

研究简报

聚(β -烷氧基)对萘乙炔的超声合成

麻明友

(湖南吉首大学化学化工学院, 湖南 吉首 416000)

关键词: 超声合成; β -萘酚; 聚(β -烷氧基)对萘乙炔; 表征

中图分类号: O 631.5

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 08-2144-05

Ultrasonic synthesis of poly(β -alkoxy, naphthalene vinylene)

MA Mingyou

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan, China)

Abstract: Poly(β -alkoxy, naphthalene vinylene) (PAONV) was synthesized from β -naphthol and $H(CH_2)_mBr$ ($m=4, 6, 8, 9$) under ultrasonic irradiation. The influences of reaction conditions on the yield of intermediates and polymers were studied. The structure of intermediates and polymers were characterized with IR and 1H NMR spectroscopy. These results showed that the total yield of PAONV under ultrasonic irradiation was 70.0%—74.4%, higher than that under reflux stirring. The reaction time was shortened from 35 h to 20 h. The yield of etherification in the C_2H_5ONa system was higher than that in the NaOH system. The dimethyl sulfoxide as a strong polar solvent favored the yield of dehydrochlorination. The best reaction times of etherification, chloromethylation, dehydrochlorination were 5 h, 5 h, 10 h, respectively.

Key words: ultrasonic synthesis; β -naphthol; poly(β -alkoxy, naphthalene vinylene); characterization

引 言

自 1990 年 Burroughes 等^[1]采用聚对苯乙炔 (PPV) 作为发光材料制备发光二极管以来, 由于共轭聚合物作为发光材料具有无机材料及有机小分子材料不可比拟的优点, 以及环境稳定性好, 器件制备容易, 其能带结构更易调整, 容易实现多色发光等特点, 这类聚合物发光材料合成及其光性能的研究已成为高分子材料领域研究的热点^[2]。迄今为止, 人们研究过的聚合物发光材料有聚对苯乙炔、

取代聚对苯乙炔、聚噻吩乙炔、取代聚噻吩乙炔、聚烷基苄^[3-9]和聚萘乙炔^[10-12]等。聚萘乙炔及其衍生物的分子结构中由于共轭主链存在两个苯环参与形成大的共轭体系而具有良好的荧光、光致发光、电致发光特性, 因此聚萘乙炔及其衍生物是优良的光电材料。目前, 对聚萘乙炔及其衍生物一般采用铈盐先驱体法^[13], 但铈盐先驱体在常温下不稳定, 且存在反应产物的收率低等缺点。由于超声辐射对许多有机反应有很好的催化作用, 能提高反应产物的产率^[14], 本文用 β -萘酚和 $H(CH_2)_mBr$ ($m=4$ 、

2006-09-28 收到初稿, 2007-02-09 收到修改稿。

联系人及第一作者: 麻明友 (1965—), 男, 教授。

基金项目: 湖南省自然科学基金项目 (06JJ50161); 湖南省教育厅资助科学研究项目 (06C654)。

Received date: 2006-09-28.

Corresponding author: Prof. MA Mingyou. E-mail: mamy_9589@163.com

Foundation item: supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province (06JJ50161).

6、8、9) 为起始原料, 经醚化、双氯甲基化和消除反应, 采用超声辐射合成出聚(β -烷氧基)对萘乙炔(PAONV), 研究反应条件对中间体和 PAONV 合成的影响, 用 IR 和 $^1\text{H NMR}$ 对中间体和聚合物的结构进行表征。

1 实验部分

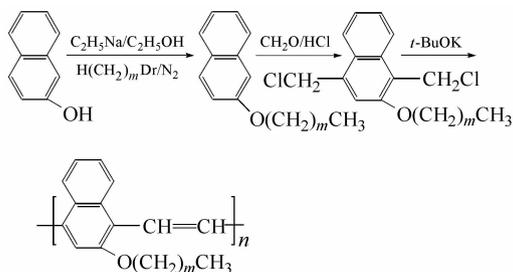
1.1 仪器和试剂

HITACHI270-30 型红外光谱仪 (KBr 压片); FX-90Q 型核磁共振仪 (溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS); CQ-250 型超声波清洗器 (频率 $33 \pm 2\text{kHz}$); Water-150C 型凝胶渗透色谱仪, THF 作溶剂; PE2400CHN 元素分析仪。

