



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108277021 A

(43)申请公布日 2018.07.13

(21)申请号 201810048413.5

(22)申请日 2018.01.18

(71)申请人 湘潭大学

地址 411105 湖南省湘潭市雨湖区羊牯塘
27号

(72)发明人 王平 朱雪娇 羊纯武

(51)Int.Cl.

C09K 19/38(2006.01)

H01L 51/46(2006.01)

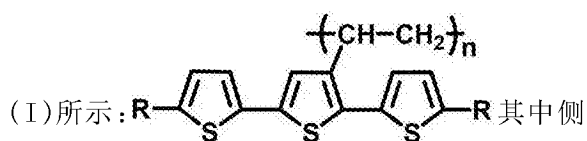
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

含三联噻吩的甲壳型液晶聚合物的制备方法及其应用

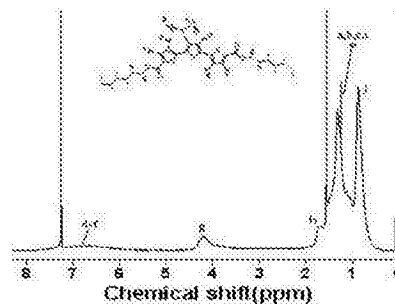
(57)摘要

本发明提供了一种含三联噻吩的甲壳型液晶聚合物,所述甲壳型液晶聚合物的化学式如式

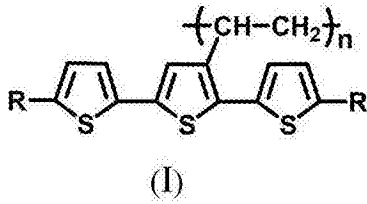


(I)

基的三联噻吩具有良好的给电子性能和空穴传输性能,R基团为吸电子基团,侧基形成A-D-A(A为吸电子,D为给电子)的共轭结构。本发明的甲壳型液晶高分子由于具有液晶的取向性,有利于提高其材料的传输性能和光伏性能,因此本发明提供的材料可以作为液晶材料,还能用于光伏器件中作为光电材料。本发明还提供了该液晶材料的制备方法,以及其基本的液晶性能和光电性能。



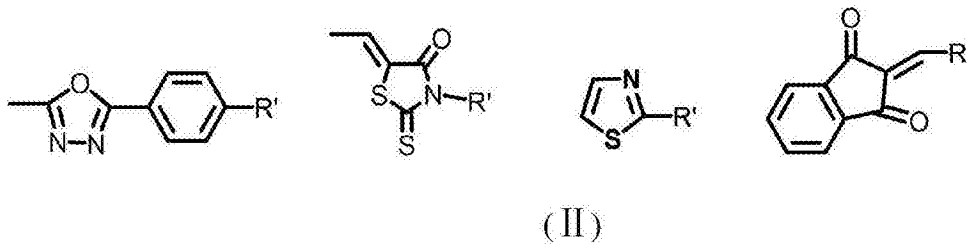
1. 一种含三联噻吩的甲壳型液晶聚合物, 其特征在于, 所述液晶聚合物的化学式如式(I)所示:



其中R为羧基、酯基、酰胺基、芳基或杂环基。

上述酯基可表述为 $-\text{COOR}'$, 其中 R' 代表 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, n 为自然数, 优选 $1 \leq n \leq 24$, 更优选 $1 \leq n \leq 18$ 。

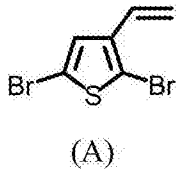
上述芳基和杂环基优选如下式II所示的基团:



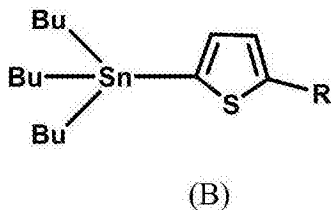
其中 R' 如前所述, 代表 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, n 为自然数, 优选 $1 \leq n \leq 24$, 更优选 $1 \leq n \leq 18$ 。

