

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI**

NGUYỄN NGỌC LINH

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA
MỘT SỐ DẪN XUẤT POLYTHIOPHENE**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ
CHUYÊN NGÀNH: HÓA HỌC HỮU CƠ**

HÀ NỘI, NĂM 2018

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI

NGUYỄN NGỌC LINH

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA
MỘT SỐ DẪN XUẤT POLYTHIOPHENE**

CHUYÊN NGÀNH: Hóa học hữu cơ

MÃ SỐ : 9.44.01.14

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS.TS. Vũ Quốc Trung

2. TS. Jiri Pflieger

HÀ NỘI - 2018

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, các kết quả nghiên cứu được trình bày trong luận án là trung thực, khách quan và chưa từng để bảo vệ ở bất kỳ học vị nào.

Tôi xin cam đoan rằng mọi sự giúp đỡ cho việc thực hiện luận án đã được cảm ơn, các thông tin trích dẫn trong luận án này đều được chỉ rõ nguồn gốc.

Hà Nội, ngày ... tháng ... năm 2018

Tác giả luận án

Nguyễn Ngọc Linh

LỜI CẢM ƠN

Trước hết, tôi xin dành lời cảm ơn đặc biệt nhất, trân trọng và sâu sắc nhất tới PGS.TS. Vũ Quốc Trung và TS. Jiri Pflieger đã hết lòng tận tình hướng dẫn, động viên, truyền cho tôi tinh thần làm việc nghiêm túc, niềm say mê nghiên cứu khoa học trong quá trình học tập và nghiên cứu.

Tôi xin chân thành gửi lời cảm ơn tới tập thể những người Thầy Cô trong Bộ môn Hóa Hữu cơ – Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội đã cho tôi những kinh nghiệm trong nghiên cứu, đã cho tôi nhiều ý kiến chỉ dẫn quý báu trong quá trình tiến hành đề tài luận án, là tấm gương về nghiên cứu khoa học để tôi phấn đấu vươn lên.

Tôi vô cùng trân trọng và biết ơn TS. Nguyễn Vũ – Viện Khoa học Vật Liệu, TS. Đoàn Thị Yến Oanh – Tạp chí Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, TS. Đường Khánh Linh và TS. Ngô Tuấn Cường – Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội đã luôn tận tình giúp đỡ và chỉ bảo tôi.

Tôi muốn dành một lời cảm ơn hết sức chân thành cho bạn bè, đồng nghiệp, các thành viên trong Phòng thí nghiệm Vật liệu hữu cơ – Bộ môn Hữu cơ – Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội đã luôn tạo điều kiện giúp đỡ, kiếm tìm tài liệu và luôn khuyến khích, động viên tôi trong quá trình thực hiện đề tài nghiên cứu.

Cuối cùng, tôi luôn cảm ơn những người thân đã gánh vác công việc gia đình, chăm chút, lo lắng dõi theo từng ngày tôi làm luận án.

Hà Nội, tháng ... năm 2018

Tác giả

Nguyễn Ngọc Linh

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

| | |
|----------------|---|
| ADP | Adenosine diphosphate |
| AMP | Adenosine monophosphate |
| ATP | Adenosine triphosphate |
| CB | Conduction band - Vùng dẫn |
| DNA | Deoxyribonucleic acid |
| DTA | Differential Thermal Analysis - Phân tích nhiệt vi sai |
| Eg | Khe dải năng lượng |
| H | Hiệu suất |
| HOMO | Orbital phân tử bị chiếm cao nhất |
| IR | Infrared - Hồng ngoại |
| ITO | Indium Tin Oxide |
| LDA | Lithium diisopropylamide |
| LUMO | Orbital phân tử không bị chiếm thấp nhất |
| M _n | Khối lượng phân tử mol trung bình |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance - Cộng hưởng từ hạt nhân |
| OFET | Organic Field-Effect Transistor - Transistor hiệu ứng trường hữu cơ |
| OLED | Organic light-emitting diode - Điốt phát quang hữu cơ |
| OPV | Organic Photovoltaics - Tế bào quang điện hữu cơ |
| PCBM | Phenyl-C61-butyric acid methyl ester |
| PLED | Polymer light-emitting diode - Điốt phát quang polymer |
| P3AT | Poly(3-alkylthiophene) |
| P3HT | Poly(3-hexylthiophene) |
| rrP3AT | Poly(3-alkylthiophene) cấu trúc điều hòa |
| SEM | Scanning Electron Microscopy - Kính hiển vi quét electron |
| TGA | Thermal Gravimetric Analysis - Phân tích nhiệt trọng |
| UTP | Uridine triphosphate |

| | |
|--|---|
| VB | Valance Band – Vùng hóa trị |
| 80 | Methyl 2-(thiophen-3-yl)acetate |
| 82 | 2-(Thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 83 | 4-Phenyl-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-5(4 <i>H</i>)-thione |
| 84 | 4-Amino-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-5(4 <i>H</i>)-thione |
| 85 | 3-[2-(Thiophen-3-yl)acetyl]-2-thioxothiazolidin-4-one |
| 86 | <i>N</i> '-benzylidene-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 87 | <i>N</i> '-(3-methoxybenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 88 | <i>N</i> '-(4-methoxybenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 89 | <i>N</i> '-(4-hydroxybenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 90 | <i>N</i> '-(4-chlorobenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 91 | <i>N</i> '-(4-nitrobenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 92 | <i>N</i> '-(4-(dimethylamino)benzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 93 | <i>N</i> '-(4-methylbenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 94 | <i>N</i> '-(1-phenylethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 95 | <i>N</i> '-(1-(4-methoxyphenyl)ethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 96 | <i>N</i> '-(1-(4-hydroxyphenyl)ethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 97 | <i>N</i> '-(1-(4-chlorophenyl)ethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 98 | <i>N</i> '-(1-(4-bromophenyl)ethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 99 | <i>N</i> '-(3-phenylallylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide |
| 100 | 5-(Benzo[d]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[d]oxazole |
| PTAA | Poly[(thiophen-3-yl-acetic acid)] |
| PTAA-Na | Sodium poly(3-thiophene acetate) |
| PTAA-NH₄ | Ammonium poly(3-thiophene acetate) |
| PTAA-NH(C₂H₅)₃ | Triethylammonium poly(3-thiophene acetate) |
| PTAA-imidazole | <i>N</i> -methylimidazolium poly(3-thiophene acetate) |
| P83 | Poly[4-phenyl-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-5(4 <i>H</i>)-thione] |
| P84 | Poly[4-amino-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-5(4 <i>H</i>)-thione] |
| P85 | Poly{3-[2-(thiophen-3-yl)axetyl]-2-thioxothiazolidin-4-one} |

- P86** Poly[*N'*-benzylidene-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide]
- P87** Poly[*N'*-(3-methoxybenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide]
- P88** Poly[*N'*-(4-methoxybenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide]
- P89** Poly[*N'*-(4-hydroxybenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide]
- P90** Poly[*N'*-(4-chlorobenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide]
- P91** Poly[*N'*-(4-nitrobenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide]
- P92** Poly[*N'*-(4-(dimethylamino)benzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide]
- P93** Poly[*N'*-(4-methylbenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide]
- P94** Poly[*N'*-(1-phenylethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide]
- P95** Poly[*N'*-(1-(4-methoxyphenyl)ethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide]
- P96** Poly[*N'*-(1-(4-hydroxyphenyl)ethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide]
- P97** Poly[*N'*-(1-(4-chlorophenyl)ethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide]
- P98** Poly[*N'*-(1-(4-bromophenyl)ethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide]
- P99** Poly[*N'*-(3-phenylallylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide]
- P100** Poly{5-(Benzo[d]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[d]oxazole}

MỤC LỤC

| | |
|---|----|
| MỞ ĐẦU | 1 |
| CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN | 3 |
| 1.1. POLYME LIÊN HỢP | 3 |
| 1.1.1. Giới thiệu chung về polyme liên hợp..... | 3 |
| 1.1.2. Cơ chế dẫn điện của polyme liên hợp..... | 4 |
| 1.1.4. Độ dài hệ liên hợp và tính chất quang của polyme liên hợp..... | 7 |
| 1.2. POLYTHIOPHENE VÀ CÁC DẪN XUẤT CỦA POLYTHIOPHENE | 8 |
| 1.2.1. Giới thiệu về polythiophene và các dẫn xuất của polythiophene | 8 |
| 1.2.2. Ứng dụng của polythiophene và các dẫn xuất | 10 |
| 1.3. TỔNG HỢP CÁC DẪN XUẤT CỦA THIOPHENE VÀ POLYTHIOPHENE TRÊN THẾ GIỚI | 15 |
| 1.3.2. Tổng hợp các dẫn xuất của polythiophene bằng phương pháp hóa học | 20 |
| 1.4. Tình hình nghiên cứu tổng hợp polyme dẫn tại Việt Nam | 28 |
| CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM | 31 |
| 2.1. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU..... | 31 |
| 2.1.1. Hóa chất | 31 |
| 2.1.2. Dụng cụ | 32 |
| 2.1.3. Phương pháp nghiên cứu..... | 32 |
| 2.2. TỔNG HỢP POLY[(THIOPHENE-3-YL-ACETIC) ACID] VÀ CÁC POLYELECTROLYTE TỪ POLY[(THIOPHENE-3-YL-ACETIC) ACID] | 35 |
| 2.2.1. Tổng hợp methyl 2-(thiophen-3-yl)acetate (80) | 35 |
| 2.2.2. Tổng hợp poly[(thiophene-3-yl-acetic) acid] (PTAA)..... | 36 |
| 2.2.3. Tổng hợp các polyelectrolyte từ poly[(thiophene-3-yl-acetic) acid] | 36 |
| 2.3. TỔNG HỢP DẪN XUẤT CỦA POLYTHIOPHENE TỪ 2-(THIOPHEN-3-YL)ACETIC ACID | 37 |
| 2.3.1. Tổng hợp 2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide (82) | 37 |

| | |
|--|----|
| 2.3.2. Tổng hợp poly[4-phenyl-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-5(4 <i>H</i>)-thione] (P83)..... | 38 |
| 2.3.3. Tổng hợp poly[4-amino-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-5(4 <i>H</i>)-thione] (P84)..... | 39 |
| 2.3.4. Tổng hợp poly{3-[2-(thiophen-3-yl)acetyl]-2-thioxothiazolidin-4-one} (P85) .. | 40 |
| 2.3.5. Tổng hợp các polythiophene từ dẫn xuất của benzaldehyde (P86-P93)..... | 41 |
| 2.3.6. Tổng hợp các polythiophene từ dẫn xuất của acetophenone (P94-P98)..... | 45 |
| 2.3.7. Tổng hợp poly[<i>N'</i> -(3-phenylallylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide] (P99) . | 47 |
| 2.4. TỔNG HỢP DẪN XUẤT CỦA POLYTHIOPHENE CHỨA DỊ VÒNG | |
| BENZO[<i>D</i>]THIAZOLE TỪ 3-THIOPHENECARBOXALDEHYDE | 48 |
| CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN | 50 |
| 3.1. CẤU TRÚC CỦA CÁC MONOME..... | 50 |
| 3.1.1. Cấu trúc của các monome | 51 |
| 3.1.2. Cấu trúc tinh thể của các monome chứa dị vòng | 58 |
| 3.2. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA POLY[(THIOPHENE-3-YL-ACETIC) ACID] | |
| VÀ CÁC POLYELECTROLYTE TỪ POLY[(THIOPHENE-3-YL-ACETIC) ACID] | 59 |
| 3.2.1. Cấu trúc và tính chất của poly[(thiophene-3-yl-acetic) acid] (PTAA) | 59 |
| 3.2.2. Cấu trúc và tính chất của các polyelectrolyte từ poly[(thiophene-3-yl-acetic) acid]. | 63 |
| 3.3. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC POLYTHIOPHENE CÓ CHỨA DỊ VÒNG..... | 72 |
| 3.3.1. Cấu trúc và tính chất của poly[4-phenyl-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-5(4 <i>H</i>)-thione] (P83) | 73 |
| 3.3.2. Cấu trúc và tính chất của poly[4-amino-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-5(4 <i>H</i>)-thione] (P84) | 77 |
| 3.3.3. Cấu trúc và tính chất của poly{3-[2-(thiophen-3-yl)acetyl]-2-thioxothiazolidin-4-one} (P85) | 81 |
| 3.3.4. So sánh tính chất của các polythiophene chứa dị vòng P83-P85..... | 86 |

| | |
|--|------------|
| 3.4. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC POLYTHIOPHENE <i>N</i> -THỂ TỪ THIOPHEN-3-YL-ACETIC ACID | 89 |
| 3.4.1. Cấu trúc và tính chất của các polythiophene <i>N</i> -thể từ dẫn xuất của benzaldehyde (P86-P93) | 91 |
| 3.4.2. Cấu trúc và tính chất của các polythiophene <i>N</i> -thể từ dẫn xuất của acetophenone (P94-P98) | 105 |
| 3.4.3. Cấu trúc và tính chất của poly[<i>N'</i> -(3-phenylallylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide] (P99)..... | 114 |
| 3.5. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA POLYTHIOPHENE CHỨA DỊ VÒNG BENZO[<i>D</i>]THIAZOLE | 121 |
| 3.5.2. Hình thái và tính chất của polythiophene chứa dị vòng benzo[<i>d</i>]thiazole (P100) | 123 |
| KẾT LUẬN | 130 |
| DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ | 131 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO | |
| PHỤ LỤC | |

DANH MỤC BẢNG

| | |
|---|-----|
| Bảng 2.1. Hóa chất dùng để tổng hợp monome | 31 |
| Bảng 2.2. Hóa chất dùng để tổng hợp polyme | 32 |
| Bảng 3.1. Monome là các dẫn xuất của thiophene 83-100 | 50 |
| Bảng 3.2. Bảng quy kết tín hiệu phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , ppm) của 83 | 56 |
| Bảng 3.3. Dữ liệu từ phổ nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của 83 | 57 |
| Bảng 3.4. Dữ liệu từ phổ nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của 84 | 58 |
| Bảng 3.5. Dữ liệu từ phổ nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của 85 | 59 |
| Bảng 3.6. Vân hấp thụ UV-Vis của PTAA và các polyelectrolyte, λ_{max} (nm)/ $\log\xi$ | 64 |
| Bảng 3.7. Kết quả phân tích nhiệt của PTAA và các polyelectrolyte..... | 68 |
| Bảng 3.8. Cực đại huỳnh quang của PTAA và các polyelectrolyte, λ_{max} (nm)/ $\log\xi$ | 69 |
| Bảng 3.9. Ba dẫn xuất polythiophene P83-P85 có chứa dị vòng..... | 72 |
| Bảng 3.10. Tính tan của ba dẫn xuất polythiophene P83-P85 có chứa dị vòng | 72 |
| Bảng 3.11. Các dẫn xuất polythiophene P86-P99 <i>N</i> -thế..... | 90 |
| Bảng 3.12. Tính tan của các dẫn xuất polythiophene P88-P93 <i>N</i> -thế..... | 91 |
| Bảng 3.13. Một số dao động chính trên phổ IR (cm^{-1}) của P86-P93 | 92 |
| Bảng 3.14. Các vân hấp thụ UV-Vis của P88-P93, λ_{max} (nm)/ $\log\xi$ | 97 |
| Bảng 3.15. Kết quả phân tích nhiệt của P86-P93..... | 101 |
| Bảng 3.16. Kết quả phân tích phổ huỳnh quang của P86-P93..... | 103 |
| Bảng 3.17. Một số dao động chính trên phổ IR (cm^{-1}) của P94-P98 | 105 |
| Bảng 3.18. Các vân hấp thụ UV-Vis của P94-P98, λ_{max} (nm)/ $\log\xi$ | 107 |
| Bảng 3.19. Kết quả phân tích nhiệt của P94-P98..... | 110 |
| Bảng 3.20. Kết quả phân tích phổ huỳnh quang của P94-P98..... | 112 |
| Bảng 3.21. Kết quả phân tích nhiệt của P86, P94 và P99 | 119 |
| Bảng 3.22. Polythiophene chứa dị vòng benzo[<i>d</i>]thiazole | 122 |
| Bảng 3.23. Các dẫn xuất polythiophene đã tổng hợp | 126 |

DANH MỤC HÌNH

| | |
|--|----|
| Hình 1.1. Một số polyme liên hợp π quan trọng | 3 |
| Hình 1.2. Khe dải năng lượng: (a) kim loại, (b) bán dẫn, (c) cách điện. | 4 |
| Hình 1.3. Quá trình doping tạo polaron và bipolaron | 5 |
| Hình 1.4. Khe dải năng lượng của polyme trung hòa, polaron và bipolaron | 5 |
| Hình 1.5. Cấu trúc mạch bất điều hòa (a) và cấu trúc mạch điều hòa (b) của P3AT..... | 9 |
| Hình 1.6. Cấu trúc của PLED sử dụng poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [37] | 10 |
| Hình 1.7. Cấu trúc pin mặt trời sử dụng polyme dẫn điện | 12 |
| Hình 1.8. Tế bào quang điện sử dụng P3HT kết hợp [6,6]-PCBM C60 | 12 |
| Hình 1.9. Một số dẫn xuất của polythiophene trong cảm biến hóa học | 13 |
| Hình 1.10. Sơ đồ tổng hợp 2-(thiophen-2-yl-methyl)- Δ^2 -1,3,4-triazolin-5-thion..... | 15 |
| Hình 1.11. Sơ đồ tổng hợp của Issa M.I. Fakhr | 16 |
| Hình 1.12. Sơ đồ tổng hợp của Abu-Hashem A.A..... | 17 |
| Hình 1.13. Sơ đồ tổng hợp của Gaber H.M. và Bagley M.C. | 17 |
| Hình 1.14. Sơ đồ tổng hợp của Badr S.M.I..... | 18 |
| Hình 1.15. Sơ đồ tổng hợp các hợp chất từ 2-aminocycloalkeno[b]thiophene | 19 |
| Hình 1.16. Sơ đồ tổng hợp của Rafat M.M. và Fahmy A.A. | 20 |
| Hình 1.17. Cơ chế trùng hợp thiophene sử dụng xúc tác $FeCl_3$ | 23 |
| Hình 1.18. Tổng hợp các dẫn xuất 3-polythiophene sử dụng $FeCl_3$ | 23 |
| Hình 1.19. Sơ đồ tổng hợp poly(3-ankoxy-4-methylthiophene)..... | 24 |
| Hình 1.20. Sơ đồ tổng hợp poly[3-(3-N,N-diethyl aminopropoxy)thiophene] | 24 |
| Hình 1.21. Quá trình tổng hợp polyme 60 | 24 |
| Hình 1.22. Sơ đồ tổng hợp polyme mang điện tích dương 64 từ phản ứng thêm nhóm thế vào polythiophene trung hòa 63..... | 25 |
| Hình 1.23. Sơ đồ tổng hợp gián tiếp dẫn xuất polythiophene sulfonate 67 | 25 |
| Hình 1.24. Sơ đồ tổng hợp dẫn xuất polythiophene sulfonate 71 | 26 |
| Hình 1.25. Sơ đồ tổng hợp gián tiếp dẫn xuất polythiophene carboxylate 73 | 26 |
| Hình 1.26. Tổng hợp dẫn xuất polythiophene 75 và 76..... | 27 |
| Hình 1.27. Tổng hợp rrP3AT sử dụng phản ứng coupling xúc tác Nikel | 27 |
| Hình 3.1. Phổ IR của 83..... | 52 |
| Hình 3.2. Phổ 1H -NMR của 83 | 53 |
| Hình 3.3. Một phần phổ ^{13}C -NMR của 83 | 54 |
| Hình 3.4. Một phần phổ HSQC của 83 | 55 |
| Hình 3.5. Một phần phổ HMBC của 83..... | 56 |

| | |
|--|----|
| Hình 3.6. Cấu trúc của 83 xác định bằng nhiễu xạ tia X đơn tinh thể | 57 |
| Hình 3.7. Cấu trúc của 84 xác định bằng nhiễu xạ tia X đơn tinh thể | 58 |
| Hình 3.8. Cấu trúc của 85 xác định bằng nhiễu xạ tia X đơn tinh thể | 59 |
| Hình 3.9. Phổ IR của PTAA | 60 |
| Hình 3.10. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của PTAA | 60 |
| Hình 3.11. Giảm đồ nhiệt vi sai của PTAA | 61 |
| Hình 3.11. Cấu trúc không gian của PTAA (3 vòng và 5 vòng) được tối ưu hóa..... | 62 |
| Hình 3.12. Phổ UV-Vis (3 vòng và 5 vòng) trong nước (a) và biểu đồ năng lượng của PTAA (3 vòng) trong nước (b) | 63 |
| Hình 3.13. Phổ IR của PTAA và các polyelectrolyte..... | 64 |
| Hình 3.14. Phổ UV-Vis của PTAA và các polyelectrolyte trong nước (a) và dạng rắn (b) – thực nghiệm..... | 65 |
| Hình 3.15. Phổ UV-Vis của PTAA, PTAA-Na và PTAA-NH ₄ (tính toán theo DFT)..... | 65 |
| Hình 3.16. Giảm đồ nhiệt vi sai của PTAA và các polyelectrolyte | 68 |
| Hình 3.17. Phổ huỳnh quang của PTAA và các polyelectrolyte trong nước (a) và dạng rắn (b)..... | 69 |
| Hình 3.18. Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của PTAA và các polyelectrolyte dạng rắn | 69 |
| Hình 3.19. Độ dẫn điện của PTAA và các polyelectrolyte | 71 |
| Hình 3.20. Phổ IR của monome và polyme tương ứng P83 | 73 |
| Hình 3.21. Phổ UV-Vis của P83 trong DMSO (a) và dạng rắn (b) | 74 |
| Hình 3.22. Giảm đồ nhiệt vi sai của P83..... | 76 |
| Hình 3.23. Phổ huỳnh quang (a) và phát xạ huỳnh quang (b) của monome và polyme tương ứng P83 | 77 |
| Hình 3.24. Phổ IR của P84..... | 78 |
| Hình 3.25. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P84 | 78 |
| Hình 3.26. Giảm đồ nhiệt vi sai của P84..... | 80 |
| Hình 3.27. So sánh phổ huỳnh quang của P83 và P84..... | 80 |
| Hình 3.28. Phổ IR của P85..... | 81 |
| Hình 3.29. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P85 | 82 |
| Hình 3.30. Phổ UV-Vis của P85 trong DMSO (a) và dạng rắn (b)..... | 83 |
| Hình 3.31. Giảm đồ nhiệt vi sai của P85..... | 84 |
| Hình 3.32. Phổ huỳnh quang của monome và polyme tương ứng P85..... | 85 |
| Hình 3.33. Đường TGA của 3 polyme P83-P85 | 86 |
| Hình 3.34. Phổ huỳnh quang của ba polyme P83-P85..... | 87 |
| Hình 3.35. Độ dẫn điện của hai polyme P83 và P85..... | 87 |

| | |
|--|-----|
| Hình 3.36. Phổ IR của một số polythiophene từ dẫn xuất của benzaldehyde | 91 |
| Hình 3.37. Phổ IR của monome và polyme tương ứng P86 | 93 |
| Hình 3.38. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P88 | 94 |
| Hình 3.39. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P91 | 94 |
| Hình 3.40. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P90 | 95 |
| Hình 3.41. Phổ UV-Vis của P90 trong DMSO (a) và dạng rắn (b)..... | 95 |
| Hình 3.42. Phổ UV-Vis của P88-P93 trong DMSO (a) và dạng rắn (b)..... | 97 |
| Hình 3.43. Giảm đồ nhiệt vi sai của P91..... | 100 |
| Hình 3.44. Giảm đồ nhiệt vi sai của P92..... | 100 |
| Hình 3.45. Giảm đồ nhiệt vi sai TGA của các polyme P86-P93..... | 101 |
| Hình 3.46. Phổ huỳnh quang của P86-P93 | 102 |
| Hình 3.47. Độ dẫn điện của bốn polyme P88, P90, P92 và P93 | 104 |
| Hình 3.48. Phổ IR của một số polythiophene từ dẫn xuất của acetophenone | 105 |
| Hình 3.49. Phổ UV-Vis của các polyme trong DMSO (a) và dạng rắn (b) | 106 |
| Hình 3.50. Giảm đồ nhiệt vi sai của P96..... | 109 |
| Hình 3.51. Đường TGA của các polyme P94-P98..... | 110 |
| Hình 3.52. Phổ huỳnh quang (a) và phổ huỳnh quang chuẩn hóa theo cường độ (b) của P94-P98 | 112 |
| Hình 3.53. Phổ kích thích huỳnh quang của P94-P98..... | 113 |
| Hình 3.54. Độ dẫn điện của P94, P96 và P98 | 114 |
| Hình 3.55. Phổ IR của P99..... | 115 |
| Hình 3.56. Một phần phổ $^1\text{H-NMR}$ của P99..... | 116 |
| Hình 3.57. Phổ UV-Vis của P99 trong DMSO (a) và dạng rắn (b) | 116 |
| Hình 3.58. Giảm đồ nhiệt vi sai của P99..... | 118 |
| Hình 3.59. Phổ huỳnh quang và phổ kích thích huỳnh quang của P99..... | 119 |
| Hình 3.60. Phổ huỳnh quang (a) và phổ huỳnh quang chuẩn hóa theo cường độ (b) của P86, P94, P99 | 120 |
| Hình 3.61. Độ dẫn điện của P99 | 120 |
| Hình 3.62. Phổ IR của monome và polyme tương ứng P100..... | 122 |
| Hình 3.63. Giảm đồ nhiệt vi sai của P100..... | 124 |
| Hình 3.64. Độ dẫn điện của ba polyme P100, P83 và P85 | 125 |

MỞ ĐẦU

Nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng của vật liệu hữu cơ vào thực tiễn đang dần trở thành chìa khóa cho sự phát triển ổn định của con người trong tương lai khi nguồn tài nguyên tự nhiên đang ngày càng khan hiếm. Một trong số những vật liệu hữu cơ được sử dụng ngày càng phổ biến trong các ngành công nghiệp hiện nay là vật liệu polyme dẫn điện.

Sự phát triển của công nghệ thông tin và khoa học kỹ thuật cùng với việc ứng dụng trong các thiết bị điện và quang điện tử, các polyme dẫn điện liên hợp đang trở thành đối tượng nghiên cứu của các nhà khoa học trên toàn thế giới. Do tính ưu việt của polyme dẫn điện về mặt vật lý, hóa học, quang học và đặc biệt thân thiện với môi trường nên loại vật liệu này ngày càng được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như điốt phát quang polyme (PLEDs), tế bào quang điện hữu cơ (OPVs), pin mặt trời, transistor hiệu ứng trường hữu cơ (OFETs), cửa sổ thông minh, bảo vệ chống ăn mòn kim loại,... Trong những năm gần đây, ứng dụng của polyme dẫn điện trong cảm biến hóa học và sinh học cũng đang bùng nổ. Sự phát triển ngày càng hoàn thiện về tính chất lý hóa, đặc tính điện và quang điện của polyme thông qua quá trình tổng hợp đã tạo điều kiện thuận lợi trong việc ứng dụng chúng vào sản xuất công nghiệp.

Quá trình tổng hợp polyme dẫn điện có thể thực hiện bằng hai phương pháp chính là phương pháp hóa học và phương pháp điện hóa. Việc tổng hợp bằng phương pháp điện hóa đòi hỏi thiết bị tổng hợp tương đối phức tạp, hiệu quả không cao. Tổng hợp polyme bằng phương pháp hóa học được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp do có nhiều ưu điểm như: điều kiện phản ứng đơn giản, dễ thực hiện, dễ tách thu sản phẩm và có thể sản xuất với lượng lớn, mặc dù polyme tổng hợp được có độ dẫn điện ở mức trung bình. Thêm vào đó, độ dẫn điện của polyme có thể được cải thiện bằng nhiều cách như sử dụng các monome đối xứng, monome có mạch nhánh dài như dẫn xuất alkyl, alkoxy hoặc chứa các dị vòng.

Polythiophene và các dẫn xuất của polythiophene là một trong những vật liệu quan trọng, được nghiên cứu rộng rãi dựa vào các đặc tính nổi bật như: độ bền môi

trường, tính dẫn điện, dẫn nhiệt, phát quang, hấp thụ sóng điện từ... và cấu trúc linh hoạt. Tuy nhiên, phần lớn các loại polyme này khó hòa tan trong dung môi, gây trở ngại cho việc gia công, ứng dụng chúng. Bên cạnh đó, việc ứng dụng các polyme dẫn trong cảm biến sinh học đặt ra yêu cầu mạnh nhánh của polythiophene có chứa các nhóm chức như $-\text{COOH}$, $-\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ hoặc dị vòng nitơ. Do vậy, việc tổng hợp một số dẫn xuất polythiophene có các nhóm thế khác nhau với triển vọng tạo ra các polyme dẫn mới có khả năng hòa tan tốt hơn và cải thiện các tính chất dẫn điện, tính chất quang, độ bền nhiệt đang là hướng nghiên cứu có ý nghĩa lớn về mặt khoa học, thực tiễn và môi trường được các nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm.

Ở Việt Nam, việc nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng của các polyme dẫn, cụ thể là polyaniline và polypyrrole đang được phát triển rộng rãi. Tuy nhiên, việc nghiên cứu tổng hợp các dẫn xuất của polythiophene để từ đó làm tiền đề cho các ứng dụng vào thực tiễn vẫn chưa được quan tâm nghiên cứu nhiều.

Vì vậy, chúng tôi chọn đề tài nghiên cứu: *“Tổng hợp và nghiên cứu tính chất của một số dẫn xuất polythiophene”*. Luận án có mục tiêu là tổng hợp một số dẫn xuất polythiophene có khả năng hòa tan trong các dung môi thông dụng, đồng thời nghiên cứu mối liên quan giữa cấu trúc và tính chất quang, điện của các dẫn xuất polythiophene đã tổng hợp.

Luận án được thực hiện với hai nội dung:

1. Tổng hợp một số monome là dẫn xuất của thiophene có mạch nhánh dài liên hợp, có chứa các nhóm chức như $-\text{COOH}$, $-\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ hoặc chứa dị vòng nitơ ở vị trí số 3 của vòng thiophene. Từ đó, tổng hợp các dẫn xuất của polythiophene bằng phương pháp polyme hóa hóa học với xúc tác FeCl_3 trên cơ sở các monome đã tổng hợp.

