

聚(3-丁基噻吩)对硝基苯甲烯的合成及表征

高 潮, 吴洪才, 易文辉, 孟令杰, 孙建平

(西安交通大学电子与信息工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了改善聚噻吩甲烯的溶解性,在噻吩的 3 位引入丁基制备了 3-丁基噻吩,并与对硝基苯甲醛聚合,得到了聚(3-丁基噻吩)对硝基苯甲烯(PBTNB),然后在四氯苯醌的作用下进行脱氢反应制得了溶解性和成膜性优良的目标产物聚(3-丁基噻吩)对硝基苯甲烯(PBTNBQ). 3-丁基噻吩、PBTNB 和 PBTNBQ 的结构通过红外光谱及核磁共振氢谱得到了确认. PBTNB 的红外光谱上 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰和紫外-可见吸收光谱中 $300\sim 600\ \text{nm}$ 的吸收峰都说明了 PBTNB 中存在有一定的醌式成分. 热质量分析表明, PBTNBQ 可耐 $220\ ^\circ\text{C}$ 的高温. X 射线衍射和透射电镜分析表明, PBTNBQ 是一种均匀的完全非晶材料.

关键词: 聚(3-丁基噻吩)对硝基苯甲烯;合成;表征

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2004)04-0432-04

Synthesis and Characterization of Poly[(3-Butylthiophene-2,5-Diyl)p-(Nitro)Benzylidenequinomethane-2,5-Diyl]

Gao Chao, Wu Hongcai, Yi Wenhui, Meng Lingjie, Sun Jianping

(School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to improve the solubility of poly[(thiophene)methane]s, 3-butylthiophene is synthesized and reacted with p-nitrobenzaldehyde to synthesize poly[(3-butylthiophene-2,5-diyl)p-(nitro)-benzylidene] (PBTNB). The target product poly[(3-butylthiophene-2,5-diyl)p-(nitro)benzylidenequinodimethane-2,5-diyl] (PBTNBQ) is prepared by reacting PBTNB with tetrachlorobenzoquinone. PBTNBQ can readily be solution-processed into films because of the long alkyl chain (butyl) in the 3-position in thiophene. The infrared spectrum and proton magnetic resonance ($^1\text{H NMR}$) can prove the structures of 3-butylthiophene and PBTNBQ. The absorption peak at $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ in IR spectrum, the enlarged absorption peaks at $300\sim 600\ \text{nm}$ in UV-Vis absorption spectrum and the disappearance of 5.7 in $^1\text{H NMR}$ all imply that the quinone structure is really formed in PBTNBQ. The thermal stability by thermal gravity analysis indicates that PBTNBQ is able to endure high temperature at $220\ ^\circ\text{C}$. According to crystallinity by X-ray diffraction and transmission electron microscope, it demonstrates that the PBTNBQ is a kind of homogeneous amorphous material.

Key words: poly[(3-butylthiophene-2,5-diyl)p-(nitro)benzylidenequinomethane-2,5-diyl]; synthesis; characterization

1986 年, Jenekhe^[1]报道了一种新型含有交替芳香和醌式链段的窄能隙大共轭高分子聚噻吩甲烯,其本征态的能隙为 $0.75\ \text{eV}$, 大大低于聚乙炔的 $1.5\ \text{eV}$ 和聚噻吩的 $2.1\ \text{eV}$, 是迄今为止报道的最低

能隙的共轭聚合物. 对于理想的无限长共轭高分子, 采用紧束模型求得的三阶非线性极化率⁽³⁾与能隙 6 次方的倒数成正比, 即⁽³⁾ $1/E_g^6$, 因此具有小能隙的聚噻吩甲烯应当具有较好的三阶非线性

收稿日期: 2003-06-26. 作者简介: 高潮(1974~), 男, 博士生; 吴洪才(联系人), 男, 教授, 博士生导师. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60277002); 西安交通大学科学研究基金资助项目.

性能. 1990年, Jenekhe报道了聚并噻吩苯甲烯(PBTBQ)和聚并噻吩对乙酸酯基苯甲烯(PBTABQ)的三阶非线性性能^[2], 它们的 $\chi^{(3)}$ 分别为 2.7×10^{-7} esu和 4.5×10^{-8} esu, 对于一般共轭聚合物的 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ esu而言, 约提高了2个数量级. 因此, 理论上聚噻吩甲烯可以作为三阶聚合物非线性光学材料, 具有潜在的应用价值.

