

聚 3-苯基噻吩的合成及其结构表征

肖田梅^① 张文韬

(内蒙古民族大学化学学院 内蒙古通辽市西拉木伦大街 196 号 028043)

摘要 用有机合成方法-格氏偶联法合成出了 3-苯基噻吩及其聚合物;用红外光谱、紫外光谱、核磁共振光谱和元素分析等方法对标题化合物进行了表征,从红外谱图、紫外谱图、核磁共振谱,元素分析数据可以推测出所合成的化合物是聚 3-苯基噻吩。

关键词 聚 3-苯基噻吩;合成;结构表征

中图分类号:O657.61

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2010)03-0997-05

1 引言

噻吩衍生物的聚合体是一种新型的有机材料,有特殊的物理和化学性质,现在国内外研究的人比较多。此种材料的合成有实际意义和科学价值^[1]。

噻吩衍生物本身在医药,农药,染料,香料等方面有很大的应用价值,其研究已经取得了很大的成功^[2]。特别是它的一些生理活性方面的研究发现,一些噻吩衍生物具有抗肿瘤和抗艾滋作用^[3]。

聚噻吩衍生物作为具有多样性的共轭聚合体系之一,如电学、光学、磁学性质等许多已经应用于新工程材料。随着对聚噻吩衍生物结构和性能关系的进一步了解,更多的高性能聚噻吩衍生物将被合成出来,以满足各种高技术领域的需求^[4]。

本实验中用有机合成方法-格氏偶联法合成出了 3-苯基噻吩及其聚合物;用红外光谱、紫外光谱、核磁共振光谱和元素分析等方法对标题化合物进行了表征。

2 实验部分

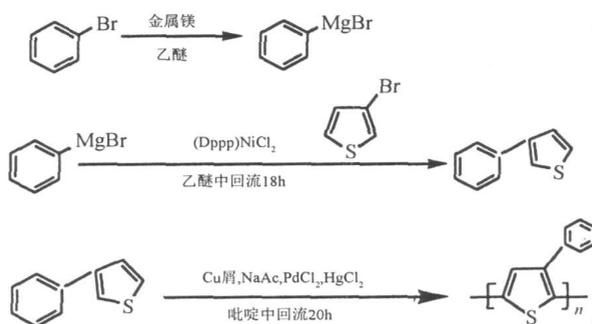
2.1 合成路线

按文献[5—10],聚 3-苯基噻吩的合成路线如下。

^① 联系人,手机:(0)13514751694;E-mail:xtm1234@126.com

作者简介:肖田梅(1971—),女,内蒙古通辽市人,副教授,硕士,主要从事医用化学和有机化学教学和研究工作。

收稿日期:2009-08-31;接受日期:2009-10-30



2.2 仪器和试剂

10DX-FT 红外光谱仪(美国Nicolet 公司); F-4500 荧光光谱仪(日本Hitachi 公司); UV-240 型分光光度计(日本岛津公司); FT-80A 核磁共振仪(DMSO 为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标, 美国瓦里安公司); Cario-Erba 1106 元素分析仪(德国Elementar 公司); RE52CS 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)。

无水乙醚(经过无水处理); 无水乙醇(分析纯); 金属钠, 金属镁, 3-溴噻吩(北京百灵威药品公司); 溴代苯(分析纯); 氯化镍(分析纯); 氨水; (Dppp)NiCl₂(分析纯); 硫酸镁(分析纯); 氯化汞(分析纯); 醋酸钠(分析纯); 铜片; 氯化钡(分析纯); 吡啶(分析纯); 稀盐酸; 氯化钠(分析纯)。

2.3 聚3-苯基噻吩的合成

2.3.1 单体3-苯基噻吩的制备

(1) 3g(0.12mol) 金属镁用 2mol/L 盐酸处理, 除去表面氧化物, 用无水乙醇和无水乙醚清洗, 倒入 250mL 盛有 30mL 无水乙醚三颈圆底烧瓶中, 再放入 0.1mol(11mL) 溴苯, 抽真空并在高纯度氮气保护下搅拌, 待镁屑全部反应完毕后接着做第二步。

(2) 在上述溶液中加入 20mg(Dppp)NiCl₂[实验中采取不同的催化剂产量不同, 分别无催化剂、NiCl₂ 和(Dppp)NiCl₂] 和 0.1mol 3-溴噻吩, 50℃, 抽真空并在高纯度氮气保护下回流 15h。