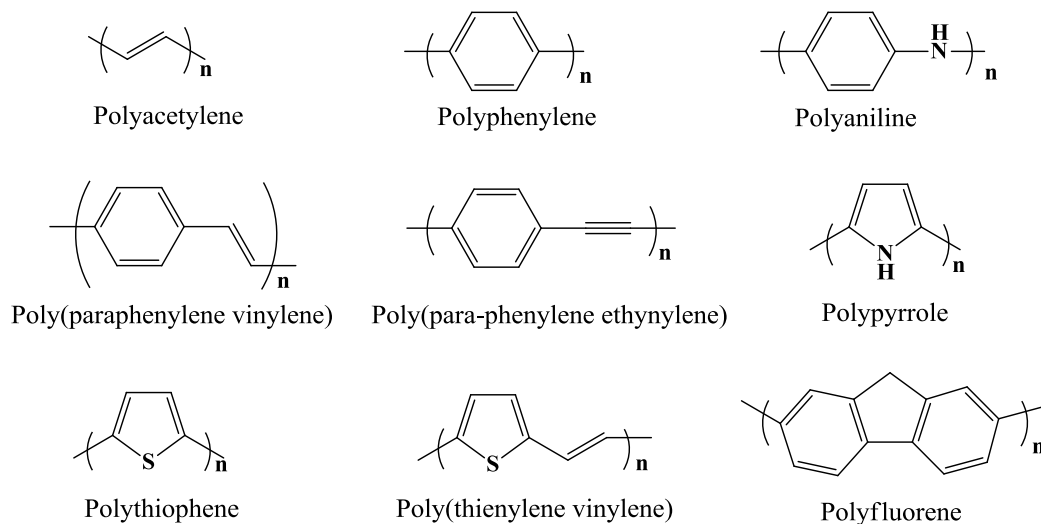
2. Khảo sát các tính chất của các polyme đã tổng hợp được bằng cách sử dụng các phương pháp: phổ hồng ngoại IR, phổ cộng hưởng từ NMR, phân tích nhiệt trọng (TGA), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), phổ UV-Vis, phổ huỳnh quang, phổ kích thích huỳnh quang và độ dẫn điện.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. POLYME LIÊN HỢP

1.1.1. Giới thiệu chung về polyme liên hợp

Polyme từng được biết đến và sử dụng rộng rãi như một vật liệu cách điện hoàn hảo. Tuy nhiên, chỉ sau hơn 30 năm từ khi polyme dẫn được phát hiện tại Trường Đại học Tổng hợp Tsukuba, Tokyo, Nhật Bản, giải Nobel Hóa học (năm 2000) được trao cho ba giáo sư Mac Diarmid, Heeger và Shirakawa [73, 94, 133, 134] về sự khám phá và phát triển polyme dẫn điện, polyme liên hợp dẫn điện đã làm đảo lộn những hiểu biết kinh điển, xóa nhòa khoảng cách giữa cách điện và dẫn điện, nhanh chóng trở thành đối tượng nghiên cứu của các nhà khoa học trong các lĩnh vực vật lý, hóa học, sinh học, vật liệu học và điện học. Từ năm 2000 đến năm 2011, đã có khoảng 4000 báo cáo phát minh, gần 40000 báo cáo khoa học, hơn 60 tạp chí khoa học quốc tế có những công trình khoa học đã công bố liên quan đến polyme dẫn điện, cơ chế dẫn điện và những ứng dụng của vật liệu này [22].



Hình 1.1. Một số polyme liên hợp π quan trọng

Polyme dẫn điện có mạch liên hợp π , tiềm năng ứng dụng của chúng ngày càng được khai thác triệt để trong cuộc sống hiện đại như: tế bào quang điện hữu cơ (OPV), transistor hữu cơ hiệu ứng trường (OFET) [123], điốt phát quang hữu cơ (OLED), cửa sổ thông minh, màng phủ tĩnh điện, cảm biến sinh học và hóa học,...

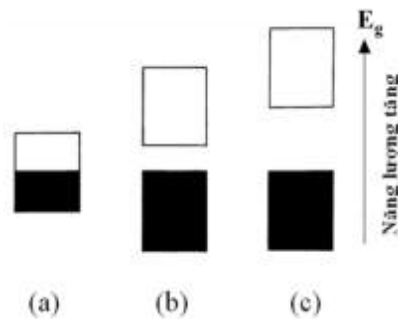
[29, 35, 55, 57, 60, 61, 79, 80, 87, 89, 90, 135, 147]. Một số polyme liên hợp giữ vai trò chủ đạo trong các nghiên cứu hiện nay được đưa ra trong Hình 1.1 [21].

1.1.2. Cơ chế dẫn điện của polyme liên hợp

Điều kiện cần cho sự dẫn điện trong polyme liên hợp là: hệ liên hợp và chất pha tạp. Nếu mất đi một trong hai điều kiện này thì sự dẫn điện không xảy ra [15-17].

1.1.2.1. Hệ liên hợp

Trong polythiophene, liên kết giữa các nguyên tử carbon tạo khung carbon là các liên kết đôi – đơn tuần tự nhau (hệ liên hợp), hình thành hệ liên hợp π - π chạy dọc khung carbon. Trong polyme liên hợp π , tương tác giữa các orbital phân tử riêng rẽ dẫn đến hình thành một khe dải năng lượng. Trong đó, các orbital phân tử π bị chiếm cao nhất (HOMO) tạo thành vùng hóa trị (VB) và các orbital phân tử không bị chiếm π^* thấp nhất (LUMO) tạo thành vùng dẫn (CB). Sự hình thành dải năng lượng có thể không liên tục, từ đó sẽ có “khoảng trống” xuất hiện. Khoảng trống đó gọi là khe dải năng lượng E_g – yếu tố chính quyết định khả năng dẫn điện của polyme.



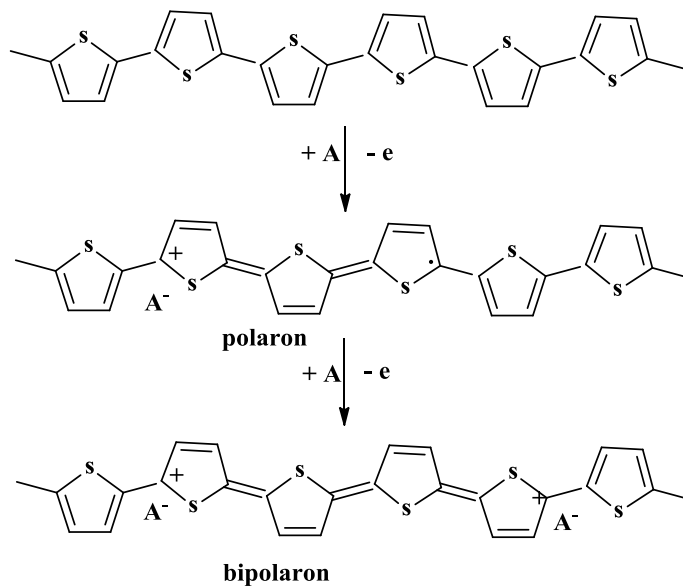
Hình 1.2. Khe dải năng lượng: (a) kim loại, (b) bán dẫn, (c) cách điện. Màu đen tượng trưng cho dải hóa trị, màu trắng tượng trưng cho dải dẫn điện. Khe dải năng lượng là khoảng cách giữa dải đen và dải trắng

Đối với vật liệu polyme dẫn, khe dải năng lượng thường nằm trong khoảng 1–4 eV thuộc loại chất bán dẫn. Polythiophene có $E_g = 1,96$ eV [46].

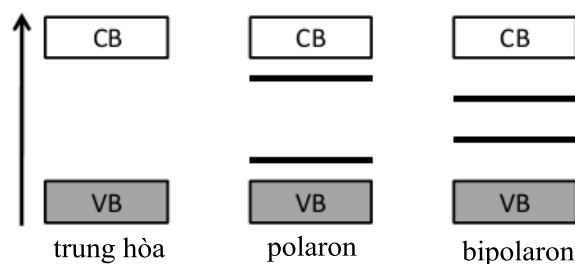
1.1.2.2. Chất pha tạp

Để polyme liên hợp có khả năng dẫn điện, điều kiện cần là electron sinh ra có thể di chuyển tự do trên mạch liên hợp. Ở đây, chúng tôi trình bày mối liên hệ giữa pha tạp và sự biến đổi khe dải năng lượng của polythiophene.

Khi chưa pha tạp, polythiophene có giá trị khe dải là 1,96 eV. Trị số này cho biết đây là một chất bán dẫn. Quá trình pha tạp polythiophene với chất pha tạp A được thể hiện ở Hình 1.3. Khi tiếp cận với A, polythiophene mất một electron p. Kết quả là trên mạch phân tử xuất hiện một lỗ trống mang điện tích dương (+) và một electron p đơn lẻ (\cdot); A nhận electron trở thành A^- . Cặp (+ \cdot) được gọi là polaron, thường cách nhau 3 hoặc 4 đơn vị thiophene [74]. Sự thành hình của polaron tạo ra hai bậc năng lượng mới trong khe dải.



Hình 1.3. Quá trình doping tạo polaron và bipolaron



Hình 1.4. Khe dải năng lượng của polyme trung hòa, polaron và bipolaron

Khi A được sử dụng ở nồng độ cao, A có thể nhận thêm electron từ polythiophene. Polaron (+ \cdot) cũng gia tăng. Khi hai polaron cạnh nhau, hai electron ($\cdot \cdot$) tạo nổi π , còn cặp điện tích dương (+ +) được gọi là bipolaron. Ở nồng độ cao hơn, các bậc năng lượng được hình thành bởi sự hiện diện của bipolaron sẽ hòa vào nhau tạo hai dải năng lượng [15, 18, 71, 74, 78].

Bipolaron và polaron là phân tử tải điện của polyme dẫn điện. Ở nồng độ chất pha tạp thấp, chỉ một số ít chất pha tạp kết hợp được với mạch polyme, polaron là phân tử tải điện. Khi nồng độ chất pha tạp cao hơn, bipolaron là phân tử tải điện. Các nấc năng lượng mới được hình thành sẽ như các bậc thang giúp electron di chuyển dễ dàng từ vùng hóa trị đến vùng dẫn. Sau khi pha tạp iodine, giá trị của khe dải giảm xuống còn 1,63 eV.

Như vậy, điều kiện cần và đủ cho sự dẫn điện của polyme là hệ liên hợp π và quá trình pha tạp hình thành của các lỗ trống được coi như phân tử tải điện. Các lỗ trống này có thể di chuyển dọc mạch liên hợp của polyme theo hướng của điện áp. Từ đó, sự dẫn điện xảy ra.

1.1.3. Độ bền nhiệt của polyme liên hợp

Polyme có các đặc tính nổi bật như nhẹ, dễ dàng gia công nhưng cũng có những điểm bất lợi thường thấy ở các loại polyme gia dụng (plastic) là không chịu được nhiệt độ cao ($>100^{\circ}\text{C}$), dễ bị lão hóa hoặc phân hủy trong điều kiện ánh sáng mặt trời. Polyme dẫn điện cũng không ngoại lệ. Sự lão hóa và suy thoái hóa học dẫn đến sự suy thoái cơ tính (trở nên giòn hơn) và điện tính (giảm độ dẫn điện) là những đặc tính không thể tránh khỏi. Có rất nhiều công trình nghiên cứu tập trung vào việc làm tăng độ bền của polyme dẫn điện.

Hầu hết các polyme hữu cơ đều chảy ở nhiệt độ dưới 200°C và phân hủy nhanh chóng ở nhiệt độ cao hơn 200°C một chút [97]. Các polyme ổn định về nhiệt thường là những polyme chịu được nhiệt độ cao hơn nhiều mà không mất cơ tính hoặc không thay đổi cấu trúc. Hiện nay, rất nhiều công trình nghiên cứu tập trung vào tổng hợp các vật liệu polyme có độ bền nhiệt và độ bền môi trường tốt, có thể chịu được ít nhất 300°C trong không khí và lên tới 500°C hoặc cao hơn trong môi trường khí quyển. Các polyme thể hiện tính chất này thường là các polyme có cấu trúc vòng thơm, thường là dị vòng, nhiệt nóng chảy cao và độ hòa tan thấp trong tất cả các dung môi. Điều này thường gây khó khăn trong quá trình ứng dụng chế tạo và hạn chế các đặc tính hữu ích của chúng.

Độ ổn định nhiệt của polyme dẫn điện có thể được cải thiện bằng cách làm tăng tương tác giữa các mạch polyme nhờ gắn thêm các nhóm thế có mạch dài hoặc mang điện vào mạch polyme liên hợp. Cũng có thể bằng cách tăng độ dài hoặc cấu trúc điều hòa của mạch liên hợp nhờ phương pháp tổng hợp [52]. Từ đó, độ bền nhiệt của polyme sẽ tăng, đồng thời làm tăng khả năng hòa tan trong các dung môi hữu cơ của polyme, tạo điều kiện thuận lợi cho việc xử lý thành các vật liệu ứng dụng. Các polyme dẫn điện ổn định về nhiệt được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp điện, điện tử, ô tô và hàng không vũ trụ.

1.1.4. Độ dài hệ liên hợp và tính chất quang của polyme liên hợp

Hệ liên hợp trong polyme tạo ra một số tính chất thú vị, trong đó có đặc tính quang học. Với polythiophene, hệ liên hợp phụ thuộc vào sự xen phủ của orbital π giữa các vòng thơm, do đó, đòi hỏi các vòng thiophene phải đồng phẳng với nhau [39].

Số lượng của vòng đồng phẳng sẽ xác định chiều dài của hệ liên hợp. Chiều dài của hệ liên hợp càng dài, khoảng cách giữa các mức năng lượng liên kề càng thấp và bước sóng hấp thụ càng dài. Bên cạnh đó, vẫn xuất hiện độ lệch từ hệ liên hợp đồng phẳng do ảnh hưởng của quá trình tổng hợp, đặc biệt là do các nhóm thế cồng kềnh liên kết với hệ. Cấu trúc xoắn không điều hòa của hệ liên hợp sẽ làm giảm chiều dài mạch liên hợp, do đó, khoảng cách giữa các mức năng lượng tăng lên. Điều này dẫn đến polyme hấp thụ ở bước sóng ngắn hơn.

Dải hấp thụ của polyme liên hợp trong vùng ánh sáng nhìn thấy càng chuyển dịch về màu đỏ, chiều dài của mạch liên hợp càng tăng lên. Chiều dài liên hợp hiệu dụng tối đa được tính là điểm bão hòa của dịch chuyển đỏ. Chiều dài của mạch liên hợp trong các dẫn xuất polythiophene phụ thuộc vào cấu trúc hóa học của các mạch nhánh [110] và cấu trúc xương sống của polythiophene [150]. Một số yếu tố môi trường như dung môi, nhiệt độ, điện trường và các ion hòa tan cũng có thể ảnh hưởng đến độ dài mạch liên hợp, làm giảm chiều dài mạch liên hợp và gây ra sự dịch chuyển hấp thụ [70]. Ví dụ, dẫn xuất polythiophene có mạch nhánh bất đối xứng amino acid [31] có sự thay đổi bước sóng hấp thụ phụ thuộc vào pH và nồng độ đệm [112].

Sự thay đổi trong dải hấp thụ polyme dẫn điện có thể do những thay đổi về nhiệt độ dẫn đến quá trình chuyển đổi hình dạng của mạch liên hợp đồng phẳng. Cấu trúc dạng que ở nhiệt độ thấp có thể chuyển thành cấu trúc dạng cong cuộn ở nhiệt độ cao. Ví dụ, poly[3-(octyloxy)-4-methylthiophene] có sự thay đổi màu sắc từ màu đỏ tím ở 25⁰C sang màu vàng nhạt ở 150⁰C. Ngoài ra, polyme dẫn điện có thể có bước sóng hấp thụ phụ thuộc vào điện thế (electrochromism) [75] hoặc sự xuất hiện của các ion kim loại kiềm (ionochromism) [96].

1.2. POLYTHIOPHENE VÀ CÁC DẪN XUẤT CỦA POLYTHIOPHENE

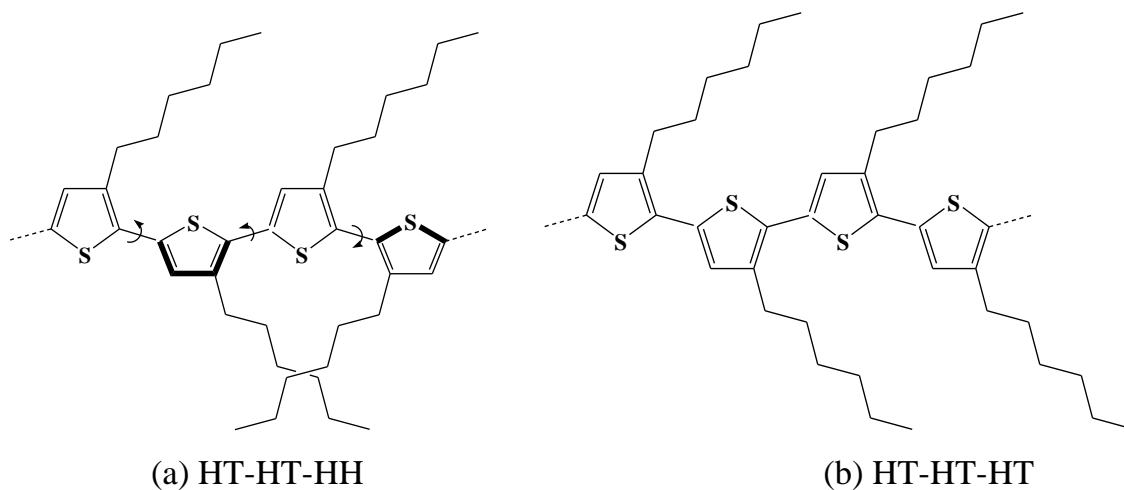
1.2.1. Giới thiệu về polythiophene và các dẫn xuất của polythiophene

Trong hơn ba thập kỷ qua, lĩnh vực polyme dẫn điện đã phát triển rộng rãi và nhanh chóng. Trong đó, polythiophene và các dẫn xuất của nó là những vật liệu quan trọng được nghiên cứu rộng rãi [15, 2, 12, 14, 18].

Polythiophene được đánh giá cao với các đặc tính nổi bật như: độ bền môi trường, tính dẫn điện và độ bền nhiệt, nhưng lại không có khả năng tan trong bất kỳ dung môi nào. Song khi gắn thêm các nhóm thế hoạt động alkyl hoặc alkoxy vào vòng thiophene, ví dụ như: poly(3-methoxy-4-methylthiophene), poly(3-alkylthiophene), poly(3-alkoxythiophene), poly(3,4-dialkoxythiophene),... lại làm tăng đáng kể khả năng hòa tan và hoàn thiện đặc tính dẫn điện của các polyme trong các dung môi hữu cơ phổ biến [14]. Việc dùng các nhóm thế alkyl và alkoxy để tăng khả năng hòa tan và ứng dụng công nghiệp của polythiophene đang trở nên phổ biến, đóng vai trò quan trọng trong việc xác định tính chất quang và điện sau khi được xử lý thành các vật liệu ứng dụng.

Đặc tính dẫn điện của polythiophene và các dẫn xuất phụ thuộc nhiều vào cấu trúc mạch điều hòa trong mạch liên hợp polyme (quy luật sắp xếp đầu – đuôi của các monome) [48, 98]. Cấu trúc điều hòa của mạch polythiophene tạo điều kiện hình thành hệ liên hợp phẳng giữa các vòng thiophene, mở rộng vùng xen phủ của các AO-*p*, từ đó làm tăng độ linh động của các hạt mang điện trong toàn mạch polyme. Do đó, độ dẫn điện của polyme tăng. Ngược lại, sự bất ổn định về cấu trúc

mạch polyme do sự xoắn trong không gian giữa các vòng thiophene làm giảm độ dài hệ liên hợp [100, 101, 103, 118], từ đó độ dẫn điện giảm.



Hình 1.5. Cấu trúc mạch bất điều hòa (a) và cấu trúc mạch điều hòa (b) của P3AT

Phổ hấp thụ UV-Vis cho biết thông tin về độ dài mạch liên hợp π , cũng như sự khác biệt rõ rệt giữa cấu trúc mạch điều hòa và bất điều hòa trong polyme. Ví dụ: Bước sóng hấp thụ cực đại (λ_{\max}) dịch chuyển về bước sóng đỏ thì độ dài của mạch liên hợp trong polyme tăng lên. Hoặc như đối với poly(3-dodecylthiophene) trong dung dịch CHCl_3 , nếu polyme có cấu trúc mạch điều hòa thì $\lambda_{\max} = 450 \text{ nm}$; còn polyme có cấu trúc mạch bất điều hòa được tổng hợp bằng phương pháp hóa học với xúc tác oxi hóa FeCl_3 thì $\lambda_{\max} = 428 \text{ nm}$.

Polythiophene và các dẫn xuất của nó ở trạng thái pha tạp và không pha tạp đều có độ ổn định tương đối. Dẫn xuất quan trọng và được nghiên cứu nhiều nhất của polythiophene là các polyme có nhóm thế hoạt động ở vị trí số 3 của vòng thiophene. Việc sử dụng các nhóm thế khác nhau làm cho polyme được tổng hợp có các đặc tính thú vị hơn. Bằng việc thay thế các nhóm thế có mạch dài linh động có thể làm giảm tương tác trong mạch polyme, tăng độ tan và khả năng dẫn điện. Có rất nhiều công trình nghiên cứu về các dẫn xuất của polythiophene có nhóm thế ở vị trí số 3 hòa tan tốt trong các dung môi hữu cơ phổ biến hoặc dung môi chứa nước có độ dẫn điện tốt.

Polythiophene có giá trị khe dải năng lượng $E_g = 1,96 \text{ eV}$. Song khi thêm các nhóm thế khác nhau, các dẫn xuất của polythiophene có giá trị khe dải năng lượng

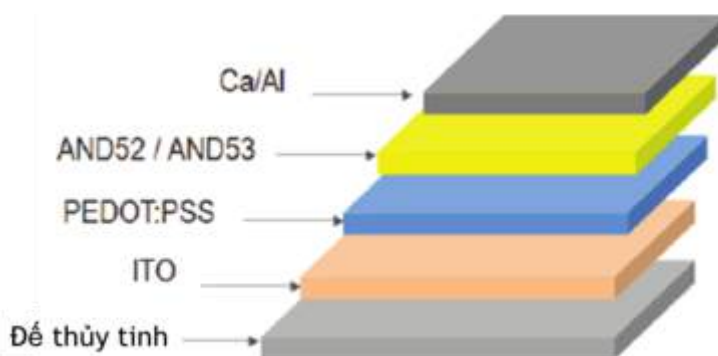
nhỏ hơn đáng kể. Ví dụ như poly(isothianaphthene) có giá trị khe dải năng lượng chỉ bằng 1 eV.

1.2.2. Ứng dụng của polythiophene và các dẫn xuất

Polyme dẫn điện liên hợp có các tính chất tiêu biểu như năng lượng chuyển tiếp điện tử thấp, điện thế ion hóa thấp, ái lực điện tử cao, cấu hình của điện tử dễ dàng bị oxi hóa hoặc khử... Chính sự thuận nghịch oxi hóa/khử dẫn đến sự chuyển hóa dẫn điện/cách điện của polyme liên quan đến việc thay đổi độ dẫn điện, làm thay đổi tính chất quang, tính chất từ, kích thước và hình dạng của vật liệu polyme.

Việc biến đổi tính thuận nghịch oxi hóa/khử dễ dàng và tiến hành trong phòng thí nghiệm ở nhiệt độ thường làm cho polyme dẫn điện liên hợp ngày càng thu hút các nghiên cứu ứng dụng trong thương mại như làm tế bào quang điện hữu cơ, transistor hữu cơ hiệu ứng trường, điốt phát quang hữu cơ, cửa sổ thông minh, màng phủ tĩnh điện, cảm biến sinh học và hóa học,... Trong số đó, các dẫn xuất polythiophene có chứa nhóm thế hoạt động alkyl như poly(3-hexylthiophene) (P3HT) được nghiên cứu nhiều nhất do có khả năng hấp thụ quang học cao và dễ gia công thành màng mỏng từ dung dịch.

1.2.2.1. Polythiophene làm điốt phát quang polyme (PLED)

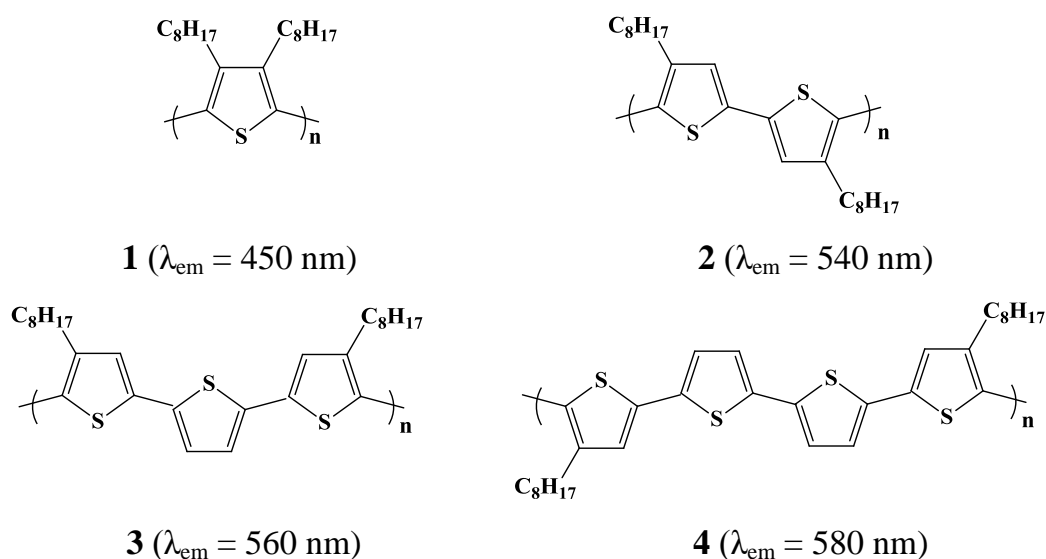


Hình 1.6. Cấu trúc của PLED sử dụng poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [37]

Điốt phát quang polyme được sử dụng rộng rãi, thay cho điốt phát quang vô cơ dựa vào những ưu điểm của polyme như: điện thế vận hành thấp, nhẹ, dẻo, dễ gia công, chi phí thấp và có thể sản xuất các thiết bị có diện tích bề mặt lớn, màu sắc phát ra nằm trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Cấu trúc đơn giản của một PLED bao gồm đế thủy tinh phủ ITO như anốt dẫn điện trong suốt, lớp polyme và catốt

kim loại, các lỗ trống điện tử được thêm vào từ cation và anion tương ứng trong lớp polyme phát quang [37, 51].

Các dẫn xuất của polythiophene với đặc tính phát sáng hài hòa và độ ổn định cao đang được tập trung nghiên cứu ứng dụng như vật liệu phát quang polyme [17]. Mặc dù vậy, hiệu suất của thiết bị vẫn bị giới hạn do hiệu suất phát quang yếu của nội tại polythiophene và sự dập tắt huỳnh quang bởi hiện tượng kết tập.



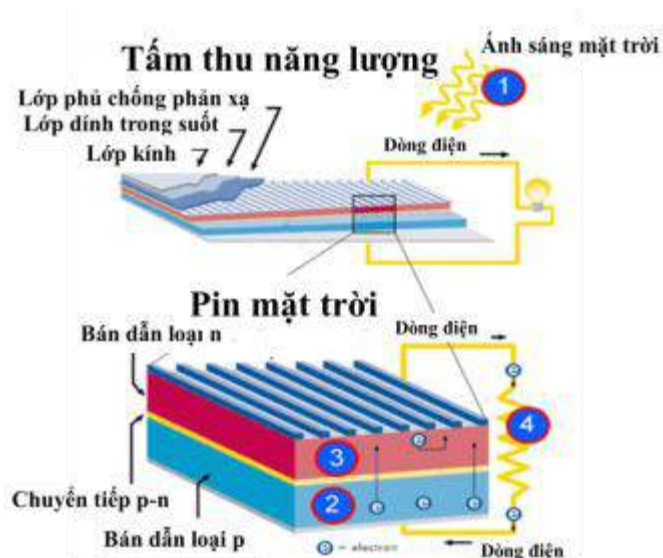
Trong nghiên cứu của nhóm Inganas, sự kiểm soát góc xoắn giữa các vòng thiophene liền kề nhau bởi các nhóm thế có kích thước lớn khác nhau cho phép điều chỉnh bước sóng phát xạ của polythiophene với phạm vi bước phổ rộng. Trên cơ sở đó, các dẫn xuất của polythiophene **1-4** đã được tổng hợp với bước sóng phát xạ (λ_{em}) trong khoảng 450 nm đến 580 nm [36].

1.2.2.2. Polythiophene làm tế bào quang điện hữu cơ (OPV)

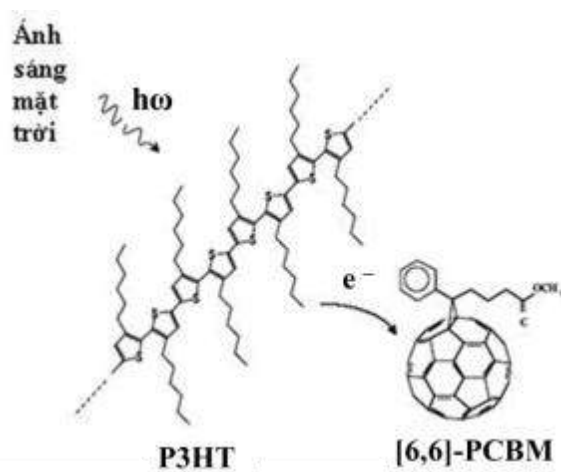
Trong pin mặt trời sử dụng vật liệu hữu cơ, nguyên tắc chính dựa trên sự di chuyển electron từ polyme/phân tử cho electron (electron donor) đến polyme/phân tử nhận electron (electron acceptor). Sự di chuyển của các electron sẽ hình thành dòng điện (Hình 1.7). Việc sử dụng các dẫn xuất của polythiophene làm vật liệu trong pin mặt trời bắt đầu được chú ý từ năm 1984 trong nghiên cứu của Garnier [69].

Thông qua việc thay đổi cấu trúc mạch liên hợp polyme và sử dụng các nhóm thế mang điện, giá trị khe dải năng lượng có thể được điều chỉnh phù hợp với

yêu cầu thực tế [37]. Hiện nay, vật liệu loại p được ứng dụng phổ biến là các dẫn xuất của poly(*p*-phenylene vinylene), poly[methoxy(dimethyloctyloxy)-phenylene vinylene] và polythiophene như P3HT với vật liệu loại n thông dụng là dẫn xuất của C60, PCBM C60 (Hình 1.8).