但是, 无柔性取代基的纯噻吩与相应的醛类在酸催化下得到的聚噻吩甲烯, 绝大部分只能部分溶于强极性的有机溶剂, 加工困难. 通常的方法是采用不同的醛在桥碳原子的侧链上引入取代基来实现对溶解性和成膜性的改善. 考虑到在聚(3-烷基)噻吩合成中, 当烷基大于丁基时, 聚合物具有良好的溶解性和成膜性, 设想在噻吩的3位引入丁基得到3-丁基噻吩(Bu-Th), 然后同对硝基苯甲醛进行聚合反应, 试图得到溶解性和成膜性优良的非线性光学材料聚(3-丁基)噻吩对硝基苯甲烯(PBTNBQ), 本文主要介绍PBTNBQ的合成及表征.

1 试验部分

1.1 试验用原料

3-溴噻吩, 浙江寿尔福化学有限公司生产, 使用前重蒸; 4-硝基苯甲醛, 分析纯, 北京化学试剂公司生产; 二苯基磷丙烷氯化镍(NiDPPPCl₂), Aldrich公司生产; 镁粉, 中国医药(集团)上海化学试剂公司生产; 四氯苯醌, 化学纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司生产; 溴代正丁烷, 化学纯, 使用前重蒸, 中国医药(集团)上海化学试剂公司生产; 其余所用试剂均为分析纯.

1.2 测试方法及仪器

红外光谱采用Perkin Elmer 1760型傅里叶变换红外光谱仪测试, KBr压片; 紫外-可见光谱采用Hitachi-2000型分光光度计测试; 3-丁基噻吩的核磁共振氢谱(¹H NMR)采用日本电子生产的FX-90Q傅里叶变换核磁共振仪测试, 溶剂为CDCl₃, TMS内标; PBTNBQ的¹H NMR采用Varian Inova-400型傅里叶变换核磁共振仪测试, 溶剂为CDCl₃, TMS内标; X射线衍射采用日本理学生产的D/MAX-2400型X光粉末衍射仪测试, Cu靶, 石墨单色器; 热质量分析(TGA)采用美国的TA 2950热重分析仪分析, 升温速率为10 /min; 透射电镜采用日本电子公司的JEM-200CX型透射电子显微镜.

1.3 合成部分

1.3.1 Bu-Th的合成

Bu-Th按照文献[3]介绍的

方法进行合成.

1.3.2 PBTNB的合成 PBTNB按照文献[4,5]介绍的方法进行合成.

1.3.3 PBTNBQ的合成 在100 mL的单口瓶中加入PBTNB 0.5 g、四氯苯醌 0.25 g、除水四氢呋喃 20 mL, 在50 °C下反应8 h, 用甲醇沉降. 然后, 再重复用四氢呋喃溶解, 用甲醇沉降2次. 过滤所得固体产物并在50 °C真空烘箱中烘干, 即得到PBTNBQ, 产率为78.4%.

2 结果与讨论

2.1 Bu-Th的结构表征

2.1.1 Bu-Th的红外光谱 在红外光谱上波数为3106 cm⁻¹的吸收峰归属于噻吩环上C-H键的伸缩振动; 767 cm⁻¹归属于噻吩环的特征吸收; 2957 cm⁻¹、2929 cm⁻¹、2859 cm⁻¹的吸收峰归属于饱和的CH₃和CH₂中C-H键的伸缩振动; 1460 cm⁻¹的吸收峰归属于C-CH₃中C-H键的弯曲振动; 1409 cm⁻¹、1380 cm⁻¹的双峰说明了(CH₂)₂的存在. 这些都说明了噻吩环上有丁基引入.

2.1.2 Bu-Th的¹H NMR Bu-Th的¹H NMR见图1, 其化学位移(δ)及其归属如下: 0.90归属于图中标记为1的CH₃上的氢原子; 1.12~1.85归属于图中标记为2的亚甲基上的氢原子; 2.65归属于图中标记为3的亚甲基上的氢原子; 6.95归属于图中标记为4的噻吩环上的2个氢原子; 7.28归属于噻吩环上标记为5的氢原子. ¹H NMR的结果同文献[3]报道的一致, 核磁共振氢谱的化学位移说明了丁基引入到了噻吩环的3位.

2.2 PBTNB以及PBTNBQ的表征

2.2.1 PBTNB的合成方法 将Bu-Th与对硝基苯甲醛在浓硫酸的作用下进行聚合反应, 得到

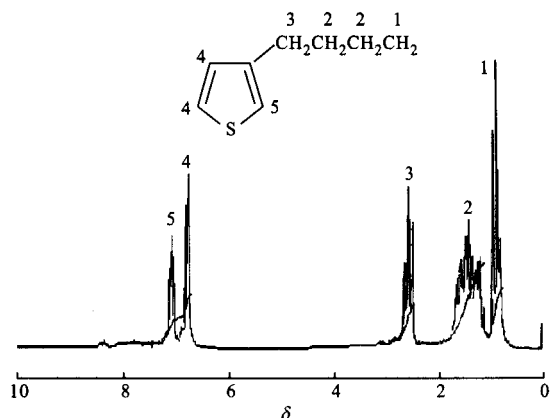


图1 Bu-Th的¹H NMR

PBTNB. 然后,在四氯苯醌的作用下进行脱氢反应,制备出了目标产物 PBTNBQ.

