

特约专栏

# Ullmann 缩聚合成含二氮杂萘酮给受体结构聚合物

韩建华<sup>1</sup>, 刘程<sup>1</sup>, 蹇锡高<sup>1,2</sup>, 王锦艳<sup>1,2</sup>

(1. 大连理工大学高分子材料系, 辽宁 大连 116024)

(2. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 廉价 Cu 催化的 Ullmann 缩聚是一种用于合成聚芳醚经典聚合方法。在过去几十年的研究中, 由于 Ullmann 反应对单体本身的活性具有很大的依赖性, 所以聚合用单体局限在缺电子结构的双卤单体范围内。作者研究团队在强碱  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  的催化效果下, 成功的实现了二氮杂萘酮受体和噻吩强给体结构之间的聚合。对合成的聚合物进行了凝胶渗透色谱 (GPC) 和氢核磁共振 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 的结构表征。在氮气中质量损失 5% 时的温度均高于 382 °C, 800 °C 残炭率在 63% ~ 76%。表明所得聚合物具有优异的热稳定性。满足光学器件对热性能的使用要求。同时, 通过改变主链之中噻吩的含量来控制受体和给体之间的相互作用, 成功地对聚合物的最大发射波长和发光颜色实现了调控。上述工作对于扩展聚芳醚合成方法和开发新类型的聚芳醚产品具有重要的研究价值。并且基于 Ullmann 缩合聚合的特点, 可以扩大含二氮杂萘酮结构的聚合物种类。对于开发新型功能化的聚合物具有指导意义。

**关键词:** 二氮杂萘酮; 噻吩; Ullmann 缩聚

中图分类号: TQ317 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962 (2015)12-0906-04

## Donor-Acceptor Copolymers Containing Phthalazinone Structure Synthesized by Ullmann Polymerization

HAN Jianhua<sup>1</sup>, LIU Cheng<sup>1</sup>, JIAN Xigao<sup>1,2</sup>, WANG Jinyan<sup>1,2</sup>

(1. Polymer Science & Materials, Chemical Engineering College, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** There has been a great deal of recent effort centered on low-cost copper catalyst Ullmann polycondensation. In the past decade, the monomers used in Ullmann polycondensation are mostly electron-deficient di-halogenated compounds. The molecular weight are highly dependent on the reaction activities of monomers. In this research, the polymerizations are successfully proceed between the electron-deficient phthalazinone structure and strong electron donating thiophene structure. The obtained copolymers are fully characterized by GPC and  $^1\text{H-NMR}$ . Their 5% weigh loss temperatures are higher than 382 °C. The char yield of the investigated polymers in the nitrogen atmosphere is in the range of 63% ~ 76% at 800 °C, confirming their excellent thermal stability and meeting the demand of the optical device for thermal performance. Also, the wavelength of the luminescence can be controlled by changing the content of thiophene structures in the polymer backbones. Furthermore, our research could enrich and diversify the typical polyarylether family containing phthalazinone structure. And it is of great guiding significance for developing the novel functional polymers based on Ullmann polymerization.

**Key words:** phthalazinone; thiophene; Ullmann polymerization

## 1 前言

聚芳醚作为一种高性能高分子材料一直应用于电子电气、航天航空、精密机械、核能、石油化工、环境工程、汽车等领域中, 并且在高性能树脂基复合材料、涂料、绝

缘漆、高效分离膜、燃料电池用质子交换膜等方向有着广泛的前景<sup>[1]</sup>。传统的聚芳醚合成方法多采用  $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$  芳香亲核取代缩聚 (如图 1 所示)。因为双卤单体的活性依次为:  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ , 所以在聚合过程中大多数使用被吸电子基团活化含 F, Cl 的单体<sup>[2]</sup>。其中, 含 Br, I 的单体由于其较低的反应活性, 很少有文献报道其基于  $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$  芳香亲核取代缩聚方法合成聚芳醚。而作为 C-O, C-N 偶联反应的一类, Ullmann 反应的双卤单体的活性依次为:  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ 。Buchwald 等<sup>[3]</sup>成功利用其合成了一系列耐多种官能团的小分子化合物。同样, 也有一些学者利用 Ullmann 反应成功的合成了高分子量的聚芳醚<sup>[4-6]</sup>。但是经

收稿日期: 2015-05-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21074017, 51273029)