2. 上述甲壳型液晶高分子的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

(1) 从2,5-二溴-3-甲基噻吩出发, 通过NBS溴化和wittig反应得到2,5-二溴-3-乙烯基噻吩(化合物A):

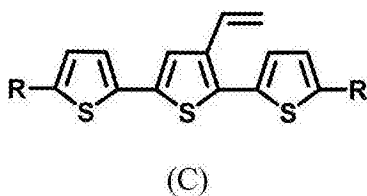


(2) 从噻吩羧酸或酯类出发, 经过低温拔氢反应与正丁基氯化锡反应得到锡试剂B:



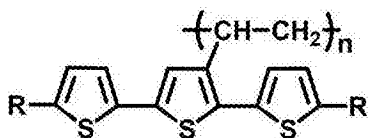
其中R为羧基、酯基、酰胺基、芳基或杂环基。

(3) 将化合物B与(1)步得到的化合物A进行still偶联, 得到单体C:



其中R为羧基、酯基、酰胺基、芳基或杂环基。

(4) 通过传统的自由基聚合得到目标聚合物或者通过活性自由基聚合方法得到目标聚合物;



其中R为羧基、酯基、酰胺基、芳基或杂环基。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述的wittig反应通过三苯基磷反应得到叶立德试剂,然后在弱碱作用下与甲醛反应得到乙烯基;

4. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述锡试剂的制备方法中拔氢试剂可以是正丁基锂,还可以是二异丙胺基锂等;

5. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述Still偶联采用的催化剂可以是:四三苯基磷钯、双(三苯基磷)氯化钯(II)、三(邻甲基苯基)磷和双(二亚苄基丙酮)钯等。

6. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述活性自由基聚合方法为原子转移自由基聚合法(ATRP)或氮氧稳定自由基法;

7. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于,原子转移自由基聚合法(ATRP)所采用的引发剂为溴代异丁酸/溴代异丁酸酯中的一种,以溴化亚酮或四甲基五氧基三胺(PMDETA)作为络合剂;

8. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于,氮氧稳定自由基法,采用的引发剂是过氧化苯甲酰BPO,以四甲基哌啶(TEMPO)做氮氧稳定化合物;

9. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,普通自由基聚合以过氧化苯甲酰BPO或偶氮二异丁腈AIBN为引发剂。

含三联噻吩的甲壳型液晶聚合物的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机及聚合物合成领域,特别是涉及含三联噻吩体系的甲壳型液晶聚合物的制备方法和应用。

背景技术

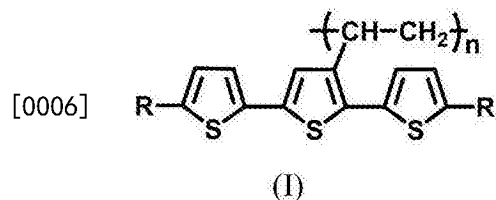
[0002] 甲壳型液晶高分子又被称为刚性链侧链型液晶高分子,是一类液晶基元只通过一个共价键或很短的间隔基在重心位置(或腰部)与高分子主链相连的液晶高分子。甲壳型液晶高分子的发展阶段:第一阶段:周其凤于1987年提出甲壳型液晶高分子理论并对其理论进行验证;第二阶段:对MJLCP进行了比较深入的化学结构-液晶相结构关系的研究以及初步的性能研究,进一步完善了MJLCP理论;第三阶段:在深入研究MJLCP均聚物、嵌段共聚物、聚合物刷等的自组装的基础上,展开了MJLCP功能化的研究。

