,收率 97.4%。同法得聚酯 P4,收率 92.6%。

聚酯 P3:元素分析(C₁₁H₁₁NO₄)_n(计算值)/%:C 59.85(59.73),H 5.22(5.01),N 6.30(6.33);IR(KBr),σ/cm⁻¹:3464、3373(ν —NH₂),3094、3057(ν Ar—H),2966、2901(ν —CH₂—),1715(ν C=O),1628(ν —NH₂),1599、1454(ν Ar),1342(ν C—N),1238、1127(ν C—O—C),891、758(TM Ar—H);¹H NMR(DMSO-d₆,500 MHz),δ:7.65(1H,Ar—H),7.43 ~ 7.37(2H,Ar—H),5.82 ~ 5.54(2H,—NH₂),4.45 ~ 4.31(4H,—O—CH₂—),2.23 ~ 2.12(2H,—O—C—CH₂—)。

聚酯 P4:元素分析(C₁₄H₁₇NO₄)_n(计算值)/%:C 63.95(63.87),H 6.62(6.51),N 5.34(5.32);IR

(KBr), σ/cm^{-1} : 3467、3378 (ν —NH₂), 3105、3060 (ν Ar—H), 2937、2860 (ν —CH₂—), 1714 (ν C=O), 1630 (ν —NH₂), 1605、1456 (ν Ar), 1344 (ν C—N), 1240、1132 (ν —C—O—C—), 891、753 (TMAr—H); ¹H NMR(DMSO-d₆, 500 MHz), δ : 7.65 (1H, Ar—H), 7.43 ~ 7.36 (2H, Ar—H), 5.77 ~ 5.60 (2H, —NH₂), 4.30 ~ 4.16 (4H, —O—CH₂—), 1.78 ~ 1.63 (4H, —O—C—CH₂—), 1.52 ~ 1.34 (4H, —O—C—C—CH₂—)。

1.5 聚酯 P5 和 P6 的合成

将 1.0 g (3.1 mmol) P4、0.6 g (3.1 mmol) 水杨醛、2 滴冰醋酸和 20.0 mL NMP 加入圆底烧瓶, 升温至 60 °C 搅拌反应 4 h, 冷却后倾入水中。抽滤, 水和乙醇交替洗涤, 真空干燥得黄色粉末状固体 P5, 收率 85.0%。同法得 P6, 收率 87.5%。

聚酯 P5: 元素分析(C₁₈H₁₅NO₅)_n (计算值)/%: C 66.61 (66.46), H 4.77 (4.65), N 4.36 (4.31); IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3330 (ν Ar—OH), 3084 (ν Ar—H), 2916、2850 (ν —CH₂—), 1721 (ν C=O), 1629 (ν C=N), 1607、1568、1475 (ν Ar), 1307 (ν C—N), 1230、1121 (ν C—O—C), 881、713 (TMAr—H); ¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz), δ : 8.67 ~ 8.52 (1H, Ar—H), 8.52 ~ 8.39 (1H, —N=CH—), 8.11 ~ 7.87 (2H, Ar—H), 7.51 ~ 7.23 (2H, Ar—H), 7.01 ~ 6.85 (2H, Ar—H), 4.69 ~ 4.35 (4H, —O—CH₂—), 2.38 ~ 2.08 (2H, —O—C—CH₂—)。GPC 测得 P5 的 M_w 为 4164 g/mol, PDI 为 1.42。

聚酯 P6: 元素分析(C₂₁H₂₁NO₅)_n (计算值)/%: C 68.73 (68.65), H 5.88 (5.76), N 3.66 (3.81); IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3334 (ν Ar—OH), 3077 (ν Ar—H), 2934、2857 (ν —CH₂—), 1722 (ν C=O), 1621 (ν C=N), 1573、1458 (ν Ar), 1317 (ν C—N), 1236、1116 (ν C—O—C), 893、721 (TMAr—H); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 8.74 ~ 8.62 (1H, Ar—H), 8.59 ~ 8.48 (1H, —N=CH—), 8.15 ~ 7.99 (2H, Ar—H), 7.52 ~ 7.34 (2H, Ar—H), 7.07 ~ 6.89 (2H, Ar—H), 4.48 ~ 4.24 (4H, —O—CH₂—), 1.95 ~ 1.67 (4H, —O—C—CH₂—), 1.64 ~ 1.38 (4H, —O—C—C—CH₂—)。GPC 测得 P6 的 M_w 为 6148 g/mol, PDI 为 1.43。

