



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105482082 B

(45)授权公告日 2018.11.06

(21)申请号 201410481875.8

(22)申请日 2014.09.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105482082 A

(43)申请公布日 2016.04.13

(73)专利权人 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

地址 215123 江苏省苏州市工业园区独墅湖高教区若水路398号

(72)发明人 窦军彦 马昌期

(74)专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 32256

代理人 王锋

(51)Int.Cl.

C08G 61/12(2006.01)

(56)对比文件

US 2007045592 A1,2007.03.01,  
JP 2004115695 A,2004.04.15,说明书第3-6段.

CN 101115783 A,2008.01.30,  
CN 1769322 A,2006.05.10,

Junyan Dou,et al..Regioregularity and properties of the poly(3-hexylthiophene) synthesized by palladium catalyzed direct C H arylationpolycondensation under different reaction conditions.《Synthetic Metals》.2014,第196卷第117-124页.

Yohei Fujinami,et al..Synthesis of Thiophene- and Bithiophene-Based Alternating Copolymers via Pd-Catalyzed Direct C-H Arylation.《ACS Macro Lett.》.2011,第1卷第67-70页.

审查员 余晓兰

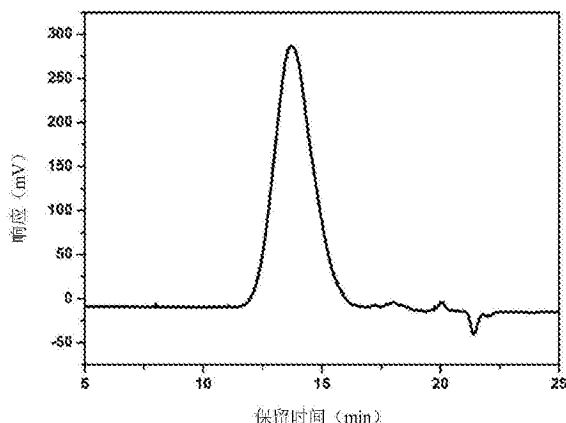
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

结构规整聚噻吩及其合成方法

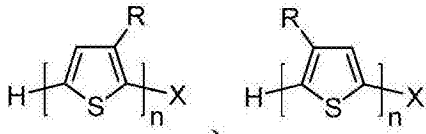
(57)摘要

本发明公开了一种结构规整聚噻吩的合成方法,包括:将不同烷基或烷氧基取代的噻吩单体、催化剂、配体、碱及添加剂加入经过除水除氧的有机溶剂中,在温度为80-150°C的条件下聚合反应,从而获得所述结构规整聚噻吩。本发明通过催化剂直接活化噻吩环上的C-H键进行偶联聚合反应而获得了高分子量和规整度的聚烷基噻吩,不仅工艺简单经济,且可避免有毒产物的排放,同时可减少能耗,降低成本,绿色环保。



1. 一种结构规整聚噻吩的合成方法,其特征在于包括:将噻吩单体、催化剂、配体、碱,酸性添加剂以及经过除水除氧的有机溶剂混合,在温度为80-150℃的条件下聚合反应6-40h,从而获得所述结构规整聚噻吩;

所述噻吩单体具有如下结构式中的任一种:



其中n为1、2或3,X为Br或I,R为含碳数为4-20的饱和或不饱和的直链或支链烷基或杂烷基或者由碳数为4-20的饱和的直链或支链烷基或杂烷基修饰的芳基或杂芳基;

其中,所述的催化剂选自 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 或 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ ,所述催化剂的用量为所述噻吩单体摩尔数的0.01-5%;

所述碱选自氟化铯、碳酸钾、碳酸铯、乙酸钠、乙酸铯、特戊酸钠、特戊酸钾或特戊酸铯中的任一种或两种以上的组合;

所述配体选自三(2-甲氧基苯基)膦、三苯基膦、三环己基膦、三(邻甲苯基)膦或三(间甲苯基)膦;

所述酸性添加剂选自冰乙酸、特戊酸或1-金刚烷酸。

2. 根据权利要求1所述的结构规整聚噻吩的合成方法,其特征在于:所述碱与噻吩单体的摩尔比为1:0.5-1:5。

3. 根据权利要求1所述的结构规整聚噻吩的合成方法,其特征在于:所述有机溶剂包括四氢呋喃、1,4-二氧六环、二甲基乙二醚、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺中的任一种或两种以上的组合。