[0003] 基于以下这两点我们设计并合成了以三联噻吩为给电子基团,以羧酸酯、酰胺、噁二唑等为吸电子基团的功能化甲壳型液晶高分子,研究其液晶性和可能的光电功能应用。第一,棒状的甲壳型液晶高分子被广泛的研究与应用,但常见的液晶基元主要是通过酯键或酰胺键将三个苯环连接在一起,而没有连在噻吩上的;第二,给电子-吸电子基团(D-A)共轭结构按照分子结构中吸电子基团、给电子基团和共轭桥链连接方式的不同,可以分为以下几种类型:D- π -A, A- π -A, D- π -D, D- π -A- π -D, A- π -D- π -A(A代表吸电子基团,D代表供电子基团, π 为共轭桥链)。其中具有D- π -A, D- π -A- π -D, A- π -D- π -A结构的有机共轭分子具有典型的分子内电荷转移特性,被广泛应用于有机光电材料的研究。对于给-受体型聚合物,可以通过改变给/受体单元的推拉电子能力,调节给受体单元间的电荷转移相互作用,进而调控材料的光学带隙;亦可以通过改变给/受体单元的电子特性或体积效应,实现有针对性地调控分子前线轨道能级的目的。所以将共轭分子结构引入到侧基结构中。

发明内容

[0004] 本发明通过在甲壳型液晶高分子的侧基引入具有三联噻吩的给吸电子共轭结构构筑具有光电功能的甲壳型液晶高分子,提供含三联噻吩甲壳型液晶高分子的制备方法及其应用。

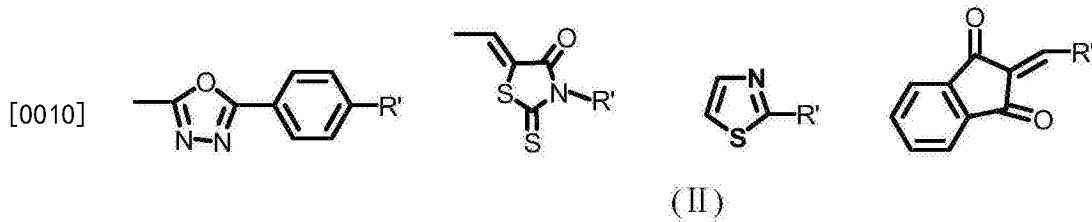
[0005] 本发明所提供的含三联噻吩甲壳型液晶聚合物的分子结构式如下:



[0007] 其中R为羧基、酯基、酰胺基、芳基或杂环基。

[0008] 上述酯基可表述为-COOR',其中R'代表-C_nH_{2n+1},n为自然数,优选1≤n≤24,更优选1≤n≤18。

[0009] 上述芳基和杂环基优选如下式II所示的基团:



[0011] 其中R' 如前所述,代表 $-C_nH_{2n+1}$,n为自然数,优选 $1 \leq n \leq 24$,更优选 $1 \leq n \leq 18$ 。

[0012] 本发明还提供了上述甲壳型液晶聚合物的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (1) 从2,5-二溴-3-甲基噻吩出发,通过NBS溴化和witt ig反应得到2,5-二溴-3-乙烯基噻吩,具体通过三苯基磷反应得到叶立德试剂,然后在弱碱作用下与甲醛反应得到乙烯双键;

[0014] (2) 从噻吩羧酸或酯类出发,经过低温拔氢反应与正丁基绿化锡反应得到锡试剂B,拔氢试剂可以是正丁基锂,还可以是二异丙胺基锂等;

[0015] (3) 将化合物B与(1)步得到的化合物A进行still偶联,得到单体;具体采用的催化剂可以是:四三苯基磷钯、双(三苯基磷)氯化钯(II)、三(邻甲基苯基)磷和双(二亚苄基丙酮)钯等。

[0016] (4) 通过传统的自由基聚合得到目标聚合物或者通过活性自由基聚合方法得到目标聚合物,所述活性自由基聚合方法为原子转移自由基聚合法(ATRP)或氮氧稳定自由基法,原子转移自由基聚合法所采用的引发剂为溴代异丁酸/溴代异丁酸酯中的一种,以溴化亚酮或四甲基五氧基三胺(PMDETA)作为络合剂;氮氧稳定自由基法,采用的引发剂是过氧化苯甲酰BPO,以四甲基哌啶(TEMPO)做氮氧稳定化合物;普通自由基聚合以过氧化苯甲酰BPO或偶氮二异丁腈AIBN为引发剂。