Hình 1.7. Cấu trúc pin mặt trời sử dụng polyme dẫn điện

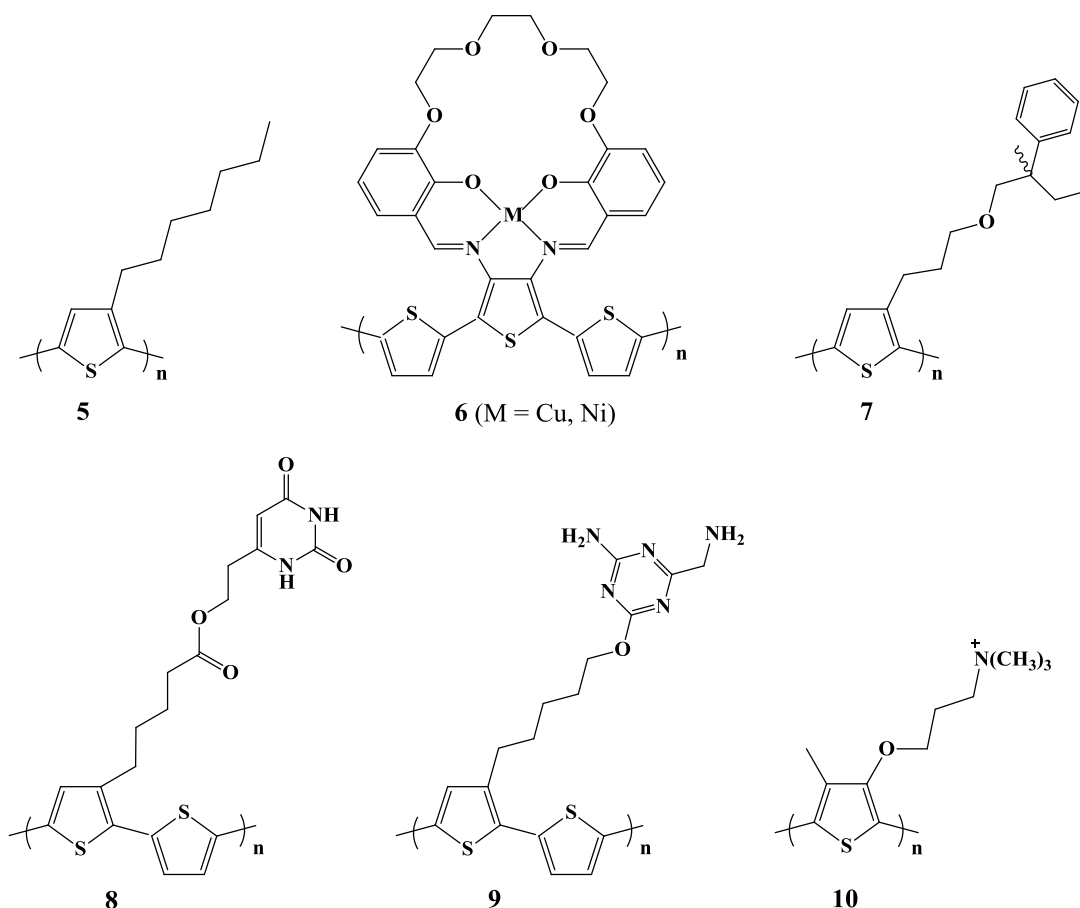


Hình 1.8. Tế bào quang điện sử dụng P3HT kết hợp [6,6]-PCBM C60

1.2.2.3. Polythiophene làm cảm biến hóa học

Để làm cảm biến hóa học và sinh học, các dẫn xuất của polythiophene chia ra hai loại chính [41]. Nhóm thứ nhất là các polythiophene “trung hòa” với các hợp phần liên kết hóa trị liên kết với mạch polythiophene. Các polyme này thường không tan hoặc chỉ tan trong dung môi hữu cơ. Nhóm thứ hai là các polyme mang

điện trên cơ sở các dẫn xuất của polythiophene chứa nhóm mang điện có thể tan trong nước, phù hợp với việc phát hiện các phân tử sinh học như DNA và protein. Khi đó, phần mang điện tích âm và phân tử thường liên kết với các polythiophene mang điện tích dương hoặc cation bậc bốn dựa vào tương tác tĩnh điện, chứ không dựa vào tương tác hóa trị.



Hình 1.9. Một số dẫn xuất của polythiophene trong cảm biến hóa học

Các polythiophene có mạch nhánh là alkyl ether và ether vòng được nghiên cứu ứng dụng nhiều làm cảm biến ion kim loại (Hình 1.9). Năm 2005, Neagu-Plesu Roncali đã tổng hợp polyme **5** và kiểm soát tính chất của polyme dựa vào sự xuất hiện của hai ion mang điện dương Bu_4N^+ và Li^+ bằng phương pháp quét thế [63]. Năm 2008, Ho và Leclerc công bố phương pháp mới dùng phức chất của polythiophene mang điện tích dương dựa vào phản ứng đặc biệt của DNA với ion K^+ [79]. Reddinger và Reynolds đã nghiên cứu về poly(terthiophene)-Schiff **6** có khả năng phối hợp và phản ứng với các ion kim loại và phân tử không mang điện

[42]. Một cảm biến đặc biệt thú vị cũng được công bố bởi nhóm nghiên cứu của Roncali trên cơ sở polyme **7** với nhóm hoạt động là phân tử bất đối xứng thể hiện sự chọn lọc lập thể đối với các anion pha tạp [84].

1.2.2.4. Polythiophene làm cảm biến sinh học

Kế thừa những nghiên cứu về cảm biến điện hóa và quang hóa trên cơ sở các dẫn xuất của polythiophene, các nghiên cứu trong lĩnh vực hóa sinh về việc phát hiện các tiểu phân tử đã được nghiên cứu sâu [30]. Năm 1998, Bauerle và Emge giới thiệu phương pháp phát hiện sự gắn kết của purine hoặc pyrimidine với các polyme **8** và **9** dựa vào liên kết hóa trị của hợp phần pyrimidine và triazine (Hình 1.9) [40].

Shinkai và các đồng nghiệp đã đề xuất bộ cảm biến quang học cho adenosine triphosphate (ATP) sử dụng polyme **10** (Hình 1.9) như bộ chuyển đổi [85]. Sự tiếp xúc của polyme **10** có khả năng hòa tan tốt trong nước làm tăng nồng độ ATP trong nước dẫn đến sự thay đổi rõ rệt sang bước sóng đỏ trong quang phổ hấp thụ, tương ứng với sự thay đổi màu của dung dịch từ vàng sang hồng đỏ. Ngoài việc dịch chuyển sang bước sóng màu đỏ, sự xuất hiện thêm ATP trong dung dịch polyme cũng dẫn đến tắt huỳnh quang.

1.2.2.5. Polythiophene làm vật liệu phủ đặc biệt

Polythiophene được sử dụng trong vật liệu phủ chống ăn mòn kim loại, có thể giữ kim loại ở trạng thái thụ động và tái thụ động những chỗ kim loại bị hư hỏng [53]. Nhìn chung, nguyên tắc chống ăn mòn kim loại của polythiophene thường được giải thích bởi khả năng che chắn và thụ động hóa. Trước tiên, sự oxi hóa hoặc thụ động kim loại làm dịch chuyển thế ăn mòn về giá trị dương hơn và làm chậm phản ứng khử oxy. Trong trường hợp này, bề mặt kim loại được bảo vệ bởi cơ chế thụ động nhờ phản ứng oxi hóa khử của polythiophene, có khả năng cung cấp điện tích để oxi hóa lại nhằm ổn định và sửa chữa màng thụ động. Ngoài ra, polythiophene còn bảo vệ bề mặt kim loại nhờ hiệu ứng che chắn với môi trường xâm thực qua sự hình thành lớp màng oxide bám thụ động bền vững.

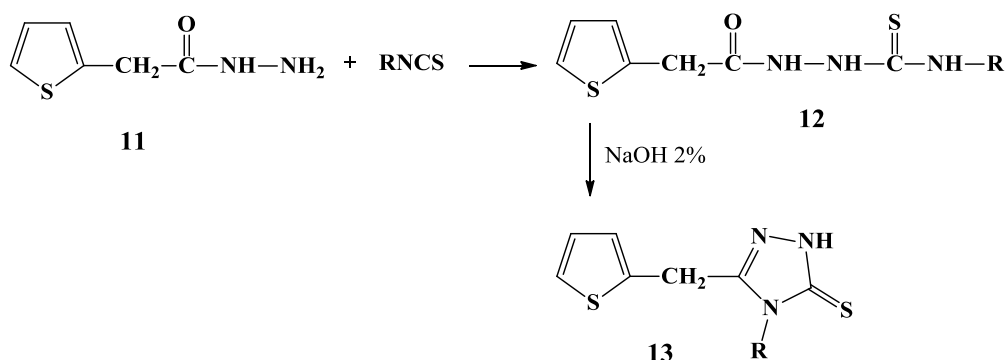
Bên cạnh đó, màng mỏng polythiophene còn được sử dụng trong các lĩnh vực chế tạo vật liệu: chống tĩnh điện bề mặt (antistatic film, antistatic fibers), hấp

thụ sóng điện từ và sóng rada. Dựa vào khả năng chống tĩnh điện, có thể tạo ra áo khoác chống tĩnh điện. Hiện nay, màn hình của máy tính hay tivi thường được phủ một lớp poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene có vai trò chống tĩnh điện cho các ống tia âm cực để tránh bám bụi.

1.3. TỔNG HỢP CÁC DẪN XUẤT CỦA THIOPHENE VÀ POLYTHIOPHENE TRÊN THẾ GIỚI

1.3.1. Tổng hợp các dẫn xuất của thiophene

Tổng hợp dẫn xuất của thiophene sẽ làm tiền đề cho việc tổng hợp các dẫn xuất của polythiophene.

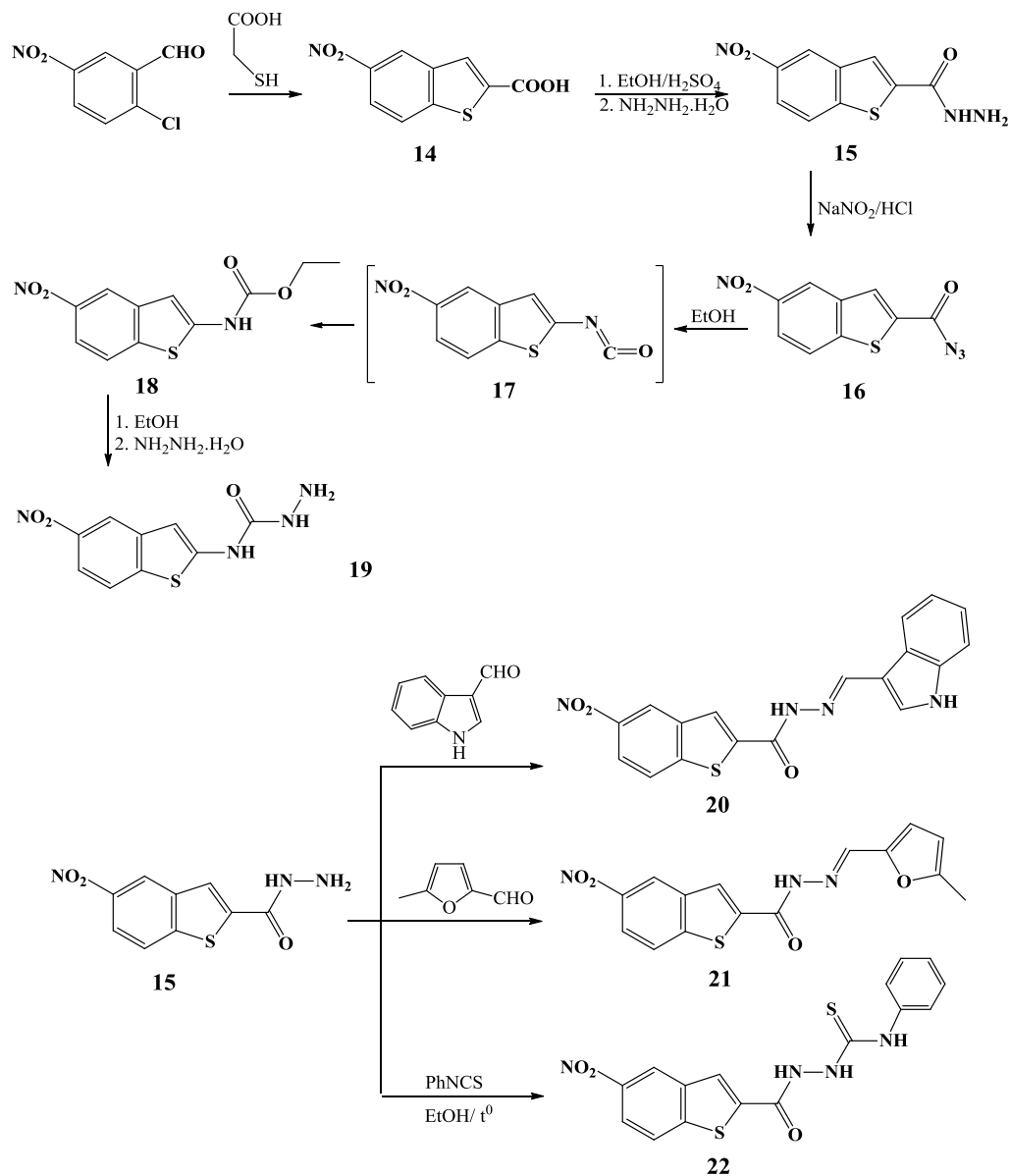


Hình 1.10. Sơ đồ tổng hợp 2-(thiophen-2-yl-methyl)- Δ^2 -1,3,4-triazolin-5-thion

Năm 2004, nhóm nghiên cứu của Wujec M. đã tổng hợp hydrazide của thiophen-2-acetate **11** bằng phản ứng của ethyl thiophen-2-acetate với hydrazine hydrate (Hình 1.10). Các dẫn xuất thiosemicarbazide **12** được tổng hợp bằng phản ứng của hydrazide với isothiocyanate. **12** tham gia phản ứng đóng vòng trong dung dịch NaOH 2% thu được 2-(thiophen-2-yl-methyl)- Δ^2 -1,3,4-triazolin-5-thion **13** có các nhóm thế khác nhau ở vị trí số 4 [144].

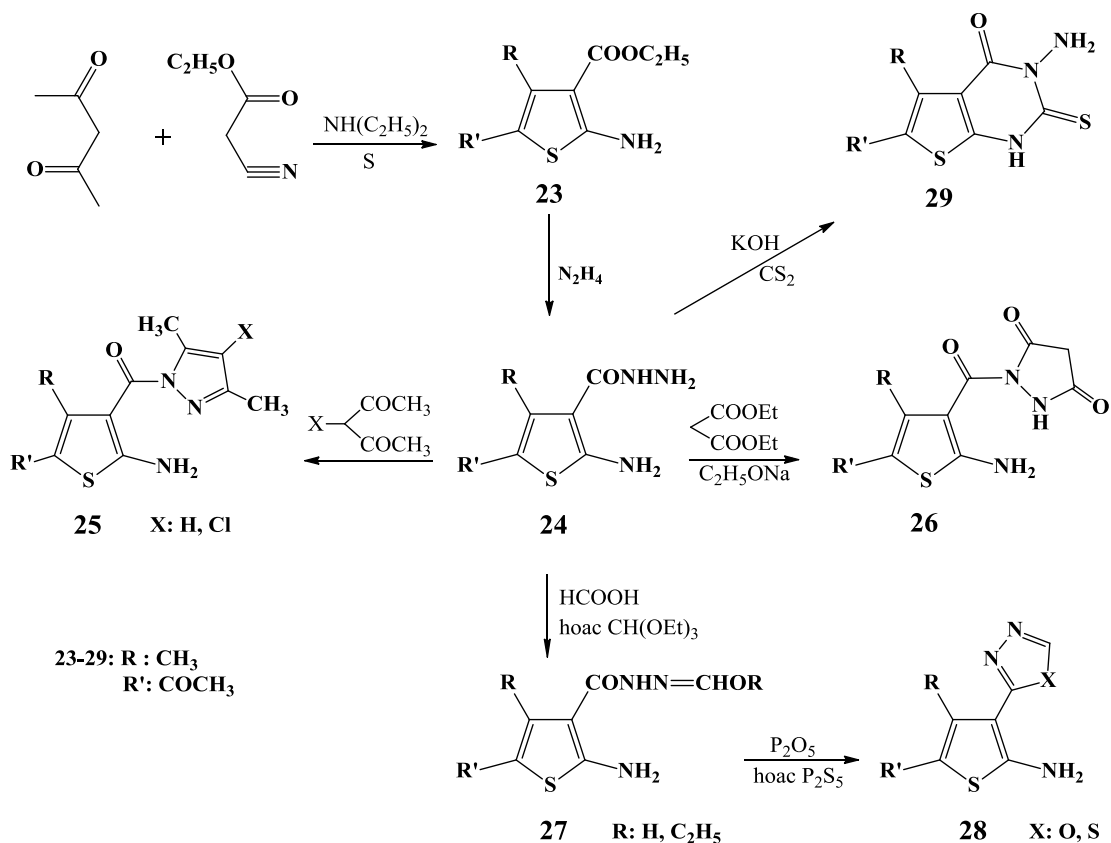
Năm 2009, nhóm của Fakhr I. M. đã tổng hợp 5-nitrobenzo[*b*] thiophene-2-carboxylic **14** [59], từ đó tổng hợp 5-nitrobenzo[*b*] thiophene-2-carbohydrazide **15** bằng phản ứng của **14** với hydrazine hydrate. **16** được tạo thành khi cho **15** tác dụng với NaNO_2/HCl . **16** chuyển vị Curtius, sau đó tạo ethyl (5-nitrobenzo[*b*]thiophene-2-yl) carbamate **18**. Ethyl carbamate **18** tác dụng với hydrazine trong ethanol tạo 4-(5-nitrobenzo[*b*]thiophene-2-yl)semicarbazide **19**. Ngoài ra, nhóm nghiên cứu còn

thực hiện phản ứng ngưng tụ của **15** với các dị vòng có nhóm $-CHO$ thu được *N*-((1*H*-indol-3-yl)methylen)-5-nitrobenzo[*b*]thiophene-2-carbohydrazone **20**, *N*-((5-methylfuran-2-yl)methylen)-5-nitrobenzo[*b*]thiophene-2-carbohydrazone **21** và 1-(5-nitrobenzo[*b*]thiophene-2-carbonyl)-4-phenylthiosemicarbazide **22** (Hình 1.11).

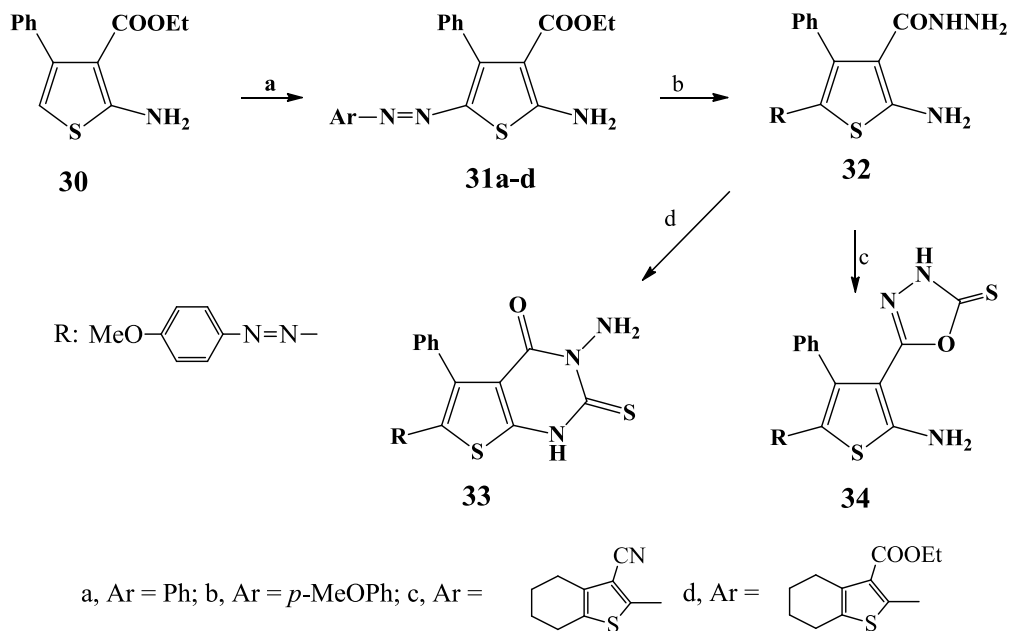


Hình 1.11. Sơ đồ tổng hợp của Issa M.I. Fakhr

Năm 2010, nhóm Abu-Hashem A.A. đã tổng hợp các dẫn xuất của thiophene (Hình 1.12). Aminothiophene **23** từ acetylacetone và ethyl cyanoacetate với lưu huỳnh theo cơ chế phản ứng Gewald. Hydrazone **24** được tạo ra khi cho **23** tác dụng với hydrazine.



Hình 1.12. Sơ đồ tổng hợp của Abu-Hashem A.A.

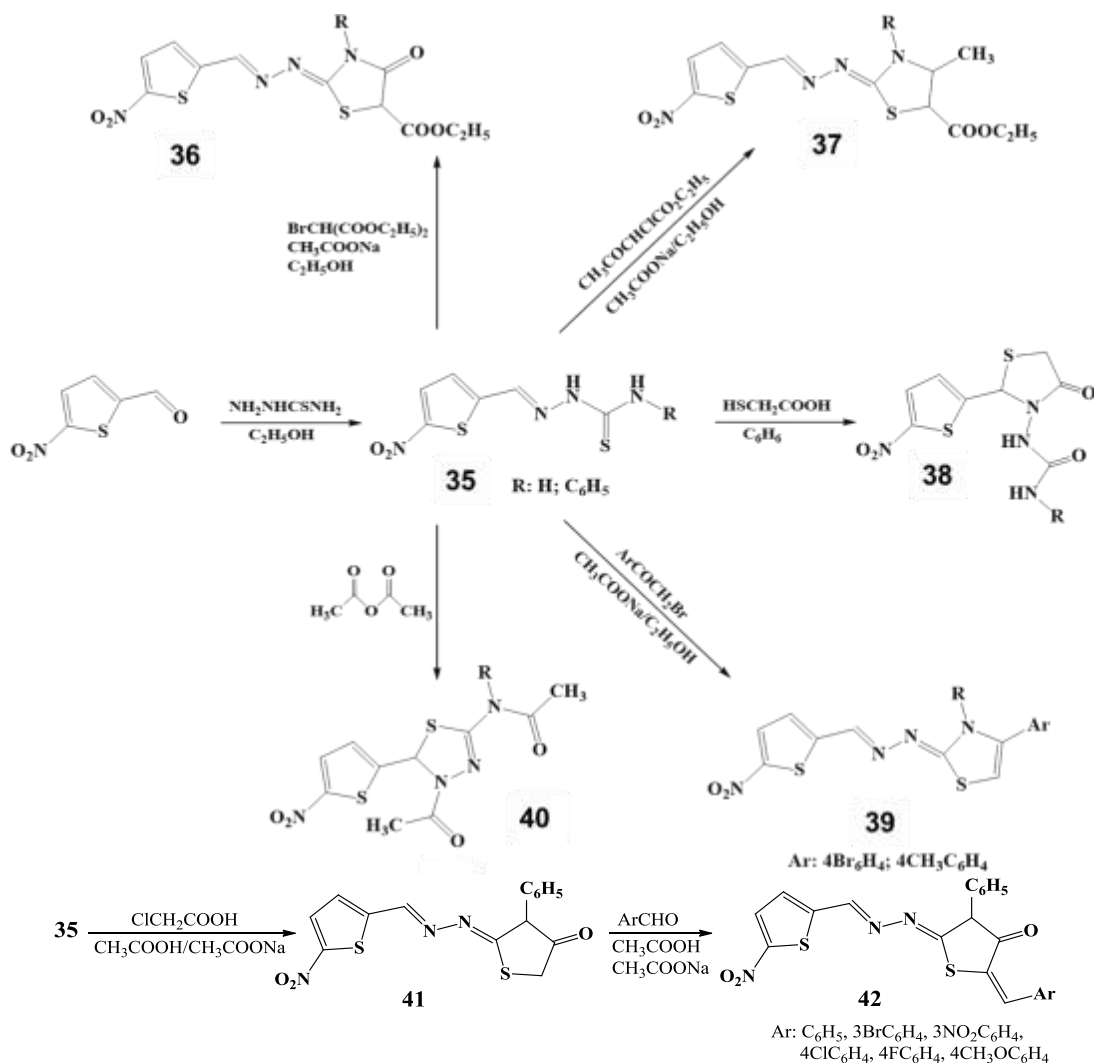


Tác nhân, điều kiện phản ứng: (a) $\text{ArN}_2\text{Cl}/\text{EtOH}/\text{AcONa}/0-5^\circ\text{C}$; (b) $\text{N}_2\text{H}_4.\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$
 (c) $\text{CS}_2/\text{KOH}/\text{EtOH}$, HCl; (d) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2/\text{DMF}$

Hình 1.13. Sơ đồ tổng hợp của Gaber H.M. và Bagley M.C.

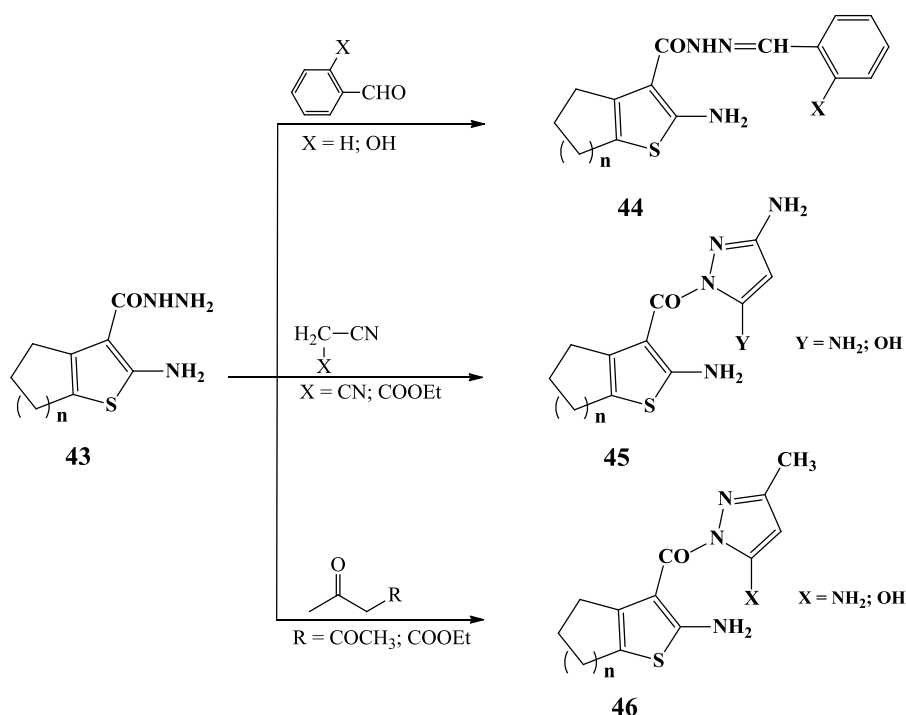
Hydrazide **24** phản ứng với 2,4-diketone thu được **25** [28], phản ứng với diethyl malonate thu được pyrazolidine-3,5-dione **26**. Cho **24** tác dụng với formic acid hoặc $\text{CH}(\text{OEt})_3$ tạo ra **27**. Tiếp tục cho **27** tham gia phản ứng đóng vòng với P_2O_5 hoặc P_2S_5 tạo ra thienyl oxadiazole và thienyl thiadiazole **28**. Hydrazide **24** phản ứng với CS_2 trong ethanol thu được thienopyrimidine **29**.

Năm 2011, Gaber H.M. và Bagley M.C. đã tổng hợp thành công dẫn xuất của thiophene và gắn thêm các nhóm chức lớn hơn so với **28** [66]. Các dẫn xuất 2-amino-3-carbetoxythiophene **31a-d** phản ứng với hydrazine hydrate thu được aminocarbohydrazide **32**. Sau đó, các hợp chất chứa dị vòng 1,3,4-oxadiazole-2-thione **34** và 3-amino-2-thioxothieno[2,3-*d*]pyrimidin-4-one **33** được tổng hợp từ phản ứng của **32** với CS_2 (Hình 1.13).



Hình 1.14. Sơ đồ tổng hợp của Badr S.M.I.

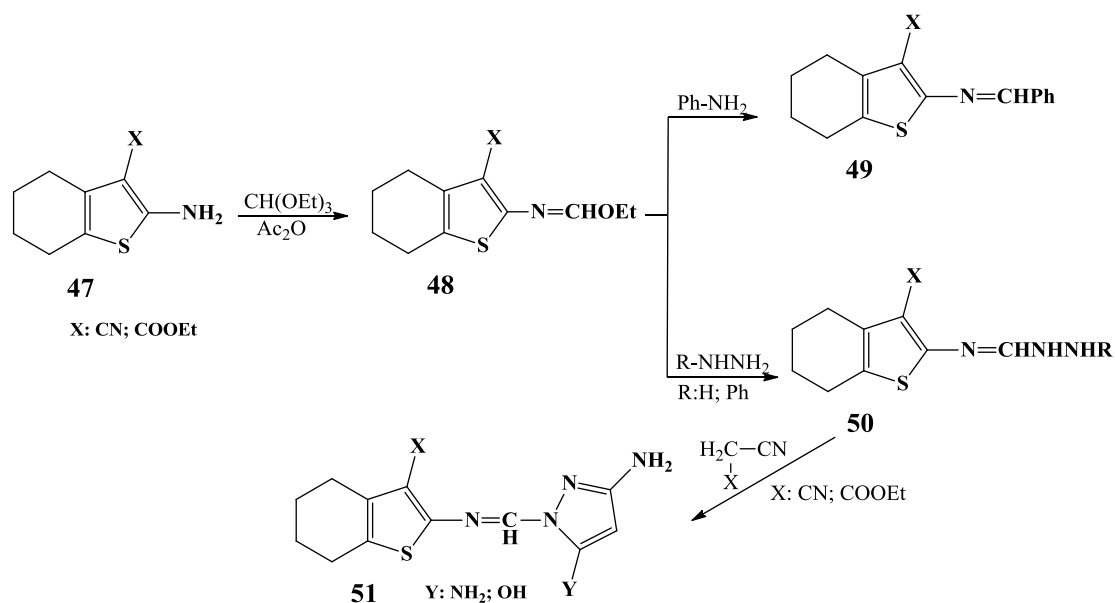
Năm 2011, nhóm nghiên cứu Badr S.M.I. đã tổng hợp được các dẫn xuất chứa dị vòng của thiophene ở vị trí số 2 và 5 (Hình 1.14) thông qua phản ứng của thiosemicarbazone **35** với các tác nhân như: diethyl-2-bromomalonate, ethyl-2-chloroacetoacetate, glycolic acid, acetic anhydride,... Bên cạnh đó, hợp chất **35** phản ứng đóng vòng với chloroacetic acid thu được dẫn xuất thiophene chứa dị vòng thiazolidin **41** [34].