第一作者: 韩建华, 男, 1990 年生, 博士研究生

通讯作者: 王锦艳, 女, 1970 年生, 教授, 博士生导师, Email: wangjinyan@dlut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.12.06

过多年研究, Ullmann 缩聚所用的大都是含有吸电子效应结构双卤单体, 聚合反应可用单体具有很大的局限性。

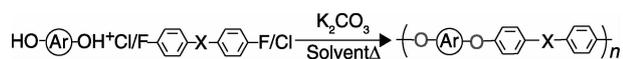


图 1 传统芳香亲核取代缩聚合成聚芳醚

Fig. 1 Traditional polyarylether synthesized by aromatic nucleophilic polycondensation

作者课题组开发了一系列具有二氮杂萘酮结构的聚芳醚类高性能聚合物。其中二氮杂萘酮结构中 N-H 在  $S_N\text{Ar}$  芳香亲核取代缩聚和 Ullmann 缩聚中具有和酚羟基 O-H 类似的活性<sup>[7]</sup>。同时, 经过设计合成出类双酚单体 M1 (图 2), 通过传统芳香亲核取代缩聚成功合成了一类具有优异光电性能的聚合物<sup>[8]</sup>。本文主要基于 Ullmann 缩聚, 利用富电子体系结构单体 (如噻吩,  $\alpha$ -三联噻吩和咪唑) 与含有缺电子结构 (二氮杂萘酮结构) 的单体 M1 反应合成了一系列具有刚性结构的给受体 (D-A 结构) 的聚合物。拓宽了 Ullmann 缩聚的单体应用范围, 对合成的聚合物进行了核磁共振、红外、GPC 结构表征。最后, 对其光学性能进行了初步的表征。

## 2 实验

### 2.1 实验原料

氯化亚铜, 分析纯, 天津化学试剂厂生产。催化剂无水  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 分析纯, 天津市博迪化工股份有限公司提供。氯仿, N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 无水乙醇, 甲苯, 盐酸, 二甲基亚砜 (DMSO), 喹啉, 均为分析纯, 天津富宇精细化工有限公司生产。

### 2.2 表征技术和实验方法

FT-IR 采用 KBr 压片法, 由美国热电尼高力仪器公司生产的 Nicolet-20DXB 型傅里叶变换红外光谱仪测试。 $^1\text{H-NMR}$  采用美国瓦里安公司生产的 Varian INOVA 型核磁共振谱仪测定, 氘代二甲基亚砜为溶剂。GPC 采用英国安

捷伦科技有限公司生产的 PL-GPC 50 型凝胶渗透色谱仪测试。DSC 采用德国耐驰仪器制造有限公司生产的 NETZSCH DSC20 型差示扫描量热仪测试, 氮气气氛, 升、降温速率均为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 记录二次升温曲线。TGA 分析采用美国 TA 仪器公司生产的 Q500 型热重分析仪测试, 氮气气氛, 温度为  $20\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。紫外可见光谱在 PerkinElmer Lambda 35 型紫外可见光谱仪测试。荧光光谱在 Hitachi F-4500 型荧光光谱仪测试。

### 2.3 Ullmann 缩合聚合实验步骤

#### 1. CuCl 的精制

取市售 CuCl 的粗样品, 完全溶解在浓盐酸中, 然后用砂芯漏斗过滤, 将过滤得到的滤液倒入去离子水中, 沉降得到白色粉末状沉淀, 使用砂芯漏斗抽滤得到白色固体, 用无水丙酮洗涤滤饼数次, 得到精制的 CuCl。

#### 2. 喹啉的精制

将 100 ml 喹啉和数克 KOH 放入三口烧瓶中, 加热至  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , 直至 KOH 全部溶解, 溶液颜色变为棕红色。减压蒸馏, 取大约  $160\text{ }^\circ\text{C}$  的无色透明的馏分, 密封保存。