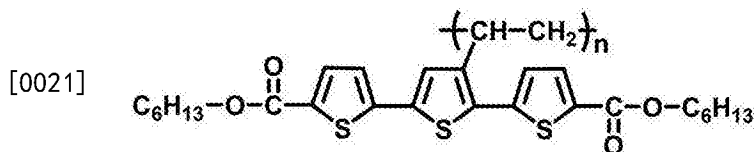
[0017] 本发明从分子设计角度设计了一类侧基含有三联噻吩的甲壳型液晶高分子,其中侧基以三联噻吩为给电子基团,末端接有吸电子基团,形成A-D-A(A为吸电子基团,D为给电子基团)的共轭侧基结构,侧基不通过间隔基直接与主链乙烯基相连形成典型的甲壳型液晶高分子,具有液晶性,能取向;同时由于侧基的A-D-A结构在可见光区具有较好的吸收性质,具有典型的光伏性质,并且取向有利于其光伏性能的提高。

具体实施例

[0018] 为了更好地理解本发明的内容,以下通过具体实施例来举例说明含三联噻吩甲壳型液晶高分子的合成方法。具体包括单体的制备和聚合物的制备,但这些实施例并不限制本发明。

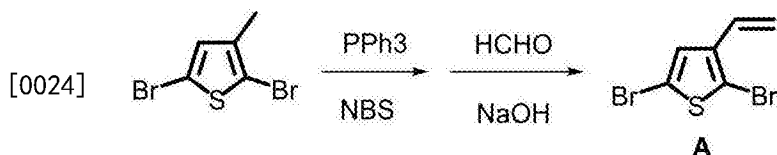
[0019] 实施例1:

[0020] 一种含三联噻吩的甲壳型液晶高分子,其具体结构式如下:



[0022] 制备方法如下:

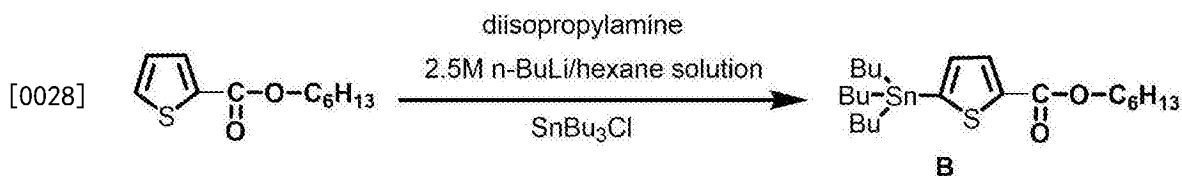
[0023] (1) 2,5-二溴-3-乙烯基噻吩(化合物A)的合成



[0025] 将2,5-二溴-3-甲基噻吩(18.71g,0.073mol),NBS(14.31g,0.080mol),BPO(0.89g,0.004mol)溶于干燥的CCl₄(270ml)中,抽放N₂(空气)3次,搅拌回流(65℃)8h。反应完成后,在溶液中出现悬浮的固体,过滤得到滤液,并用CHCl₃淋洗,再旋干溶剂,准备下一步反应。

[0026] 将上述所得产物溶于干燥的丙酮中,再加入三苯基膦(19.18g,0.073mol),反应一段时间出现大量白色固体,搅拌回流反应3h。过滤收集滤渣,用冷的丙酮洗涤。将所得固体溶于200ml的甲醛溶液(40%)中,快速搅拌,缓慢滴加10%NaOH(60ml),反应24h。反应完成后,用80mlCH₂Cl₂(3次)萃取,合并有机相,无水MgSO₄干燥,旋干溶剂。粗产物用石油醚为洗脱剂的柱色谱(硅胶)纯化,得到淡黄色液体。产率为54.6%。¹H NMR(400MHz,CDC13),化学位移(ppm):7.09(单峰,1H,T-H),6.57-6.64(四重峰,1H,-CH=),5.53-5.58(双重峰,1H,=CH₂),5.32-5.35(双重峰,1H,=CH₂);质谱:m/z 267.84(M⁺+1);元素分析(%)C₆H₄Br₂S:理论值C 26.89,H 1.50,Br 59.64,S 11.96;实测值:C 26.80,H 1.52,Br 59.59,S 11.92。

