

文章编号:1671-6833(2008)02-0116-04

芳香分子在氧化偶联聚合中的连接方式研究

郑金云, 冯祥明

(郑州大学 化学系, 河南 郑州 450001)

摘 要: 利用氧化偶联聚合反应制备了 5 种含均四甲苯和对二己氧基苯、蒽、芴、N-乙基咔唑以及反式对苯乙烯的共聚物。对这几种共聚物的 ^1H NMR 谱做了测试, 利用均四甲苯的特殊结构, 对其它几种单体的 ^1H NMR 信号做了归属, 重点讨论这几种芳香分子在氧化偶联聚合反应中的连接方式, 结论与氧化偶联聚合机理基本相符。

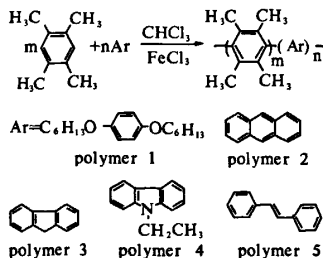
关键词: ^1H NMR; 氧化偶联聚合; 芳香分子; 连接方式

中图分类号: O 62

文献标识码: A

0 引言

共轭聚合物作为一种有机半导体, 有独特的物理化学性质, 在导电材料、半导体材料、非线性光学材料、光电器件等方面有巨大的应用前景。在众多制备共轭聚合物的方法中, 氧化偶联聚合反应是其中一种最简便的制备方法, 它可以在付-克催化剂下直接将芳香分子连接起来。利用氧化偶联聚合反应已经成功合成了聚对苯及其衍生物^[1-2]、聚噻吩^[3]、聚芴^[4]、聚吡咯^[5]等。这些都是同种单体之间的自聚反应, 不同单体之间的共聚还研究甚少。本课题组将不同的芳香分子利用氧化偶联共聚合, 合成了一系列具有光电功能活性的共轭聚合物。这些共聚单体有蒽、对二烷氧基苯、三苯胺、N-烷基咔唑、芴、反式对苯乙烯、吡啶等^[6-9]。为研究这些芳香分子在聚合物中的连接方式, 进而探讨氧化偶联反应规律, 我们选用“均四甲苯”为标准共聚单体, 对二己氧基苯、蒽、芴、N-乙基咔唑以及反式对苯乙烯为其它共聚单体, 合成了 5 种共聚物 (Scheme 1)。结合氧化偶联聚合反应机理, 利用 ^1H NMR 技术研究共聚物的组成及单体的连接方式。



1 实验部分

1.1 主要原料和测试

蒽、芴和均四甲苯为 ACROS 公司产品, 对二己氧基苯、N-乙基咔唑和反式对苯乙烯由实验室自己合成。 ^1H NMR 用 MERCURY-VX300 核磁共振仪测试, CDCl_3 做溶剂。

1.2 聚合物的合成

聚合物 1~5 的合成都是采用氧化偶联聚合方法制备^[8]。为了更清楚地说明对二己氧基苯在共聚物中的连接方式, 合成了 2 种不同含量的共聚物: ①聚合物 1a: n (对二己氧基苯): n (均四甲苯) = 3:1; ②聚合物 1b: n (对二己氧基苯): n (均四甲苯) = 1:2。其它几种聚合物的投料比均为 1:1。

2 结果与讨论

2.1 对二己氧基苯在聚合物中的连接方式

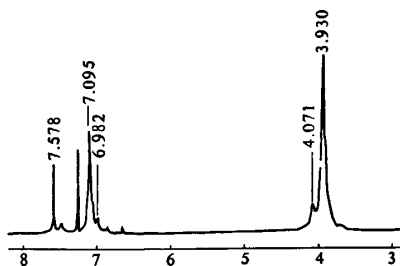
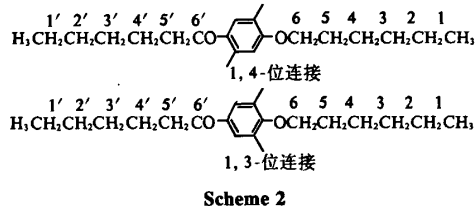
目前, 氧化偶联聚合机理一般认为是正离子自由基机理^[10]。可具体描述如下: 第一步芳香分子在 FeCl_3 的氧化作用下产生正离子自由基, 然后正离子自由基进攻第二个分子的芳香环, 产生二氢自由基正离子; 第二步, 二氢自由基正离子失去一个质子形成自由基, 自由基在 FeCl_3 的进一步氧化下, 再失去一个质子形成二聚产品。苯环上电子云密度相对比较高的位置是引发的反应位点, 把供电子基团引入苯环, 也有利于反应的引发。