Hình 1.15. Sơ đồ tổng hợp các hợp chất từ 2-aminocycloalkeno[b]thiophene

Năm 2013, nghiên cứu của nhóm Rafat M.M. (Hình 1.15) đã tổng hợp hai dẫn xuất của 2-aminocycloalkeno[b]thiophene **43** từ phản ứng đóng vòng của ether cyclohexanone hoặc ether cyclopentanone với cyanoacetylhydrazine và S₈ theo cơ chế phản ứng Gewald. Tiếp đó, các dẫn xuất **43** phản ứng với dẫn xuất của benzaldehyde hoặc các tác nhân hoạt động hóa methylene để tạo ra các bazơ Schiff **44**, các dẫn xuất chứa dị vòng pyrazole **45** và **46** [127].

Năm 2013, nhóm nghiên cứu của Rafat M. M. (Hình 1.16) cũng đã thực hiện một số phản ứng của dẫn xuất 4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene **47** để tạo ra các hợp chất dị vòng như dẫn xuất *N*-ethoxymethino **48**, dẫn xuất *N*-phenylaminomethino **49**, dẫn xuất hydrazine **50** và dị vòng pyrazole **51** [127].



Hình 1.16. Sơ đồ tổng hợp của Rafat M.M. và Fahmy A.A.

1.3.2. Tổng hợp các dẫn xuất của polythiophene bằng phương pháp hóa học

Có hai phương pháp cơ bản để tổng hợp polythiophene là phương pháp hóa học và phương pháp điện hóa.

Phương pháp điện hóa có một số ưu điểm như: sản phẩm tạo thành sạch, quá trình pha tạp và độ dày của màng có thể điều khiển được bằng điện áp, khả năng bám tốt lên bề mặt điện cực nên thường được ứng dụng trong chế tạo các linh kiện điện tử. Tuy nhiên, việc tổng hợp bằng phương pháp điện hóa đòi hỏi thiết bị tổng hợp tương đối phức tạp và hiệu quả không cao.

Phương pháp hóa học thường cho polyme có độ dẫn điện ở mức độ trung bình nhưng vẫn được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và trong phòng thí nghiệm do có những ưu điểm vượt trội như: điều kiện phản ứng đơn giản, dễ thực hiện, dễ tách thu sản phẩm và có thể sản xuất lượng lớn trong quy mô công nghiệp. Bởi vậy, nội dung của phần tổng hợp các dẫn xuất của polythiophene sẽ tập trung đề cập tới phương pháp polyme hóa học do những ưu điểm đưa ra rất phù hợp với việc nghiên cứu tổng hợp trong quy mô phòng thí nghiệm.

1.3.2.1. Cơ chế của phản ứng polyme hóa sử dụng $FeCl_3$

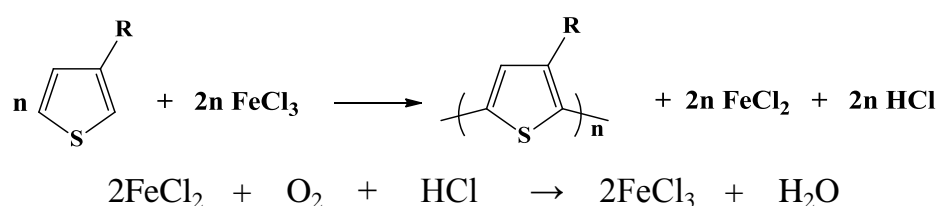
Xúc tác cho phản ứng polyme hóa hóa học là các chất oxy hóa như H_2O , $(NH_4)_2S_2O_8$, $FeCl_3$,... Mặc dù $FeCl_3$ có thể oxy hóa khử tiêu chuẩn thấp hơn $(NH_4)_2S_2O_8$ nhưng vẫn được ưu tiên sử dụng hơn vì có khả năng tương thích tốt các dung môi hữu cơ.

Các dẫn xuất polythiophene tổng hợp bằng phương pháp hóa học sử dụng chất xúc tác oxy hóa $FeCl_3$ thường tạo thành mạch liên hợp polyme với cấu trúc không điều hòa. Hiện nay, cấu trúc polyme không điều hòa có thể được cải thiện bằng nhiều cách như sử dụng các monome đối xứng, monome với sự liên hợp mở rộng như dẫn xuất alkyl của terthiophene hoặc monome liên hợp với dị vòng để làm giảm tương tác trong mạch polyme, tăng độ tan và khả năng dẫn điện của vật liệu.

Các nghiên cứu đầu tiên về phản ứng tổng hợp polythiophene và P3AT đều sử dụng phản ứng ghép cặp chéo Kumada, phản ứng polyme hóa oxy hóa sử dụng xúc tác $FeCl_3$ hoặc bột Cu với một lượng nhỏ $PdCl_2$ trong pyridine đều cho polyme có cấu trúc mạch không điều hòa với khối lượng phân tử vừa phải và độ dẫn điện từ thấp đến trung bình. Tuy nhiên, Leclerc và Wegner [82] đã so sánh phương pháp polyme hóa điện hóa với phương pháp polyme hóa hóa học sử dụng $FeCl_3$ và nhận thấy phương pháp dùng xúc tác $FeCl_3$ trong tổng hợp polyalkylthiophene thuận lợi hơn phương pháp điện hóa.

Các polyme trong luận án được tổng hợp từ các dẫn xuất của thiophene có mạch nhánh ở vị trí số 3, sử dụng phương pháp polyme hóa hóa học với xúc tác oxy hóa $FeCl_3$, dung môi $CHCl_3$ trong môi trường khí N_2 .

Tỉ lệ số mol giữa monome và xúc tác $FeCl_3$ luôn là 1:4: Số mol $FeCl_3$ cần trong thực tế gấp đôi so với số mol $FeCl_3$ cần trong phương trình cân bằng phản ứng hóa học. Điều này được giải thích như sau:



Đầu tiên, quá trình polyme hóa luôn đòi hỏi sự có mặt của xúc tác $FeCl_3$ ở

dạng rắn. Điều này được chứng minh thông qua phép phân tích chuẩn độ và oxi hóa khử [111]: phản ứng polyme hóa sẽ không xảy ra cho đến khi có sự xuất hiện của FeCl_3 rắn. Khả năng hòa tan của FeCl_3 trong dung môi CHCl_3 giải thích cho ~50% lượng FeCl_3 cần thêm so với trong phương trình phản ứng. Ngoài ra, hiệu suất của phản ứng polyme hóa sẽ rất thấp nếu có sự xuất hiện của HCl được tạo thành, do đó, HCl sẽ kết hợp với FeCl_3 để tạo thành phức FeCl_4^- – điều này giải thích cho 50% lượng FeCl_3 còn lại cần thêm [65].

Do đó, tỉ lệ số mol giữa monome và xúc tác FeCl_3 là 1:4 để luôn đảm bảo đủ lượng FeCl_3 ở dạng rắn cho phản ứng polyme hóa xảy ra.

Vai trò của sắt trong phản ứng polyme hóa:

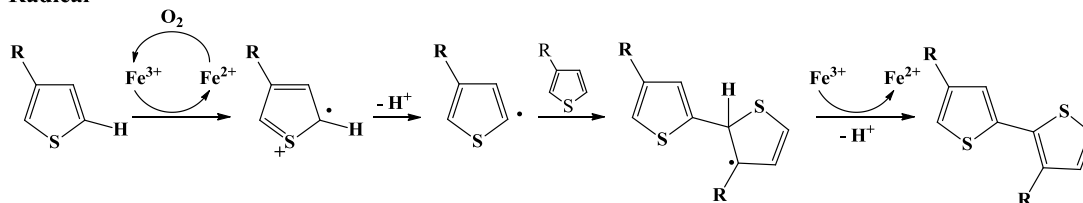
Với FeCl_3 ở trạng thái rắn, ion Fe(III) hầu như trơ về mặt hóa học do nằm trong mạng lưới tinh thể. Mỗi ion Fe(III) kết hợp với hai ion Cl^- . Tuy nhiên, có sự khác biệt nhỏ trong cấu trúc trên bề mặt của mạng lưới tinh thể: để trung hòa về tổng điện tích, bắt buộc phải có sự thiếu hụt của ion chloride và một số ion chloride chỉ kết hợp với một ion Fe(III) .

Vị trí hoạt động trong quá trình polyme hóa là các ion Fe(III) (có tính acid Lewis mạnh) trên bề mặt tinh thể. Đặc trưng tính acid Lewis cũng giải thích khả năng hút ẩm mạnh của FeCl_3 , do đó, phản ứng polyme hóa luôn thực hiện trong môi trường khi trơ N_2 . Trong dung môi CHCl_3 , phần FeCl_3 bị hòa tan không giữ vai trò gì vì nó tồn tại ở dạng đime không có orbital trống [138]. Các phân tử monome thiophene ở gần xúc tác FeCl_3 rắn dễ dàng kết hợp với các ion Fe(III) có orbital trống thông qua cặp electron tự do trên nguyên tử lưu huỳnh. Tuy nhiên, khả năng oxi hóa của ion Fe(III) đủ mạnh để oxi hóa các phân tử thiophene thành cation gốc.

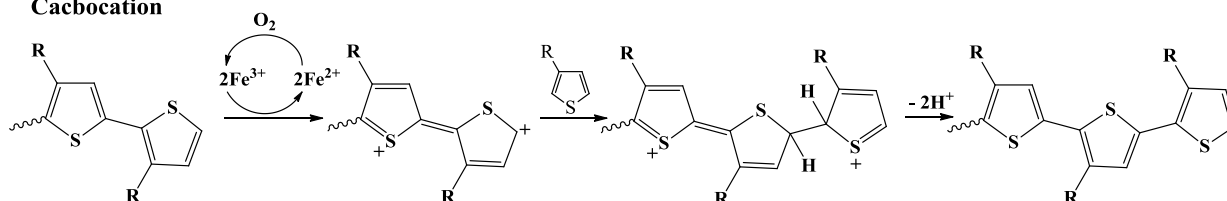
Cơ chế của phản ứng polyme hóa: Phương pháp sử dụng tác nhân oxi hóa FeCl_3 không làm xuất hiện các khớp nối ở vị trí số 2 và 4 trong mạch polythiophene. Xúc tác FeCl_3 chỉ khơi mào cho phản ứng tạo gốc ở vị trí số 2 và 5 trong vòng thiophene. Ví dụ như trong phân tử 3-methylthiophene, nguyên tử carbon số 2 có mật độ electron lớn nhất nên dễ dàng tạo ra carbocation, thuận lợi cho việc gắn 2 nguyên tử carbon này với nhau. Bên cạnh đó, năng lượng của các ion được tạo ra ở

carbon số 2 và số 5 là khá thấp nên các ion này bền vững, có khả năng phản ứng với các phân tử khác để tạo cấu trúc đầu – đuôi [111].

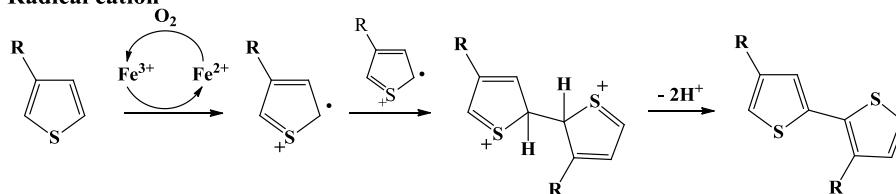
Radical



Cation



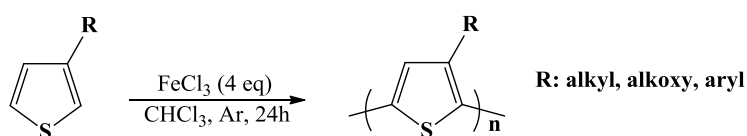
Radical cation



Hình 1.17. Cơ chế trùng hợp thiophene sử dụng xúc tác FeCl₃

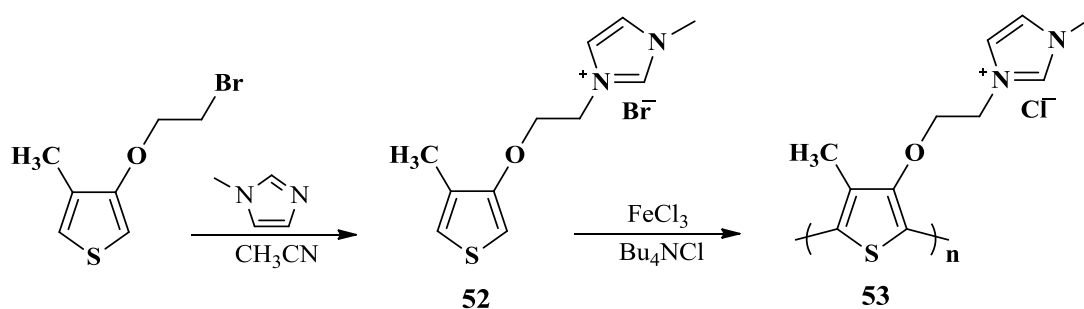
1.3.2.2. Tổng hợp các dẫn xuất của polythiophene bằng phương pháp hóa học

Phản ứng polyme hóa đơn giản nhất được thực hiện với thiophene với xúc tác FeCl₃ làm tác nhân oxi hóa, từ đó làm tiền đề cho việc tổng hợp các dẫn xuất polythiophene từ đơn giản đến phức tạp [44, 117, 131] (Hình 1.18).

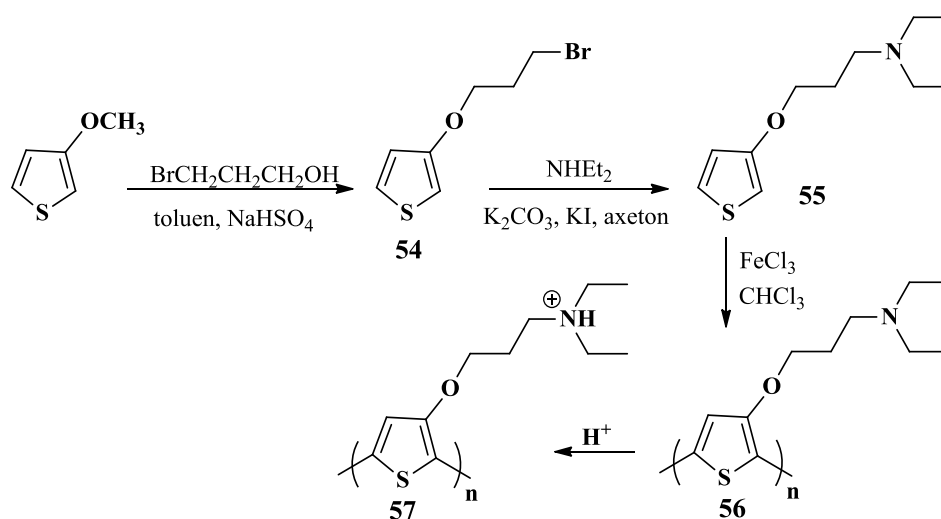


Hình 1.18. Tổng hợp các dẫn xuất 3-polythiophene sử dụng FeCl₃

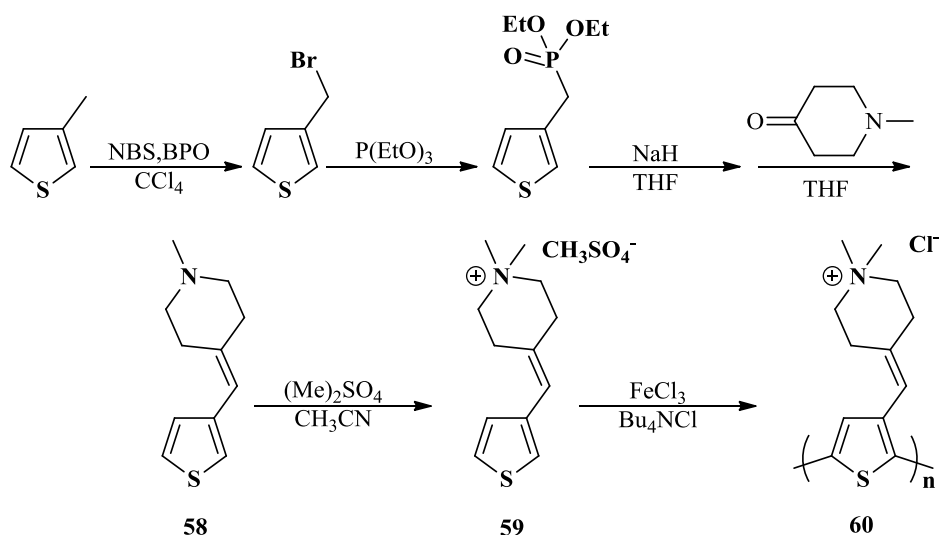
Năm 2001, nhóm nghiên cứu của Lukkari đã tổng hợp được poly-3-(3'-thiennyloxy)propyltriethylammonium) tan tốt trong nước sử dụng monome tương ứng từ 3-(3-bromo)-propoxythiophene, triethylamine trong ethanol, và trùng hợp monome này bằng phương pháp hóa học với xúc tác FeCl₃ [93]. Sau đó, năm 2002, Ho và cộng sự đã tổng hợp monome **52** bằng cách cho 3-(3-bromo)-propoxythiophene tác dụng với 1-methyl imidazole trong acetonitrile ở 70°C (hiệu suất 88%) (Hình 1.19). Polyme **53** được tổng hợp bằng phương pháp hóa học với xúc tác FeCl₃ [77].



Hình 1.19. Sơ đồ tổng hợp poly(3-alkoxy-4-methylthiophene)



Hình 1.20. Sơ đồ tổng hợp poly[3-(3-N,N-diethyl aminopropoxy)thiophene]

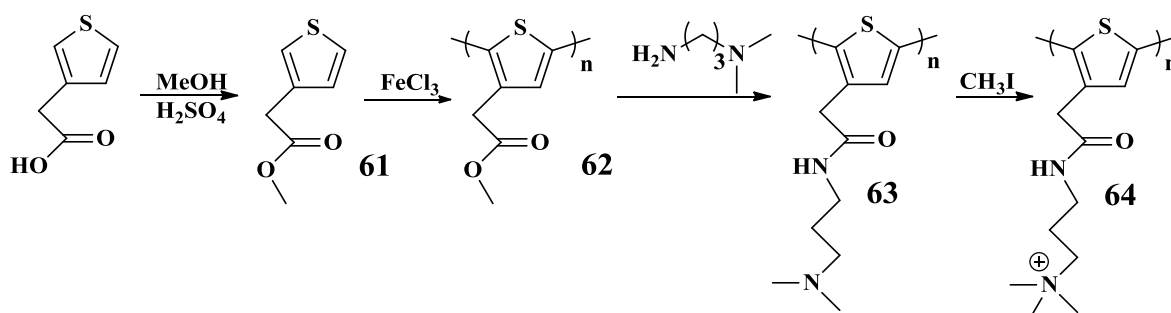


Hình 1.21. Quá trình tổng hợp polyme 60

Nhóm nghiên cứu của Pang đã tổng hợp hợp chất **54** từ 3-methoxythiophene và 3-bromopropanol khi có mặt NaHSO_4 (Hình 1.20). **54** phản ứng với diethylamine thu được amine **55**, sau đó amine này được polyme hóa trong dung môi chloroform

với xúc tác FeCl_3 để tạo polyme **56**. Polyme này trong môi trường có pH thấp sẽ tạo thành polyme mang điện tích dương **57** [119].

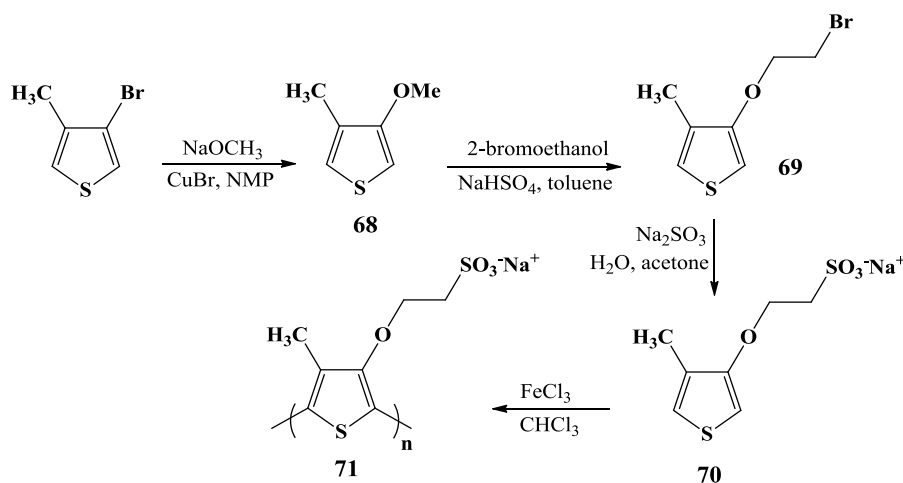
Năm 2012, nhóm nghiên cứu của Li đã tổng hợp dẫn xuất của thiophene **59** bằng cách cho **58** tác dụng với Me_2SO_4 trong acetonitrile, sau đó polyme hóa thu được poly[3-(1,10-dimethyl-4-piperidinemethylene)thiophene-2,5-diyl chloride] **60** (Hình 1.21) [86].



Hình 1.23. Sơ đồ tổng hợp gián tiếp dẫn xuất polythiophene sulfonate 67

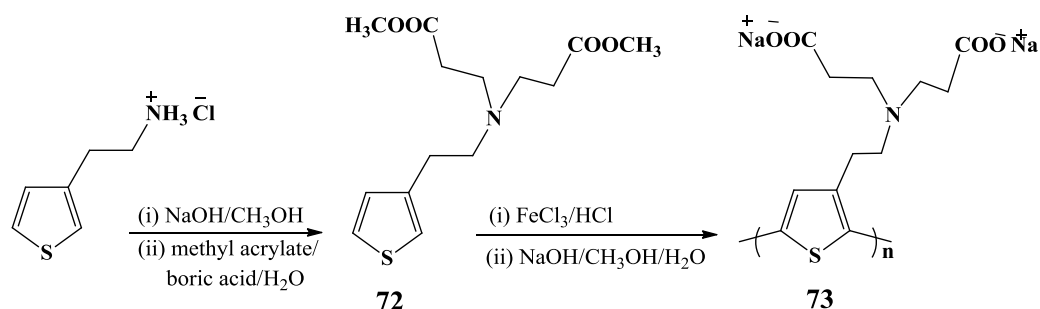
Năm 1987, polythiophene sulfonate lần đầu tiên được tổng hợp thành công sử dụng phương pháp gián tiếp bởi nhóm của Patil (Hình 1.23) [120]. Polythiophene trung hòa **66** được tổng hợp từ phản ứng polyme hóa methyl 2-(thiophen-3-yl)ethan sulfonate **65**. Sau đó, polyme **66** phản ứng với NaI trong acetone thu được sodium poly(3-thiophene- β -ethanesulfonate) có nhóm thế tích điện âm **67**.

Quy trình trên cũng được nhóm nghiên cứu của Wudl dùng để tổng hợp dẫn xuất sodium poly(3-thiophene- δ -buthylsulfonate) [121].



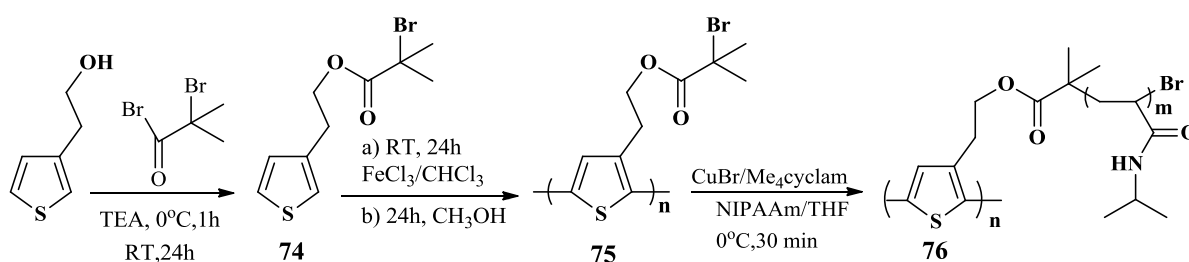
Hình 1.24. Sơ đồ tổng hợp dẫn xuất polythiophene sulfonate 71

Năm 1997, Leclerc cũng đã thành công trong việc tổng hợp dẫn xuất polythiophene sulfonate **71** (Hình 1.24) từ phản ứng polyme hóa trực tiếp monome sulfonate. Ở giai đoạn đầu, 3-methoxy-4-methylthiophene **68** được tổng hợp từ 3-bromo-4-methylthiophene với xúc tác sodium methoxide và CuBr trong *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP). Tiếp đó, thiophene có nhóm thế methoxy phản ứng với 2-bromoethanol trong toluene, xúc tác sodium hydrosulfite thu được 3-(2-bromoethoxy)-4-methylthiophene **69**. Monome sodium 2-(4-methyl-3-thienyl-1-oxy)ethan sulfonate **70** thu được khi cho **69** tác dụng với sodium sulfide trong dung môi acetone/nước. Từ việc thay thế 2-bromoethanol bằng các alcohol với nhóm thế khác nhau như halogen, carboxylic acid và amine, một số dẫn xuất của polythiophene mang điện đã được tổng hợp [58].



Hình 1.25. Sơ đồ tổng hợp gián tiếp dẫn xuất polythiophene carboxylate 73

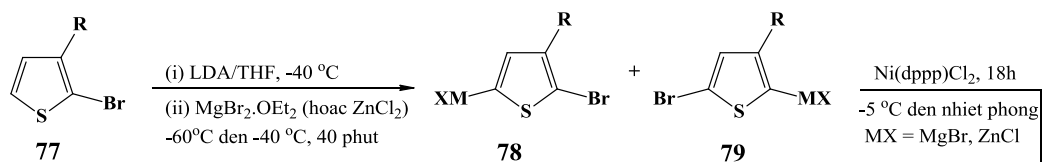
Năm 2005, nhóm nghiên cứu của Balamurugan đã tổng hợp 3-[1-ethyl-2-(2-bromoisobutyrate)]thiophene **74** (Hình 1.26) từ phản ứng của thiophen-3-ethanol với triethylamine. 2,5-poly(3-[1-ethyl-2-(2-bromoisobutyrate)]thiophene **75** được tổng hợp từ **74** bằng quá trình polyme hóa với xúc tác FeCl_3 [38]. Polythiophene-*g*-poly(*N*-isopropyl acrylamide) **76** thu được từ polyme **75** với xúc tác/phối tử là $\text{CuBr}/1,4,8,11\text{-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane}$ [38].



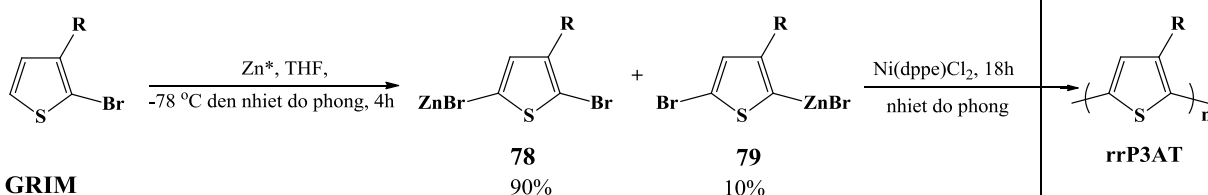
Hình 1.26. Tổng hợp dẫn xuất polythiophene 75 và 76

Ngoài ra, các dẫn xuất của polythiophene với cấu trúc điều hòa thường được tổng hợp qua ba phương pháp phổ biến với xúc tác ghép cặp chéo Nikel: McCullough [100], Rieke [48] và GRIM (Grignard metathesis) [92] (Hình 1.27).

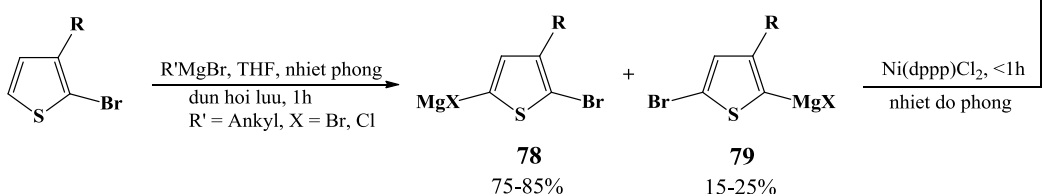
McCullough



Rieke



GRIM



Hình 1.27. Tổng hợp rrP3AT sử dụng phản ứng coupling xúc tác Nikel

Phương pháp McCullough: Dẫn xuất poly(3-alkylthiophene) có cấu trúc điều hòa được tổng hợp lần đầu vào năm 1992 [100] sử dụng 2-brom-5-bromomagne-3-alkylthiophene **78** từ phản ứng của 2-bromo-3-alkylthiophene **77** với LDA ở -40°C ,

xúc tác $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Tiếp đó, phản ứng polyme hóa sử dụng xúc tác $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ dựa trên phản ứng ghép cặp chéo Kumada với hiệu suất 44–69% [136] thu được polyme có cấu trúc điều hòa đầu – đuôi đạt 98–100% và khối lượng phân tử mol trung bình (M_n) vào khoảng 20–40 K [100, 102, 104, 105].

Phương pháp Rieke [47, 49, 50, 137, 143]: Trong phương pháp này, 2,5-dibromo-3-alkylthiophene phản ứng với tác nhân hoạt động mạnh “Rieke Zinc” (Zn^*) [106,107] tạo ra hỗn hợp hai đồng phân **78** và **79** với tỉ lệ 90:10. Tiếp đó, $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ được sử dụng để thực hiện phản ứng polyme hóa với hiệu suất đạt ~75% [46]. M_n của polyme với cấu trúc điều hòa nằm trong khoảng 24–34 K.

Phương pháp GRIM: Năm 1999, phương pháp tạo polyme điều hòa có tính công nghiệp được đề xuất [91, 92]. Ưu điểm là không cần sử dụng nhiệt độ thấp hay kim loại hoạt tính mạnh, do đó, phản ứng polyme hóa xảy ra trong điều kiện đơn giản hơn và thu được polyme với khối lượng phân tử lớn. Mặc dù tỉ lệ giữa đồng phân mong muốn và không mong muốn cao hơn hai phương pháp McCullough và Rieke, song vẫn đạt cấu trúc điều hòa trên 99%.

1.4. Tình hình nghiên cứu tổng hợp polyme dẫn tại Việt Nam

Trong những năm gần đây, tại Việt Nam, có một số nhóm đã nghiên cứu về tổng hợp, chế tạo polyme dẫn, cũng như định hướng ứng dụng vào thực tế.