β -萘酚, $\text{H}(\text{CH}_2)_m\text{Br}$ ($m=4, 6, 8, 9$) 均为分析纯; 甲醛溶液, 多聚甲醛, 二氧六环, 二甲亚砜 (DMSO), 二甲基乙酰胺 (DMAC), 二甲基甲酰胺 (DMF), 乙醇, 浓盐酸均为化学纯; 乙醇钠, 叔丁醇钾均为自制。

1.2 聚(β -烷氧基)对萘乙炔(PAONV)的合成

1.2.1 PAONV 的合成路线



$$m=4, 6, 8, 9$$

1.2.2 合成步骤 (1) 在装有球形冷凝管的三口烧瓶中, 在氮气保护下, 将 28.8g (0.2 mol) β -萘酚和一定浓度的乙醇钠的乙醇溶液混合, 回流状态下充分搅拌 20 min, 冷却后再慢慢加入 0.2 mol 的不同 $\text{H}(\text{CH}_2)_m\text{Br}$ ($m=4, 6, 8, 9$), 利用超声辐射和电动搅拌两种方法, 反应数小时, 减压蒸馏除去乙醇, 再用 10% NaOH 溶液、蒸馏水洗至中性, 产品用乙醇重结晶后可得到不同 β -烷氧基萘 ($m=4, 6, 8, 9$)。

(2) 取 β -烷氧基萘 ($m=4, 6, 8, 9$) 溶于 100 ml 二氧六环中, 常温下依次加入 10 ml 甲醛溶液、5 g 多聚甲醛和 100 ml 浓盐酸, 反应数小时, 冷却过滤, 并用乙醇、蒸馏水洗至中性, 产品用乙醇重结晶后可得到不同的 1,4-二氯甲基- β -烷氧基萘 ($m=4, 6, 8, 9$)。

(3) 将不同的 1,4-二氯甲基- β -烷氧基萘 ($m=4, 6, 8, 9$) 溶于不同溶剂中, 再逐步滴加不同的碱性试剂, 使得反应体系的 $\text{pH}=12\sim 14$, 采用超声辐射和电动搅拌两种方法, 反应数小时, 用适量的醇/水 (体积比为 1:1) 分离出橙红色沉淀物, 最终产物用甲醇沉淀, 用乙醇除去小分子杂质, 得到聚(β -丁氧基)对萘乙炔(PBONV)、聚(β -己氧基)对萘乙炔(PHONV)、聚(β -辛氧基)对萘乙炔(POONV)、聚(β -壬氧基)对萘乙炔(PNONV) 等不同的聚合物。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对产物产率的影响

2.1.1 碱性试剂对 β -萘酚醚化的影响 分别以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 NaOH 水溶液作碱性试剂, 考察碱性试剂对 β -萘酚醚化的影响, 结果见表 1。

从表 1 结果发现, 相同浓度的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 和 NaOH 与 β -萘酚反应并进而与溴代烷 $\text{H}(\text{CH}_2)_m\text{Br}$ 发生亲电取代反应后得到的 β -烷氧基萘产率差别较大, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 作碱性试剂时产率较高 (超过 90%), 而 NaOH 作碱性试剂时产率一般在 70% 左右, 溴代烷链的长短对反应产率影响不大, 因此, 选择 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 体系有利于 β -萘酚的醚化反应。

表 1 不同碱性试剂、 $\text{H}(\text{CH}_2)_m\text{Br}$ 对 β -萘酚醚化的影响

Table 1 Effects of different basic capacity, $\text{H}(\text{CH}_2)_m\text{Br}$ on yield of etherifying of β -naphthol

$\text{H}(\text{CH}_2)_m\text{Br}$	NaOH system yield / %	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ system yield / %
$m=4$	72.3	93.1
$m=6$	71.4	92.3
$m=8$	70.6	90.6
$m=9$	70.4	90.0

Note: ultrasonic synthesis, reaction time = 4 h, β -naphthol : $\text{H}(\text{CH}_2)_m\text{Br}=1:1$ (mol : mol), concentration of $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ is 10%, concentration of NaOH is 10%.