4. 根据权利要求1所述的结构规整聚噻吩的合成方法,其特征在于:所述酸性添加剂与噻吩单体的摩尔比为1:2-1:10。

5. 根据权利要求1所述的结构规整聚噻吩的合成方法,其特征在于还包括:在所述聚合反应完成后,将反应混合物以三氯甲烷萃取,收集有机相,再依次经洗涤、干燥、减压除去溶剂,再将余留物以甲醇沉淀,获得粗产品,以及利用索氏提取法对粗产品进行处理,获得所述结构规整聚噻吩。

## 结构规整聚噻吩及其合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚噻吩的合成方法,特别涉及一种结构规整聚噻吩及其合成方法,属于导电高分子材料领域。

### 背景技术

[0002] 聚噻吩类衍生物是一类重要的导电高分子材料,在有机场效应晶体管、有机光伏等领域有着广泛应用。这类聚合物有着高的迁移率和稳定性,其良好的导电性与材料结构密切相关。根据单体中链接方式的不同,聚噻吩又分为立构规整、半无规和无规结构的聚合物,相对于半无规和无规结构,立构规整结构聚合物材料的各项性能更加优异,因此对高规整度聚噻吩的需求较多,且价格昂贵。

[0003] 作为一种重要的p型半导体材料,传统的合成聚噻吩的方法为化学或电化学聚合方法,但是这些方法不能制备出结构明确的聚合物。后来,人们又开发出过渡金属催化的交叉偶联反应用于合成高分子量和规整度的聚噻吩。然而,这类聚合方法不可避免的需要制备双官能团有机中间体单体,如有机硼、有机镁和有机锡等,这些化合物通常条件下不稳定且很难纯化。另外,合成过程繁琐、路线长,这些不仅增加了操作难度,还对环境造成了污染。

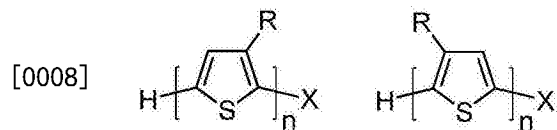
### 发明内容

[0004] 鉴于现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种能够合成结构规整聚噻吩的新方法,以提高聚合产物分子量和规整度,并达到减少能耗、环境友好的效果。

[0005] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0006] 一种结构规整聚噻吩的合成方法,包括:将噻吩单体、催化剂、配体及碱加入经过除水除氧的有机溶剂中,在温度为80-150℃的条件下聚合反应6-40h,从而获得所述结构规整聚噻吩;

[0007] 所述噻吩单体具有如下结构式中的任一种:



[0009] 其中n为1、2或3,X包括Br或I,R为含碳数为4-20的饱和或不饱和的直链或支链烷基或杂烷基或者由碳数为4-20的饱和的直链或支链烷基或杂烷基修饰的芳基或杂芳基。

[0010] 所述的催化剂包括Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>或Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub>。

[0011] 进一步的,在该合成方法中,还可以添加酸性添加剂来提高反应的收率及产物的规整性,所述的酸性添加剂包括冰乙酸、特戊酸或1-金刚烷酸。

[0012] 该合成方法还可包括:在所述聚合反应完成后,将反应混合物以三氯甲烷萃取,收集有机相,再依次经洗涤、干燥、减压除去溶剂,再将余留物以甲醇沉淀,获得粗产品,以及利用索氏提取法对粗产品进行处理,获得所述结构规整聚噻吩。

[0013] 利用前述方法制备的结构规整聚噻吩。

[0014] 与现有技术相比,本发明的优点包括:采用本发明的合成方法能在低催化剂用量下提高聚噻吩的分子量和规整度,无需制备有机金属试剂中间体,避免了有毒产物的排放,同时可减少能耗,降低成本,利于环保。

### 附图说明

[0015] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明中记载的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0016] 图1是实施例1中聚(3-己基噻吩)的GPC图;

[0017] 图2是实施例1中聚(3-己基噻吩)的<sup>1</sup>H NMR图谱。

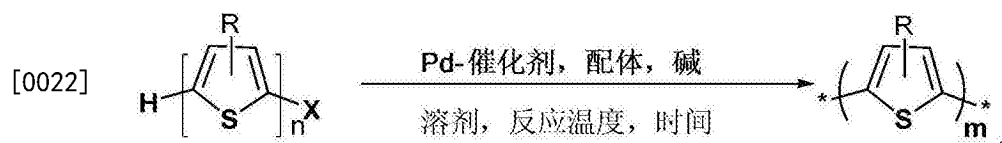
### 具体实施方式

[0018] 本发明的第一个方面提供了一种金属钯催化C-H活化直接聚合制备聚噻吩的合成方法,其通过将不同取代基的噻吩衍生物单体,通过催化剂直接活化噻吩环上的C-H键进行偶联聚合反应,待聚合完成后,经后处理,得到所述的聚噻吩。