Nhóm nghiên cứu của GS.TS. Nguyễn Đức Nghĩa (Phòng Polyme chức năng và vật liệu Nano – Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) đã có rất nhiều công trình nghiên cứu về các polyme như poly(phenylvinylene), polypyrrole và polyaniline, copolyme và ứng dụng của chúng trong điốt phát quang và pin mặt trời hữu cơ. Ví dụ như: Nhóm đã tổng hợp và nghiên cứu tính chất quang điện của poly(phenylvinylene) và copolyme của nó bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hoá học [19]. Nghiên cứu quá trình tổng hợp polypyrrole trong dung dịch dodecylbenzene sulfonic acid với chất oxi hóa là $\text{NH}_4(\text{S}_2\text{O}_8)_2$ và khảo sát tính chất dẫn điện của polypyrrole sử dụng phương pháp quét thế tuần hoàn [13]. Ngoài ra, nhóm còn nghiên cứu tổng hợp và khảo sát tính chất của nonocomposite polyme ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ và polyaniline), cũng như màng nano từ copolyme *p*-

phenylenevinylene và *p*-phenyleneethylene bằng phương pháp lắng đọng hóa học ứng dụng vào các điốt phát quang và tế bào năng lượng mặt trời hữu cơ [113, 114].

Nhóm nghiên cứu của GS.TS. Trần Đại Lâm (Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) đã nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng vật lý và hóa học một số vật liệu tổ hợp cấu trúc nano trên nền polyme thiên nhiên chitosan và polyme dẫn polyaniline, polypyrrole với Fe₃O₄/Ag: nano chitosan, Ag/chitosan, Fe₃O₄/chitosan, Fe₃O₄/polypyrrole, Fe₃O₄/polyaniline, Fe₃O₄/polyaniline /PSA. Nghiên cứu làm vật liệu chế tạo cảm biến sinh học để xác định nồng độ glucose và cholesterol [1, 21, 115].

Nhóm nghiên cứu của PGS.TS. Mai Anh Tuấn (Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội) đã nghiên cứu tổng hợp dây nano polyaniline bằng phương pháp điện hóa lên vi điện cực Pt, khảo sát các đặc tính và cấu trúc và ứng dụng trong cảm biến khí và cảm biến sinh học [22-25].

Nhóm nghiên cứu của PGS.TS. Lê Xuân Quế (Viện Kỹ thuật Nhiệt đới – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) đã nghiên cứu quá trình tổng hợp điện hóa polyaniline trong dung dịch H₂SO₄ dưới tác động của pH và nồng độ aniline. Nghiên cứu định hướng trong xử lý môi trường: lọc và hấp thu một số ion kim loại Fe²⁺, Pb²⁺. Tuy nhiên, khả năng hấp thu ion kim loại của polyaniline tổng hợp bằng phương pháp hóa học tốt hơn so với polyaniline tổng hợp bằng phương pháp điện hóa [4-6, 20].

Tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, PGS.TS. Vũ Quốc Trung và các cộng sự đã nghiên cứu tổng hợp được màng polypyrrole phủ trên các mẫu thép CT3 bằng phương pháp phân cực dòng không đổi, trong môi trường oxalic acid, citric acid và 10-camphorsulfonic acid. Các màng phủ polypyrrole tổng hợp được đã kết hợp được hai ứng dụng bảo vệ: khả năng chống ăn mòn và khả năng che chắn hấp thụ sóng điện từ [7-11]. Các nhóm nghiên cứu của TS. Trần Văn Mẫn (Trường Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh), GS. Trần Trung (Đại học Hưng Yên) cũng có nhiều công trình nghiên cứu về polyme dẫn.

Trong đó, mới chỉ có một số nghiên cứu về tổng hợp polythiophene của nhóm nghiên cứu TS. Nguyễn Trần Hà (Trường Đại học Quốc gia Thành phố Hồ

Chí Minh): Tổng hợp nghiên cứu tiềm năng của regioregular star-shaped poly(3-hexylthiophene) cho ứng dụng pin năng lượng mặt trời có sử dụng nền chất polyme [3]. Song đến thời điểm hiện tại, P3HT đã được nghiên cứu và ứng dụng rất nhiều trên thế giới, thêm vào đó là các nghiên cứu gắn thêm nhóm mang điện vào mạch hexyl để hoàn thiện thêm các đặc tính.

Như vậy:

– Việc nghiên cứu tổng hợp các dẫn xuất của polythiophene bằng phương pháp hóa học thu hút sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học trên thế giới. Phương pháp polyme hóa hóa học thường chỉ cho polyme có độ dẫn điện ở mức trung bình nhưng vẫn được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp tổng hợp polyme do những ưu điểm vượt trội như: điều kiện phản ứng đơn giản, dễ tách thu sản phẩm và có thể sản xuất với lượng lớn. Cấu trúc polyme không điều hòa có thể được cải thiện bằng nhiều cách như sử dụng monome liên hợp với dị vòng, các nhóm thế alkyl và alkoxy để tăng khả năng hòa tan, hoàn thiện đặc tính dẫn điện của các polyme trong các dung môi hữu cơ phổ biến.

– Ở Việt Nam, việc nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng của các polyme dẫn, cụ thể là polyaniline và polypyrrole đang được phát triển rộng rãi. Tuy nhiên, việc nghiên cứu tổng hợp polythiophene để từ đó làm tiền đề cho các ứng dụng vào thực tiễn vẫn còn khiêm tốn.

Vì vậy, tác giả chọn đề tài “**Tổng hợp và nghiên cứu tính chất của một số dẫn xuất polythiophene**” nhằm tập trung nghiên cứu tổng hợp các dẫn xuất của polythiophene có khả năng hòa tan trong các dung môi thông dụng, được tổng hợp bằng phương pháp hóa học với xúc tác oxi hóa $FeCl_3$ trên cơ sở các monome có mạch nhánh dài liên hợp, có chứa các nhóm chức như $-COOH$, $-NH$, $-NH_2$ hoặc chứa dị vòng ở vị trí số 3 của vòng thiophene. Đồng thời, nghiên cứu các tính chất đặc trưng về độ bền nhiệt, tính chất quang và độ dẫn điện gắn liền với cấu trúc của các polyme đã tổng hợp.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1.1. Hóa chất

Bảng 2.1. Hóa chất dùng để tổng hợp monome

| Tên hóa chất | Công thức phân tử | Hãng/Nơi sản xuất | Độ tinh khiết |
|------------------------------|----------------------|-------------------|---------------|
| 2-(Thiophen-3-yl)acetic acid | $C_6H_6O_2S$ | Sigma Aldrich | 98% |
| 3-Thiophenecarbaldehyde | C_5H_4OS | Sigma Aldrich | 98% |
| Benzaldehyde | C_6H_5CHO | Trung Quốc | 99% |
| 4-Hydroxybenzaldehyde | HOC_6H_4CHO | Merck | 98% |
| 4-Chlorobenzaldehyde | ClC_6H_4CHO | Merck | 98% |
| 4-Methoxybenzaldehyde | $CH_3OC_6H_4CHO$ | Merck | 98% |
| 3-Methoxybenzaldehyde | $CH_3OC_6H_4CHO$ | Merck | 98% |
| 4-Nitrobenzaldehyde | $NO_2C_6H_4CHO$ | Merck | 98% |
| 4-Methylbenzaldehyde | $CH_3C_6H_4CHO$ | Merck | 95% |
| 4-N-Dimethylbenzaldehyde | $(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ | Merck | 98% |
| Cinnamaldehyde | $C_6H_5CH=CHCHO$ | Việt Nam | 98% |
| Acetophenone | $C_6H_5COCH_3$ | Trung Quốc | 99% |
| 4-Methoxyacetophenone | $CH_3OC_6H_4COCH_3$ | Merck | 98% |
| 4-Hydroxyacetophenone | $HOC_6H_4COCH_3$ | Merck | 98% |
| 4-Chloroacetophenone | $ClC_6H_4COCH_3$ | Merck | 98% |
| 4-Bromoacetophenone | $BrC_6H_4COCH_3$ | Merck | 98% |
| <i>o</i> -Aminothiophenol | $H_2NC_6H_4SH$ | Merck | 98% |
| Triethylamine | $N(C_2H_5)_3$ | Sigma Aldrich | 99% |
| Phenyl isothiocyanate | C_6H_5NCS | Sigma Aldrich | 98% |
| 1-Methylimidazole | $C_4H_6N_2$ | Merck | 99% |
| Carbon disulfide | CS_2 | Trung Quốc | 99% |
| Hydrazine hydrate | $N_2H_4.H_2O$ | Merck | 80% |
| Methanol | CH_3OH | Trung Quốc | 99,8% |
| Ethanol | C_2H_5OH | Trung Quốc | 99,8% |
| Hexane | C_6H_{14} | Trung Quốc | 95% |
| Diethyl ether | $(C_2H_5)_2O$ | Trung Quốc | 95% |
| Acetic acid | CH_3COOH | Trung Quốc | 99,95% |
| Sulfuric acid | H_2SO_4 | Trung Quốc | 98% |
| Hydrochloric acid | HCl | Trung Quốc | 38% |
| Potassium hydroxide | KOH | Trung Quốc | 99,9% |
| Sodium hydroxide | $NaOH$ | Trung Quốc | 99,9% |

Bảng 2.2. Hóa chất dùng để tổng hợp polyme

| Tên hóa chất | Công thức phân tử | Nơi sản xuất | Độ tinh khiết |
|--------------------|--------------------|--------------|---------------|
| Iron(III) chloride | FeCl ₃ | Merck | 98% |
| Chloroform | CHCl ₃ | Trung Quốc | 99,8% |
| Methanol | CH ₃ OH | Trung Quốc | 99,8% |

2.1.2. Dụng cụ

Các dụng cụ thông dụng sử dụng trong phòng thí nghiệm: bình cầu một cổ và ba cổ, cốc thủy tinh, bình tam giác, phễu, pipet, đĩa thủy tinh, sinh hàn hồi lưu, máy khuấy từ gia nhiệt, tủ sấy, phễu chiết Soxhlet,...

2.1.3. Phương pháp nghiên cứu**2.1.3.1. Phương pháp nghiên cứu cấu trúc***** Nhiệt độ nóng chảy**

Nhiệt độ nóng chảy của các chất được xác định trên máy Galenkamp tại Bộ môn Hóa Hữu cơ – Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

*** Phổ hồng ngoại**

Phổ hồng ngoại (Infrared spectroscopy – IR) được xác định trên máy IMPAC 410–NICONET (FT-IR) ở Viện Kỹ thuật Nhiệt đới – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, đo ở dạng ép viên với KBr rắn.

Phổ hồng ngoại hoạt động dựa trên nguyên lí các hợp chất hoá học có khả năng hấp thụ chọn lọc các bức xạ hồng ngoại. Sau khi hấp thụ các bức xạ hồng ngoại, các phân tử của hợp chất dao động và xuất hiện dải phổ hấp thụ gọi là phổ hấp thụ bức xạ hồng ngoại. Phổ hồng ngoại rất có ý nghĩa trong việc kiểm tra sự có mặt của các nhóm chức và các liên kết trong phân tử hợp chất hữu cơ như –OH, –NH, –CH, C=C, C=N, C=O,... trong vùng phổ có số sóng từ 4000 cm⁻¹ đến 400 cm⁻¹. Phổ hồng ngoại thường thể hiện cường độ hấp thụ của các vân phổ (trục tung) và vị trí các vân hấp thụ được biểu diễn dưới dạng số sóng (trục hoành).

*** Phổ cộng hưởng từ hạt nhân**

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (Nuclear Magnetic Resonance – NMR: ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HSQC, HMBC) ghi trên máy Bruker XL-500, dùng dung môi CDCl₃ và

DMSO tại Viện Hoá học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân là phương pháp vật lý hiện đại nghiên cứu cấu tạo của các hợp chất hữu cơ, xác định cấu tạo của các phân tử phức tạp như hợp chất thiên nhiên. Phương pháp phổ NMR dựa vào tương tác bức xạ điện từ ở tần số radio với các hạt nhân đặt trong từ trường mạnh, cung cấp thông tin về cấu trúc của phân tử. Trong khi phổ hồng ngoại cho biết sự có mặt của các nhóm chức trong phân tử, thì phổ cộng hưởng từ hạt nhân cho biết về số lượng nguyên tử khác biệt về mặt từ tính ở trong phân tử.

*** Phổ khối**

Phổ khối (Mass Spectrometry – MS) ghi trên máy Agilent 1100 số LC-MSD-Trap-SL, sử dụng dung môi CH₃OH tại Viện Hoá học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

*** Phổ hấp thụ UV-Vis**

Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu ở dạng dung dịch được tiến hành phân tích trên máy GBC CITRA 40 tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong khoảng bước sóng 200–900 nm. Phổ UV-Vis của các mẫu ở dạng rắn được đo trên máy Jasco V670 tại Khoa Vật lý – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội trong khoảng bước sóng 250–700 nm.

Phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) biểu thị mối liên hệ giữa cường độ hay hệ số hấp thụ ánh sáng với bước sóng ánh sáng chiếu vào vật liệu. Phép đo cho biết thông số về vật liệu như: độ rộng vùng cấm quang, dự đoán bước sóng huỳnh quang nếu vật liệu phát quang... Trong luận án, phổ hấp thụ dùng để xác định khả năng hấp thụ photon ánh sáng vùng tử ngoại khả kiến của dung dịch polyme.

*** Phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ**

Lý thuyết phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory - DFT) là lý thuyết cơ học lượng tử dựa trên mật độ electron $\rho(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2$ để tính năng lượng của hệ [137]. Mật độ của electron phụ thuộc vào ba biến tọa độ trong không gian mà không phụ thuộc vào số lượng electron trong hệ. Kết quả tính toán theo phương pháp DFT chính xác nhất là đối với những phép tính hiệu chỉnh gradient hoặc phép tính lai

(hybrid). Sự kết hợp giữa 2 dạng hàm hiệu chỉnh gradient Becke và Lee–Yang–Parr tạo nên phương pháp B-LYP. Các hàm lai: là hàm trao đổi, là sự kết hợp tuyến tính của phép tính Hartree – Fock, phép tính cục bộ và phép tính trao đổi hiệu chỉnh gradient. Hàm lai được biết nhiều nhất là hàm 3 tham biến của Becke: B3LYP và B3PW91 [137, 64]. Hiện nay, phương pháp hỗn hợp B3LYP là một trong những phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất cho các phép tính phân tử vì cho kết quả tính toán khá chính xác trên một phạm vi rộng các hợp chất, đặc biệt là đối với các phân tử hữu cơ.

*** Phân tích nhiễu xạ đơn tinh thể tia X**

Phân tích nhiễu xạ đơn tinh thể tia X được đo trên máy Bruker APEXII CCD tại Khoa Hóa học – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội.

2.1.3.2. Phương pháp nghiên cứu tính chất

*** Phân tích nhiệt TGA/DTA**

Phép phân tích nhiệt TGA/DTA được tiến hành phân tích trên máy DTG-60H tại Bộ môn Hóa lý – Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, tốc độ tăng nhiệt $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ trong môi trường không khí từ nhiệt độ phòng đến 600°C .

Phương pháp phân tích nhiệt trọng (Thermal Gravimetry Analysis – TGA) là phương pháp xác định sự thay đổi khối lượng mẫu phân tích vào nhiệt độ, xác định nhiệt phân huỷ và nhiệt tồn tại của chất cần đo; là một trong những phép đo quan trọng để xác định độ bền nhiệt của các polyme đã được tổng hợp.

Phân tích nhiệt vi sai (Differential Thermal Analysis – DTA) là phương pháp phát hiện sự chênh lệch nhiệt độ của mẫu đo và mẫu chuẩn để xác định những biến đổi về nhiệt bên trong mẫu đang diễn ra sự thay đổi vật lý hoặc hóa học gia nhiệt hoặc làm lạnh. Dùng để khảo sát định tính các phản ứng tỏa nhiệt và thu nhiệt, nhiệt độ bắt đầu và kết thúc của phản ứng.

*** Kính hiển vi điện tử quét FE-SEM**

Hình thái bề mặt mẫu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét trường phát xạ (FE-SEM) chụp qua kính hiển vi điện tử quét SEM trên máy SEM-HITACHI-4800 ở Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương – Phố Yecxanh – Hà Nội.

Phương pháp hiển vi điện tử quét (FE-SEM) sử dụng để xác định hình thái và kích thước hạt của các mẫu polyme đã tổng hợp. Nguyên tắc cơ bản của phương pháp SEM là sử dụng chùm điện tử để tạo ảnh của mẫu, ảnh đó khi đến màn huỳnh quang có thể đạt độ phóng đại từ hàng nghìn đến hàng chục nghìn lần.

*** Phổ huỳnh quang và phổ kích thích huỳnh quang**

Phổ huỳnh quang và phổ kích thích huỳnh quang được đo trên máy HP 340-LP 370 (Nhật Bản) ở Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và máy NanoLog Spectrofluorometer, HORIBA Jobin Yvon tại Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST) – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Phổ huỳnh quang biểu thị mối liên hệ giữa cường độ huỳnh quang với bước sóng phát quang khi có ánh sáng kích thích. Nguyên lý của phép đo là khi vật liệu bị kích thích bởi ánh sáng, các điện tử ở mức HOMO nhận năng lượng kích thích sẽ chuyển lên mức LUMO, tạo các cặp điện tử - lỗ trống. Sau khoảng thời gian rất ngắn, các cặp điện tử - lỗ trống tái hợp và bức xạ, tạo ra huỳnh quang.

*** Độ dẫn điện**

Độ dẫn điện của các mẫu ở dạng viên nén với đường kính 0,5 cm được thực hiện trên máy Agilent E4980A Precision LCR Meter (United States) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2. TỔNG HỢP POLY[(THIOPHENE-3-YL-ACETIC) ACID] VÀ CÁC POLYELECTROLYTE TỪ POLY[(THIOPHENE-3-YL-ACETIC) ACID]

2.2.1. Tổng hợp methyl 2-(thiophen-3-yl)acetate (80)

Đun hồi lưu hỗn hợp gồm 0,03 mol 2-(thiophen-3-yl)acetic acid trong 10 ml methanol với 3–4 giọt acid H₂SO₄ 98% trong 24 giờ ở 70⁰C. Hỗn hợp sau phản ứng được chưng cất ở 68⁰C để loại dung môi, chiết bằng diethyl ether. Dung dịch chứa sản phẩm được làm khô bằng MgSO₄ khan, loại bỏ ether thông qua cất quay chân không trong 10 phút ở 40⁰C.

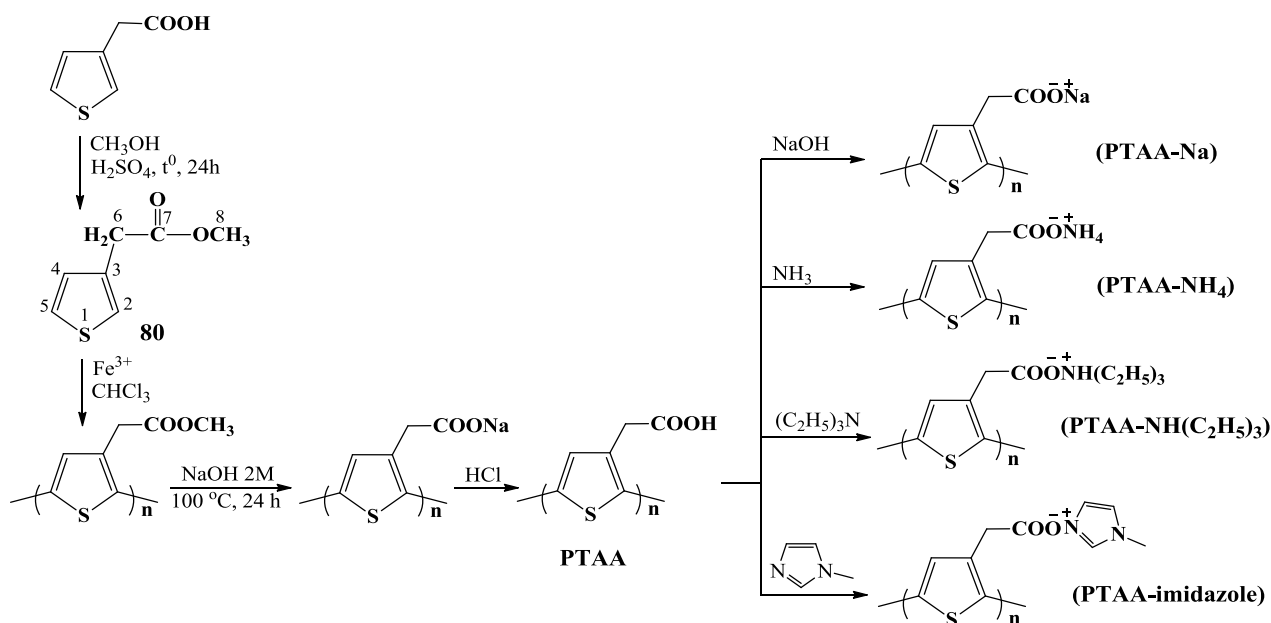
Sản phẩm **80** dạng dung dịch, màu vàng nâu, hiệu suất 90%.

IR (cm⁻¹): 3104, 2999, 2952 (C–H), 1735 (C=O), 1536 (C=C thiophene).

(Phụ lục trang 1)

$^1\text{H-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm), J (Hz)]: 7,32 *dd* $J_{4-2} = 1,0$, $J_{5-2} = 2,0$ (H^2); 7,03 *d* $J_{5-4} = 5,0$ (H^4); 7,47 *dd* $J_{2-5} = 3,0$, $J_{4-5} = 5,0$ (H^5); 3,69 *s* (2H, H^6); 3,62 *s* (3H, H^8). (Phụ lục trang 19, 20)

Sơ đồ tổng hợp 1:



2.2.2. Tổng hợp poly[(thiophene-3-yl-acetic) acid] (PTAA)

Trong bình cầu ba cổ, thêm FeCl_3 (8 mmol) vào 30 ml chloroform khan, khuấy trong môi trường khí N_2 trong 15 phút. Sau đó, thêm từ từ hỗn hợp của monome **80** (2 mmol) và 20 ml chloroform khan vào hỗn hợp có FeCl_3 , khuấy trong 48 giờ ở nhiệt độ phòng và trong môi trường khí N_2 .

Hỗn hợp sản phẩm được lọc, rửa nhiều lần với methanol để loại FeCl_3 dư và các oligome, thu được chất rắn màu nâu đỏ. Đun hồi lưu poly(3-thiophene methyl acetate) với 5 ml dung dịch NaOH 2M trong 24 giờ ở 100°C . Sau đó, phần chất rắn bị loại bỏ, phần dung dịch tan trong nước được trung hòa bằng HCl loãng. Chất rắn tạo thành được lọc, rửa nhiều lần với nước cất, thu được poly[(thiophene-3-yl-acetic) acid] **PTAA** dạng bột, màu nâu đỏ, hiệu suất 70%.

2.2.3. Tổng hợp các polyelectrolyte từ poly[(thiophene-3-yl-acetic) acid]

1 mmol **PTAA** hòa tan trong dung dịch NaOH với tỉ lệ mol là 1:1, sau đó đun hồi lưu trong 48 giờ ở 100°C . Dung dịch sau phản ứng được đun đuổi nước,

làm khô trong tủ sấy, thu được sodium poly(3-thiophene acetate) (**PTAA-Na**).

Thực hiện tương tự khi hòa tan **PTAA** trong các dung dịch ammonium hydroxide, triethylamine và *N*-methylimidazole, thu được các polyelectrolyte tương ứng: ammonium poly(3-thiophene acetate) (**PTAA-NH₄**), triethylammonium poly(3-thiophene acetate) (**PTAA-NH(C₂H₅)₃**) và *N*-methylimidazolium poly(3-thiophene acetate) (**PTAA-imidazole**).

2.3. TỔNG HỢP DẪN XUẤT CỦA POLYTHIOPHENE TỪ 2-(THIOPHEN-3-YL)ACETIC ACID

2.3.1. Tổng hợp 2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide (**82**)

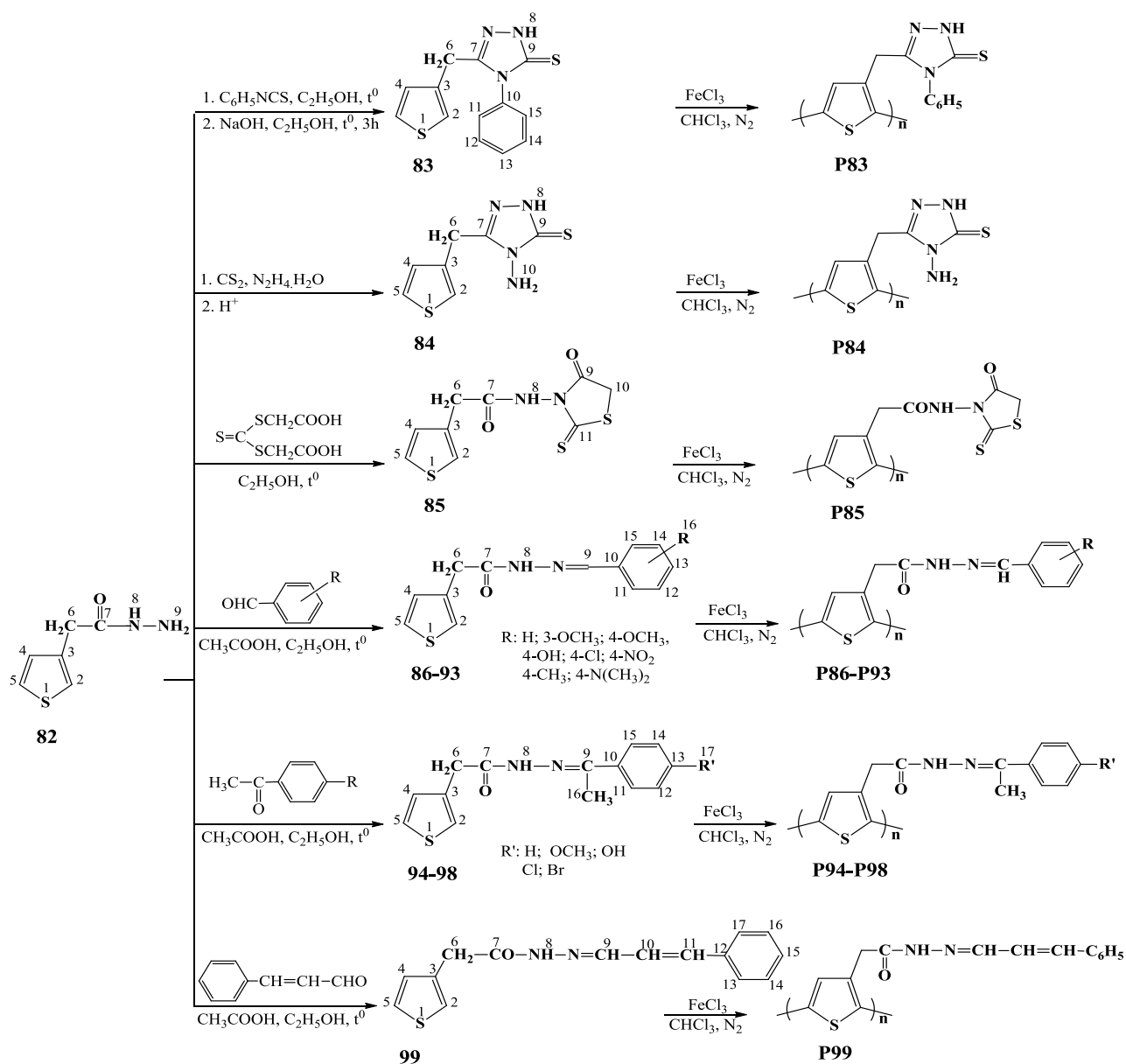
Hòa tan 5 mmol methyl 2-(thiophen-3-yl)acetate **80**, 40 mmol hydrazine hydrate (N₂H₄.H₂O) trong 5 ml ethanol, đun hồi lưu 6 giờ ở 70⁰C. Dung dịch sau phản ứng được đuổi bớt dung môi, kết tinh trong nước đá. Sản phẩm rắn tách ra được lọc, rửa bằng ethanol lạnh, sau đó kết tinh lại nhiều lần trong ethanol đến khi có nhiệt độ nóng chảy ổn định. Sản phẩm **82** là chất rắn, tinh thể hình kim, màu trắng sữa, T_{nc}⁰ = 55⁰C, hiệu suất 70%.

IR (cm⁻¹): 3323, 3068 (NH), 3068, 2957 (C-H), 1641 (C=O), 1526 (C=C thiophene). (Phụ lục trang 2)

¹H-NMR [*d*₆-DMSO, δ (ppm), *J* (Hz)]: 7,22 *dd* *J*₄₋₂ = 1,0, *J*₅₋₂ = 2,0 (H²); 7,01 *d* *J*₅₋₄ = 5,0 (H⁴); 7,43 *dd* *J*₂₋₅ = 3,0, *J*₄₋₅ = 4,5 (H⁵); 3,32 *s* (2H, H⁶); 9,14 *s* (H⁸); 4,19 *s* (2H, H⁹). (Phụ lục trang 20, 21)

¹³C-NMR [*d*₆-DMSO, δ (ppm)]: 122,0 (C²), 135,9 (C³), 128,6 (C⁴), 125,5 (C⁵), 35,1 (C⁷), 169,1 (C⁸). (Phụ lục trang 21, 22)

Sơ đồ tổng hợp 2:



2.3.2. Tổng hợp poly[4-phenyl-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione] (P83)

* 4-Phenyl-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione (83)

Hòa tan 10 mmol **82** vào 20 ml ethanol, sau đó thêm tiếp 10 mmol phenylisothiocyanate. Đun hồi lưu hỗn hợp phản ứng trong 8 giờ ở 80^0C . Chất rắn tách ra được lọc, rửa và kết tinh lại trong ethanol. Hòa tan 0,29 gam chất rắn thu được vào 10 ml ethanol, sau đó thêm 1,25 mmol NaOH 10%. Đun hồi lưu hỗn hợp

phản ứng trong 3 giờ ở 80⁰C. Acid hóa hỗn hợp bằng HCl loãng đến pH = 1–2. Lọc lấy chất rắn **83**, kết tinh lại trong ethanol.

Sản phẩm **83** là chất rắn, dạng tinh thể hình kim, màu vàng cam nhạt, $T_{nc}^0 = 178^0\text{C}$, hiệu suất 65%. CTPT $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$.