#### 3. CuCl/喹啉复合催化剂的制备

在 10 mL 的单口瓶中加入 1 g CuCl 和 5 mL 的精制喹啉, 避光搅拌过夜。停止搅拌最后得到混合物上层是红棕色液体, 密封放入冰箱避光保存。

下面以 P2 的聚合步骤为例。三口瓶中通氮气 5 min, 加入 2 mmol 的 M1, 1.4 mmol 的 M2, 0.6 mmol 的 M3 和 2 g 的无水  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 以 10 mL 的 DMSO 为溶剂, 30 mL 的甲苯为带水剂; 常压氮气保护下缓慢升温并不断搅拌; 先加热至  $145\text{ }^\circ\text{C}$ , 回流 4 h 将生成的水带出反应体系; 然后加入氯化亚铜和喹啉再次缓慢升温至  $190\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应 7 h 后; 将反应溶液倒入热水中, 析出黑色条状固体; 于  $120\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 24 h, 将所得产物溶于热的 NMP 中, 倒入乙醇中析出, 得到褐色絮状物; 再次  $120\text{ }^\circ\text{C}$  条件下干燥 48 h, 得到聚合物 P2, 收率为 69%。合成路线示意图见图 2。

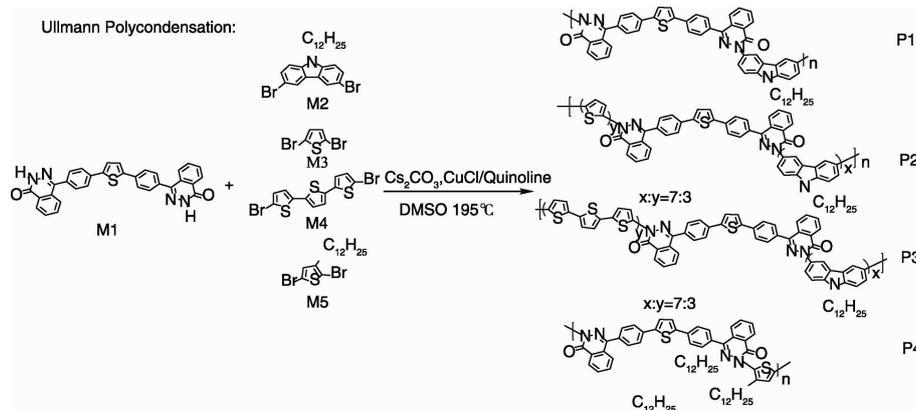


图 2 聚合物合成路线示意图

Fig. 2 Synthesis schematic diagram of copolymers

### 3 结果与讨论

#### 3.1 聚合物合成和结构表征

单体 M1 按照文献方法合成<sup>[8]</sup>, 单体 M2, M3, M4 和 M5 购买自 Sigma-Aldrich 未经处理直接使用。所

表 1 聚合物分子量和热性能数据

Table 1 Properties of polymers P1, P2, P3 and P4

Polymer	Mn <sup>a</sup> /kDa	Mw/kDa	PDI	Mn <sup>b</sup> /kDa	T <sub>d5%</sub> /°C	Cy/%	T <sub>g</sub>
P1	4.2	12.7	2.98	5.0	398	74	- <sup>c</sup>
P2	2.0	5.5	2.68	4.0	407	63	-
P3	2.2	5.3	2.44	9.6	408	70	-
P4	-	-	-	3.4	382	76	-

Notes: a: polymer fractions soluble in CHCl<sub>3</sub> at 40 °C; b: Mn determined by NMR in D<sub>6</sub>-DMSO at 25 °C; c: Not detected from 30 to 300 °C

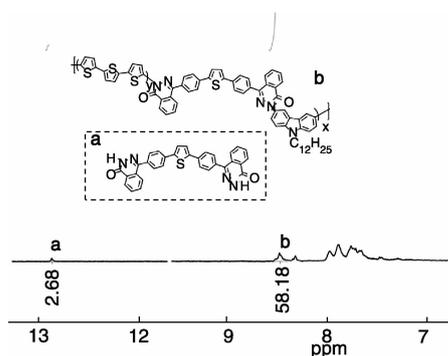


图 3 P3 聚合物的<sup>1</sup>H-NMR 谱图

Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of P3

如表 1 所示, 由于随着噻吩刚性结构的引入聚合物在氯仿中的溶解性逐渐变差。所以, 以氯仿为流动相测得的聚合物分子量要小于使用氘代 DMSO 作为溶剂经核磁共振计算所得分子量。从所得分子量可以看出, 对于供电子性较强的单体 M2, M3 和 M5 通过 Ullmann 缩聚所得聚合物分子量一般较小。尤其是 P4, 虽然 M5 结构引入了较长的烷基链来增加溶解性。但是, 由于烷基链的引入其供电子性也强于其他单体。最后, 所得聚合物的分子量也是 4 个聚合物中最低的。上述结果与文献报道的 Ullmann 缩聚规律相同<sup>[7,9-10]</sup>。