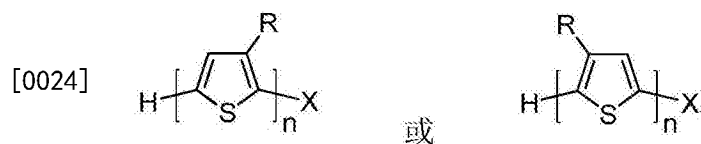
[0019] 在一较为典型的实施方案之中,本发明结构规整聚噻吩的合成工艺具体可以包括:将不同烷基或杂烷基或芳基或杂芳基取代的噻吩衍生物单体与Pd催化剂、配体及碱按照一定化学计量比加入到耐压管中,并溶于经过除水除氧的有机溶剂中,然后经加热反应聚合一段时间,聚合反应完成后,经常规后处理,在甲醇中沉淀,最后通过索氏抽提法得到高分子量和规整度的聚噻吩。

[0020] 进一步的,在该合成方法中,还可以添加酸性添加剂来提高反应的收率及产物的规整性,所述的酸性添加剂包括但不限于冰乙酸、特戊酸或1-金刚烷酸。

[0021] 该合成工艺的化学反应式可以描述如下:

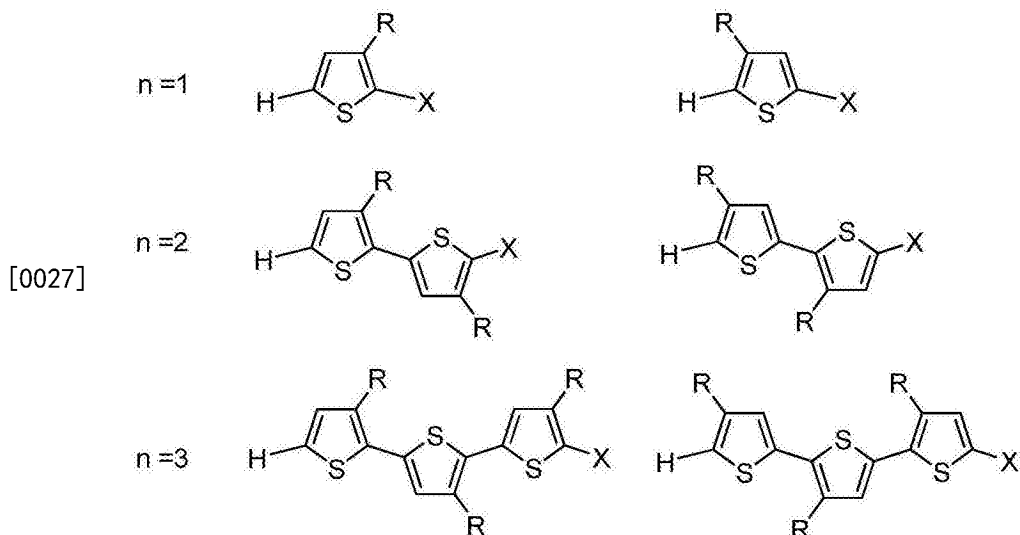


[0023] 进一步的,所述噻吩单体具有如下结构,



[0025] 其中,n为单体中噻吩单元的个数,其值为1,2或3。

[0026] 例如,所述噻吩单体可以选自下列物质:



[0028] 在前述结构式中,H为噻吩端位的反应性氢原子,X为卤素原子,例如Br或I。

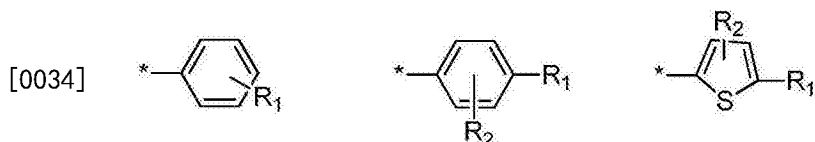
[0029] 进一步的,为了得到规整性更高的聚噻吩,所使用的联二噻吩(n=2)和联三噻吩(n=3)是结构规整的单体。