IR (cm^{-1}): 3453 (NH), 3088, 2911 (CH), 1576 (C=C), 1278, 1207 (C=S).
(Phụ lục trang 2)

¹H-NMR [d_6 -DMSO, δ (ppm), J (Hz)]: 6,96 *m* (H^2); 6,75 *d* $J_{5-4} = 4,5$ (H^4); 7,38 *dd* $J_{2-5} = 3,0$, $J_{4-5} = 4,5$ (H^5); 3,85 *s* (2H, H^6); 13,77 *s* (H^8); 7,26–7,28 *m* (2H, H^{11} , H^{15}); 7,48–7,50 *m* (3H, H^{12} , H^{13} , H^{14}). (Phụ lục trang 22, 23)

¹³C-NMR [d_6 -DMSO, δ (ppm)]: 123,8 (C^2), 134,2 (C^3), 128,0 (C^4), 126,1 (C^5), 26,3 (C^6), 150,8 (C^7), 167,8 (C^9), 133,5 (C^{10}), 128,1 (C^{11} , C^{15}), 129,2 (C^{12} , C^{14}), 129,3 (C^{13}). (Phụ lục trang 23, 24)

Cấu trúc của **83** xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể: Chương 3 trang 57.

*** Poly[4-phenyl-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione] (P83)**

Trong bình cầu ba cổ, khuấy đều hỗn hợp gồm FeCl_3 (4 mmol) và 30 ml chloroform khan trong môi trường khí N_2 trong 15 phút. Sau đó, thêm từ từ hỗn hợp của monome **83** (1 mmol) hòa tan trong 20 ml chloroform khan vào bình cầu, tiếp tục khuấy trong 48 giờ ở nhiệt độ phòng và trong môi trường khí N_2 .

Hỗn hợp sản phẩm được lọc, rửa nhiều lần với methanol, thu được chất rắn màu nâu đỏ. Để loại bỏ hoàn toàn monome dư và xúc tác, chất rắn được đem chiết Soxhlet bằng dung môi methanol trong 3 ngày. Polyme tạo thành được lọc, rửa nhiều lần với nước cất, thu được **P83** dạng bột, màu cam đỏ, hiệu suất 82%.

2.3.3. Tổng hợp poly[4-amino-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione] (P84)

*** 4-Amino-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione (84)**

Hòa tan 5 mmol **82** vào hỗn hợp dung dịch chứa 0,01 mol KOH trong 10 ml ethanol, sau đó thêm tiếp 0,01 mol carbon disulfua. Khuấy đều hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ phòng trong 5 giờ đến khi không còn khí H_2S sinh ra. Chất rắn màu vàng

tách ra được lọc và rửa bằng diethyl ether. Tiếp đó, chất rắn được hòa tan vào 10 ml nước cùng 15 mmol hydrazine hydrate và đun hồi lưu trong 8 giờ ở 80°C. Hỗn hợp phản ứng được làm lạnh, acid hoá bằng acetic acid loãng đến khi xuất hiện chất rắn màu vàng. Lọc thu lấy chất rắn, rửa và kết tinh lại trong hỗn hợp ethanol–nước (4:1).

Sản phẩm **84** là chất rắn, dạng tinh thể hình kim, màu trắng, $T_{nc}^0 = 105^\circ\text{C}$, hiệu suất 70%. CTPT $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2$.

IR (cm^{-1}): 3452 (NH), 3088, 2911 (CH), 1576 (C=C), 1278, 1207 (C=S).

$^1\text{H-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm), J (Hz)]: 7,33 *m* $J_{4-2} = 2,0$ (H^2); 7,06 *m* $J_{2-4} = 1,0$, $J_{5-4} = 5,0$ (H^4); 7,49 *dd* $J_{2-5} = 3,0$, $J_{4-5} = 5,0$ (H^5); 4,04 *s* (2H, H^6); 13,54 *s* (1H, H^8); 5,58 *s* (2H, H^{10}). (Phụ lục trang 27)

$^{13}\text{C-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm)]: 123,0 (C^2), 135,6 (C^3), 128,9 (C^4), 126,6 (C^5), 25,6 (C^6), 151,5 (C^7), 166,4 (C^9). (Phụ lục trang 28)

Cấu trúc của **84** xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể: Chương 3 trang 58 và phụ lục trang 102.

*** Poly[4-amino-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione] (P84)**

Trong bình cầu ba cổ, khuấy đều hỗn hợp gồm FeCl_3 (4 mmol) và 30 ml clorofom khan trong môi trường khí N_2 trong 15 phút. Sau đó, thêm từ từ hỗn hợp của monome **84** (1 mmol) hòa tan trong 20 ml chloroform khan vào bình cầu, tiếp tục khuấy trong 48 giờ ở nhiệt độ phòng và trong môi trường khí N_2 .

Hỗn hợp sản phẩm được lọc, rửa nhiều lần với, thu được chất rắn màu nâu đỏ. Để loại bỏ hoàn toàn monome còn dư và xúc tác, chất rắn được đem chiết Soxhlet bằng dung môi methanol trong 3 ngày. Polyme tạo thành được lọc, rửa nhiều lần với nước cất, thu được **P84** dạng bột, màu nâu đỏ, hiệu suất 78%.

2.3.4. Tổng hợp poly{3-[2-(thiophen-3-yl)acetyl]-2-thioxothiazolidin-4-one} (P85)

*** 3-[2-(Thiophen-3-yl)acetyl]-2-thioxothiazolidin-4-one (85)**

Hòa tan 10 mmol **85** trong 5 ml ethanol, sau đó thêm tiếp 10 mmol thiocarbonyl-*bis*-thioglycolic acid. Đun hồi lưu hỗn hợp phản ứng trong 8 giờ ở 80°C. Sản phẩm rắn tách ra được lọc, rửa và kết tinh lại trong ethanol.

Sản phẩm **85** là chất rắn, dạng tinh thể hình kim, màu vàng nhạt, $T_{nc}^0 = 99^\circ\text{C}$,

hiệu suất 61%. CTPT $C_9H_8O_2N_2S_3$.

IR (cm^{-1}): 3442, 3292, 3226 (NH), 3148, 2965, 2921 (C–H), 1727, 1684 (C=O), 1614, 1532 (C=C thiophene), 1244, 1177 (C=S). (Phụ lục trang 3)

1H -NMR [d_6 -DMSO, δ (ppm), J (Hz)]: 7,35 *dd* $J_{4-2} = 2,0$ (H^2); 7,08 *m* (H^4); 7,50 *dd* $J_{2-5} = 3,0$, $J_{4-5} = 4,5$ (H^5); 3,69 *s* (2H, H^6); 11,19 *s* (1H, H^8); 4,42 *s* (2H, H^{10}). (Phụ lục trang 28, 29)

^{13}C -NMR [d_6 -DMSO, δ (ppm)]: 123,0 (C^2), 134,3 (C^3), 128,8 (C^4), 126,1 (C^5), 33,6 (C^6), 170,5 (C^7), 168,5 (C^9), 34,6 (C^{10}). (Phụ lục trang 29, 30)

Cấu trúc của **85** xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể: Chương 3 trang 59 và phụ lục trang 103.

*** Poly{3-[2-(thiophen-3-yl)axetyl]-2-thioxothiazolidin-4-one} (P85)**

Trong bình cầu ba cổ, khuấy đều hỗn hợp gồm $FeCl_3$ (8 mmol) và 50 ml chloroform khan trong môi trường khí N_2 trong 15 phút. Sau đó, thêm từ từ hỗn hợp của monome **85** (0,57 gam, 2 mmol) hòa tan trong 30 ml chloroform khan vào bình cầu, tiếp tục khuấy trong 48 giờ ở nhiệt độ phòng và trong khí N_2 .

Chất rắn sau phản ứng được lọc, rửa nhiều lần trong methanol và đem chiết Soxhlet bằng dung môi methanol trong 3 ngày để loại bỏ hoàn toàn monome còn dư và xúc tác. Sản phẩm được sấy khô, thu được polyme **P85** dạng bột, màu nâu đỏ đậm, hiệu suất 70%.

2.3.5. Tổng hợp các polythiophene từ dẫn xuất của benzaldehyde (P86-P93)

*** Tổng hợp các monome từ dẫn xuất của benzaldehyde (86-93)**

Hòa tan 1 mmol **82** trong 10 ml ethanol, sau đó thêm vào hỗn hợp phản ứng 2 mmol benzaldehyde và 0,5 ml CH_3COOH . Đun hồi lưu hỗn hợp ở $80^\circ C$ trong 6 giờ. Chất rắn tách ra được lọc, rửa và kết tinh lại trong ethanol, thu được sản phẩm **86**. Thay các aldehyde thơm bằng các dẫn xuất với nhóm thế R khác nhau (R: OCH_3 , OH, Cl, NO_2 , CH_3 , $N(CH_3)_2$), thu được sản phẩm gồm 8 monome **86-93** là các chất rắn, dạng tinh thể hình kim, màu từ trắng đến vàng:

Chất **86**: *N'*-benzylidene-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide: Tinh thể hình kim, màu trắng, $T_{nc}^0 = 135^\circ C$, hiệu suất 65%.

IR (cm^{-1}): 3449, 3182 (NH), 3076, 2954 (C–H), 1666 (C=O), 1607 (C=C), 1518 (C=N). (Phụ lục trang 3)

$^1\text{H-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm), J (Hz)]: 7,22 *m* (H^2); 7,12 *dd* $J_{2-4} = 1,0$, $J_{5-4} = 5,0$ (H^4); 7,36 *dd* $J_{2-5} = 3,0$, $J_{4-5} = 5,0$ (H^5); 4,13 *s* (2H, H^6); 9,84 *s* (H^8); 7,80 *s* (H^9); 7,67 *dd* $J = 7,5$, $J = 2$ (H^{11} , H^{15}); 7,40 *m* (H^{12} , H^{14}); 7,41 *m* (H^{13}). (Phụ lục trang 30, 31)

$^{13}\text{C-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm)]: 123,1/123,0 (C^2), 134,7 (C^3), 129,3/129,4 (C^4), 126,0/126,3 (C^5), 34,1/36,4 (C^6), 166,6/172,3 (C^7), 143,3/146,9 (C^9), 135,74 (C^{10}), 127,2/127,4 (C^{11} , C^{15}), 129,1/129,2 (C^{12} , C^{14}), 130,2/130,4 (C^{13}). (Phụ lục trang 31, 32)

Chất 87: *N'-(3-methoxybenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide*: Tinh thể hình kim, màu trắng sữa.

IR (cm^{-1}): 3449, 3182 (NH), 3076, 2954 (C–H), 1666 (C=O), 1607 (C=C), 1518 (C=N). (Phụ lục trang 4)

$^1\text{H-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm), J (Hz)]: 6,97–7,48 *m* (8H thiophene và vòng benzene); 3,99/3,56 (2H, H^6); 11,73/11,56 (H^8); 7,97/8,18 (H^9); 3,79 *s* (H^{16}). (Phụ lục trang 32, 33)

Chất 88: *N'-(4-methoxybenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide*: Tinh thể kim, màu trắng, $T_{\text{nc}}^0 = 158^\circ\text{C}$, hiệu suất 53%. CTPT $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: $M = 274,9$ au. (Phụ lục trang 104)

IR (cm^{-1}): 3442, 3112 (NH), 3014, 2950 (C–H), 1706 (C=O), 1617 (C=C), 1558 (C=N). (Phụ lục trang 4)

$^1\text{H-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm), J (Hz)]: 7,22 *m* (H^2); 7,12 *d* $J_{5-4} = 4,5$ (H^4); 7,26 *dd* $J_{2-5} = 3,0$, $J_{4-5} = 5,0$ (H^5); 4,11 *s* (2H, H^6); 8,97 *s* (H^8); 7,69 *s* (H^9); 7,61 *d* $J = 8,5$ (H^{11} , H^{15}); 6,94 *d* $J = 8,5$ (H^{12} , H^{14}); 3,85 *m* (3H, H^{16}). (Phụ lục trang 33, 34)

$^{13}\text{C-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm)]: 122,8 (C^2), 134,4 (C^3), 129,3 (C^4), 125,4 (C^5), 34,3 (C^6), 172,9 (C^7), 143,6 (C^9), 126,4 (C^{10}), 128,8 (C^{11} , C^{15}), 114,3 (C^{12} , C^{14}), 161,3 (C^{13}), 55,4 (C^{16}). (Phụ lục trang 35)

Chất 89: *N'-(4-hydroxybenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide*: Tinh thể hình kim, màu trắng sữa, $T_{\text{nc}}^0 = 170^\circ\text{C}$, hiệu suất 63%. CTPT $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: $M =$

260,9 au. (Phụ lục trang 105)

IR (cm^{-1}): 3289, 3207 (NH), 3050, 2874 (C–H), 1621 (C=O), 1606 (C=C), 1511 (C=N). (Phụ lục trang 5)

$^1\text{H-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm), J (Hz)]: 7,19 *m* (H^2); 7,11 *d* $J_{5-4} = 5,0$ (H^4); 7,25 *dd* $J_{2-5} = 3,0$, $J_{4-5} = 5,0$ (H^5); 4,07/3,66 *s* (2H, H^6); 9,17 *s* (H^8); 7,79 *s* (H^9); 7,52 *d* $J = 8,5$ (H^{11} , H^{15}); 6,87 *d* $J = 8,5$ (H^{12} , H^{14}); 10,10/10,04 *s* (H^{16}). (Phụ lục trang 39)

$^{13}\text{C-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm)]: 122,3/122,4 (C^2), 135,3/135,4 (C^3), 128,7/128,8 (C^4), 125,4/125,8 (C^5), 33,6/35,9 (C^6), 165,7/171,4 (C^7), 146,7 (C^9), 143,5 (C^{10}), 128,3/128,6 (C^{11} , C^{15}), 115,6/116,6 (C^{12} , C^{14}), 159,6/159,2 (C^{13}). (Phụ lục trang 40)

Chất 90: *N'-(4-chlorobenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide*: Tinh thể kim, màu trắng, $T_{\text{nc}}^0 = 173^0\text{C}$, hiệu suất 81%. CTPT $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{SCl}$: $M = 278,8$ au. (Phụ lục trang 105)

IR (cm^{-1}): 3534, 3317 (NH), 3081, 2945 (C–H), 1662 (C=O), 1551 (C=N). (Phụ lục trang 5)

$^1\text{H-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm), J (Hz)]: 7,12 *m* (H^2); 7,10 *d* $J_{5-4} = 4,5$ (H^4); 7,27 *dd* $J_{2-5} = 3,0$, $J_{4-5} = 4,5$ (H^5); 4,11 *s* (2H, H^6); 9,52 *s* (H^8); 7,74 *s* (H^9); 7,60 *d* $J = 8,5$ (H^{11} , H^{15}); 7,39 *d* $J = 8,5$ (H^{12} , H^{14}). (Phụ lục trang 41)

$^{13}\text{C-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm)]: 122,9 (C^2), 134,1 (C^3), 128,6 (C^4), 125,58 (C^5), 34,3 (C^6), 173,1 (C^7), 142,4 (C^9), 132,1 (C^{10}), 128,3 (C^{11} , C^{15}), 129,1 (C^{12} , C^{14}), 136,1 (C^{13}). (Phụ lục 2 trang 42, 43)

Chất 91: *N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide*: Tinh thể hình kim, màu vàng, $T_{\text{nc}}^0 = 160^0\text{C}$, hiệu suất 70%.

IR (cm^{-1}): 3455, 3185 (NH), 3101, 2946 (C–H), 1666 (C=O), 1582 (C=C), 1516 (C=N). (Phụ lục trang 6)

$^1\text{H-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm), J (Hz)]: 7,19 *d* $J = 2$ (H^2); 7,10 *d* $J_{5-4} = 5,0$ (H^4); 7,28 *dd* $J_{2-5} = 3,0$, $J_{4-5} = 5,0$ (H^5); 4,11/3,69 *s* (2H, H^6); 11,16 *s* (H^8); 8,00 *s* (H^9); 7,82 *d* $J = 9,0$ (H^{11} , H^{15}); 8,24 *d* $J = 8,5$ (H^{12} , H^{14}). (Phụ lục trang 46)

$^{13}\text{C-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm)]: 122,7/122,8 (C^2), 135,0 (C^3), 127,7/127,9 (C^4), 124,0/124,1 (C^5), 33,6/35,9 (C^6), 166,6/172,3 (C^7), 144,1 (C^9), 140,5/140,6 (C^{10}), 125,7/126,0 (C^{11} , C^{15}), 128,6/129,0 (C^{12} , C^{14}), 147,6/147,8 (C^{13}). (Phụ lục trang 47)

Chất 92: *N'-(4-(dimethylamino)benzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide*: Tinh thể hình kim, màu đỏ nhạt, $T_{\text{nc}}^0 = 175^0\text{C}$, hiệu suất 40%.

IR (cm^{-1}): 3436, 3240 (NH), 3089, 2935 (C–H), 1663 (C=O), 1603 (C=C), 1526 (C=N). (Phụ lục trang 6)

$^1\text{H-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm), J (Hz)]: 7,22 *m* (H^2); 7,13 *d* $J_{5-4} = 4,5$ (H^4); 7,25 *d* $J_{4-5} = 4,5$ (H^5); 4,10 *s* (2H, H^6); 8,63 *s* (H^8); 7,62 *s* (H^9); 7,54 *d* $J = 9,0$ (H^{11} , H^{15}); 6,70 *d* $J = 8,5$ (H^{12} , H^{14}), 3,02 (6H, H^{16}). (Phụ lục trang 48)

$^{13}\text{C-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm)]: 122,5/122,6 (C^2), 135,3 (C^3), 128,6/129,0 (C^4), 125,6/125,9 (C^5), 33,7/35,9 (C^6), 166,1/171,8 (C^7), 143,0/146,5 (C^9), 131,5 (C^{10}), 127,0/126,7 (C^{11} , C^{15}), 129,4/129,5 (C^{12} , C^{14}), 139/139,8 (C^{13}), 21,0 (C^{16}). (Phụ lục trang 49)

Chất 93: *N'-(4-methylbenzylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide*: Tinh thể hình kim, màu trắng, $T_{\text{nc}}^0 = 155^0\text{C}$, hiệu suất 62%. CTPT $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$: $M = 258,9$ au. (Phụ lục trang 106)

$^1\text{H-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm), J (Hz)]: 7,22 *d* $J_{4-2} = 1,0$ (H^2); 7,12 *d* $J_{5-4} = 4,5$ (H^4); 7,26 *d* $J_{2-5} = 3,0$ (H^5); 4,12 *s* (2H, H^6); 9,29 *s* (H^8); 7,73 *s* (H^9); 7,56 *d* $J = 8,0$ (H^{11} , H^{15}); 7,22 *d* $J = 7,5$ (H^{12} , H^{14}), 2,39 (3H, H^{16}). (Phụ lục trang 50, 51)

*** Tổng hợp các polythiophene từ dẫn xuất của benzaldehyde (P86-P93)**

Trong bình cầu hai cổ, khuấy đều hỗn hợp gồm từng monome **86-93** (2 mmol) và 20 ml chloroform khan trong môi trường khí N_2 trong 15 phút. Trong bình cầu ba cổ khác, thêm FeCl_3 (8 mmol) vào 30 ml chloroform khan, khuấy trong môi trường khí N_2 trong 15 phút. Sau đó, thêm từ từ hỗn hợp của monome vào hỗn hợp trên, khuấy trong 48 giờ ở nhiệt độ phòng và trong môi trường khí N_2 . Sau phản ứng polyme hóa, hỗn hợp chất rắn có màu nâu đen, lọc và rửa nhiều lần trong methanol. Để loại bỏ hoàn toàn monome còn dư và xúc tác, chất rắn được đem chiết

Soxhlet bằng dung môi methanol trong 3 ngày. Sản phẩm được sấy khô, thu được tám polyme **P86-P93** dạng bột, màu cam đến nâu đỏ.

Riêng đối với polyme **P89** có nhóm –OH: Hỗn hợp sản phẩm được lọc, rửa nhiều lần với methanol và nước cất để loại FeCl₃ dư và các oligome, thu được chất rắn. Đun hồi lưu chất rắn thu được với dung dịch NaOH 2M trong 24 giờ ở 100°C. Sau phản ứng, phần chất rắn bị loại bỏ, phần dung dịch tan trong nước được trung hòa bằng HCl loãng đến pH = 5–6. Polyme tạo thành được lọc, rửa nhiều lần với nước cất, thu được **P89** dạng bột, màu nâu đậm.

2.3.6. Tổng hợp các polythiophene từ dẫn xuất của acetophenone (P94-P98)

* Tổng hợp các monome từ dẫn xuất của acetophenone (94-98)

Hòa tan 1 mmol **82** trong 10 ml ethanol, sau đó thêm vào hỗn hợp phản ứng 2 mmol acetophenone và 0,5 ml CH₃COOH vào bình cầu. Đun hồi lưu hỗn hợp ở 80°C trong 6 giờ. Chất rắn tách ra được lọc, rửa và kết tinh lại trong ethanol, thu được sản phẩm **86**. Thay các acetophenone thơm bằng các dẫn xuất với nhóm thế R khác nhau (R: OCH₃, OH, Cl, Br), thu được sản phẩm gồm 5 monome **94-98** là các chất rắn, dạng tinh thể hình kim, màu từ trắng đến trắng sữa:

Chất **94**: *N'-(1-phenylethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide*: Tinh thể hình kim, màu trắng, $T_{nc}^0 = 163^\circ\text{C}$, hiệu suất 60%. CTPT C₁₄H₁₄ON₂S: M = 258,9 au. (Phụ lục trang 106)

IR (cm⁻¹): 3402, 3185 (NH), 3020 (C–H), 1660 (C=O), 1547 (C=N). (Phụ lục trang 7)

¹H-NMR [*d*₆-DMSO, δ (ppm), *J* (Hz)]: 7,20 *m* *J* = 2 (H²); 7,11 *dd* *J*₂₋₄ = 1,0, *J*₅₋₄ = 5,0 (H⁴); 7,26 *dd* *J*₂₋₅ = 3,0, *J*₄₋₅ = 5,0 (H⁵); 4,15 *s* (2H, H⁶); 8,90 *s* (H⁸); 7,74–7,76 *m* (H¹¹, H¹⁵); 7,38–7,42 *m* (H¹², H¹³, H¹⁴); 2,22 *s* (H¹⁶). (Phụ lục trang 52, 53)

¹³C-NMR [*d*₆-DMSO, δ (ppm)]: 122,8 (C²), 134,5 (C³), 128,8 (C⁴), 125,4 (C⁵), 34,3 (C⁶), 173,2 (C⁷), 147,3 (C⁹), 137,9 (C¹⁰), 125,4 (C¹¹, C¹⁵), 128,5 (C¹², C¹⁴), 129,4 (C¹³), 12,7 (C¹⁶). (Phụ lục trang 53, 54)

Chất **95**: *N'-(1-(4-methoxyphenyl)ethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide*: Tinh thể hình kim, màu trắng, $T_{nc}^0 = 165^\circ\text{C}$, hiệu suất 75%.

¹H-NMR [*d*₆-DMSO, δ (ppm), *J* (Hz)]: 7,20 *m* (H²); 7,10 *dd* *J*₅₋₄ = 5,0 (H⁴); 7,26 *m* *J*₂₋₅ = 3,0 (H⁵); 4,14 *s* (2H, H⁶); 8,73 *s* (H⁸); 7,71 *d* *J* = 9,0 (H¹¹, H¹⁵); 6,92 *d* *J* = 9,0 (H¹², H¹⁴); 2,18 *s* (H¹⁶); 3,84 *s* (3H, H¹⁷). (Phụ lục trang 58)

Chất 96: *N'*-(1-(4-hydroxyphenyl)ethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide:
Tinh thể kim, màu trắng sữa, T_{nc}⁰ = 200⁰C, hiệu suất 60%. CTPT C₁₄H₁₄O₂N₂S:
M = 274,9 au. (Phụ lục trang 107)

IR (cm⁻¹): 3438, 3188 (NH), 2874 (C–H), 1629 (C=O), 1575 (C=N). (Phụ lục trang 7)

¹H-NMR [*d*₆-DMSO, δ (ppm), *J* (Hz)]: 7,27/7,30 *m* (H²); 7,03/7,07 *d* *J*₅₋₄ = 5,0/4,5 (H⁴); 7,43/7,47 *dd* *J*₂₋₅ = 3,0, *J*₄₋₅ = 5,0 (H⁵); 3,65/3,99 *s* (2H, H⁶); 9,69 *s* (H⁸); 7,63 *d* *J* = 8,5 (H¹¹, H¹⁵); 7,76 *d* *J* = 8,5 (H¹², H¹⁴); 2,18/2,21 *s* (H¹⁶); 10,34 *s* (H¹⁷). (Phụ lục trang 59, 60)

¹³C-NMR [*d*₆-DMSO, δ (ppm)]: 122,3/122,4 (C²), 135,5/135,8 (C³), 128,9/129,0 (C⁴), 125,4/125,6 (C⁵), 34,0/35,7 (C⁶), 166,3/172,4 (C⁷), 152,2 (C⁹), 127,5 (C¹⁰), 127,4/127,8 (C¹¹, C¹⁵), 115,9/115,1 (C¹², C¹⁴), 158,4/158,6 (C¹³), 13,3/13,9 (C¹⁶). (Phụ lục trang 60, 61)

Chất 97: *N'*-(1-(4-chlorophenyl)ethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide:
Tinh thể kim, màu trắng sữa, T_{nc}⁰ = 164⁰C, hiệu suất 60%. CTPT C₁₄H₁₃ON₂SCl: M = 292,8 au. (Phụ lục trang 107)

IR (cm⁻¹): 3484, 3184 (NH), 3103, 2962 (C–H), 1676 (C=O), 1614 (C=C), 1530 (C=N). (Phụ lục trang 8)

¹H-NMR [*d*₆-DMSO, δ (ppm), *J* (Hz)]: 7,28/7,31 *m* (H²); 7,03/7,08 *d* *J*₅₋₄ = 5,0/4,5 (H⁴); 7,44 *dd* *J*₂₋₅ = 3,0, *J*₄₋₅ = 5,0 (H⁵); 3,69/4,03 *s* (2H, H⁶); 10,54/10,59 *s* (H⁸); 7,81 *d* *J* = 8,5 (H¹¹, H¹⁵); 7,46 *d* *J* = 8,0 (H¹², H¹⁴); 2,24/2,27 *s* (H¹⁶). (Phụ lục trang 65, 66)

¹³C-NMR [*d*₆-DMSO, δ (ppm)]: 122,4/122,5 (C²), 135,3/135,5 (C³), 128,7/128,9 (C⁴), 125,5/125,7 (C⁵), 34,0/35,6 (C⁶), 166,6/172,7 (C⁷), 146,0/152,2 (C⁹), 133,6/133,8 (C¹⁰), 127,7/128,0 (C¹¹, C¹⁵), 128,2/128,3 (C¹², C¹⁴), 136,9 (C¹³), 13,4/13,9 (C¹⁶). (Phụ lục trang 67)

Chất 98: *N'-(1-(4-bromophenyl)ethylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide*:
Tinh thể kim, màu trắng sữa, hiệu suất 70%.

IR (cm^{-1}): 3448, 3225 (NH), 3005, 2959 (C–H), 1679, 1661 (C=O), 1660 (C=C), 1542 (C=N). (Phụ lục trang 8)

$^1\text{H-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm), J (Hz)]: 7,19 *m* $J = 1,5$ (H^2); 7,08 *d* $J_{5-4} = 4,5$ (H^4); 7,27 *dd* $J_{2-5} = 3,0$, $J_{4-5} = 5,0$ (H^5); 4,13 *s* (2H, H^6); 8,74 *s* (H^8); 7,61 *d* $J = 8,5$ (H^{11} , H^{15}); 7,53 *d* $J = 9,0$ (H^{12} , H^{14}); 2,19 *s* (H^{16}). (Phụ lục trang 71, 72)

$^{13}\text{C-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm)]: 122,8 (C^2), 134,4 (C^3), 128,7 (C^4), 125,4 (C^5), 34,4 (C^6), 173,5 (C^7), 146,4 (C^9), 136,8 (C^{10}), 127,6 (C^{11} , C^{15}), 131,6 (C^{12} , C^{14}), 123,7 (C^{13}), 12,7 (C^{16}). (Phụ lục 2 trang 72, 73)

*** Tổng hợp các polythiophene từ dẫn xuất của acetophenone (P94-P98)**

Khuấy đều hỗn hợp gồm FeCl_3 (4 mmol) và 30 ml chloroform khan trong bình cầu ba cổ, môi trường khí N_2 trong 15 phút. Sau đó, thêm từ từ hỗn hợp của các monome **94-98** (1 mmol) hòa tan trong 20 ml chloroform khan vào bình cầu, tiếp tục khuấy trong 48 giờ ở nhiệt độ phòng và trong môi trường khí N_2 .

Chất rắn sau phản ứng được lọc, rửa nhiều lần trong methanol và đem chiết Soxhlet bằng dung môi methanol trong 3 ngày để loại bỏ hoàn toàn monome còn dư và xúc tác. Polyme tạo thành được lọc, rửa nhiều lần với nước cất, thu được năm polyme **P94-P98** dạng bột, màu cam đến nâu đỏ.

2.3.7. Tổng hợp poly[*N'*-(3-phenylallylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide] (P99)

*** *N'*-(3-phenylallylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide (99)**

Hòa tan 1 mmol **82** trong 10 ml ethanol, sau đó thêm vào hỗn hợp phản ứng 2 mmol cinnamaldehyde và 0,5 ml CH_3COOH . Đun hồi lưu hỗn hợp ở 80°C trong 6 giờ. Chất rắn tách ra được lọc, rửa và kết tinh lại trong ethanol.