对于对二己氧基苯, 烷氧基是一个较强的供电子基团, 考虑到氧化偶联聚合的机理, 反应应该在烷氧基的邻对位, 对二己氧基苯的聚合应该有

收稿日期: 2007-12-30; 修订日期: 2008-03-10

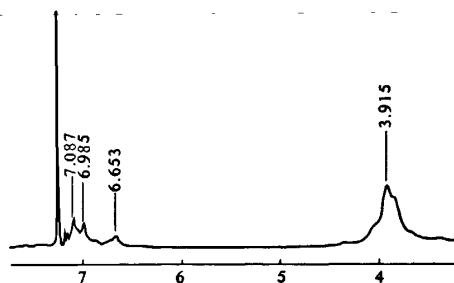
作者简介: 郑金云(1977-), 女, 河南汤阴人, 郑州大学讲师, 博士, 主要从事有机合成研究。E-Mail: zhengjy@zzu.edu.cn

2种连接方式,1,3-位连接和1,4-位连接(见Scheme 2).对聚合物1a和1b的核磁共振氢谱做了测试,对于聚合物1a,由 ^1H NMR的积分面积可推算出,对二己氧基苯在共聚物中的物质的量含量为87.4%,共聚物中所含的对二己氧基苯的含量较高.聚合物1a的 ^1H NMR表现出7组强的共振峰,分别在 δ 0.89、 δ 1.30、 δ 1.70、 δ 2.00和 δ 2.30、 δ 3.93、 δ 7.10、 δ 7.58,分别归属于对二己氧基苯上1-位甲基的氢、2-4位亚甲基的氢、均四甲苯4个甲基的氢、对二己氧基苯5-位亚甲基的氢、6-位亚甲基的氢和苯环上的氢.另外,在 δ 4.07还有一个强度相对较弱但仍比较明显的峰如图1所示.对二己氧基苯1,3-位连接时,6'-位的亚甲基上的氢由于两侧苯环环电流的影响,去屏蔽效应要比1,4-位连接时强一些,所以 δ 4.07的峰应该归属于1,3-位连接时6'-位亚甲基的氢.另外在 δ 7.58也有共振吸收,表明对二己氧基苯在共聚物的连接是不均匀的,这包括2种可能,①是连接方式不均匀,对二己氧基苯在共聚物中以2种方式相连接,一种为1,3-位连接,一种是1,4-位连接,Ueda M^[11-12]对类似核磁共振氢谱也做了比较详细的解释;②是连接的单体不均匀,说明该共聚物不是A-B交替的规整聚合物,2种单体在共聚物中的排列是不规则的.

图1 聚合物1a的 ^1H NMR图谱Fig. 1 The ^1H NMR spectrum of Polymer 1a

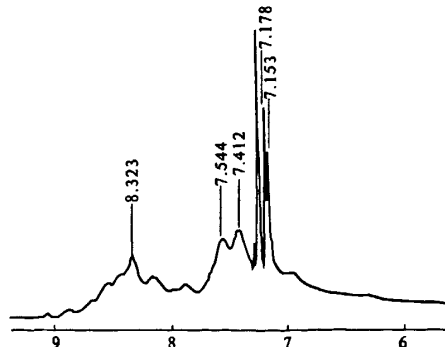
对于聚合物1b,由 ^1H NMR的积分面积可推算出,对二己氧基苯在共聚物中的物质的量含量为47.1%.与图1相比,聚合物1b在 δ 4.07和 δ 7.58的峰消失,而其它峰仍然保留如图2所示,这说明,在聚合物1b中,对二己氧基苯在共聚物

中的连接方式主要是1,4-位连接,而且共聚物很可能是A-B型交替共聚物.将图1和2结合起来讨论,说明对二己氧基苯在聚合物中的含量较高时,采用的是1,4-位和1,3-位连接并重的方式,当对二己氧基苯在聚合物中的含量较低时,采用的主要是1,4-位的连接方式,聚合物的规整性较好.

图2 聚合物1b的 ^1H NMR图谱Fig. 2 The ^1H NMR spectrum of Polymer 1b

2.2 蒽在聚合物中的连接方式

为了更清楚地描述蒽在聚合物中的连接方式,笔者对聚合物2的核磁共振氢谱做了测试,如图3所示.蒽从整体上看是一个共轭分子,有3个苯环,没有取代基,在氧化偶联聚合反应中,反应位点比较多,不过,从环上各个位置的反应活性来看,9,10-位比较活泼.从图3可以看出,在 δ 7~9的峰归属于聚合物主链苯环上氢的共振吸收.分为3种峰,其中在 δ 7.18和7.15的两重峰为均四甲苯苯环上的氢.另两组峰分别在 δ 7.5和 δ 8.3,归属于蒽环上的氢.从图谱上可以看出,这2组峰表明蒽聚合之后有2种化学位移不同的H,由此可以推测蒽单元的连接方式为9,10-位连接,在 δ 7.5的峰归属于蒽环上2,3,6,7-位的氢原子的共振吸收;在 δ 8.3的峰归属于蒽环上1,4,5,8-位的氢原子的共振吸收.