[0030] 上述噻吩单体中,噻吩单元取代基R的一个主要功能是为最终聚合物提供溶解性,同R也可以是具有有一定化学反应活性的功能基团,为最终聚合物的进一步功能化提供位点。

[0031] 典型的取代修饰基团R可以是含碳数为4-20的饱和或不饱和的直链或支链烷基,例如正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、2-甲基戊基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、十二烷基等。

[0032] R也可以是含有杂原子的杂烷基,例如丁氧基、己氧基、辛硫基。

[0033] R也可以是取代或未取代的芳基或杂芳基,例如:



[0035] 其中\*为上述结构与噻吩单元的连接点。

[0036] R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>为H原子或含有4-20个碳原子的饱和或不饱和的直链或支链烷基,含有5-20个碳原子和一个、两个或更多个双键的直链或直链烯基,或者含有5-20个碳原子和一个、两个或更多个三键的直链或支链炔基。

[0037] 所述催化剂优选自Pd催化剂,例如Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>或Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub>。

[0038] 进一步的,所用Pd催化剂的用量优选为单体摩尔数的0.01-5%,尤其优选为0.25%。

[0039] 所述配体可以优选自三(2-甲氧基苯基)膦、三苯基膦、三环己基膦、三(邻甲苯基)膦或三(间甲苯基)膦,尤其优选三(2-甲氧基苯基)膦。

[0040] 所述碱可优选选自下组中的一种或多种:氟化铯、碳酸钾、碳酸铯、乙酸钠、乙酸铯、特戊酸钠、特戊酸钾或特戊酸铯等,尤其优选使用碳酸铯或者碳酸铯与乙酸钠或碳酸铯与特戊酸钾的混合物。

[0041] 所述碱与单体的摩尔比优选为1:0.5-1:5,尤其优选1.5:1。

[0042] 所述有机溶剂,根据相应3-取代噻吩衍生物单体的溶解性,可以优选自四氢呋喃、

1,4-二氧六环、二甲基乙二醚、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等。

[0043] 进一步的,在该合成方法中,还可以添加酸性添加剂来提高反应的收率及产物的规整性,所述添加剂优选自酸性添加剂,例如冰乙酸、特戊酸、1-金刚烷酸。

[0044] 进一步的,所述酸性添加剂与噻吩单体的摩尔比优选为1:2-1:10。

[0045] 进一步的,所述聚合反应的温度优选为80-150℃。

[0046] 进一步的,所述聚合反应的时间优选为6-24h。

[0047] 所述常规后处理包括:将聚合反应后的反应混合物以三氯甲烷萃取,收集有机相,经盐洗、水洗、干燥,并减压除去溶剂,获得粗产品。

[0048] 所述索氏抽提法包括:依次使用甲醇、正己烷、三氯甲烷对粗产品进行提取,最终收集三氯甲烷组分,减压除去溶剂并真空干燥,得到所述结构规整聚噻吩。

[0049] 通过本发明方法制备聚噻吩,具有操作简单、低能耗、绿色环保的优点,并且所得聚合物材料具有高的分子量和规整度。

[0050] 为使本发明方法更易于理解其特点及其所具有的实用性,下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应当指出的是,这些实施例仅用于说明本发明,而不对本发明保护范围构成任何限制。

[0051] 如下实施例中,所得聚噻吩的分子量及其分子量分布是通过凝胶渗透色谱(GPC)获得,所用设备为Polymer Laboratories公司的PL-GPC50,其中流动相为氯仿,校正曲线用单分散聚苯乙烯标样(Polymer Laboratories公司)绘制,测试时流速为1.0mL min<sup>-1</sup>,测试温度为40℃。

[0052] 如下实施例中,所得聚噻吩的规整度是通过核磁共振仪测得,所用设备为Varian MR 400MHz。

[0053] 实施例1 在手套箱中称取2-溴-3-己基噻吩(0.494g,2.0mmol)置于15mL耐压瓶中,然后依次加入催化剂三(二亚苄基丙酮)二钯-氯仿加合物(Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub>)(0.25mol%,5.0μmol,5.18mg),配体三邻甲氧基(P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o-OMe)<sub>3</sub>,4.0eq/Pd,20.0μmol,7.05mg),碳酸铯(1.5eq,3.0mmol,0.977g),冰醋酸(1.0mmol,60mg)及1.0mL经过严格除水除氧的四氢呋喃溶剂,旋紧瓶塞,移出手套箱。将反应瓶置于油浴中,升高温度至100℃,磁搅拌下反应24h。反应完成后,经三氯甲烷萃取,收集有机相,经盐洗、水洗、干燥,减压除去溶剂后,在甲醇中沉淀得到聚(3-己基噻吩)粗产品。将所述粗产物以甲醇、正己烷、三氯甲烷作为溶剂进行索氏抽提,收集三氯甲烷组分,减压除去溶剂,经过真空干燥后得到提纯产物,产率95%。经凝胶渗透色谱分析其数均分子量为29,000,多分散系数为2.07,核磁共振谱计算其立构规整度为92%。该产物的凝胶渗透色谱图见图1,<sup>1</sup>H NMR谱图见图2。