1.6 聚酯锌配合物 P5-Zn 和 P6-Zn 的合成

将 1.0 g (3.0 mmol) 聚酯 P5 的 20 mL DMF 溶液加入两颈瓶中, N₂ 气保护下缓慢滴加 0.3 g (1.5 mmol) 醋酸锌的 10 mL DMF 溶液, 60 °C 搅拌反应 5 h。反应结束后, 倾入水中, 抽滤, 热乙醇洗涤, 真空干燥得亮黄色固体 P5-Zn, 收率: 82.5%。同法得 P6-Zn, 收率 83.7%。

配合物 P5-Zn: ICP 测得锌含量 Zn% = 7.32%; IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3079 (ν Ar—H), 2921、2850 (ν —CH₂—), 1716 (ν C=O), 1623 (ν C=N), 1557、1503、1459 (ν Ar), 1318 (ν C—N), 1241、1105 (ν C—O—C), 887、729 (TMAr—H), 496 (ν Zn—O)。

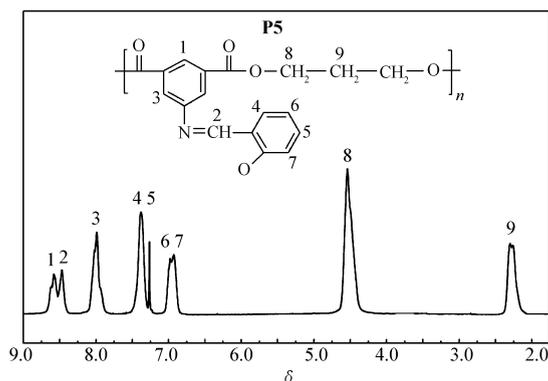
配合物 P6-Zn: ICP 测得锌含量 Zn% = 6.85%; IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3071 (ν Ar—H), 2965 (ν —CH₂—), 1722 (ν C=O), 1611 (ν C=N), 1573、1458 (ν Ar), 1317 (ν C—N), 1236、1112 (ν C—O—C), 893、721 (TMAr—H), 482 (ν Zn—O)。

2 结果与讨论

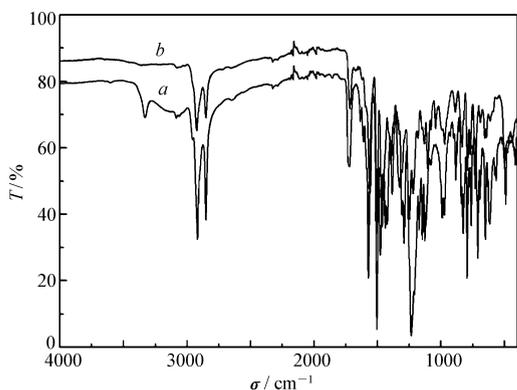
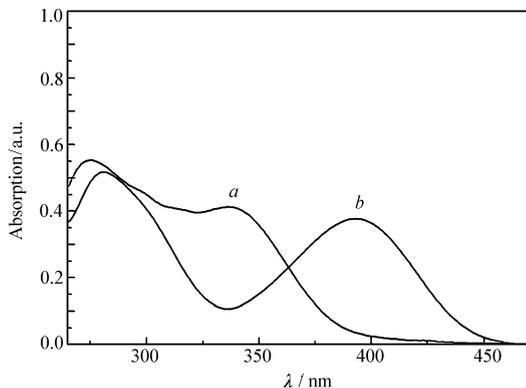
2.1 聚酯及锌配合物的结构表征

2.1.1 聚酯 P5 和 P6 的核磁共振氢谱分析 图 1 为 P5 的核磁氢谱图, 8.67 ~ 8.52 处为苯环 1 号氢质子信号峰, 8.52 ~ 8.39 处为与氮相连碳上 2 号氢质子信号峰, 8.11 ~ 7.87 处为苯环 3 号氢质子信号峰, 7.51 ~ 7.23 处为苯环 4 号和 5 号氢质子信号峰, 7.01 ~ 6.85 处为苯环 6 号和 7 号氢质子信号峰, 4.69 ~ 4.35 处为与氧相连碳上 8 号氢质子信号峰, 2.38 ~ 2.08 处为 9 号氢质子信号峰。聚合物链缠绕导致各种环境氢质子信号峰裂分不明显。