图3 聚合物2的 ^1H NMR图谱Fig. 3 The ^1H NMR spectrum of Polymer 2

万方数据

3 结论

利用氧化偶联共聚合方法合成了5种含均四甲苯和对二己氧基苯、蒽、芴、N-乙基咔唑以及反式对苯乙烯的共聚物,对这几种聚合物的¹H NMR做了测试,利用¹H NMR的数据并结合氧化偶联聚合机理,讨论并归属了对二己氧基苯、蒽、芴、N-乙基咔唑以及反式对苯乙烯在氧化偶联聚合中的连接方式,这些芳香环在氧化偶联聚合反应中的连接方式即反应位点与苯环上电子云密度有密切的关系,电子云密度较高的位点,反应活性也比较高,此外,一些其它因素还有待继续研究。

参考文献:

- [1] KOVACIC P, KYRIAKIS A. Polymerization of benzene to p - polyphenyl by aluminum chloride-cupric chloride[J]. J. Am. Chem. Soc., 1963, 85:454 - 458.
- [2] 李建科,阳明书,漆宗能,等. 聚苯类共轭聚合物的合成及荧光特性研究[J]. 高分子学报,1998,4:487 - 489.
- [3] TANAKA S, KAERIYAMA K. The preparation of poly (3 - methoxy - 2,5 - thiophenediyl) with iron (Ⅲ) chloride and its properties [J]. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1989, 62:1908 - 1911.
- [4] FUKUDU M, WAWADA K, YOSHINO K. Synthesis of fusible and soluble conducting polyfluorene derivatives and their characteristics [J]. J. Polym. Chem. Part A: Polym. Chem., 1993, 31:2465 - 2471.
- [5] TOSHIMA N, HARA S. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers [J]. Prog. Polym. Sci., 1995, 20:155.
- [6] ZHAN C M, CHENG Z G, XIAO H, et al., Synthesis, characterization, and fluorescence of copolymer of N-alkylcarbazole and trans - stilbene obtained by an oxidative-coupling reaction [J]. Macromolecules, 2000, 33:5455 - 5459.
- [7] ZHAN C M, CHENG Z G, JI Q L, et al. Synthesis and fluorescence of copolymer of triphenylamine and trans - stilbene from oxidative - coupling reaction [J], Chem. Lett., 2000, 1326 - 1327.
- [8] ZHENG J Y, ZHAN C M, WU S, et al. A Highly Soluble Blue Light Emitting Copolymer of Anthracene and Dialkylsilylbenzene Prepared by Oxidative - coupling reaction [J]. Polymer, 2002, 43:1761 - 1765.
- [9] ZHENG J Y, FENG X M, BAI W B, et al., Soluble Blue Light Emitting Pyridine-containing Polymers Prepared by Oxidative-coupling copolymerization [J]. Eur. Polym. J., 2005, 41:2770 - 2775.
- [10] CLOWES G A. Studies of the scholl reaction: oxidative dehydrogenation involving 1-ethoxy-naphthalene and related compounds [J]. J. Chem. Soc., 1968, C2519 - 2526.
- [11] UEDA M, ABE T, AWANO H. Synthesis of poly(2,5 - dialkylsilylphenylene) [J]. Macromolecules, 1992, 25:5125 - 5130.
- [12] 徐 琰,冉春玲,王海忠,等. 新型桥联多核铋(Ⅱ)配合物的合成及晶体结构 [J]. 郑州大学学报:理学版,2004,37(3),86 - 89.

Study on the Link Manners of Some Aromatic Molecules in Oxidative-coupling Polymerization by ¹H NMR

ZHENG Jin-yun, FENG Xiang-ming

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The copolymers of 1,2,4,5 - tetramethylbenzene with other five aromatic molecules, namely 1,4 - dihexyloxybenzene, anthracene, fluorene, N - ethylcarbazole and trans - stilbene were prepared by oxidative - coupling copolymerization. They were characterized by ¹H NMR spectrum. Using the special struture of 1, 2,4,5 - tetramethylbenzene, the ¹H NMR signals of these monomers were assigned. The link manners of these aromatic molecules in oxidative - coupling polymerization were discussed in detail. The results are in agreement with the mechanism of oxidative - coupling polymerization.

Key words: ¹H NMR; oxidative - coupling polymerization; aromatic molecule; link manner