

[研究快报]

# 电活性聚芳醚酮类环状分子的合成和性质

杨利国, 姚 雷, 王永国, 贲 腾, 张万金

(吉林大学麦克德尔米德实验室, 长春 130012)

关键词 电活性; 环状分子; 苯胺链段; 聚芳醚酮

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)03-0655-03

线性苯胺类低聚物及聚合物因其具有良好的电学活性及优异的环境稳定性, 已经引起广泛的重视, 大量的研究结果证明其在分子导线<sup>[1,2]</sup>、电子器件<sup>[3]</sup>和电化学制动器<sup>[4]</sup>等方面具有极强的应用背景<sup>[5]</sup>. 由于其空间效应造成合成上的困难, 致使其相对应的环状低聚物的合成尚未见报道. 而环状分子因具有独特的孔穴结构, 在基础与应用研究中已引起人们的广泛关注, 并且由功能基团的分子骨架构成的刚性的环状孔穴结构在分子识别及主-客体化学等方面具有广阔的应用前景<sup>[6-12]</sup>.

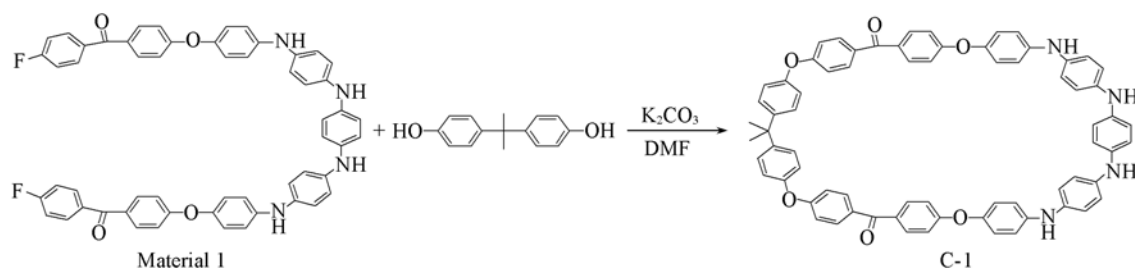
我们研究组近来合成并研究了一系列聚芳醚酮类刚性环状分子<sup>[13-15]</sup>, 发现其具有热稳定性和双亲性等许多优异的性能. 本文将电活性苯胺四聚体链段引入聚芳醚酮类刚性大环分子中, 得到了含电活性苯胺链段的聚芳醚酮类大环状分子低聚物 C-1, 并通过循环伏安和紫外滴定法证明了这种新型环状分子具有电活性.

## 1 实验部分

1.1 仪器与试剂 Bruker VECTOR 22 红外光谱仪, KBr 压片; Bruker-500 核磁共振仪, DMSO-d<sub>6</sub> 为溶剂, 四甲基硅烷作内标; UV-2501 PC (SHIMADZU) 紫外-可见光谱仪; AXIMA-C FR 激光解吸电离飞行时间光谱仪 (COMPACT); Flash Ea 1112 元素分析仪; CHI660 循环伏安仪.

原料 1 按文献[16]方法合成, 所用试剂均为国产市售分析纯.

1.2 化合物 C-1 的合成 反应式如 Scheme 1 所示. 将 317.9 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 1001.5 mg (1.15 mmol) 原料 1 加入到 50.0 mL 的三颈烧瓶中, 在氮气保护下, 将 5.0 mL DMF 和 11.0 mL 甲苯 (带水器中 10.0 mL, 体系中 1.0 mL) 用注射器加入到体系中. 将体系升温至 120 °C, 待温度稳定后将溶于 5.0 mL DMF 的 262.5 mg (1.15 mmol) 双酚 A 溶液滴加到反应体系中, 2 滴/min, 60 min 滴完. 12 h 后蒸出甲苯溶剂. 在油浴 (150 °C) 加热下继续回流反应 48 h 后停止反应. 减压蒸馏除去溶剂, 用 THF 快速柱洗脱出可溶组分, 用 V(石油醚): V(四氢呋喃) = 1:1 为展开剂进行薄层层析, 得到的产品于 45 °C 下真空干燥 24 h, 得紫黑色粉末 48.5 mg, 产率 4.42%.



Scheme 1 Synthesis route of the macrocyclic oligomer C-1

化合物 C-1 的表征数据如下<sup>[17,18]</sup>: IR,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3417 ( $\sigma_{\text{N-H}}$ ), 3033 ( $\sigma_{\text{Ar-H}}$ ), 2921, 2852 ( $\sigma_{\text{C-H}}$ ),

收稿日期: 2007-12-03.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 50403002) 资助.