P6 的 ¹H NMR 谱在 (1.95 ~ 1.67 处出现 2 个亚甲基(—O—C—CH₂—)氢质子信号峰, δ 1.64 ~ 1.38 处出现 2 个亚甲基(—O—C—C—CH₂—)氢质子信号峰, 其它信号峰与 P5 相似。

图1 聚酯 **P5** 的¹H NMR 谱图Fig. 1 ¹H NMR spectrum of polyester **P5**

2.1.2 聚酯及锌配合物的红外光谱分析 图2为**P5**和**P5-Zn**的红外光谱图。**P5**在 3330 cm^{-1} 处出现酚羟基伸缩振动吸收峰, 1629 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动吸收峰。**P5-Zn**与**P5**比较, 3330 cm^{-1} 处的酚羟基伸缩振动吸收峰明显减弱, 1629 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动吸收峰红移至 1623 cm^{-1} ,在 496 cm^{-1} 处出现 $\text{Zn}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰。说明酚羟基上氧和希夫碱上的氮与锌配位^[10]。**P6**和**P6-Zn**的红外光谱分别与**P5**和**P5-Zn**类似。**P6-Zn**与**P6**比较, 3334 cm^{-1} 处的酚羟基伸缩振动吸收峰明显减弱, 1621 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动吸收峰红移至 1611 cm^{-1} ,在 482 cm^{-1} 处出现 $\text{Zn}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰。

图2 聚酯 **P5**(*a*)和配合物 **P5-Zn**(*b*)的FT-IR 谱图Fig. 2 FT-IR spectra of polyester **P5**(*a*) and complex **P5-Zn**(*b*)图3 聚酯 **P5**(*a*)和配合物 **P5-Zn**(*b*)的UV-Vis 谱图Fig. 3 UV-Vis spectra of polyester **P5**(*a*) and complex **P5-Zn**(*b*)

2.1.3 聚酯及锌配合物的紫外光谱分析 图3为**P5**和**P5-Zn**的DMF溶液($5 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$)紫外光谱图。**P5**在 280 nm 处的强吸收峰为苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰,在 334 nm 处吸收峰为苯环和碳氮双键构成的整体共轭体系 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰。**P5-Zn**在 276 nm 处的强吸收峰为苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰,在 393 nm 处吸收峰为**P5-Zn**整体共轭体系 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰。**P5-Zn**与**P5**比较,苯环吸收峰变化不大,**P5**在 334 nm 处吸收峰红移到了 393 nm 。形成**P5-Zn**后,整体的共轭程度变大,电子云平均化程度更高,更有利于 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁^[11-12],导致吸收峰红移。**P6**的紫外光谱与**P5**类似,在 275 和 333 nm 出现吸收峰,**P6-Zn**的紫外光谱与**P5-Zn**类似,在 277 和 389 nm 处出现吸收峰。

通过元素分析、IR、UV-Vis、¹HNMR、GPC 测试结果分析,可以确定**P5**和**P6**的结构。 Zn^{2+} 与希夫碱配位方式具有多样性,可以4配位或6配位等,含希夫碱侧基聚酯锌配合物的准确结构难于确定。ICP测得**P5-Zn**和**P6-Zn**的锌含量分别为6.82%和6.36%,低于4配位理论值(9.16%和8.19%),高于6配位理论值(6.26%和5.58%),结合**P5-Zn**、**P6-Zn**与**P5**、**P6**的IR、UV-Vis、荧光和溶解性等比较分析,可确定含希夫碱侧基聚酯基本与 Zn^{2+} 进行配位,达到获得含希夫碱侧基聚酯锌配合物的目标。

2.2 聚酯及锌配合物的性能

2.2.1 聚酯及锌配合物的溶解性 **P5** 和 **P6** 易溶于 THF、CHCl₃、DMF、DMAc、DMSO 和 NMP 等常用有机溶剂。形成锌配合物后,溶解性降低,**P5-Zn** 和 **P6-Zn** 可部分溶于 THF 和 CHCl₃,易溶于 DMF、DMAc、DMSO 和 NMP 等溶剂。聚酯锌配合物具有良好的溶解性,易加工成型。

