

1,4-二氯甲基-2,5-二甲基苯与1,4-二氯甲基-2-甲氧基-5-辛氧基苯的共聚研究*

龙永福 王建营* 李银奎 范真祥

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

(* 解放军总后勤部医药研究所 北京 100081)

摘要 用1,4-二氯甲基-2,5-二甲基苯和1,4-二氯甲基-2-甲氧基-5-辛氧基苯共聚合成了一种可溶的聚对苯乙炔的衍生物,对共聚物结构进行了红外光谱、核磁共振氢谱表征。

关键词 1,4-二氯甲基-2,5-二甲基苯,1,4-二氯甲基-2-甲氧基-5-辛氧基苯,共聚

分类号 TQ630

Study on Copolymerization of 1,4-Bis(chloromethyl) - 2-Methoxy-5-Octyloxy Benzene and 1,4-Bis(chloromethyl) - 2,5-Dimethyl Benzene

Long Yongfu Wang Jianyin Li Yinkui Fan Zhenxiang

(Department of materials Engineering and Applied Chemistry, NUDT, Changsha, 410073)

Abstract The Copolymerization of 1,4-Bis(chloromethyl) - 2-methoxy-5-octyloxy benzene and 1,4-Bis(chloromethyl) - 2,5-dimethyl benzene produces soluble copolymer, The structure of polymer is determined by IR and ¹HNMR.

Key words 1,4-Bis(chloromethyl) - 2-methoxy-5-octyloxy benzene, 1,4-Bis(chloromethyl) - 2,5-dimethyl benzene, Copolymer

聚对苯乙炔(PPV)及其衍生物作为一类高分子半导体材料,具有独特的光电性能。是目前为止性能优良的电致发光材料^[1-3]。通常合成方法有 Wittig 反应^[4]、脱 HCl 反应^[5]和其他类型的缩聚反应^[6],但通过这些反应得到的 PPV 不溶难熔,加工性能差。Wessling 等人发明了可溶性预聚物法^[7],克服了 PPV 不溶性带来的局限,它的不足之处在于多步反应降低了产品的收率。我们采用脱 HCl 法共聚成功合成未见文献报道的可溶性的 PPV 衍生物^[8]。

本文用 1,4-二氯甲基-2,5-二甲基苯(BCMDMB)和 1,4-二氯甲基-2-甲氧基-5-辛氧基(BCM MOOB)合成 BCMDMB-BCM MOOB 共聚物,对共聚物的 IR、¹HNMR 进行表征,并对其共聚机理做了初步探讨。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

对二甲苯、对甲氧基苯酚(MOPh)、溴代正辛烷均为化学纯。

1,4-二氧六环、四氢呋喃(THF)、多聚甲醛为分析纯,HITACH 270-30 型红外光谱仪,用 KBr 压片,FX-90Q 型核磁共振仪,溶剂 CDCl₃。

* 校预研基金资助项目
1999年3月12日收稿
第一作者:龙永福,男,1966年生,讲师

峰($700, 740\text{cm}^{-1}$)和C-Cl的弯曲振动峰(1260cm^{-1})消失,并在 1650cm^{-1} 和 965cm^{-1} 左右出现了强的吸收峰,分别归属于亚乙烯的伸缩振动和亚乙烯 $\text{CH}=\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动。BCMDMB/BCM MOOB共聚物的红外谱图如图1。