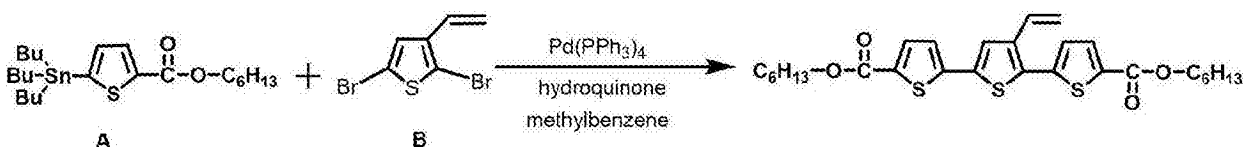
[0027] (2) 噻吩酯锡试剂(化合物B)的合成



[0029] 将二异丙胺(1.57g,0.0155mol)溶于干燥的THF(30ml)中,在氩气保护下,在-78℃条件下,缓慢滴加正丁基锂(6.20ml,0.0155mol),混合搅拌反应1h。保持在-78℃温度下,将噻吩酯(3.2916g,0.0155mol)溶于THF并缓慢滴加到混合溶液中,继续反应1h。再将正丁基氯化锡(4.2ml,0.0155mol)溶于THF中,缓慢滴加,搅拌反应1h,再移至室温反应过夜。反应完成后,加入蒸馏水淬灭,石油醚萃取,无水硫酸钠干燥,除去溶剂。粗产物用二氯甲烷作和石油醚(1:3)为洗脱剂的柱色谱(硅胶)纯化,得到无色液体。产率为58.5%。¹H NMR(400MHz,CDC13),化学位移(ppm):7.87-7.88(双重峰1H,T-H),7.14-7.15(双重峰,1H,T-H),4.26-4.30(三重峰,2H,-OCH₂-),0.88-1.76(多重峰,38H,-CH₂-,-CH₂CH₂CH₂-,-CH₃,-CH₂CH₂CH₂CH₃);质谱:m/z 502.19(M⁺+1);元素分析(%)C₂₃H₄₂O₂SSn:理论值C 55.10,H 8.44,O 6.38,S 6.39,Sn 23.68;实测值:C 55.15,H 8.32,O 6.40,S 6.32,Sn 23.63。

[0030] (3) 单体1的合成

[0031]

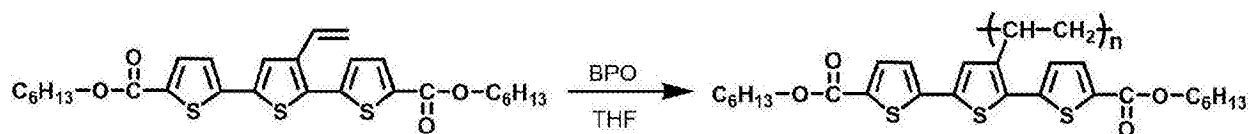


[0032] 将2,5-二溴-3-乙烯基噻吩(2.6g,9.7mmol)、噻吩酯锡试剂(10.7g,21.3mmol)溶于干燥的甲苯中,在氮气保护下,避光再加入Pd(PPh₃)₄(0.56g,0.49mmol),移至油浴锅中升温至100℃,反应48h。反应完成后,加入大量的二氯甲烷旋干溶剂,再加入饱和KF溶液搅