2.2.2 聚酯及锌配合物的热力学性质 图4为**P5**和**P5-Zn**的热失重(TG)曲线。**P5**和**P5-Zn**的5%失重温度分别为339和367℃。**P6**和**P6-Zn**的5%失重温度分别为348和358℃。结果表明,**P5**、**P5-Zn**、**P6**和**P6-Zn**均具有良好的热稳定性,形成锌配合物后,热稳定性略有提高。图5为**P5**、**P5-Zn**、**P6**和**P6-Zn**的DSC曲线。**P5**、**P5-Zn**、**P6**和**P6-Zn**的玻璃化转变温度(T_g)分别为63.75、123.26、39.76和88.78℃,聚酯形成锌配合物后,相对分子质量增大, T_g 明显提高^[11]。聚合物分子中柔性链增长, T_g 下降^[12],**P5-Zn**的 T_g 比**P6-Zn**高近40℃,有利于作为光电功能材料使用。

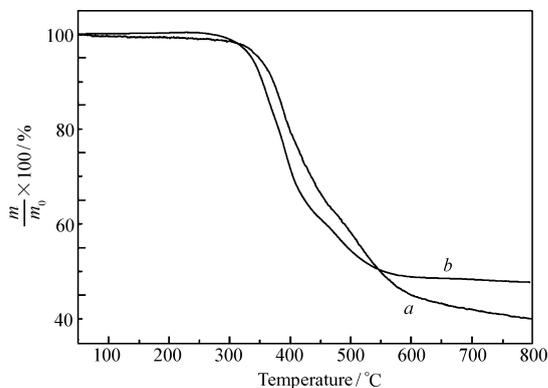


图4 聚酯**P5**(a)和配合物**P5-Zn**(b)的TG曲线

Fig. 4 TG curves of polyester **P5**(a) and complex **P5-Zn**(b)

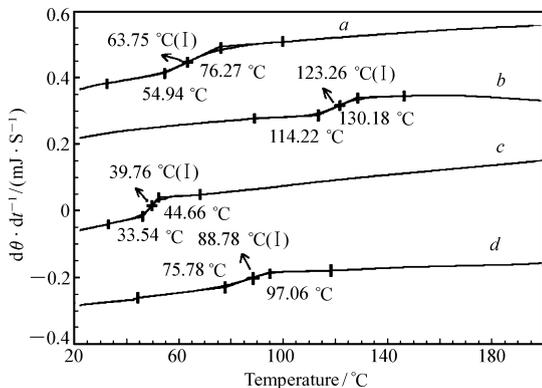


图5 聚酯**P5**(a)、**P5-Zn**(b)、**P6**(c)和配合物**P6-Zn**(d)的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of polyester **P5**(a), complex **P5-Zn**(b), polyester **P6**(c) and complex **P6-Zn**(d)

2.2.3 聚酯及锌配合物的荧光性能 图6为**P5**、**P5-Zn**、**P6**和**P6-Zn**的DMF溶液(5×10^{-5} mol/L)荧光光谱。**P5**和**P6**以354 nm光激发,分别在418和416 nm处发射弱紫色荧光。**P5-Zn**和**P6-Zn**以401 nm光激发,分别在505和506 nm处发射强绿色荧光。图7为**P5-Zn**和**P6-Zn**的固体荧光光谱,**P5-Zn**和**P6-Zn**均以385 nm光激发,分别在527和532 nm处发射强绿色荧光,固体荧光强度远大于溶液荧光。发光体系间相互作用会产生荧光猝灭作用^[13],由于**P6-Zn**的烷基链长度大于**P5-Zn**,发光体系

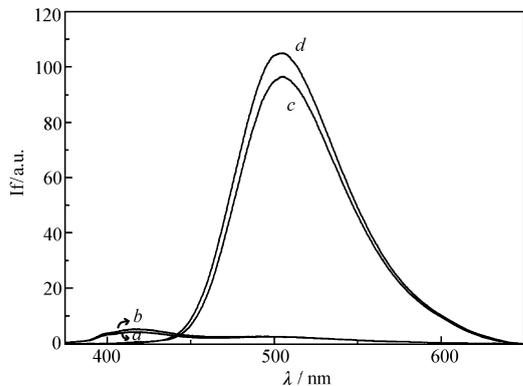


图6 聚酯**P5**(a)、**P6**(b)和配合物**P5-Zn**(c)、**P6-Zn**(d)的DMF溶液荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of polyesters **P5**(a), **P6**(b), and complexes **P5-Zn**(c) and **P6-Zn**(d) in DMF