表1 单体和共聚物的红外光谱

Tab.1 The IR of monomeroand copolymer

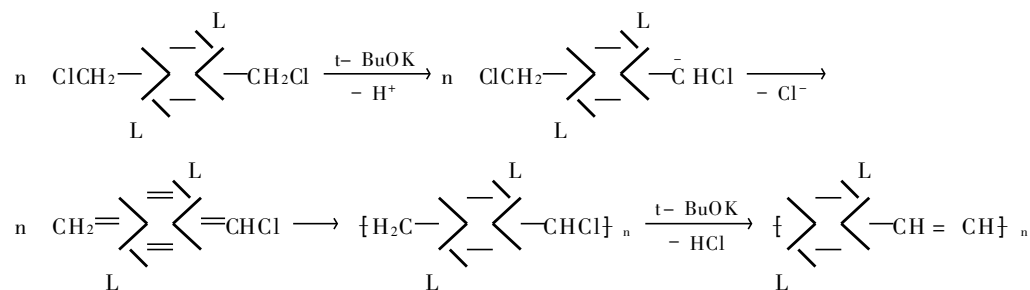
单体、共聚物	振动频率(cm^{-1})	归属
BCMDMB	3025	$\nu_{\text{Ar-H}}$
	1450 ~ 1600	苯环骨架振动
	1263	$\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}}$
	1740, 880	苯环是1,2,4,5-四取代
	700, 720	$\nu_{\text{C-Cl}}$
BCM MOOB	3030	$\nu_{\text{Ar-H}}$
	2800 ~ 3000, 1400	$\nu_{\text{R-H}}$
	1450 ~ 1600	苯环骨架振动
	1260	$\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}}$
	1030, 1230	ν_{ArOCH_3}
	1740, 880	苯环是1,2,4,5-四取代
	700, 740	$\nu_{\text{C-Cl}}$
BCMDMB/ BCM MOOB (1-3)	3050	$\nu_{\text{C-H}}, \nu_{\text{Ar-H}}$
	2800 ~ 3000	$\nu_{\text{R-H}}$
	1450 ~ 1600	苯环骨架振动
	1650	$\nu_{\text{HC}=\text{CH}}$
	1040 ~ 1210	ν_{ArOCH_3}
	965	$\delta_{\text{C}=\text{H}=\text{CH}}$
	1740, 865	苯环是1,2,4,5-四取代

2.2 核磁共振谱

由表2可知,共聚物与单体 $^1\text{H NMR}$ 谱最明显的差别在 $\delta = 4.6 \sim 4.8$ 峰消失,并在7.25处出现单峰,其他的峰位也发生了位移,说明两个单体脱HCl形成共聚物,这与红外光谱的结果相符合。

2.3 共聚机理

脱氯化氢法合成PPV及其衍生物可能是一个缩聚过程,首先是1,4-二氯甲基-2,5-二烷氧基(甲基)苯在 $t\text{-BuOK}$ 作用下依次脱去一个 H^+ 和一个 Cl^- 而得到双碳负离子,碳负离子与苯环发生共振,形成稳定状态的醌式结构;醌式结构在碱作用下形成一预聚体,该预聚体经脱HCl而得到PPV,具体过程可表示为:



($\text{L} = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{L} = \text{CH}_3, \text{O}(\text{CH})_8\text{H}$)

表 2 单体和共聚物的¹HNMR 谱
 Tab. 2 The¹HNMR of monomer and copolymer

单体、共聚物	化学位移	归属
BCMDMB	7.10 Ha(2H) 4.60 Hb(4H) 2.35 Hc(6H)	
BCM MOOB	7.00, Ha(2H) 4.80, Hb(4H) 4.10, Hc(2H) 3.9, Hd(3H) 1.38 ~ 2.26, He(12H) 1.0, Hf(3H)	
(BCMDMB/ BCM MOOB) (1 3)	7.40 Ha(4H) 7.25 Hb(2H) 2.45 Hc(6H) 4.0 Hd(2H) 3.8 He(3H) 1.24 ~ 1.65 Hf(12H) 0.91 Hg(3H)	

为了验证上述机理的可行性,用过量 $t\text{-BuOK}$ 来滴加 BCM MOOB 的 THF 溶液,将反应初期得到的一种浅黄色粘性预聚体分离出来,经 H_2SO_4 中和,并用水洗,然后在蒸馏水中渗析 2 天,过滤,干燥处理样品用来做红外光谱,结果发现在 700cm^{-1} 处有一很强的吸收峰,这是 $\nu\text{-Cl}$ 造成,在 1260cm^{-1} 处无吸收,排除了 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 存在^[10],从而证实上述机理可行性。

参考文献

- Greenham M C, Moratti S C, et al. NATURE, 1993, 365: 628
- Garay Raul O, Baier Ullrich et al., Adv. Mater, 1993, 5: 561
- Burroughes J H, Bradley D D C, et al; NATURE, 1990, 347: 539
- Wnek G E, Chien J C W et al., Polymer, 1979, 20: 1441
- Horhold H H, Opfermann J, Makromol. Chem. 1970, 131: 195
- Kossmehl G, Yaridjanian A, Makromol. Chem. 1981, 182: 3419
- Wessling R A, Zimmerman R G. US Pat. 3, 401, 152, 1968
- 王建营, 李银奎, 胡文祥, 龙永福. 可溶性聚对苯乙炔衍生物的合成. 高等学校化学学报, 1998, 19(10): 1703 ~ 1705
- Sasaki Takumi, Hasebe Yoshiaki et al, Jpn. KoKai ToKKyo Koho JP 6348, 234
- Jin Jung- Il, Lee Young- Huan, Shim Hong- Ku, Macromolecules, 1993, 26