(3) 将反应物倒入 200mL 冰冷的 2mol/L 氯化钠水溶液中, 分离有机层, 用乙醚萃取(30mL×3) 水层, 合并有机液(微黄色), 用无水 MgSO₄ 干燥, 常压蒸馏回收溶剂乙醚, 氮气保护下回收 130—135℃ 的蒸馏物。产物为 3-苯基噻吩, 微黄色透明液体。

2.3.2 聚合物的合成

(1) 抽真空并在氮气保护下向三颈瓶中装入 8mL 3-苯基噻吩, 再加入 2g HgCl₂ 和 2g NaAc, 这时候能观察到溶液的颜色从黄色变成淡黄色, 常温下搅拌 18h。

(2) 向上述溶液中加入铜片(剪碎的), 再加 30mL 吡啶, 加热回流 20h, 溶液慢慢变成暗绿色。

(3) 把反应完的溶液过滤, 把未反应完的铜片扔掉。再把滤液用旋转蒸发仪浓缩。把浓缩后的溶液用乙醇清洗 3 次, 再用蒸馏水清洗, 然后自然干燥, 得到的暗绿色粉末状晶体。

3 结果与分析

3.1 单体3-苯基噻吩的红外光谱图

图 1 中 1600—1400cm⁻¹ 之间 1439、1475、1480、1572cm⁻¹ 处的 4 个明显的强吸收峰是苯环碳架对称伸缩振动; 1639cm⁻¹ 处的强吸收峰是噻吩环的伸缩振动; 3052cm⁻¹ 处的强吸收峰是苯环上 C—H 键的伸缩振动; 3106cm⁻¹ 处的强吸收峰是噻吩环上的 C—H 键的伸缩振动; 2863cm⁻¹ 处是苯环

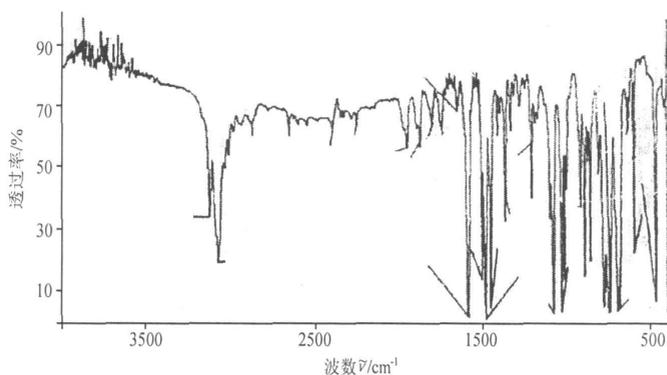


图1 3-苯基噻吩的红外光谱图

C=C键伸缩振动; 1731 cm^{-1} 处是C—S键伸缩振动。

3.2 标题化合物聚3-苯基噻吩的表征

3.2.1 元素分析

从表1元素分析数据可以计算出标题化合物中C:H:S=10:6:1, 符合理论值。

表1 聚3-苯基噻吩的元素分析数据

(%)

元素	C	H	S
测试数据	75.04	3.06	20.69
理论数据	75.95	3.80	20.25

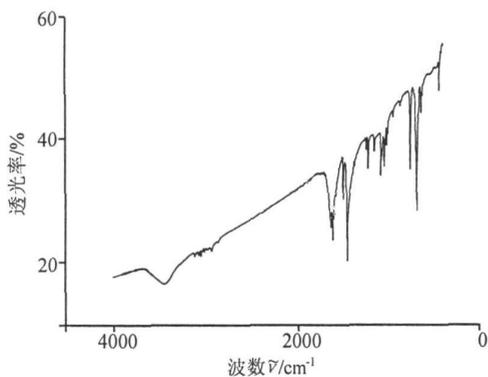


图2 聚3-苯基噻吩的红外光谱图

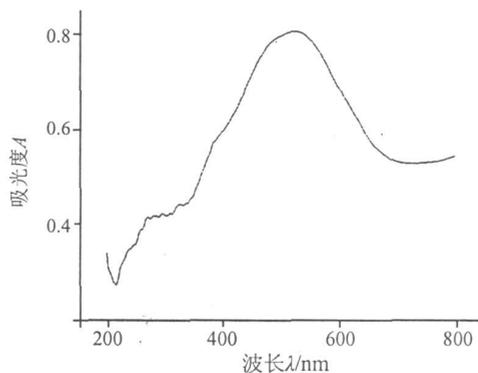


图3 标题化合物的紫外光谱图

3.2.2 红外光谱图

图2中1600—1400 cm^{-1} 之间有几个明显的强吸收峰是苯环碳架对称伸缩振动和噻吩环的伸缩振动; 3000 cm^{-1} 附近的吸收峰是苯环上C—H键的伸缩振动和噻吩环上的C—H键的伸缩振动; 2800 cm^{-1} 处是苯环C=C键伸缩振动。