为了便于比较产物醌化前后的区别,将 PBTNB 和 PBTNBQ 的表征一并进行.

2.2.2 PBTNB 和 PBTNBQ 的红外光谱 对 PBTNB 和 PBTNBQ 进行了红外测试. 在两者的红外谱图上,波数 $3\ 000 \sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 所对应的谱线是噻吩环和苯环上 C—H 键的伸缩振动; $2\ 928\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 858\ \text{cm}^{-1}$ 是 CH_2 或 CH_3 上 C—H 键的伸缩振动; $1\ 598\ \text{cm}^{-1}$ 归属于苯环上 C=C 键的伸缩振动; $1\ 519\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 463\ \text{cm}^{-1}$ 分别是噻吩环 C=C 键的对称伸缩振动和不对称伸缩振动, $1\ 344\ \text{cm}^{-1}$ 是硝基的 N=O 键的对称振动, $854\ \text{cm}^{-1}$ 对应于噻吩环上 C—H 键的面外振动.

值得注意的是醌化前后在 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处桥碳原子 C=C 键的伸缩振动,图 2 给出了两者红外谱图中 $1\ 000 \sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 的谱线.

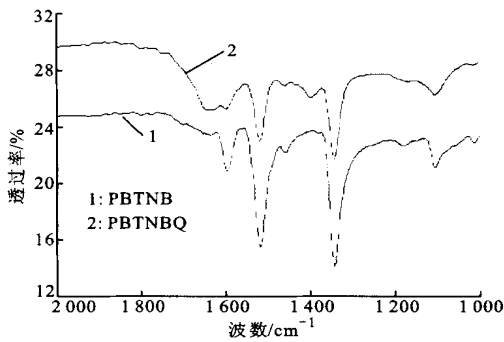


图2 PBTNB 和 PBTNBQ 的红外谱图

从图 2 中可以很明显地看出,醌化后 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 峰的强度得到了很大的增强,这说明存在醌化脱氢反应. 从图中同样可以看到, PBTNB 在 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处有一个较小的吸收峰,这说明 PBTNB 中存在一定的醌式结构,这种醌式结构的形成,可能是体系中残存的氧的作用或者浓硫酸的强氧化作用而导致的部分脱氢反应所致.

2.2.3 紫外-可见吸收光谱 采用紫外-可见吸收光谱考察了脱氢反应前后 PBTNB 和 PBTNBQ 吸收光谱的特征变化,如图 3 所示. PBTNBQ 在 $300 \sim 600\ \text{nm}$ 的吸收强度显著增加,这显然是由于脱氢醌化反应导致聚合物共轭程度增加的缘故. 图中 PBTNB 在 $300 \sim 600\ \text{nm}$ 处也有吸收,这证明了在第一步聚合反应中发生了如 2.2.2 节所述的部分脱氢反应.

2.3 PBTNBQ 的 ^1H NMR 谱

PBTNB 在四氯苯醌的作用下脱去桥碳原子上的氢原子,从而形成噻吩甲烯的大共轭结构, PBTNBQ 的 ^1H NMR 见图 4.