2.1.2 碱性试剂在不同溶剂中对聚合反应的影响

以 1,4-二氯甲基- β -壬氧基萘 (BCMNON) 的聚合反应为研究对象, 分别选取 $t\text{-BuOK}$ 、 $t\text{-BuONa}$ 、 CH_3ONa 和 NaOH 作为碱性试剂来诱导 1,4-二氯甲基- β -壬氧基萘的聚合, 结果见表 2。

表 2 不同碱性试剂、溶剂对聚合反应产率的影响

Table 2 Influence of different basic capacity, solvents on yields of polymerization

Solvent	DMSO	DMAC	DMF
NaOH	✓	×	×
C ₂ H ₅ ONa	✓	×	×
<i>t</i> -BuONa	✓	✓	✓
<i>t</i> -BuOK	✓	✓	✓

表 2 结果表明, 不论是强碱 *t*-BuOK、*t*-BuONa 还是 C₂H₅ONa 和 NaOH, 在溶剂 DMSO 的存在下都能诱导聚合反应的发生; 而在 DMAC 或 DMF 作溶剂的情况下, 只有碱性较强的环境下才能诱导聚合反应发生, 这说明极性强的溶剂更适合于 1, 4-二氯甲基-β-壬氧基萘脱氯化氢法合成聚(β-壬氧基)对萘乙炔。反应条件为超声辐射, 反应时间为 10 h, 碱性试剂为 *t*-BuOK, 单体与 *t*-BuOK 的摩尔比为 2.5 : 1, 分别以 DMSO、DMAC、DMF 作溶剂来合成 PNONV, 实验测得 PNONV 的产率分别为 80.5%、52.6%、35.5%。结合表 2 分析可以看出, DMSO 能显著地提高聚合物的产率, 是合成聚(β-烷氧基)对萘乙炔(PAONV)的理想溶剂。此外, 实验发现温度、气氛对聚合反应无显著影响。

2.2 超声辐照和搅拌对产物产率的影响

以 1,4-二氯甲基-β-丁氧基萘(BCMBON)的聚合反应为研究对象, 研究超声振荡和搅拌对产物产率的影响。表 3 是超声辐照和回流搅拌两种合成方法中, 反应时间对中间体及 PBONV 的产率的影响, 从表 3 看出, 在两种合成方法中每一种产物的产率都随着反应时间的增加而提高, 反应时间达到一定时, 产物的产率达到了一个稳定值; 每一步合成中, 在相同时间超声辐射法的产率都比回流搅拌法的要高; 每一步超声辐射合成的最佳反应时间分别为 5 h、5 h、10 h; PBONV 的产率为 74.4%。相同实验条件下, PHONV、POONV、PNONV 的产率分别为 73.2%、72.5%、70.0%。

PBONV 是经醚化、双氯甲基化和消除三步反应得到的。其机理是: 首先 β-萘酚在碱性条件下形成 β-萘酚氧负离子, 然后作为亲核试剂进攻溴代正辛烷形成 β-辛氧基萘; 氯甲基化是亲电取代反应, 辛氧基作为邻位、对位基团, 它会使其邻位、对位的电子云密度增加, 所以氯甲基进攻的是辛氧基的邻位和对位。1,4-二氯甲基-β-丁氧基萘在强

表 3 不同合成方法、反应时间对中间体及 PBONV 的产率的影响

Table 3 Influence of reaction time on yields of each product in different methods