3.2.3 紫外光谱图

从图3中可以看出, 在500—550nm之间有最大吸收峰。苯环和噻吩环本身都有共轭结构, 单独苯环和噻吩环吸收峰应该在260nm和280nm处。可见2个共轭环链上了以后吸收峰往高处移动, 有红移现象。

3.2.4 核磁共振谱

从核磁共振谱图4中可以看出有3组峰,其中明显的特征峰有2组。7.00—7.06ppm处的可能是溶剂未除尽引起的杂峰;7.2—7.4ppm处一组峰是苯环上单取代后5个氢原子的峰;7.46—7.7ppm处的一组峰是噻吩环上的氢原子的峰。

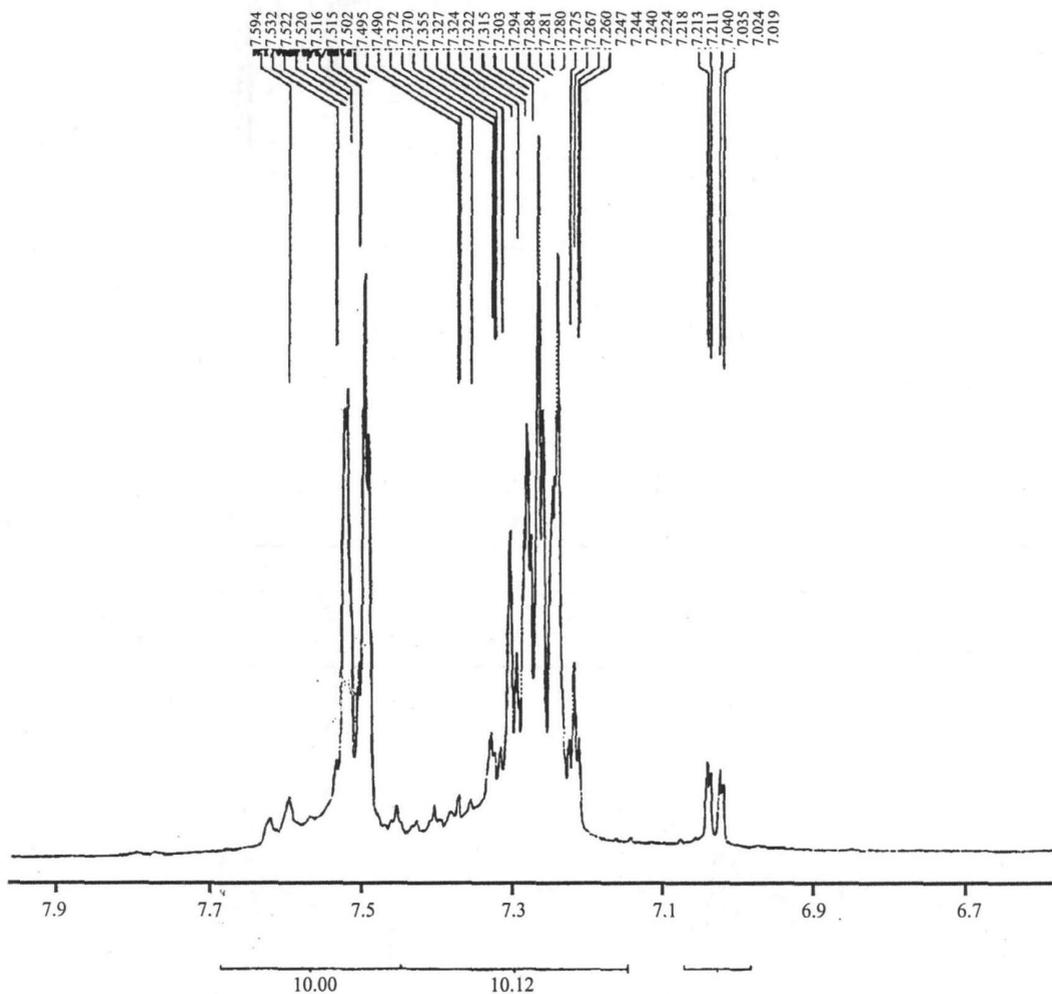


图4 标题化合物的核磁共振谱图部分放大

4 结论

用有机合成方法-格氏偶联法制备了苯基噻吩及其聚合物。用红外光谱、紫外光谱、核磁共振光谱和元素分析等方法对标题化合物进行了表征,对聚合物进行了荧光光谱测试。结果表明,目标化合物是聚3-苯基噻吩。

参考文献

- [1] 亢孟强,刘俊峰,郭志. 新导电高分子聚噻吩衍生物的研究进展[J]. 化工新型材料,2004,32(6):9—12.
- [2] 朱文仓,田乃林,谢辉等. 噻吩衍生物的合成及生物活性研究[J]. 承德石油高等专科学校学报,2004,6(1):4—8.
- [3] 谢德民,谢忠巍,王荣顺. 聚噻吩衍生物的性质及其应用[J]. 高分子材料科学与工程,1996,(1):19—24.
- [4] 陆咏,袁少波. 噻吩及其衍生物[J]. 精细与专用化学品,2002,(2):5—8.

- [5] 佟拉嘎, 蹇锡高, 王锦艳等. 3-取代和 3,4-二取代噻吩的合成与表征[J]. 有机化学, 2004, **24**(1): 67—70.
- [6] 刘平, 周小平. 新型低聚噻吩衍生物的设计, 合成及其液晶性能的研究[J]. 化学学报, 2003, **61**(5): 774—779.
- [7] 魏太保. 噻吩在有机合成中的应用[J]. 西北师范大学学报, 1995, **31**(1): 109—120.
- [8] 卢萍, 王飞, 夏光明. 一种新噻吩衍生物单双光子荧光性质的研究[J]. 济南大学学报, 2004, **18**(4): 350—352.
- [9] 刘平, 童真, 邓文基. 新型低聚噻吩衍生物的合成及其凝胶化性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, **23**(8): 1632—1637.
- [10] 杨始, 李海鹏, 陈玉君. $\text{CuCl}-\text{AlCl}_3-\text{O}_2$ 体系催化聚合噻吩的研究[J]. 功能高分子学报, 1996, **9**(2): 267—271.