Sản phẩm **99** là chất rắn, tinh thể hình kim, màu vàng nhạt, $T_{\text{nc}}^0 = 204^\circ\text{C}$, hiệu suất 60%. CTPT $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$: $M = 270,8$ au. (Phụ lục trang 108)

IR (cm^{-1}): 3465 (NH), 3167, 3095, 2963 (C–H), 1667 (C=O), 1571 (C=N). (Phụ lục trang 9)

$^1\text{H-NMR}$ [d_6 -DMSO, δ (ppm), J (Hz)]: 7,29 *m* (H^2); 7,05 *m* $J_{2-4} = 1,0$, $J_{5-4} =$

5,0 (H⁴); 7,45 *d* $J_{2-5} = 3,0$, $J_{4-5} = 5,0$ (H⁵); 3,53/3,90 *s* (2H, H⁶); 11,23/11,41 *s* (H⁸); 7,82/7,97 (H⁹); 6,97 *m* (H¹⁰); 7,01 (H¹¹); 7,58–7,60 *m* (H¹³, H¹⁷); 7,36–7,39 *m* (H¹⁴, H¹⁶); 7,33 (H¹⁵). (Phụ lục trang 76)

¹³C-NMR [*d*₆-DMSO, δ (ppm)]: 122,4/122,6 (C²), 135,0/135,2 (C³), 129,0 (C⁴), 125,4/125,7 (C⁵), 33,3/35,8 (C⁶), 165,9/171,4 (C⁷), 145,4/148,3 (C⁹), 125,2/125,4 (C¹⁰), 138,3/ 138,7 (C¹¹, C¹⁵), 135,8 (C¹², C¹⁴), 126,9 (C¹³, C¹⁷), 128,6–128,7 (C¹⁴, C¹⁶), 128,7 (C¹⁵). (Phụ lục trang 77, 78)

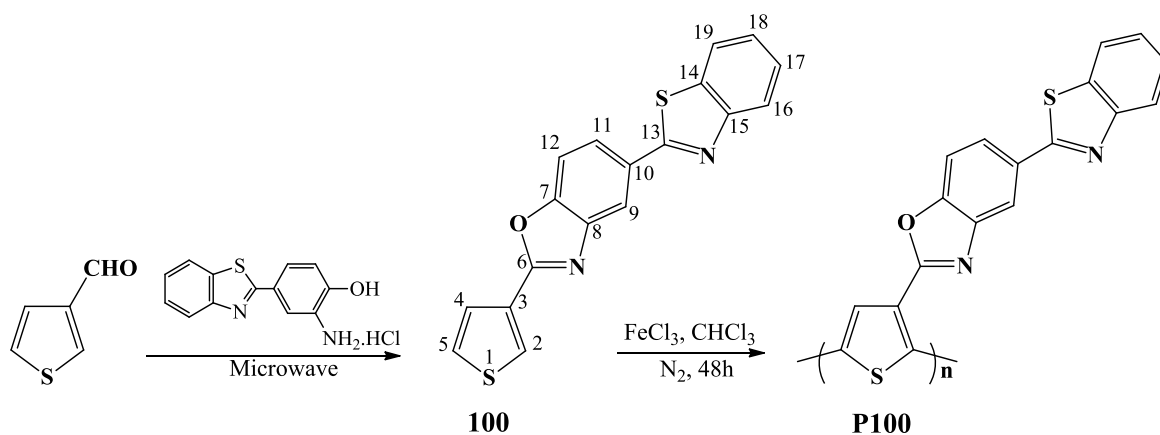
*** Poly[N'-(3-phenylallylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide] (P99)**

Trong bình cầu ba cổ, khuấy đều hỗn hợp gồm FeCl₃ (4 mmol) và 30 ml chloroform khan trong môi trường khí N₂ trong 15 phút. Sau đó, thêm từ từ hỗn hợp của monome **99** (1 mmol) hòa tan trong 20 ml chloroform khan vào bình cầu, tiếp tục khuấy trong 48 giờ ở nhiệt độ phòng và trong môi trường khí N₂.

Hỗn hợp sản phẩm được lọc, rửa nhiều lần với methanol. Để loại bỏ hoàn toàn monome còn dư và xúc tác, chất rắn được đem chiết Soxhlet bằng dung môi methanol trong 3 ngày. Polyme tạo thành được lọc, rửa nhiều lần với nước cất, thu được **P99** dạng bột, màu rêu đậm, hiệu suất 66%.

2.4. TỔNG HỢP DẪN XUẤT CỦA POLYTHIOPHENE CHỨA DỊ VÒNG BENZO[D]THIAZOLE TỪ 3-THIOPHENECARBOXALDEHYDE

Sơ đồ tổng hợp 3:



*** 5-(benzo[d]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[d]oxazole (100)**

Hỗn hợp phản ứng gồm 1 mmol 2-amino-4-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)phenol hydrochloride [27], 1 mmol 3-thiophenecarboxaldehyde và 2 ml acetic acid được chiếu xạ bằng lò vi sóng 400 watt trong 14 phút. Tiến trình phản ứng được theo dõi bằng sắc kí bản mỏng trong hệ dung môi hexane–ethanol (1:1). Thời gian phản ứng 14 phút. Sản phẩm thô được thu hồi, rửa bằng nước lạnh và kết tinh trong hệ dung môi ethanol–nước (4:1).

Sản phẩm **100** là chất rắn, dạng bột mịn màu trắng xám, hiệu suất 87%.

IR (cm⁻¹): 3087, 3056 (C–H), 1621 (C=C), 1616 (C=C), 1576 (C=N). (Phụ lục trang 9)

¹H-NMR [*d*₆-DMSO, δ (ppm), *J* (Hz)]: 8,25 *d* *J*₅₋₂ = 2,0 (H²); 7,82 *d* *J*₂₋₄ = 2,0 (H⁴); 7,47 *dd* *J*₂₋₅ = 3,0, *J*₄₋₅ = 5,0 (H⁵); 8,42 *d* *J*₁₁₋₉ = 1,0 (H⁹); 8,18 *dd* *J* = 1,5, *J*₁₂₋₁₁ = 7,5 (H¹¹); 7,65 *d* *J*₁₁₋₁₂ = 7,5 (H¹²); 8,09 *d* *J*₁₇₋₁₆ = 7,0 (H¹⁶); 7,51 *dd* *J*₁₆₋₁₇ = 7,5, *J*₁₈₋₁₇ = 8,0 (H¹⁷); 7,39 *dd* *J*₁₉₋₁₈ = 7,5, *J*₁₇₋₁₈ = 8,0 (H¹⁸); 7,39 *d* *J*₁₈₋₁₉ = 7,5 (H¹⁹). (Phụ lục trang 81, 82)

¹³C-NMR [*d*₆-DMSO, δ (ppm)]: 128,7 (C²), 128,8 (C³), 126,7 (C⁴), 127,2 (C⁵), 160,9 (C⁶), 152,1 (C⁷), 142,7 (C⁸), 119,3 (C⁹), 130,8 (C¹⁰), 124,8 (C¹¹), 111,0 (C¹²), 167,6 (C¹³), 135,2 (C¹⁴), 154,2 (C¹⁵), 123,2 (C¹⁶), 126,4 (C¹⁷), 125,2 (C¹⁸), 121,6 (C¹⁹). (Phụ lục trang 82, 83)

***Poly{5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(thiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazole} (P100)**

Khuấy đều hỗn hợp gồm FeCl₃ (8 mmol) và 50 ml chloroform khan trong bình cầu ba cổ, môi trường khí N₂ trong 15 phút. Sau đó, thêm từ từ hỗn hợp của monome **100** (2 mmol) hòa tan trong 30 ml chloroform khan vào bình cầu, tiếp tục khuấy trong 48 giờ ở nhiệt độ phòng và trong khí N₂.

Chất rắn sau phản ứng được lọc, rửa nhiều lần trong methanol và đem chiết Soxhlet bằng dung môi methanol trong 3 ngày để loại bỏ hoàn toàn monome còn dư và xúc tác. Sản phẩm được sấy khô, thu được polyme **P100** ở dạng bột, màu nâu đỏ đậm, hiệu suất 62%.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

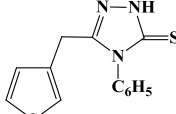
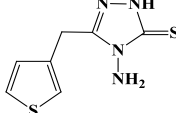
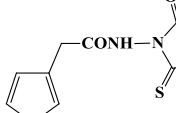
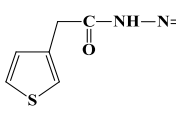
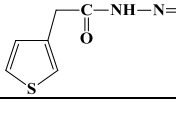
3.1. CẤU TRÚC CỦA CÁC MONOME

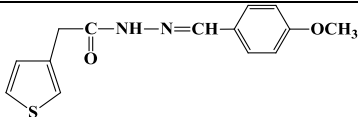
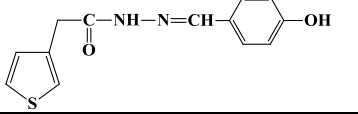
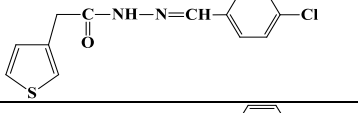
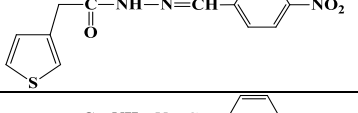
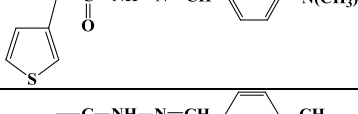
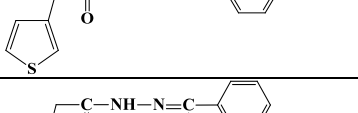
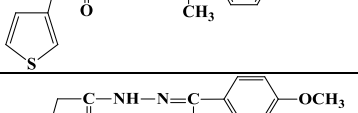
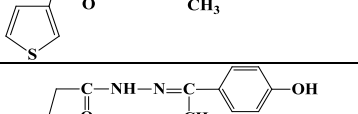
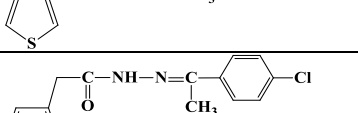
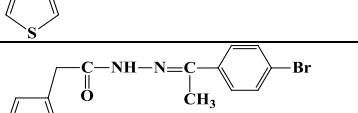
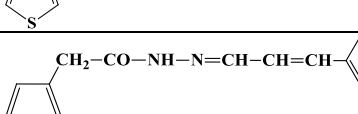
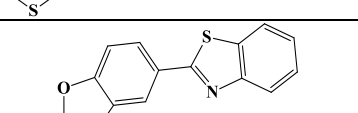

Đã tổng hợp được 18 monome **83-100** mới (chưa có trong tài liệu tham khảo) là các dẫn xuất của thiophene có mạch nhánh ở vị trí số 3. Trong đó bao gồm:

- 2 monome **83, 84** chứa dị vòng 1,2,4-triazole
- 1 monome **85** chứa dị vòng thioxothiazolidin-4-one
- 8 monome **86-93** *N*-thể từ dẫn xuất của benzaldehyde
- 5 monome **94-98** *N*-thể từ dẫn xuất của acetophenone
- 1 monome **99** *N*-thể từ cinnamaldehyde
- 1 monome **100** chứa dị vòng benzo[*d*]thiazole

Cấu trúc của các monome đã được xác định dựa vào các phương pháp vật lý hiện đại: phổ hồng ngoại IR, phổ cộng hưởng từ $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC và HMBC. Nhiệt độ nóng chảy và các số liệu quy kết về phổ IR, $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ được trình bày ở Chương 2 trong phần tổng hợp từng monome. Công thức cấu tạo, màu sắc và hình dạng bề ngoài của các monome được liệt kê ở Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Monome là các dẫn xuất của thiophene 83-100

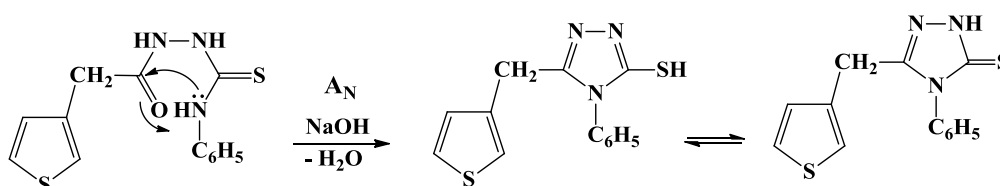
| TT | Kí hiệu | Công thức | T_{nc}^0 | Dạng bề ngoài |
|----|-----------|---|------------|--|
| 1 | 83 |  | 178 | Tinh thể hình kim Màu vàng cam nhạt |
| 2 | 84 |  | 105 | Tinh thể hình kim Màu trắng |
| 3 | 85 |  | 99 | Tinh thể hình kim Màu vàng nhạt |
| 4 | 86 |  | 135 | Tinh thể hình kim Màu trắng |
| 5 | 87 |  | - | Tinh thể hình kim Màu trắng sữa |

| | | | | |
|----|-----|---|-----|------------------------------------|
| 6 | 88 |  | 158 | Tinh thể hình kim Màu trắng |
| 7 | 89 |  | 170 | Tinh thể hình kim Màu trắng sữa |
| 8 | 90 |  | 173 | Tinh thể hình kim Màu trắng |
| 9 | 91 |  | 160 | Tinh thể hình kim Màu vàng |
| 10 | 92 |  | 175 | Tinh thể hình kim Màu đỏ nhạt |
| 11 | 93 |  | 155 | Tinh thể hình kim Màu trắng |
| 12 | 94 |  | 163 | Tinh thể hình kim Màu trắng |
| 13 | 95 |  | 165 | Tinh thể hình kim Màu trắng |
| 14 | 96 |  | 200 | Tinh thể hình kim Màu trắng sữa |
| 15 | 97 |  | 164 | Tinh thể hình kim Màu trắng sữa |
| 16 | 98 |  | - | Tinh thể hình kim Màu trắng sữa |
| 17 | 99 |  | 204 | Tinh thể hình kim Màu vàng nhạt |
| 18 | 100 |  | - | Bột mịn Màu trắng xám |

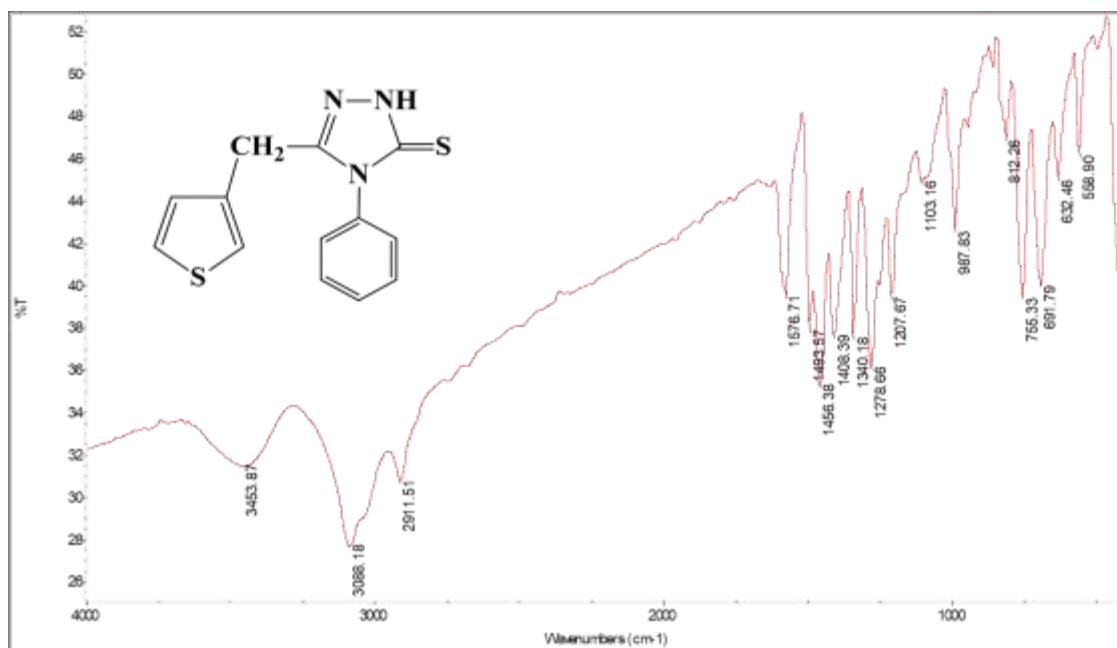
3.1.1. Cấu trúc của các monome

Sau đây là kết quả phân tích cụ thể đối với monome **83** có chứa dị vòng 1,2,4-triazole:

Để tổng hợp dẫn xuất thiophene **83** chứa dị vòng 1,2,4-triazole, 2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide **82** phản ứng với phenylisothiocyanate, chất rắn thu được tiếp tục được đun hồi lưu trong môi trường kiềm. Ở đây xảy ra phản ứng khép vòng nội phân tử. Do sự tấn công của nguyên tử nitơ trong nhóm –NH còn cặp electron tự do vào nguyên tử carbon của nhóm carbonyl –C=O, sau đó xảy ra phản ứng tách nước và tautomer hóa tạo vòng 1,2,4-triazole:



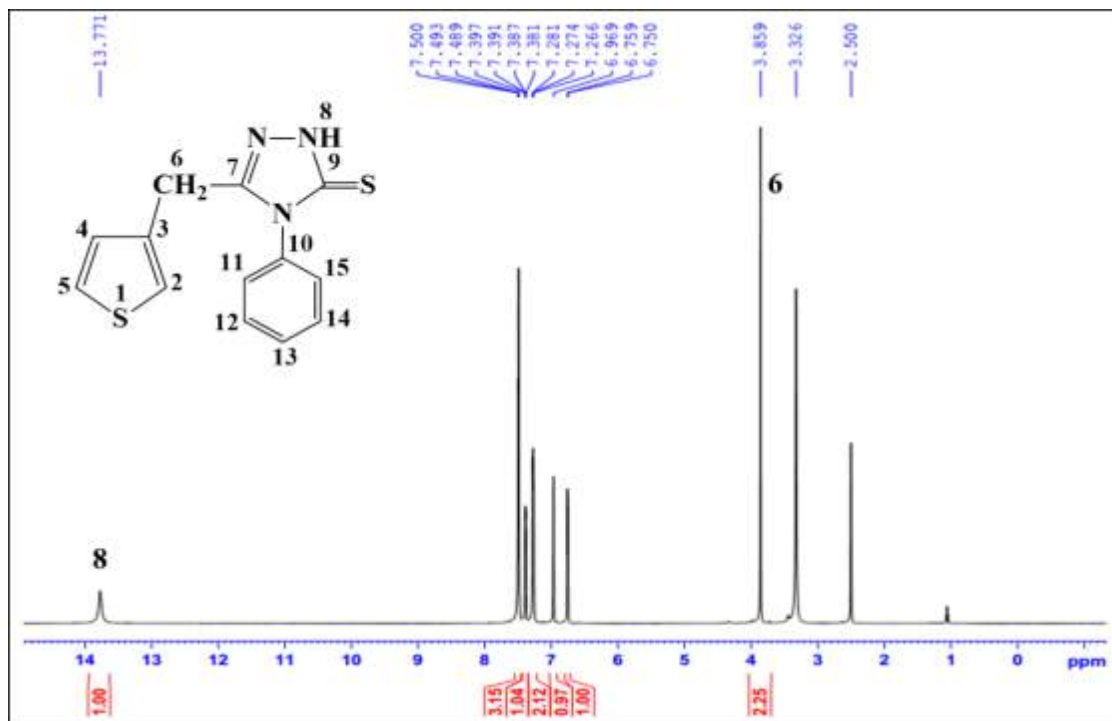
Sản phẩm là chất rắn hình kim, màu vàng cam nhạt, nhiệt độ nóng chảy 178°C cao hơn nhiệt độ nóng chảy của hydrazide. Để xác định cấu trúc của **83**, đã tiến hành đo phổ IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC và nhiễu xạ tia X đơn tinh thể.



Hình 3.1. Phổ IR của 83

Trên phổ hồng ngoại (Hình 3.1) xuất hiện vân phổ hấp thụ tại khoảng 3453 cm^{-1} đặc trưng cho tần số dao động hóa trị của liên kết N–H. Các vân phổ hấp thụ ở khoảng $3088\text{--}2911\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C–H no và C–H

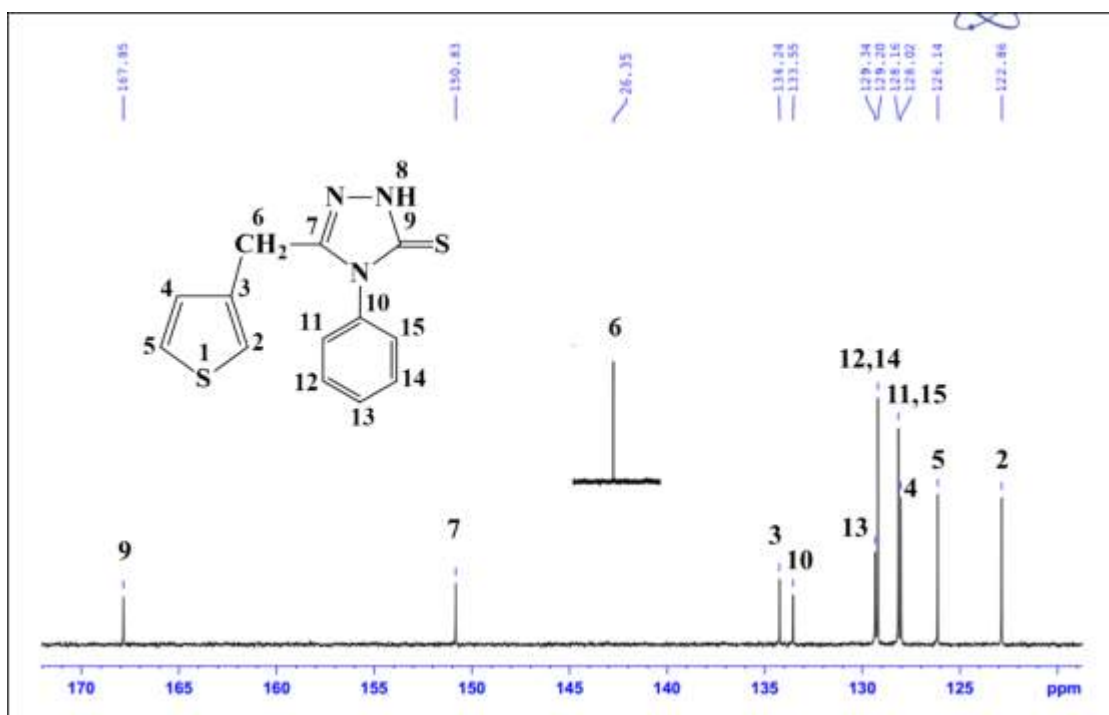
không no. Ngoài ra, còn có vân phổ hấp thụ ở 1576 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=C thơm.



Hình 3.2. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của **83**

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của **83** (Hình 3.2) thể hiện rõ tín hiệu đặc trưng của các proton trong vòng thiophene ở khoảng $6,75\text{--}7,39$ ppm: Tín hiệu cộng hưởng của proton H^2 có độ dịch chuyển hóa học là $\delta = 6,96$ ppm (multiplet). Tín hiệu cộng hưởng của proton H^4 (doublet, $J_{5-4} = 4,5$ Hz) có độ chuyển dịch hóa học nhỏ hơn $\delta = 6,75$ ppm do ít chịu ảnh hưởng đẩy electron của nguyên tử lưu huỳnh trong vòng thiophene. Tín hiệu cộng hưởng của proton H^5 có $\delta = 7,38$ ppm (double-double, $J_{2-5} = 3$ Hz, $J_{4-5} = 5$ Hz). Tín hiệu của proton H^8 (nhóm --NH) ở dạng singlet xuất hiện ở vùng trường yếu ($\delta = 13,77$ ppm).

Trong vùng $7,26\text{--}7,50$ ppm là tín hiệu cộng hưởng của các proton trong vòng phenyl. Tín hiệu của hai proton H^{11} , H^{15} có $\delta = 7,26\text{--}7,28$ ppm và có hằng số tách $J = 7,5$ Hz; còn tín hiệu của ba proton H^{12} , H^{13} và H^{14} có $\delta = 7,48\text{--}7,50$ ppm. Tín hiệu cộng hưởng của hai proton H^{11} và H^{15} dịch chuyển về phía trường mạnh hơn so với ba proton của H^{12} , H^{13} và H^{14} do gần nguyên tử nitơ hút electron.

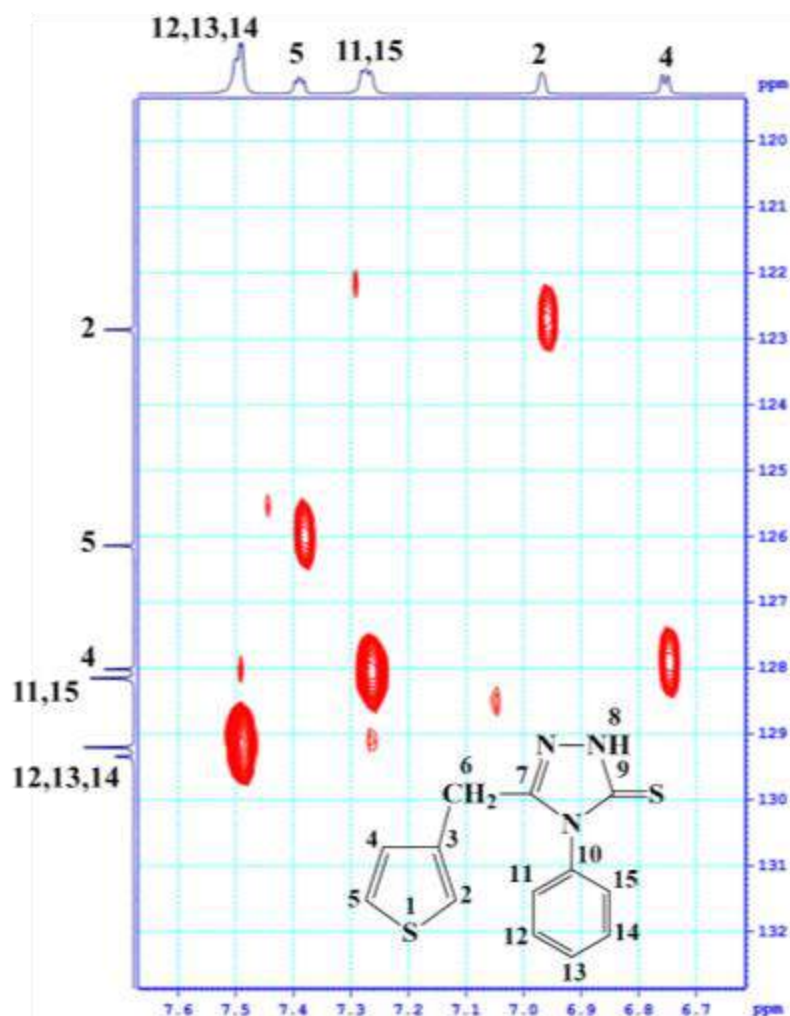


Hình 3.3. Một phần phổ ^{13}C -NMR của **83**

Trên phổ ^{13}C -NMR của **83** (Hình 3.3) có 11 pic tương đương với 13 nguyên tử carbon (có 2 cặp nguyên tử carbon tương đương) trong công thức dự kiến. Trong vùng trường mạnh, xuất hiện một tín hiệu cộng hưởng của nhóm methylene (C^6) với độ chuyển dịch hóa học $\delta = 26,35$ ppm. Vùng trường yếu nhất có tín hiệu cộng hưởng ở 167,85 ppm của C^9 , do C^9 liên kết với hai nguyên tử nitơ và một nguyên tử lưu huỳnh, đều là các nguyên tử có độ âm điện lớn làm tăng độ chuyển dịch hóa học. Nguyên tử carbon còn lại (C^7) của dị vòng triazole xuất hiện ở trường yếu hơn với $\delta = 150,83$ ppm.

Tín hiệu cộng hưởng của các nguyên tử carbon trong vòng thiophene và vòng benzene ở khoảng 122,86–134,24 ppm. Để tiến hành quy kết rõ hơn các tín hiệu proton và nguyên tử carbon trong dị vòng thiophene và vòng benzene, đã tiến hành đo thêm phổ hai chiều HSQC và HMBC.

Dựa vào phổ tương tác trực tiếp HSQC, quy kết được các proton ứng với nguyên tử carbon tương ứng, tìm được vân giao của các cặp proton tương đương và các cặp nguyên tử carbon tương đương. Vân đơn ở 3,85 ppm của proton H^6 có giao với C^6 ở $\delta = 26,35$ ppm.



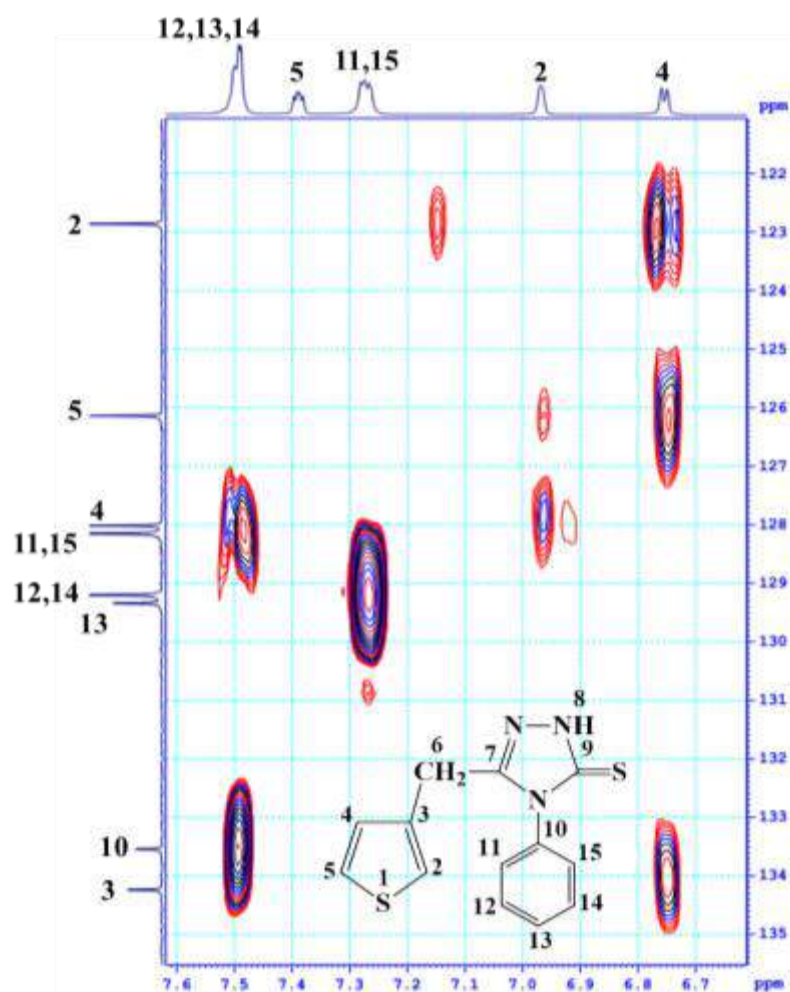
Hình 3.4. Một phần phổ HSQC của 83

Đối với dị vòng thiophene:

Xác định được C^2 ($\delta = 122,86$ ppm), C^4 ($\delta = 128,02$ ppm) và C^5 ($\delta = 126,14$ ppm) do trên phổ HSQC lần lượt xuất hiện pic giao với các proton H^2 , H^4 và H^5 .

Đối với vòng benzene:

Vân bội ở khoảng 7,26–7,28 ppm của hai proton H^{11} và H^{15} có giao với C^{11} và C^{15} ở $\delta = 128,16$ ppm trên phổ HSQC; giao với C^{13} ($\delta = 129,34$ ppm) trên phổ HMBC. Vân bội ở khoảng 7,48–7,50 ppm của ba proton H^{12} , H^{13} và H^{14} có giao với C^{12} , C^{13} và C^{14} ở $\delta = 129,20$ – $129,34$ ppm trên phổ HSQC; giao với C^{11} , C^{15} ở $\delta = 128,16$ ppm và giao với C^{10} ở $\delta = 133,55$ ppm trên phổ HMBC.