Product	Reaction time	Yield/%		Product colour
		Ultrasonic synthetic	Reflux synthetic	
β-butoxy naphthol	2	81.5	48.9	white
	4	90.6	56.2	solid
	5	95.5	76.4	
	6	95.2	80.6	
BCMBON	3	85.2	43.7	white
	4	92.2	60.5	solid
	5	96.1	77.2	
	6	96.3	87.3	
PBONV	6	70.2	37.3	orange-red
	10	81.5	48.8	solid
	14	82.1	52.7	
	18	82.6	63.0	

碱作用下经碳负离子中间体脱去 HCl 形成 PBONV。在超声辐射下反应体系会产生“超声空化”现象出现大量的空化气泡, 空化气泡在爆炸瞬间会产生局部高温高压环境并释放出巨大的能量, 有利于化学键断裂^[15], 即 β-萘酚氧负离子、碳负离子等的生成; 同时超声辐射能促进非均相界面间扰动和相界面更新从而加速界面间的传质和传热过程, 有利化学反应的进行。所以, 超声辐射得到的产率都比回流搅拌法的要高。

2.3 聚合物的元素分析、分子量及其分布

合成得到 PBONV、PHONV、POONV、PNONV 等聚合物的分子量及其分布通过凝胶渗透色谱法进行测试分析, 结果见表 4。

表 4 聚合物的 GPC 测试结果

Table 4 GPC results of products

Product	M _n × 10 ⁻⁴	M _w × 10 ⁻⁴	Polydispersity
PBONV	1.83	2.78	1.52
PHONV	1.52	2.63	1.73
POONV	1.20	2.52	2.10
PNONV	1.15	2.87	2.50

由表 4 可以看出, 所合成聚合物的数均分子量和重均分子量都在 10⁴ 以上, 表明这些产物都是高聚物, 而各种聚合物的多分散指数在 1.5~2.5 之间, 表明各产物的分子量分布较集中, 低分子成分极少; 随聚合物分子中烷氧基碳链的增长, 聚合物的数均分子量和重均分子量有所降低, 其多分散指

数增加, 这是烷氧基空间位阻所致。

聚合物的元素分析结果为: PBONV 实验值 C85.52%、H7.1%, 理论值 C85.71%、H7.14%; PHONV 实验值 C85.64%、H7.9%, 理论值 C85.71%、H7.93%; POONV 实验值 C85.50%、H8.5%, 理论值 C85.71%、H8.57%; PNONV 实验值 C85.71%、H8.8%, 理论值 C85.71%、H8.84%, 结果表明与聚合物分子结构一致。

2.4 中间体及产物的 IR 和 ^1H NMR 表征

图 1 中的 1、2、3 谱线分别是 β -丁氧基萘、1,4-二氯甲基- β -丁氧基萘及聚(β -丁氧基)对萘乙炔的 IR 谱图, 从图中可以看出 3 条谱线在 $1450\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 都有大小不等的 4 个吸收峰, 这是由萘环的 C=C 骨架振动引起的, 说明有萘环的存在。各曲线在 1201 cm^{-1} 、 1100 cm^{-1} 及 1040 cm^{-1} 处的吸收, 说明有 Ph-O-CH₂ 结构的存在。谱线 2 在 700 cm^{-1} 、 735 cm^{-1} 处的吸收峰, 归因于 C-Cl 伸缩振动, 1260 cm^{-1} 处的吸收是 CH₂Cl 弯曲振动的结果。同谱线 1 和 2 相比, 谱线 3 的吸收峰少而且弱, 这主要是由于大分子链限制了分子内的各种振动造成的。在 3050 cm^{-1} 处的吸收是萘环的 C-H 伸缩振动和乙炔的 C-H 伸缩振动的叠加峰。