[0054] 实施例2 重复实施例1所述的方法,不同之处在于:将冰醋酸替换为特戊酸。提纯干燥后,聚(3-己基噻吩)的收率为95%,该产物的数均分子量为20,500,多分散系数为1.92,立构规整度为94%。

[0055] 实施例3 重复实施例1所述的方法,不同之处在于:将1.0mL经过严格除水除氧的四氢呋喃溶剂替换为1.0mL经过严格除水除氧的甲苯。提纯干燥后,聚(3-己基噻吩)的收率为30%,该产物的数均分子量为8,800,多分散系数为1.37,立构规整度为90%。

[0056] 实施例4 重复实施例2所述的方法,不同之处在于:将反应温度调整为90℃。提纯干燥后,聚(3-己基噻吩)的收率为93%,该产物的数均分子量为20,200,多分散系数为

1.82,立构规整度为94%。

[0057] 实施例5 重复实施例2所述的方法,不同之处在于:将反应温度由100℃替换为110℃。提纯干燥后,聚(3-烷基噻吩)的收率为85%,该产物的数均分子量为19,100,多分散系数为2.01,立构规整度为93%。

[0058] 实施例6 重复实施例2所述的方法,不同之处在于:将反应时间由24h替换为6h。提纯干燥后,聚(3-己基噻吩)的收率为30%,该产物的数均分子量为8,400,多分散系数为1.63,立构规整度为90%。

[0059] 实施例7 重复实施例2所述的方法,不同之处在于:将反应时间由24h替换为12h。提纯干燥后,聚(3-己基噻吩)的收率为88%,该产物的数均分子量为18,600,多分散系数为1.79,立构规整度为94%。

[0060] 实施例8 重复实施例1所述的方法,不同之处在于:将冰醋酸替换为乙酸钠。提纯干燥后,聚(3-己基噻吩)的收率为30%,该产物的数均分子量为7,100,多分散系数为1.26,立构规整度为92%。

[0061] 实施例9 重复实施例1所述的方法,不同之处在于:将冰醋酸替换为特戊酸钾。提纯干燥后,聚(3-己基噻吩)的收率为95%,该产物的数均分子量为27,700,多分散系数为1.91,立构规整度为95%。

[0062] 实施例10 在手套箱中称取2-溴-3-己基噻吩(0.494g,2.0mmol)置于15mL耐压瓶中,然后依次加入催化剂三(二亚苄基丙酮)二钯-氯仿加合物( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ )(1mol%,20.0 $\mu\text{mol}$ ,21mg),配体三邻甲氧基( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-OMe})_3$ )(4.0eq/Pd,80.0 $\mu\text{mol}$ ,28mg),碳酸铯(1.5eq,3.0mmol,0.977g),特戊酸(0.25mmol,25mg)及1.0mL经过严格除水除氧的四氢呋喃溶剂,旋紧瓶塞,移出手套箱。将反应瓶置于油浴中,升高温度至100℃,磁搅拌下反应24h。反应完成后,经三氯甲烷萃取,收集有机相,经盐洗、水洗、干燥,减压除去溶剂后,在甲醇中沉淀得到聚(3-己基噻吩)粗产品。将所述粗产物以甲醇、正己烷、三氯甲烷作为溶剂进行索氏抽提,收集三氯甲烷组分,减压除去溶剂,经过真空干燥后得到提纯产物,产率95%。其数均分子量为22,000,多分散系数为1.91,立构规整度为92%。