一方面, 本文所采用的双卤单体均为富电子体系。按照 Ullmann 反应规律推断其聚合活性应该较弱。而另一方面, 根据作者课题组先前研究结果表明, 选取碱性较弱的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 去活化带有酚羟基的 DHPZ 所得到的聚合物均具有较高的分子量和良好的成膜性<sup>[7]</sup>。而在本文中, 所采用的为双 N-H 单体其反应活性较 DHPZ 弱。所以选取碱性较强的 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为催化剂, 从而来提高双 N-H 的反应活性。综合上述因素, 实验所得聚合物的数均分子量在 3.4~9.6 kDa 之间。在成膜性方面, 把聚合物配制成 10 mg/mL 的 NMP 溶液, 然后在 120 °C 下均匀铺在载

得聚合物分子量经过 GPC 和核磁计算得出如表 1 所示。其中核磁计算分子量原理, 是假设分子链两个末端中一端残留 N-H。根据核磁谱图中残留 N-H 和二氮杂萘酮位氢的积分面积比计算所得, 以 P3 为例, 如图 3 所示。

玻片上。P1, P2 和 P3 聚合物都可以形成均一、光滑的薄膜。而 P4 由于分子量较低, 无法通过溶液法形成光滑的薄膜。由此可以看出, 即使在使用强碱 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为催化剂的情况下, Ullmann 缩聚能否获得高分子量的聚合物很大程度还是要依赖单体本身供吸电子的强弱活性。

#### 3.2 聚合物热性能表征

聚合物的热失重(图 3)和差示扫描量热数据如表 1 所示, 其 5% 热失重温度在 382~408 °C 之间, 800 °C 残炭率范围在 63%~76% 之间。4 个聚合物都表现出优异的热稳定性。同时由于聚合物结构的刚性较强, 所合成的 4 个聚合物在 300 °C 之前均未表现出玻璃化转变。上述实验结果表明, 所合成的聚合物满足光学器件的热稳定性使用需求。

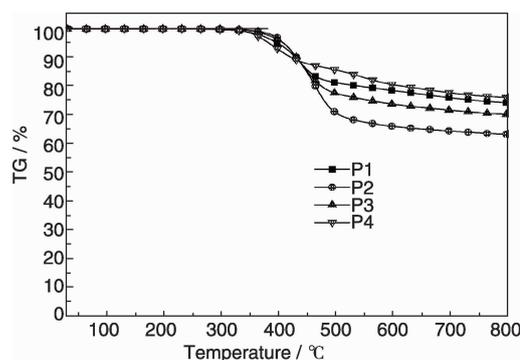


图 4 聚合物的热失重曲线

Fig. 4 TGA curves of copolymers

#### 3.3 聚合物光学性能表征

所得聚合物的光学性能如表二所示, 在 NMP 溶液中的最大吸收波长在 356~360 nm 的范围。相对于溶液状态, 在薄膜状态下最大吸收波长大都表现出一定的红移。这主要是由于在膜的状态下分子链发生一定的堆积导致了分子链之间的电荷转移, 从而使最大吸收波长发生相应的红移效应<sup>[12-13]</sup>。同时, 随着聚合物主链中噻吩含量的增加最大发射波长发生明显的红移。这是因为富电子

体系噻吩与缺电子体系二氮杂萘酮结构形成典型的给受体结构<sup>[13]</sup>。但是, 聚合物 P4 最大发射波长反而发生蓝移。作者课题组推测是由于噻吩烷基链的引入导致噻吩环与二氮杂萘环的二面角增大。使二者的电荷转移效应减弱, 从而 P4 的最大发射波长发生相应蓝移<sup>[12-14]</sup>。实验结果表明, 所合成的聚合物拥有一定的发光效率。并且随着噻吩含量的不同发光颜色可以得到很好的调控, 在 PLED 领域有着潜在的应用价值。

表 2 聚合物的光学性能

Table 2 Optical properties of copolymers

Polymer	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$		$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Stokes shift /nm	$\Phi_{\text{f}}^{\text{a}}$
	In NMP	In thin film			
P1	356	373	436	80	0.06
P2	358	375	478	120	0.15
P3	360	369	499	139	0.11
P4	355	355	432	77	0.26