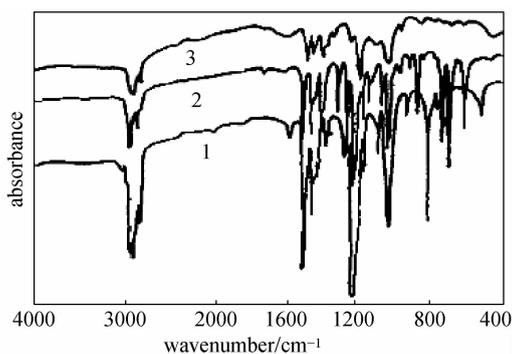


图 1 中间体和聚(β -丁氧基)对萘乙炔的 IR 谱图

Fig. 1 IR spectrum of intermediates and PBONV

图 2、图 3 分别是 β -丁氧基萘和 1,4-二氯甲基- β -丁氧基萘的核磁共振谱图。从图 2 可以看出, $\delta 6.90$ 处的峰归属于萘环上氢, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的归属依次为: $\delta 4.0$ (2H, $-\text{OCH}_2-$), $\delta 1.50$ 、 1.80 (4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 和 $\delta 0.95$ (3H, $-\text{CH}_3$)。图 3 中 $\delta 4.60$ (4H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$) 归属于两个 CH₂Cl 的氢, 其余归属与图 2 相同。

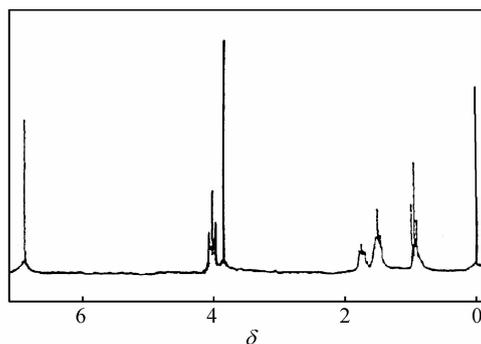


图 2 β -丁氧基萘的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of β -butoxy naphthol

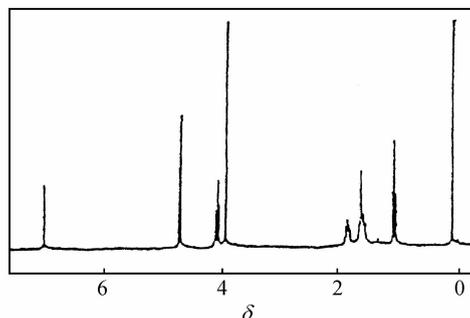


图 3 1,4-二氯甲基- β -丁氧基萘的 ^1H NMR 谱图

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of BCMBON

图 4 是 PBONV 的谱图, 可以看出 $\delta 7.40$ (5H) 处的峰归属于萘环上的氢, $\delta 7.20$ (2H) 处的峰归属于乙炔 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) 上的氢, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 的归属与图 2 相同。从 IR、 ^1H NMR 的表征结果都证实中间体及聚合物结构是正确的。

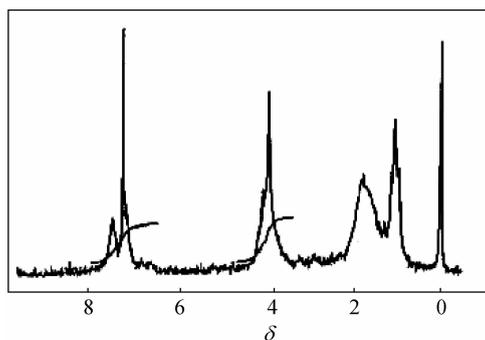


图 4 聚(β -丁氧基)对萘乙炔的 ^1H NMR 谱图

Fig. 4 ^1H NMR spectrum of PBONV

3 结 论

(1) 用 β -萘酚、 $\text{H}(\text{CH}_2)_m\text{Br}$ ($m=4, 6, 8, 9$) 为原料, 经醚化、双氯甲基化和脱氯化氢反应, 超声辐射合成出聚(β -烷氧基)对萘乙炔, 研究反