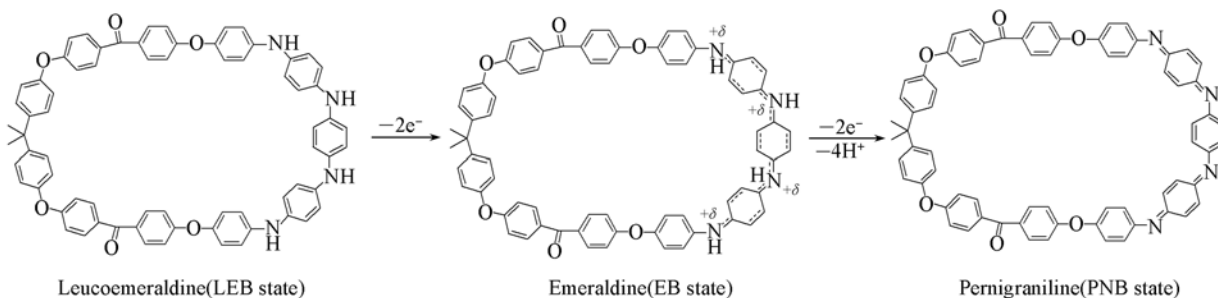
联系人简介: 贲 腾, 男, 博士, 副教授, 主要从事螺旋高分子的合成及性质研究. E-mail: tben@jlu.edu.cn

1712( $\sigma_{C=O}$ ), 1651, 1598, 1498, 1450( $\sigma_{C=C}$ ), 1376( $\delta_{C-H}$ ), 1311, 1241( $\sigma_{C-N}$ ), 1155, 1095( $\sigma_{C-O}$ ), 931, 833[1,4-二取代苯(VS)], 725( $\delta_{C=C-H}$ ).  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ : 7.757 ~ 7.739 (t, 8H), 7.337 ~ 7.320 (t, 4H), 7.196 ~ 7.179 (d, 8H), 7.106 ~ 7.013 (broad, 16H), 6.936 ~ 6.873 (d, 8H), 1.682 (s, 6H).  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ : 194.0, 160.8, 133.1, 133.0, 132.8, 129.2, 129.0, 128.6, 128.2, 122.4, 121.6, 120.4, 120.3, 117.9, 117.8, 117.6, 117.0, 116.8, 31.5. MALDI-TOF-MS,  $m/z$ :  $\text{C}_{71}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_6$  计算值 1057.2, 测试值 1057.0. 元素分析实测值(%),  $\text{C}_{71}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_6$  计算值) C 80.28 (80.66), H(5.07, 4.96), N(5.20, 5.30), O(9.13, 9.08).

## 2 结果与讨论

2.1 循环伏安法研究 C-1 的氧化还原过程 通过三电极电化学电池循环伏安法<sup>[19,20]</sup> 研究化合物 C-1 的氧化还原性质. 将 C-1 的 DMF 溶液旋涂到 Pt 工作电极表面, 蒸干后在 1.0 mol/L 的硫酸溶液中以 10 mV/s 的扫描速度进行测试, 结果如图 1 所示.

由图 1 可以看出, 524 和 732 mV 处存在 2 个氧化峰, 对比苯封端苯胺四聚体<sup>[21]</sup> 的循环伏安曲线也存在 2 个氧化峰(分别在 360 和 820 mV 处), 这表明化合物 C-1 也含有 2 个氧化过程, 推测化合物 C-1 的 2 个氧化过程与电子得失过程相关<sup>[22]</sup>, 如 Scheme 2 所示. 第一个氧化过程与失去 2 个电子并产生阳离子自由基相关, 第二个氧化过程与失去另外 2 个电子并同时失去 4 个氢离子生成亚胺相关.