<sup>a</sup>Quantum yield measurements of the polymers, dissolved in NMP, were performed using quinine sulfate (quantum yield = 0.546, excited at 346 nm, in 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) as standards.<sup>[11]</sup>

## 4 结 论

(1) 通过强碱 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 催化的 Ullmann 缩聚成功地合成了一系列含有二氮杂萘酮结构作为受体, 噻吩和咪唑等结构作为给体的给受体型共聚物。

(2) 合成的聚合物表现出优异的热稳定性。在氮气氛围下其质量损失 5% 热失重温度在 382 ~ 408 °C 之间, 800 °C 下残炭率在 63% ~ 76% 之间, 完全满足光学器件的使用需求。

(3) 在聚合过程中通过改变聚合物主链中强供电子结构噻吩的含量, 来控制分子链中给受体电荷转移的强弱, 成功地实现对共聚物发射波长和发光颜色的调控。

## 参考文献 References

- [1] Zhou Qifeng (周其凤), Fan Hexing (范星河), Xie Xiaofeng (谢晓峰). *High Temperature Polymers and Their Composites* (耐高温聚合物及其复合材料) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004; 87 - 118.
- [2] Berard N, Hay A S. *Polymers from Hydroxyphenylphthalazinones* [C]//*Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. 1155 16TH ST, NW, Washington, DC 20036; Amer Chemical SOC, 1993, 205; 281 - POLY.
- [3] Marcoux J F, Doye S, Buchwald S L. A General Copper-Catalyzed Synthesis of Diaryl Ethers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(43): 10 539 - 10 540.
- [4] Zhang J, Wang H, Li X. Corrigendum to: Novel Hyperbranched Poly (Phenylene Oxide)s with Phenolic Terminal Groups: Synthesis, Characterization, and Modification: [ Polymer 47 (2006) 1 511 - 1 518 ] [J]. *Polymer*, 2006, 47 (15): 5 429.
- [5] Laskoski M, Dominguez D D, Keller T M. Oligomeric Cyanate Ester Resins: Application of a Modified Ullmann Synthesis in the Preparation of Thermosetting Polymers [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44 (15): 4 559 - 4 565.
- [6] Choi B K, Yamamoto T. Synthesis of Nitropyridine-Based  $\pi$ -Conjugated Polymers and Their Chemical Properties [J]. *Journal of applied polymer science*, 2006, 102(2): 1 763 - 1 767.
- [7] Wang J, Gao Y, Hlil A R, et al. Synthesis of High Molecular Weight Poly (Phthalazinone Ether)s by Ullmann CN and CO Condensation Reactions [J]. *Macromolecules*, 2008, 41 (2): 298 - 300.
- [8] Han J, Yuan K, Liu C, et al. Donor-Acceptor Copolymers Containing Phthalazinone-Thiophene Structure Synthesized by Classical Nucleophilic Aromatic Polymerization [J]. *RSC Advances*, 2015.
- [9] Antilla J C, Baskin J M, Barder T E, et al. Copper-Diamine-Catalyzed N-Arylation of Pyrroles, Pyrazoles, Indazoles, Imidazoles, and Triazoles [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69(17): 5 578 - 5 587.
- [10] Monnier F, Taillefer M. Catalytic C-C, C-N, and C-O Ullmann-Type Coupling Reactions; Copper Makes a Difference [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47 (17): 3 096 - 3 099.
- [11] Heller C A, Henry R A, McLaughlin B A, et al. Fluorescence Spectra and Quantum Yields. Quinine, Uranine, 9, 10-diphenylanthracene, and 9, 10-bis (phenylethynyl) Anthracenes [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1974, 19 (3): 214 - 219.
- [12] Li W, Liu D, Shen F, et al. A Twisting Donor-Acceptor Molecule with an Intercrossed Excited State for Highly Efficient, Deep-Blue Electroluminescence [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(13): 2 797 - 2 803.
- [13] Peregichka I F, Peregichka D F, Meng H, et al. Light-Emitting Polythiophenes [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(19): 2 281 - 2 305.
- [14] Schneider J A, Dadvand A, Wen W, et al. Tuning the Electronic Properties of Poly (thienothiophene vinylene)s via Alkylsulfanyl and Alkylsulfonyl Substituents [J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (23): 9 231 - 9 239.

(编辑 盖少飞)