拌一段时间,二氯甲烷萃取,饱和NaCl溶液水洗涤,无水NaSO₄干燥,旋干溶剂,粗产物用石油醚和二氯甲烷(2:1)为洗脱剂的柱色谱(硅胶)纯化,得到橘黄色的油。产率为68.0%。¹H NMR(400MHz, CDC1₃),化学位移(ppm):7.14-7.75(多重峰,5H,T-H),6.91-6.98(四重峰,1H,-CH=),5.72-5.77(双重峰,1H,=CH₂),5.41-5.44(双重峰,1H,=CH₂),4.28-4.32(三重峰,4H,-OCH₂-),1.60-1.77(五重峰,4H,-OCH₂CH₂-),1.33-1.45(多重峰,12H,-O(CH₂)₂(CH₂)₃-),0.90-0.93(三重峰,6H,-CH₃);质谱:m/z 530.16(M⁺+1);元素分析(%) C₂₈H₃₄O₄S₃:理论值C 63.36,H 6.46,O 12.06,S 18.12;实测值:C 63.33,H 6.50,O 12.001,S 18.10。

[0033] (4) 聚合物1的合成(传统的自由基聚合)

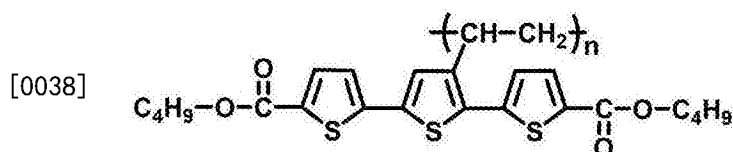
[0034]



[0035] 将BPO、单体TT-C₆,依次加入到干净的聚合管中,按1:50的摩尔比投料。经三个冷冻-抽真空-溶解、通氮气循环后,在抽真空的情况下,将聚合管封口。置入预先恒温的油浴中(70℃),剧烈搅拌聚合24小时。打破封管,用5mL四氢呋喃稀释聚合溶液,然后过滤滴加到大量(大约200mL)甲醇中,沉淀出黄色固体粉末状聚合物。通过GPC(凝胶渗透色谱测得聚合物的分子量为:数均分子量M_n为1.8×10⁴)。

[0036] 实施例2:

[0037] 一种含三联噻吩的甲壳型液晶高分子,其具体结构式如下:



[0039] 制备方法如下:

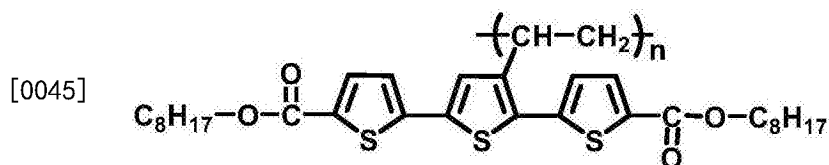
[0040] 化合物A、化合物B、单体2合成步骤参见实施例1;

[0041] (1) 聚合物2的合成(原子转移自由基聚合)

[0042] 将引发剂溴代异丁酸、单体2、CuBr和PMDTA加入到干燥的试管中,按1:50:2:2的摩尔比投料,再将试管进行冷冻-抽真空-通氮气循环三次,在真空情况下封管,移至预先恒温的油浴锅中(70℃),搅拌反应24小时。取出聚合管放入冰水浴中快速冷却,在达到快速终止聚合反应的效果。打开封管,用THF稀释聚合物,通过氧化铝柱除去铜离子,同时用甲醇作为沉淀剂,过滤,洗涤,再将聚合物在真空中干燥,使其保持恒定的重量。

[0043] 实施例3:

[0044] 一种含三联噻吩的甲壳型液晶高分子,其具体结构式如下:



[0046] 制备方法如下:

[0047] (1) 化合物A、化合物B、单体3合成步骤参见实施例1;

[0048] (2) 聚合物3的合成(传统的自由基聚合)