Scheme 2 Oxidation/reduction of oligomer C-1

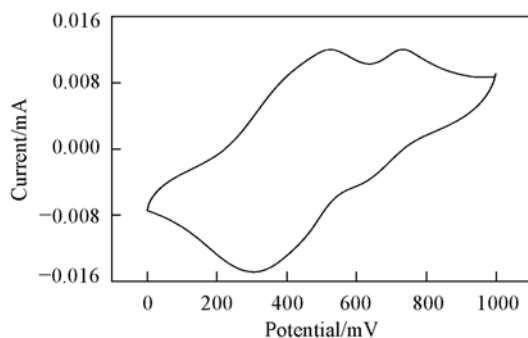


Fig. 1 Cyclic voltammogram of oligomer C-1

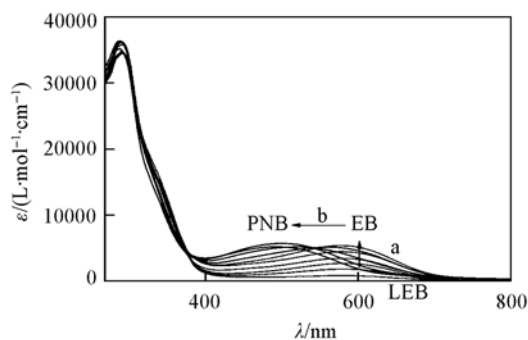


Fig. 2 UV of oxidation process of oligomer C-1

2.2 紫外-可见光谱法研究 C-1 的氧化过程<sup>[23]</sup> 图 2 是化合物 C-1 的氧化过程的紫外-可见光谱图. 图 2 中涉及到 2 个谱带, 第一谱带与苯环上的  $\pi-\pi^*$  跃迁有关(291.5 nm), 第二个谱带与从苯环到醌环的激子跃迁有关<sup>[24]</sup>. 向还原态的化合物 C-1 中加入过硫酸铵, 第二个谱带在 584 nm 处出现了一个激子峰, 说明化合物 C-1 环正逐渐由还原态 Leucoemeraldine(LEB state) 转化为中间氧化态 Emeraldine(EB state), 随着过硫酸铵对化合物 C-1 氧化程度的增加, 对应的 584 nm 处的激子峰峰强度不断增强, 但  $\lambda_{\text{max}}$  恒定不变, 这表明还原态 Leucoemeraldine LEB state 的环正逐渐减少, 而中间氧化态 Emeraldine(EB state) 的环正逐渐增加, 当激子峰峰强变为最大时, 化合物 C-1 完全变为中间氧化态. 继续氧化, 激子峰峰位蓝移, 化合物 C-1 由中间氧化态逐渐变为高氧化态 Pernigraniline PNB state.

上述结果证明了所合成的环状分子 C-1 具有电活性, 实现了通过外界刺激控制环状分子物性的目的. 目前, 利用此性质进行分子识别的工作正在进行之中.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Wu C. G. , Bein T. . Science[J], 1994, **264**: 1757—1759
- [ 2 ] Guo X. F. , Small J. P. , Klare J. E. , *et al.* . Science[J], 2006, **311**: 356—359
- [ 3 ] Scott J. C. . Science[J], 1997, **278**: 2071—2072
- [ 4 ] Sansinena J. M. , Gao J. B. , Wang H. L. . Adv. Funct. Mater. [J], 2003, **13**: 703—709
- [ 5 ] MacDiarmid A. G. . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2001, **40**: 2581—2590
- [ 6 ] Kihang C. , Andrew D. H. . Coord. Chem. Rev. [J], 2003, **240**: 101—110
- [ 7 ] Euan R. K. , David A. L. , Francesco Z. . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2007, **46**: 72—191
- [ 8 ] Hayashida O. , Uchiyama M. . J. Org. Chem. [J], 2007, **72**: 610—616
- [ 9 ] Colquhoun H. M. , Williams D. J. , Zhu Z. X. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 13346—13347
- [ 10 ] Jiang H. , Lin W. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 7426—7427
- [ 11 ] Zhao D. , Moore J. S. . Chem. Commun. [J], 2003: 807—818
- [ 12 ] Höger S. J. . Polym. Sci. Part A[J], 1999, **37**: 2685—2698
- [ 13 ] Ben T. , Chen C. H. , Cao H. , *et al.* . Macromol. Rapid Commun. [J], 2002, **23**: 196—199
- [ 14 ] Cao H. , Ben T. , Zhang W. J. , *et al.* . Macromol. Chem. Phys. [J], 2005, **206**: 1140—1145
- [ 15 ] Liu N. , Wang X. , Zhang W. J. , *et al.* . Polym. J. [J], 2006, **47**: 3021—3027
- [ 16 ] Chen L. , Yu Y. H. , Zhang W. J. , *et al.* . Polymer[J], 2005, **46**: 2825—2829
- [ 17 ] Kang E. T. , Neoh K. G. , Tan K. L. . Prog. Polym. Sci. [J], 1998, **23**(2): 277—324
- [ 18 ] Bajer I. K. . New J. Chem. [J], 2004, **28**: 669—675
- [ 19 ] Mendra H. S. , Ritonga T. S. , Shibatani H. , *et al.* . J. Org. Chem. [J], 2005, **70**: 2754—2762
- [ 20 ] Cotareloa M. A. , Huertab F. , Quijadab C. , *et al.* . Synth. Met. [J], 2005, **148**: 81—85
- [ 21 ] Huang L. H. , Chen X. S. , Wei Y. , *et al.* . Biochem. J. [J], 2007, **28**: 1741—1751
- [ 22 ] Shacklette L. W. , Wolf J. F. , Gould S. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 1988, **88**: 3955—3959
- [ 23 ] Albuquerque J. E. , Mattoso L. H. C. , MacDiarmid A. G. , *et al.* . Synth. Met. [J], 2000, **113**: 19—22
- [ 24 ] Wienk M. M. , Janssen R. A. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1996, **118**: 10626—10628

## Synthesis and Properties of Poly(aryl ether ketone) Macrocylic Oligomer with Electroactive Groups

YANG Li-Guo, YAO Lei, WANG Yong-Guo, BEN Teng\* , ZHANG Wan-Jin  
(Alan G. MacDiarmid Institute, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** A new electroactive poly(aryl ether ketone) macrocylic oligomer with phenyl-capped tetramer was synthesized by the modified pseudo-high-dilution method, whose structure with a rigid molecular backbone contains a cavity of well-defined size. The oligomer was characterized with mass spectrometry, IR and  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopies. Its redox property was checked by cyclic voltammetry and chemical oxidation process was monitored by UV spectroscopy. We found that it has a reversible electrochemical property like common oligoanilines. Combined with its well-defined structure, the oligomer is expected to act as a kind of host molecules which are capable of molecular recognition.

**Keywords** Electroactivity; Macrocylic oligomer; Oligoanilines; Poly(aryl ether ketone)

(Ed. : D, Z)