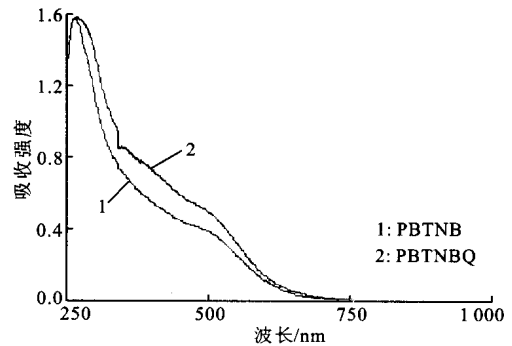


图3 PBTNB 和 PBTNBQ 的紫外-可见吸收光谱

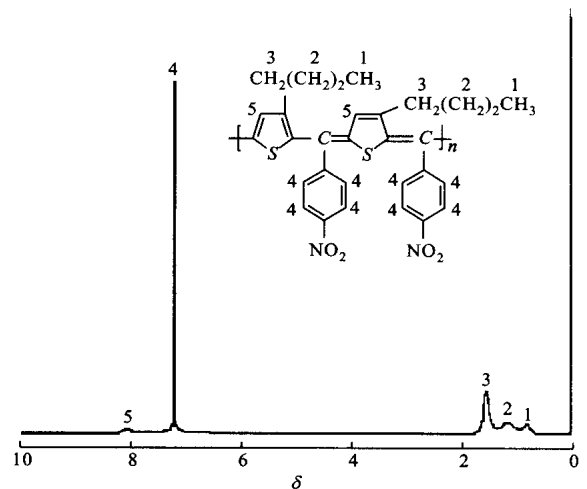


图4 PBTNBQ 的 ^1H NMR 谱

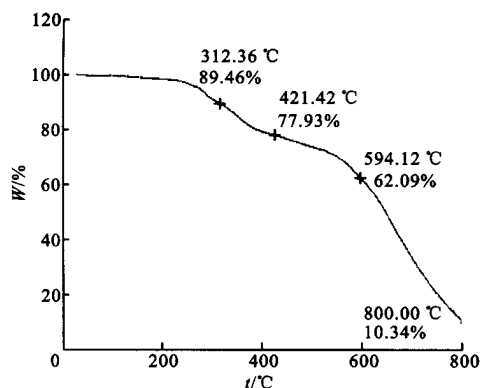
由图 4 可见,醌化以后,在化学位移 5.7 附近没有出现聚噻吩甲烷桥碳原子上 CH 的特征峰^[5],这说明脱氢反应进行得很完全. 图中 $1 \sim 2$ 的化学位移对应于噻吩环丁基上的氢原子, $7.5 \sim 8.2$ 则归属于噻吩环和苯环上的氢原子.

2.4 PBTNBQ 的热性能

作为非线性光学材料的共轭聚合物要求具有高的热稳定性,本文采用热重分析仪对 PBTNBQ 的热性能进行了研究,见图 5. 从 PBTNBQ 的 TGA 曲线可见,聚合物在 220 时开始热分解,这说明 PBTNBQ 具有一定的热稳定性. 随着温度的升高,出现了 2 个热分解阶段. 300 附近的热分解阶段可能对应于 PBTNBQ 侧链上的烷基、硝基等侧链基团的断链,而在 600 附近的热分解阶段可能对应于醌式的碳碳双键、噻吩环、苯环等共轭链的断裂.

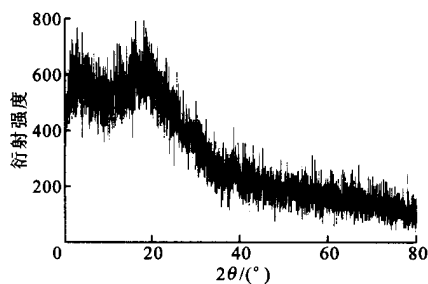
2.5 PBTNBQ的 X射线衍射以及透射电镜衍射图

图 6 为 PBTNBQ 的 X 射线衍射以及透射电镜 (TEM) 衍射图. 在图 6 a 中, PBTNBQ 的 X 射线衍



W 为热质量损失

图 5 PBTNBQ 的 TGA 曲线



(a) X 射线衍射谱



(b) TEM 衍射环

图 6 PBTNBQ 的 X 射线衍射与 TEM 衍射环

射为宽的漫反射,在图 b 中,只有明显的衍射环,无衍射亮斑,为明显的非晶态聚合物.

3 结 论

采用 3 步反应合成了一种共轭聚合物 PBTNBQ, 利用红外光谱、紫外 - 可见吸收光谱、核磁共振氢谱对中间体和 PBTNBQ 进行了表征. 从红外谱图上发现,脱氢反应后在 1650 cm^{-1} 处的吸收峰增加,同时在紫外 - 可见吸收光谱上发现 $300\sim 600\text{ nm}$ 的吸收峰强度增加,这都说明醌式结构的形成, PBTNBQ 的 $^1\text{H NMR}$ 谱在 5.7 附近没有吸收峰,这说明脱氢反应进行得比较彻底. 热质量分析发现 PBTNBQ 具有一定的热稳定性, X 射线衍射和透射电镜说明, PBTNBQ 是一种均匀的完全非晶态材料.

参考文献:

- [1] Jenekhe S A. A class of narrow band-gap semiconducting polymers [J]. Nature, 1986, 322:345~347.
- [2] Jenekhe S A, Chen W. Large third-order optical nonlinearities in organic polymer superlattices [J]. Appl Phys Lett, 1990, 57(2): 126~128.
- [3] Pham C V, Mark H B, Zimmer H. A convenient synthesis of 3-alkylthiophenes [J]. Synthetic Communications, 1986, 16(6): 689~696.
- [4] Chen W, Jenekhe S A. Small-bandgap conducting polymers based on conjugated poly(heteroarylene methines) :precursor poly(heteroarylene methylenes) [J]. Macromolecules, 1995, 28(2): 454~464.
- [5] Chen W, Jenekhe S A. Small-bandgap conducting polymers based on conjugated poly(heteroarylene methines) :synthesis, structure, and properties [J]. Macromolecules, 1995, 28(2): 465~480.

(编辑 刘 杨)