[0049] 将BPO、单体3,依次加入到干净的聚合管中,按1:50的摩尔比投料。经三个冷冻-抽真空-溶解、通氮气循环后,在抽真空的情况下,将聚合管封口。置入预先恒温的油浴中(70℃),剧烈搅拌聚合24小时。打破封管,用5mL四氢呋喃稀释聚合溶液,然后过滤滴加到大量(大约200mL)甲醇中,沉淀出黄色固体粉末状聚合物。

[0050] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

[0051] 附图及说明

[0052] 图1是本发明实施例1中聚合物1的核磁氢谱,图中乙烯基峰消失,说明得到了目标聚合物,其它特征峰均已标示于图中。

[0053] 图2是本发明实施例1中聚合物1溶液和膜的紫外-可见光谱图。从图中可以知道,该材料的最大吸收波长位于492nm和519nm左右,吸收光谱较宽,可以作为光伏材料应用于聚合物太阳能电池。

[0054] 图3是本发明实施例1中聚合物1的POM图,说明具有双折射现象,具有液晶性。

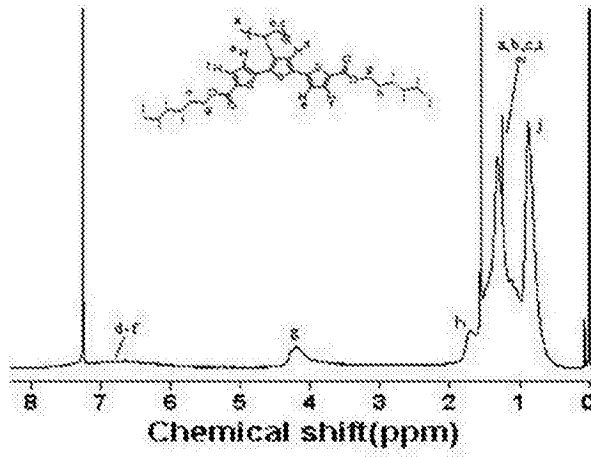


图1

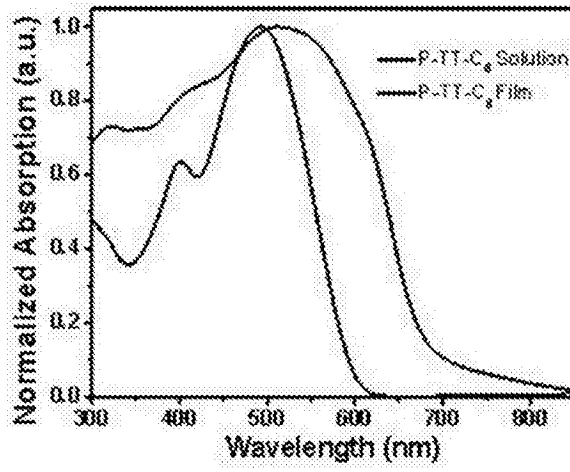


图2

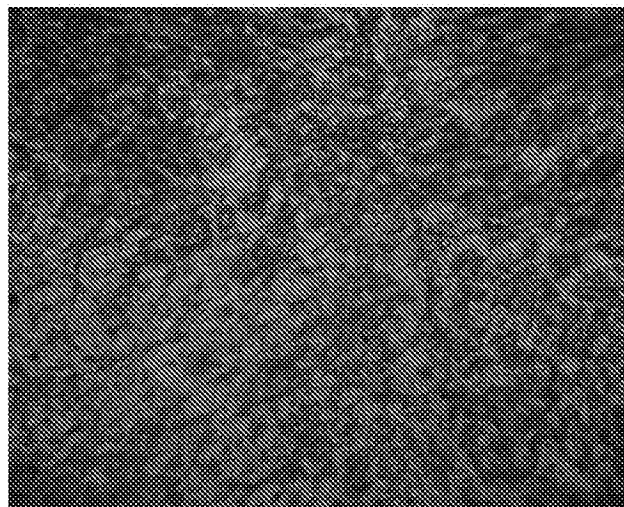


图3