应条件对中间体和聚合物合成的影响, 通过 IR 和 $^1\text{H NMR}$ 表征结果证明中间体和聚合物的结构正确。

(2) 实验结果表明: 分别使用 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 NaOH 水溶液作碱性试剂, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 体系更有利于提高醚化反应的产率; 强极性的 DMSO 能提高脱氯化氢反应的产率; 醚化、双氯甲基化和脱氯化氢反应的最佳反应时间分别是 5 h、5 h、10 h, PAONV 总收率达 70.0%~74.4%。与非超声合成方法比较, 超声辐射合成 PAONV 具有产率高、反应时间短等优点, 是一种比较理想的合成方法。

References

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend P H, Burns P L, Holmes A B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, **347**: 539
- [2] Braun D, Heeger A J. Visible light emission from semiconducting polymer diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**: 1982
- [3] Burn P L, Holmes A B, Kraft A. Segmented conjugated polymer chain giving a blue-shifted electroluminescence and improved efficiency. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, **114**: 32
- [4] Wang Zhenjia (王振家), Yang Xiaohui (杨晓辉), Xu Xurong (徐叙榕). The study of electroluminescence of soluble poly(*p*-phenylene) vinylene derivatives. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 1998, **19** (3): 289
- [5] Wang J Y, Li Y K, Hu W X. The synthesis of soluble copolymer of poly(*p*-phenylene vinylene). *Chin. Chem. Lett.*, 1998, **9** (1): 69
- [6] Akcelrud L. Electroluminescent. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28** (8): 875
- [7] Wang Y, Erdogan B, Wilson J N. Grafted conjugated polymers: synthesis and characterization of a polyester side chain substituted poly(paraphenyleneethynylene). *Chem. Commun.*, 2003, **125**: 1624
- [8] Mao Xiang (毛翔), Huang Pengcheng (黄鹏程), Wang Wenzhong (王文忠), Zhang Yong (张勇). Synthesis and fluorescence properties of a new oligo (*p*-phenyleneethynylene). *Journal of Functional Polymers* (功能高分子学报), 2005, **18** (4): 613
- [9] Zhang C, Braun D, Heeger A J. Light-emitting diodes from partially conjugated poly(*p*-phenylene vinylene). *J. Appl. Phys.*, 1993, **73** (10): 5177
- [10] Wu Guiping (吴桂萍), Zhang Aiqing (张爱清), Wang Xiaoqiong (王晓琼). Effect of alkoxy substitution on the conductivity of polynaphthalene vinylene. *Journal of South-Central University for Nationalities: Nat. Sci. Edition* (中南民族大学学报: 自然科学版), 2003, **22** (3): 20
- [11] Shah H V, Babb D A, Smith D W. Bergmancyclopolymers: kinetics of bis-ortho-diynylarenes to polynaphthalene networks. A comparison of calorimetric methods. *Polymer*, 2000, **41**: 4415
- [12] Takakazu Yamamoto. π -Conjugated polymers with electronic and optical functionalities: preparation by organometallic polycondensation, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 2002, **23** (10): 583
- [13] Zhang Aiqing (张爱清), Wang Haiqiao (王海桥), Zeng Fandi (曾繁涤), Huang Dexiu (黄德修). Photoluminescence and electroluminescence of polynaphthalene. *Polymeric Materials Science & Engineering* (高分子材料科学与工程), 1999, **15** (5): 157
- [14] Song Xinrong (宋欣荣), Long Yongfu (龙永福), Li Yinkui (李银奎). The ultrasonic synthesis of poly(2-methoxy-5-butoxy) phenylene vinylene. *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 2002, **47** (8): 588
- [15] Zhang Xue'ao (张学鳌), Long Yongfu (龙永福), Xie Kai (谢凯). The ultrasonic synthesis of 5-acetyl-2-aminobenzo-phenone. *Fine Chemicals* (精细化工), 2003, **20** (10): 895