[0063] 需要指出的是,上述实施例仅为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

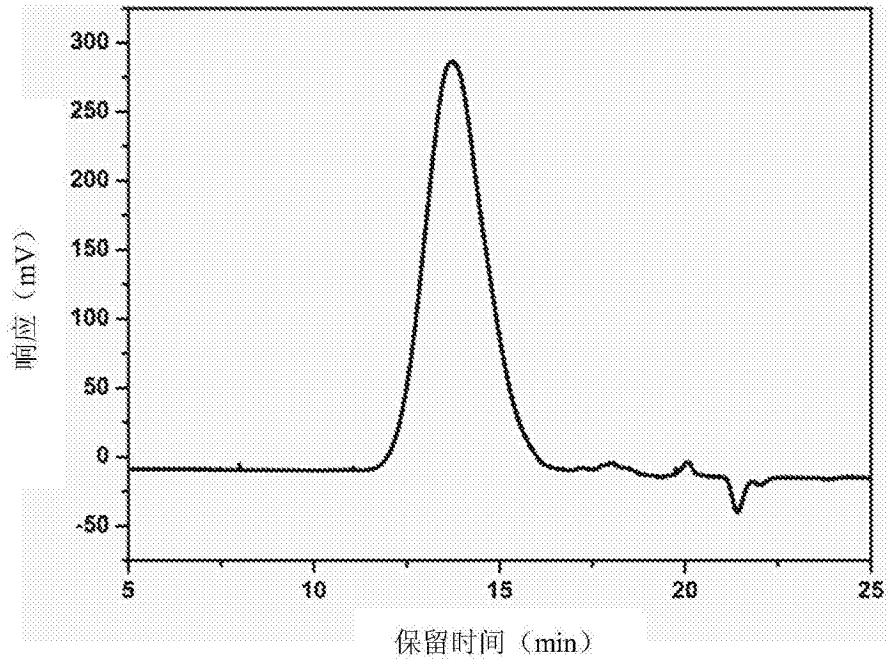


图1

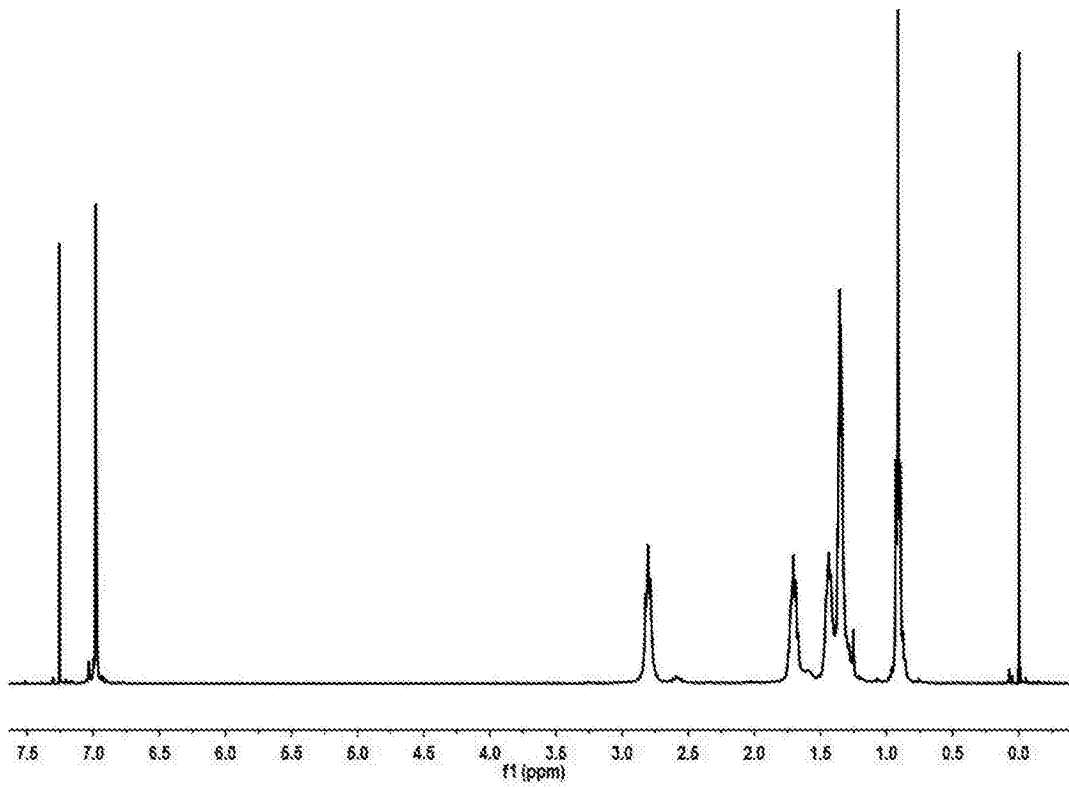


图2