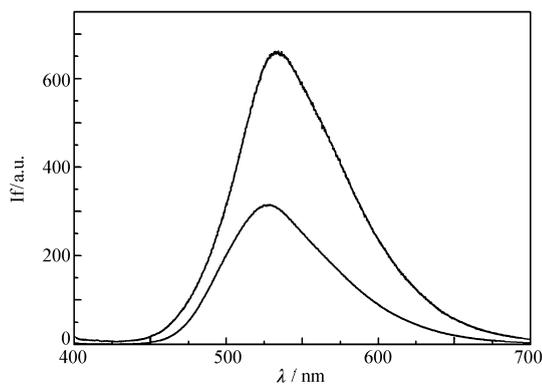


图7 配合物**P5-Zn**(a)和**P6-Zn**(b)的固体荧光光谱

Fig. 7 Fluorescence spectra of complexes **P5-Zn**(a) and **P6-Zn**(b) in solid state

间相互作用影响较小,导致 **P6-Zn** 的荧光发射强度大于 **P5-Zn**。锌与含希夫碱侧基聚酯配位后,导致荧光发射峰强度和波长显著增大^[14-15],达到配位改性的目的。结果表明,**P5-Zn** 和 **P6-Zn** 是良好的发射绿光材料。

3 结 论

本文合成了 2 种新型含希夫碱侧基聚酯及其锌配合物,表征了其结构和性能。实验结果表明,所合成的 2 种新型聚酯锌配合物具有良好的溶解性、热稳定性和荧光性能,为光电功能高分子材料领域提供新的材料。

参 考 文 献

- [1] Montazerzohori M, Musavi S A, Naghiha A, *et al.* Some New Nano-Structure Zinc(II) Coordination Compounds of an Imidazolidine Schiff Base: Spectral, Thermal, Antimicrobial Properties and DNA Interaction[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2014, **129**(14):382-391.
- [2] Liu D F, Wu L Y, Feng W X, *et al.* Ring-Opening Copolymerization of CHO and MA Catalyzed by Mononuclear $[Zn(L_2)(H_2O)]$ or Trinuclear $[Zn_3(L_2)_2(OAc)_2]$ Complex Based on the Asymmetrical Bis-Schiff Base Ligand Precursor[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2014, **382**(4):136-145.
- [3] Bastos M B R, Moreira J C, Farias P A M. Adsorptive Stripping Voltammetric Behaviour of $UO_2(II)$ Complexed with the Schiff Base *N,N*-Prime-Ehtyenebis(Salicylideneimine) in Aqueous 4-(2-Tydroxyethyl)-1-Piperazine Ethanesulfonic Acid Medium[J]. *Anal Chim Acta*, 2000, **408**(1/2):83-88.
- [4] Ma H, Chen S H, *et al.* Studies on Electrochemical Behavior of Copper in Aerated NaBr Solutions with Schiff Bases[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, **148**(5):208-216.
- [5] Abdel A. Synthesis, Spectroscopic, Photoluminescence Properties and Biological Evaluation of Novel Zn(II) and Al(III) Complexes of NOON Tetradentate Schiff Bases[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2012, **97**(11):388-396.
- [6] Erdemir S, Malkondu S. A Novel "Turn On" Fluorescent Sensor Based on Hydroxyl-Triphenylamine or Zn^{2+} and Cd^{2+} Ions in MeCN[J]. *Sens Actuators B*, 2013, **188**(11):1225-1229.
- [7] Borisov S M. Synthesis and Properties of New Phosphorescent Red Light-Excitable Platinum(II) and Palladium(II) Complexes with Schiff Bases for Oxygen Sensing and Triplet-Triplet Annihilation-Based Upconversion[J]. *Inorg Chem*, 2013, **52**(3):1206-1216.
- [8] Caruso U, Barbara P, Antonio R, *et al.* Fluorescent Metallopolymers with Zn(II) in a Schiff Base Phenoxide Coordination Environment[J]. *Inorg Chem Commun*, 2013, **29**(3):138-140.
- [9] Selvi C, Nartop D. Novel Polymer Anchored Cr(III) Schiff Base Complexes: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Properties[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2012, **95**(5):165-171.
- [10] Nishat N. Synthesis, Characterization, and Biological Evaluation of New Polyester Containing Schiff Base Metal Complexes[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2011, **105**(3):969-979.
- [11] Thomas G, Fox J, Paul J, *et al.* Flory, Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene: Influence of Molecular Weight[J]. *J Appl Phys*, 1950, **21**(6):581-591.
- [12] HE Manjun. Polymer Physics[M]. Shanghai: Fudan University Press, 1990, 10 (in Chinese).
何曼君. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990, 10.
- [13] HOU Lixin, JIA Husheng, HAO Yuying, *et al.* Characterization and Photoluminescence Properties of an Azomethin-Zinc Complex[J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2008, **28**(4):766-769 (in Chinese).
侯立信, 贾虎生, 郝育英, 等. 希夫碱锌配合物的表征及光致发光性能[J]. 光谱学和光谱分析, 2008, **28**(4):766-769.
- [14] ZHAO Guosheng, SHI Chuanxing, GUO Zhiqian, *et al.* Research Progress of Aggregation-Induced Emission[J]. *Org Chem*, 2012, **32**:1620-1632 (in Chinese).
赵国生, 史川兴, 郭志前, 等. 聚集诱导发光应用研究进展[J]. 有机化学, 2012, **32**:1620-1632.
- [15] Andreas W, Friebe W, Manuela C, *et al.* Self-Assembly of P-Conjugated Bis(Terpyridine) Ligands with Zinc(II) Ions: New Metallosupramolecular Materials for Optoelectronic Applications[J]. *Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, **47**(16):4083-4098.