Synthesis and Characterization of Poly(3-Phenylthiophene)

XIAO Tian-Mei ZHANG Wen-Tao

(Chemistry College, Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao, Inner Mongolia 028043, P. R. China)

Abstract Synthesis of phenylthiophene and its polymer was studied by Grignard coupling method. The structure of the product was characterized by elemental analysis, IR, UV, ^1H NMR, and the optimal compound was poly(3-phenylthiophene).

Key words Poly(3-Phenylthiophene); Synthesis; Characterization

1980多种核心
期刊从12400
多种中文期刊
中脱颖而出

北京高校图书馆期刊工作研究会最新评选结果汇编
北京大学图书馆馆长朱强等主编
北京大学出版社出版

各学科5500多
位专家参加了
审查工作, 评议
指标高达80种

《中文核心期刊要目总览》(2008)

化学/晶体学类核心期刊一览表

序号	刊名	序号	刊名	序号	刊名
1	高等学校化学学报	10	分析测试学报	19	化学试剂
2	分析化学	11	化学通报	20	功能高分子学报
3	化学学报	12	分子科学学报	21	光谱实验室
4	催化学报	13	分析科学学报	22	合成化学
5	无机化学学报	14	中国科学(B辑), 化学	23	人工晶体学报
6	物理化学学报	15	化学进展	24	影像科学与光化学
7	有机化学	16	理化检验(化学分册)	25	计算机与应用化学
8	分析实验室	17	分子催化	26	核化学与放射化学
9	色谱	18	化学研究与应用		

致作者: 通讯不畅是影响出版周期的重大因素

一篇论文出版, 常常需要反复沟通“作者→编辑部→审稿人→编辑部→作者”之间的联系, 其中与作者的联系是最重要的一环, 一旦脱节, 必然中断编辑过程。因此作者来稿时, 务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部, 以便能与您及时联系。

《光谱实验室》编辑部