Synthesis and Properties of Polyesters Containing Schiff Base Side Groups and Their Zinc Complexes

LU Yan, WU Siyu, MA Baiqing, SHI Jia, JIN Qifeng, YU Shijun*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University,
Dalian, Liaoning 116029, China)

Abstract Two kinds of novel polyesters containing Schiff base side groups (**P5**, **P6**) were synthesized by multistep reactions. Subsequently, **P5** and **P6** reacted with zinc acetate to get zinc complexes (**P5-Zn**, **P6-Zn**). The structures and properties of polyesters and zinc complexes were characterized by elemental analysis, FT-IR, UV-Vis, ^1H NMR, GPC, TG, DSC and fluorescence spectroscopy. Polyesters **P5** and **P6** are soluble in tetrahydrofuran (THF), CHCl_3 , *N,N*-dimethyl formamide (DMF), *N,N*-dimethyl acetamide (DMAc), dimethylsulfoxide (DMSO), and *N*-methyl pyrrolidone (NMP). Complexes **P5-Zn** and **P6-Zn** can be partly dissolved in THF and CHCl_3 , and completely dissolved in DMF, DMAc, DMSO, and NMP. The M_w and PDI of **P5** and **P6** are 4164, 6148 g/mol and 1.42, 1.43, respectively. The 5% mass loss temperatures of **P5**, **P6**, **P5-Zn** and **P6-Zn** are 339, 348, 367 and 358 $^\circ\text{C}$, respectively. The T_g values of **P5**, **P5-Zn**, **P6** and **P6-Zn** are 88.8, 123.3, 39.8 and 63.8 $^\circ\text{C}$, respectively. Fluorescence emission peaks of **P5** and **P6** in DMF solution appear at 418 and 416 nm, emitting weak purple light. Fluorescence emission peaks of **P5-Zn** and **P6-Zn** in DMF solution appear at 505 and 506 nm, emitting strong green light. Fluorescence emission peaks of **P5-Zn** and **P6-Zn** in solid state appear at 527 and 532 nm, emitting strong green light.

Keywords Schiff base; polyester; zinc complex; synthesis; property

Received 2015-08-10; Revised 2015-10-28; Accepted 2015-12-09

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21173109), the Science and Technology Research Project of the Department of Education of Liaoning Province (No. L2012383)

Corresponding author: YU Shijun, professor; Tel: 0411-84258598; E-mail: sjyu@lnu.edu.cn; Research interests: organic synthesis and functional polymer