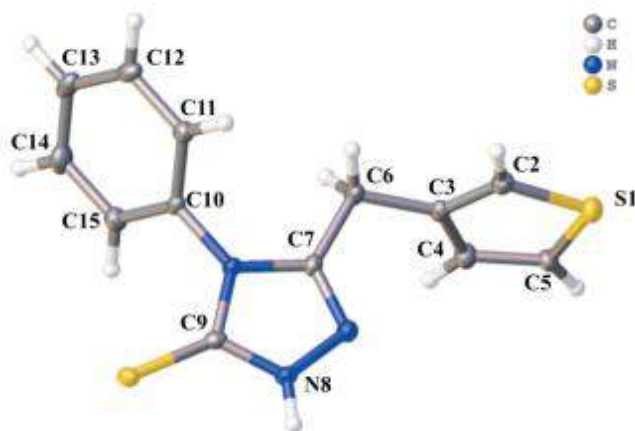


Hình 3.5. Một phần phổ HMBC của 83

Bảng 3.2. Bảng quy kết tín hiệu phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , ppm) của 83

| Vị trí | $^1\text{H-NMR}$ | $^{13}\text{C-NMR}$ |
|--------|--------------------------------------|---------------------|
| 2 | 6,96 (m, 1H) | 122,86 |
| 3 | - | 134,24 |
| 4 | 6,75 (d, 1H) $J = 4,5$ Hz | 128,02 |
| 5 | 7,38 (dd, 1H) $J = 3$ Hz, $J = 5$ Hz | 126,14 |
| 6 | 3,85 (s, 2H) | 26,35 |
| 7 | - | 150,83 |
| 8 | 13,77 (s, 1H) | - |
| 9 | - | 167,85 |
| 10 | - | 133,55 |
| 11, 15 | 7,26–7,28 (m, 2H) | 128,16 |
| 12, 14 | 7,48–7,50 (m, 3H) | 129,20 |
| 13 | | 129,34 |

* Cấu trúc của **83** sử dụng nhiễu xạ tia X đơn tinh thể



Hình 3.6. Cấu trúc của 83 xác định bằng nhiễu xạ tia X đơn tinh thể

Vòng phenyl tạo góc xoắn $63,35 (9)^\circ$ với mặt phẳng của vòng 1,2,4-triazole và góc xoắn $47,35 (9)^\circ$ với mặt phẳng của vòng thiophene. Trong tinh thể, các chuỗi phân tử hình thành bởi các tương tác N–H...S chạy dọc theo trục tinh thể c. Vòng 1,2,4-triazole và phenyl tương tác với nhau qua tương tác π – π với khoảng cách giữa tâm của các vòng là $3.4553 (10) \text{ \AA}$. Vòng thiophene tham gia vào tương tác C–H...S và C–H... π . Các tương tác nội phân tử trong mạng tinh thể được phân tích sâu hơn bằng cách sử dụng phương pháp phân tích bề mặt Hirshfield. Kết quả cho thấy liên kết chiếm ưu thế nhất là H...H ($35,8\%$), tiếp sau là S...H/H...S ($26,7\%$) và C...H/H...C ($18,2\%$).

Bảng 3.3. Dữ liệu từ phổ nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của 83

| | |
|---|-----------------------------------|
| Công thức kinh nghiệm / M | $C_{13}H_{11}N_3S / 278,37$ |
| Nhiệt độ / K | 100,0 |
| Hệ tinh thể | Đơn tà |
| Kích thước ô mạng (Å): a, b, c | 8,8234(7); 16,0662(13); 9,7435(8) |
| Góc ($^\circ$): α, β, γ | 90; 116,319(2); 90 |
| Thể tích ô mạng cơ sở (Å ³) | 1238,05(17) |
| Kích thước tinh thể (mm) | $0,308 \times 0,212 \times 0,093$ |

Cấu trúc của **83** xác định bằng phương pháp X-ray phù hợp với kết quả xác định bằng cách phối hợp các phổ IR và NMR, nhưng về chi tiết thì ưu việt hơn ở điểm sau: Cho thấy rõ sự có mặt của liên kết NH–C=S trong vòng triazole.

Như vậy, các số liệu về nhiệt độ nóng chảy, phổ IR, NMR và X-ray đã xác nhận sản phẩm thu được là monome 4-phenyl-3-(thiophen-3-yl-methyl)-1*H*-1,2,4-triazole-5(4*H*)-thione **83**.

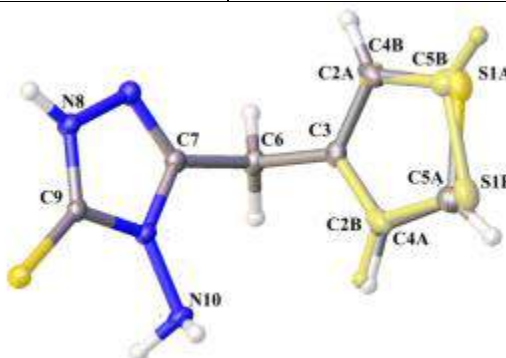
3.1.2. Cấu trúc tinh thể của các monome chứa dị vòng

Phương pháp nhiễu xạ đơn tinh thể tia X được sử dụng để hoàn tất việc xác định cấu trúc của 3 monome mới **83-85** có chứa dị vòng. Dưới đây là kết quả phân tích cấu trúc tinh thể của hai monome còn lại: **84** và **85**.

* Cấu trúc tinh thể của **84**

Bảng 3.4. Dữ liệu từ phổ nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của **84**

| | |
|---|--|
| Công thức kinh nghiệm / M | C ₇ H ₈ N ₄ S ₂ / 212,29 |
| Nhiệt độ / K | 100 |
| Hệ tinh thể | Đơn tà |
| Kích thước ô mạng (Å): a, b, c | 7,6904 (4), 13,0429 (7), 9,0220 (4) |
| Thể tích ô mạng cơ sở (Å ³) | 904,95 (8) |
| Kích thước tinh thể (mm) | 0,32 × 0,20 × 0,08 |



Hình 3.7. Cấu trúc của **84** xác định bằng nhiễu xạ tia X đơn tinh thể

Vòng thiophene chiếm hai vị trí theo hai hướng ngược nhau với tỉ lệ xác suất 0,6957 (15) : 0,30 (15). Mặt phẳng của vòng 1,2,4-triazole tạo góc nhị diện 75,02 (17)^o với thành phần chính của vòng thiophene. Trong tinh thể, hai loại đime được tạo thành bởi các tương tác N–H...S. Chuỗi phân tử tạo thành từ liên kết bởi các tương tác yếu hơn N–H...N chạy dọc theo hướng [101]. Vòng thiophene tham gia vào tương tác π – π và C–H... π .

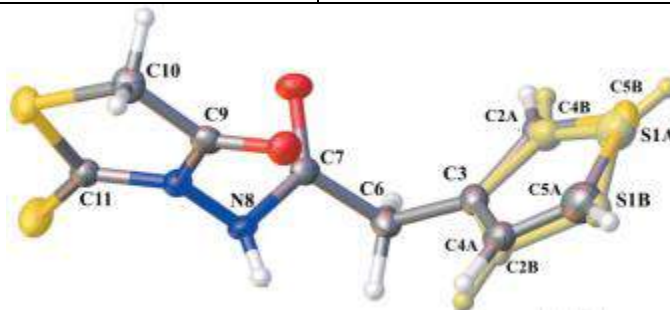
* Cấu trúc tinh thể của **85**

Hợp chất **85** kết tinh với hai phân tử (A và B) trong đơn vị cấu trúc bất đối

xúng. Hai phân tử có cấu dạng tương tự nhau và liên kết với nhau qua liên kết hydro N–H...O. Trong cả hai phân tử, vòng thiophene chiếm hai vị trí với xác suất tương ứng cho phân tử A là 0,6727 (17) và 0,3273 (17) và cho phân tử B là 0,7916 (19) và 0,2084 (19). Trong phân tử A và B, các vòng nằm cạnh lần lượt tạo với nhau góc $79,7 (2)^\circ$ và góc $66,8 (2)^\circ$. Chuỗi phân tử tạo thành bởi liên kết hydro N–H...O chạy dọc theo hướng trục tinh thể a. Sự tương tác giữa các chuỗi liên kế thông qua liên kết hydro N–H...O tạo ra hai loại cấu trúc vòng, trong đó mỗi vòng chứa bốn phân tử.

Bảng 3.5. Dữ liệu từ phổ nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của **85**

| | |
|---|--------------------------------------|
| Công thức kinh nghiệm / M | $C_9H_8N_2O_2S_3$ / 272,35 |
| Nhiệt độ / K | 100 |
| Hệ tinh thể | Triclinic |
| Kích thước ô mạng (Å): a, b, c | 9,6205 (3); 10,8252 (3); 11,5703 (3) |
| Góc ($^\circ$): α , β , γ | 97,836 (2); 102,720 (2); 95,047 (2) |
| Thể tích ô mạng cơ sở (Å ³) | 1149,42 (6) |
| Kích thước tinh thể (mm) | 0,22 × 0,07 × 0,04 |



Hình 3.8. Cấu trúc của **85** xác định bằng nhiễu xạ tia X đơn tinh thể

3.2. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA POLY[(THIOPHENE-3-YL-ACETIC) ACID] VÀ CÁC POLYELECTROLYTE TỪ POLY[(THIOPHENE-3-YL-ACETIC) ACID]

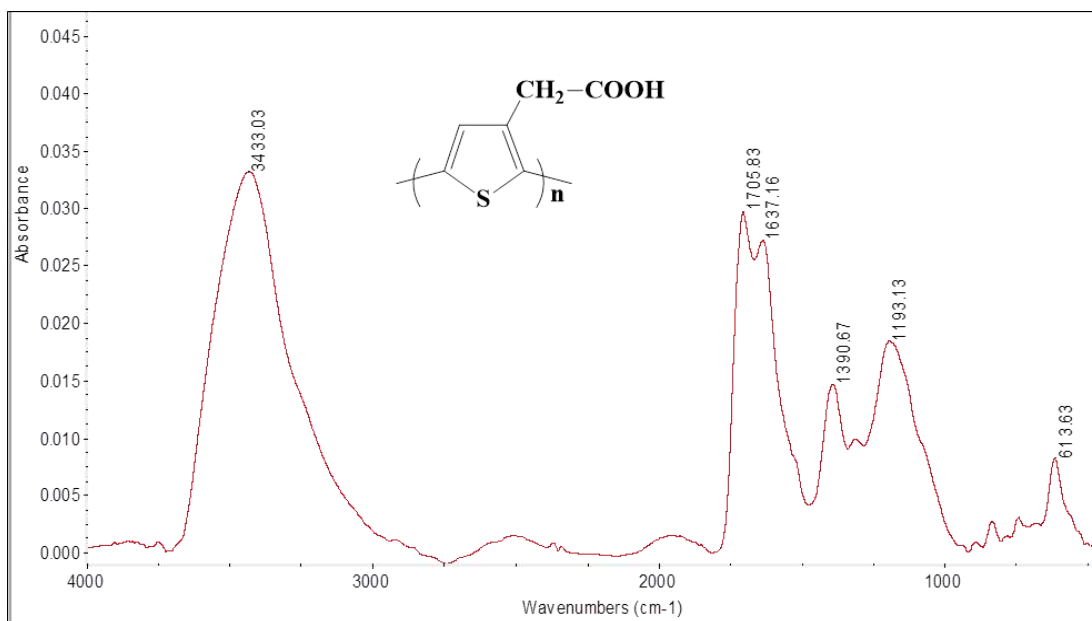
3.2.1. Cấu trúc và tính chất của poly[(thiophene-3-yl-acetic) acid] (PTAA)

3.2.1.1. Cấu trúc của poly[(thiophene-3-yl-acetic) acid] (PTAA)

* Phổ IR của PTAA

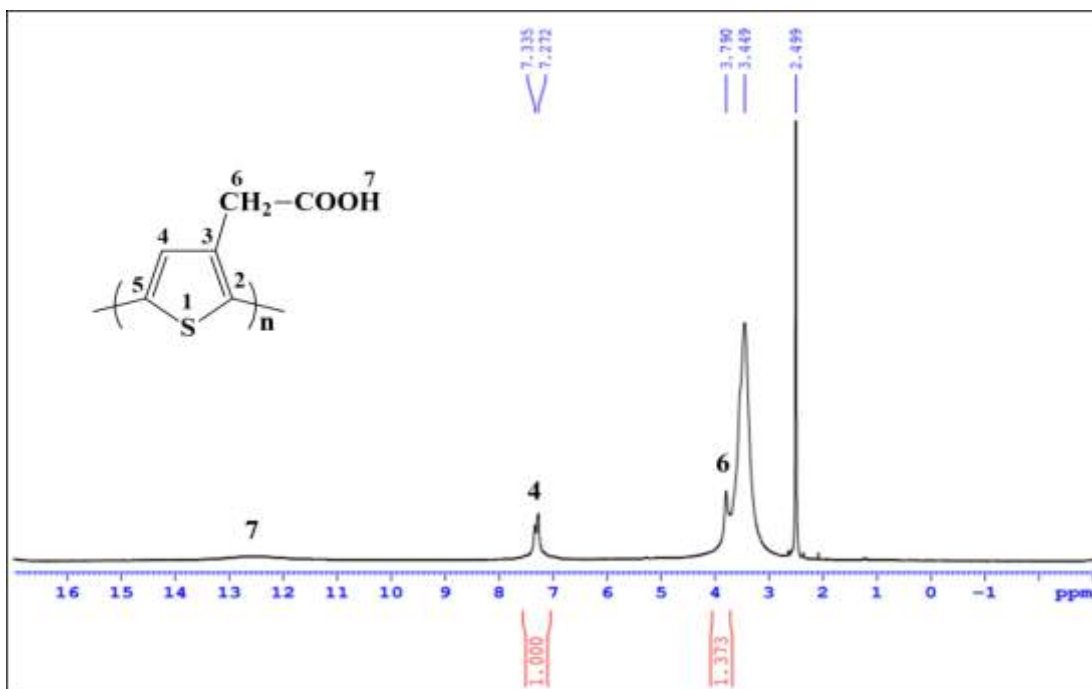
Trên phổ IR của PTAA (Hình 3.9) xuất hiện vân phổ hấp thụ của nhóm carbonyl C=O ứng với một cực đại ở 1705 cm^{-1} . Vân phổ hấp thụ ở dạng tù với

cường độ mạnh ở khoảng $3600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết O–H, che khuất các tín hiệu dao động hóa trị của nhóm C–H no và C–H không no. Vân phổ hấp thụ ở 1637 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của hệ liên hợp C=C–C=C được hình thành trong mạch liên hợp polythiophene.



Hình 3.9. Phổ IR của PTAA

* Phổ ¹H-NMR của PTAA



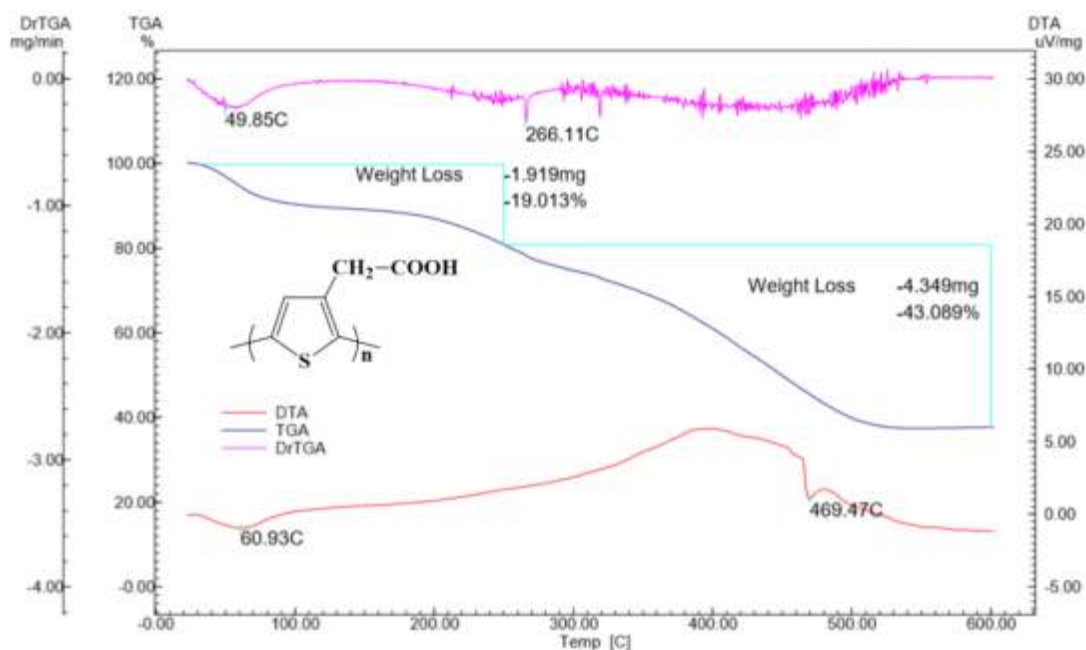
Hình 3.10. Phổ ¹H-NMR của PTAA

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của **PTAA** (Hình 3.10) cho thấy phản ứng polyme hoá đã xảy ra. Có thể thấy điều này qua hình dạng phổ với tín hiệu của các proton ở dạng vân tù đặc trưng cho polyme: tín hiệu cộng hưởng của proton vòng thiophene nằm trong khoảng 7,27–7,33 ppm. Tín hiệu cộng hưởng ở khoảng 3,79 ppm đặc trưng cho proton H^δ nhóm methylene $-\text{CH}_2$ gắn với vòng thiophene (bị che khuất một phần bởi pic dung môi DMSO) phù hợp với proton nhóm methylene $-\text{CH}_2$ của monome ở 3,69 ppm. Tín hiệu cộng hưởng của proton nhóm $-\text{COOH}$ không được thể hiện rõ, chỉ ứng với một phần hơi gồ ở khoảng trên 12 ppm.

3.2.1.2. Tính chất của poly[(thiophene-3-yl-acetic) acid] (PTAA)

* TGA của PTAA

Dựa vào đường TGA, khoảng 10% khối lượng ban đầu của **PTAA** giảm khi tăng từ nhiệt độ phòng lên đến 200°C do sự bay hơi của nước bị hấp phụ vào polyme. Sự giảm khối lượng này ứng với pic thu nhiệt ở 60°C trên đường DTA.



Hình 3.11. Giảm đồ nhiệt vi sai của PTAA

Khối lượng của **PTAA** giảm liên tục khi nhiệt độ tăng lên trên 200°C với khoảng 62% trọng lượng ban đầu của polyme đã bị mất ở 600°C trong môi trường không khí. Trong khoảng nhiệt độ từ 250°C đến 600°C , khối lượng của polyme

giảm 43,08%. Đường DTA cũng chỉ ra rằng sự phân hủy của polyme bắt đầu ở trên 200°C. Trên 600°C, khối lượng mẫu vẫn còn 37,89%.

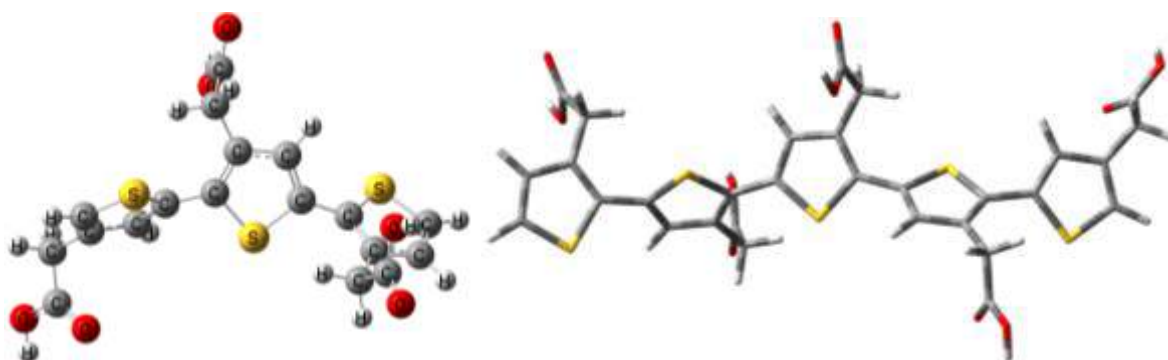
Có thể thấy rằng, **PTAA** có độ bền nhiệt cao, điều này có thể giải thích do sự hình thành liên kết hydro giữa các nhóm –COOH trong mạch nhánh của polyme. So sánh với kết quả nghiên cứu của nhóm Z. Durmus, đối với poly[(thiophen-3-yl-acetic) acid] cũng được tổng hợp bằng phương pháp hóa học, khối lượng của polyme giảm 45% khi tăng nhiệt độ đến 700°C trong môi trường khí trơ [33, 56]. Có thể thấy, **PTAA** tổng hợp được có độ bền nhiệt khá tốt.

* Mô hình cấu trúc, phổ UV-Vis và biểu đồ năng lượng của PTAA bằng phương pháp hóa tính toán

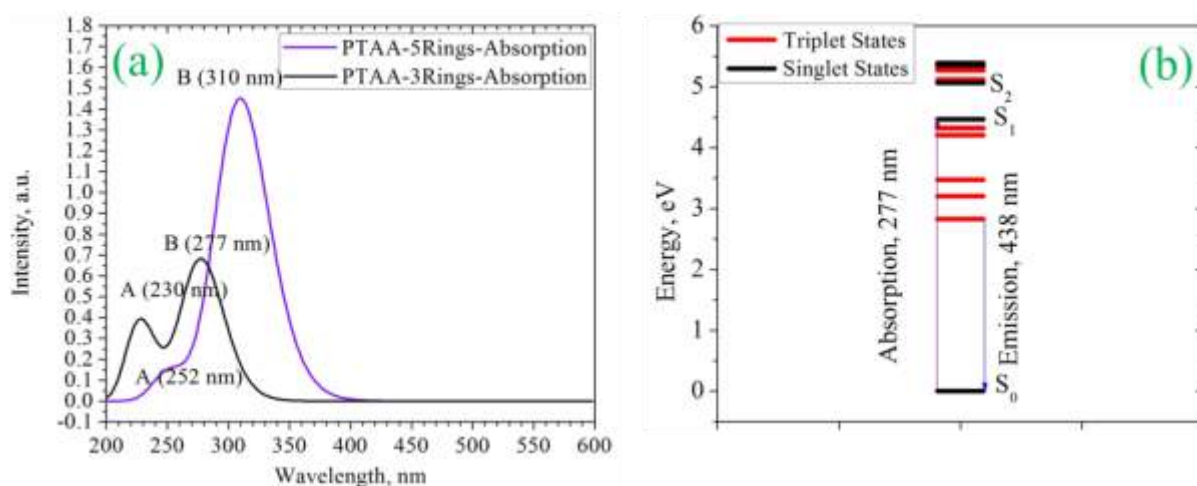
Trong phần nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng phương pháp DFT ở mức lý thuyết CAM-B3LYP/6-31+G(d) với mô hình **PTAA** chứa 3 vòng và 5 vòng để xây dựng mô hình cấu trúc, phổ UV-Vis và biểu đồ năng lượng.

Với **PTAA** chứa 3 vòng, hai dải hấp thụ tập trung ở bước sóng 230 nm và 277 nm (đường màu đen). Với **PTAA** chứa 5 vòng, hai dải hấp thụ tập trung ở bước sóng 252 nm và 310 nm (đường màu tím) (Hình 3.11).

Điều này phù hợp với lý thuyết, khi độ dài mạch polythiophene liên hợp tăng lên, khoảng cách giữa các mức năng lượng giảm, do đó các vân hấp thụ chuyển dịch về bước sóng dài hơn (từ 277 nm sang 310 nm) và cường độ hấp thụ tăng (từ 0,7 a.u. lên 1,45 a.u.).



Hình 3.11. Cấu trúc không gian của PTAA (3 vòng và 5 vòng) được tối ưu hóa



Hình 3.12. Phổ UV-Vis (3 vòng và 5 vòng) trong nước (a) và biểu đồ năng lượng của PTAA (3 vòng) trong nước (b)

Phổ hấp thụ UV-Vis của **PTAA** được biểu thị ở Hình 3.12 và Hình 3.15. Các đường màu đen thể hiện cho trạng thái singlet và các đường màu đỏ đại diện cho trạng thái triplet.

3.2.2. Cấu trúc và tính chất của các polyelectrolyte từ poly[(thiophene-3-yl-acetic) acid]

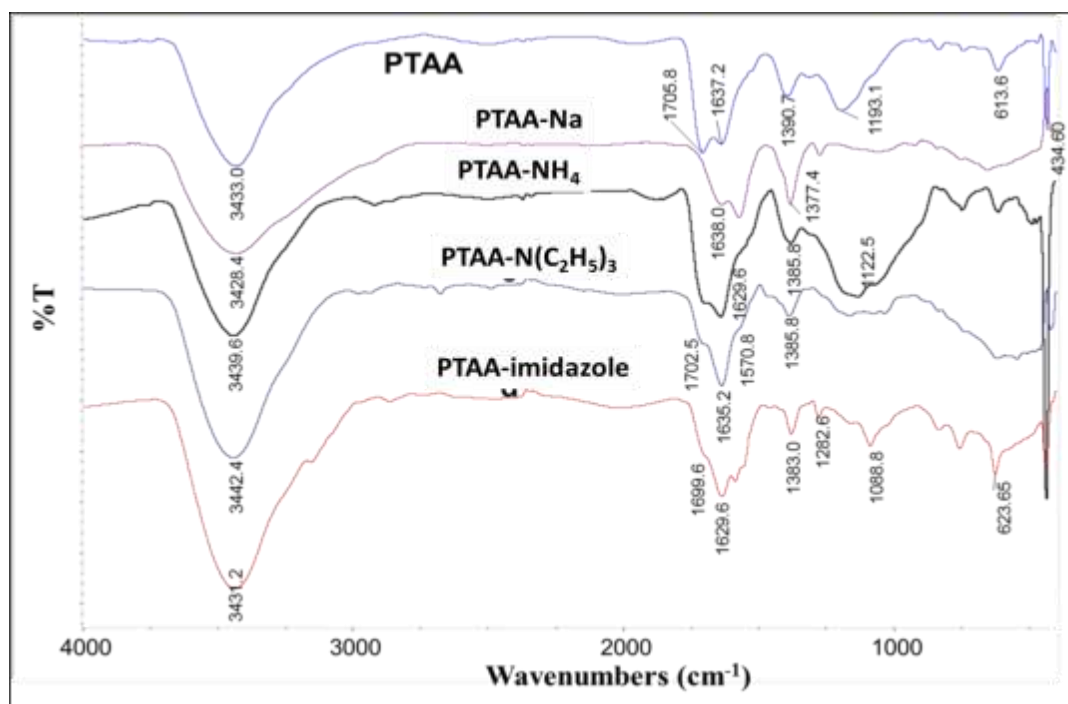
Phản ứng trung hòa của **PTAA** với các dung dịch NaOH, ammonium hydroxide, triethylamine và *N*-methylimidazole, lần lượt thu được bốn polyelectrolyte tương ứng:

| | |
|--|---|
| (PTAA-Na) | sodium poly(3-thiophene acetate) |
| (PTAA-NH₄) | ammonium poly(3-thiophene acetate) |
| (PTAA-NH(C₂H₅)₃) | triethylammonium poly(3-thiophene acetate) |
| (PTAA-imidazole) | <i>N</i> -methylimidazolium poly(3-thiophene acetate) |

Đã có một số công trình nghiên cứu về các polyelectrolyte tổng hợp từ poly[(thiophene-3-yl-acetic) acid] và các dung dịch bazơ của các ion kiềm Li⁺ đến Cs⁺ [76, 99, 138]. Tuy nhiên, chưa có một nghiên cứu nào về các polyelectrolyte tổng hợp từ **PTAA** và các dung dịch bazơ: ammonium hydroxide, triethylamine và *N*-methylimidazole như trong luận án.

3.2.2.1. Cấu trúc của các polyelectrolyte từ poly[(thiophene-3-yl-acetic)acid]

* **Phổ IR của PTAA và các polyelectrolyte**



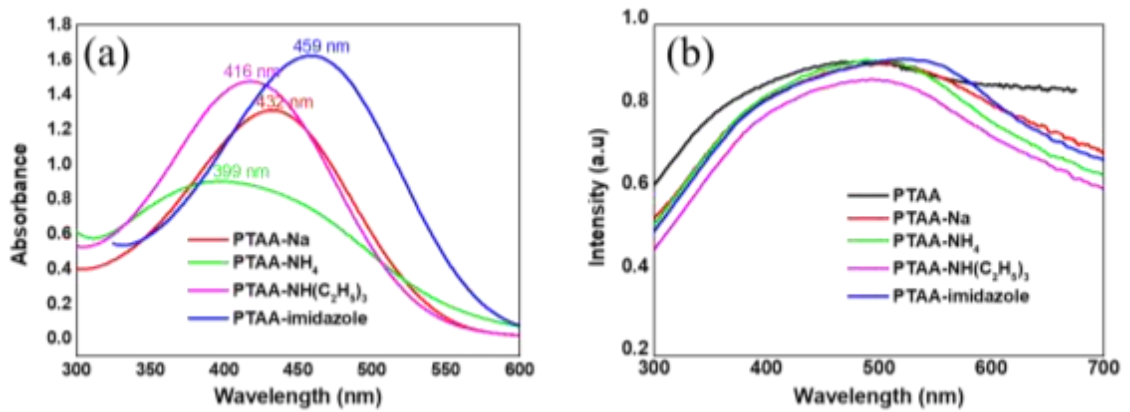
Hình 3.13. Phổ IR của PTAA và các polyelectrolyte

Nhìn vào phổ hồng ngoại (Hình 3.13), nhận thấy không có sự khác biệt lớn giữa các polyelectrolyte **PTAA-Na**, **PTAA-NH₄**, **PTAA-NH(C₂H₅)₃**, **PTAA-imidazole** và polyme gốc **PTAA**. Nguyên nhân do vẫn có đầy đủ các dao động hóa trị của các liên kết: C=O (1705–1699 cm^{-1}), C–H no và C–H không no (bị che khuất) ở vùng 3100–2900 cm^{-1} , C–C trong vòng thiophene ở vùng dưới 1600 cm^{-1} . Ngoài ra, còn có sự xuất hiện của vân phổ ở khoảng 1637–1629 cm^{-1} với cường độ mạnh và rõ, đặc trưng cho dao động hóa trị của hệ liên hợp C=C–C=C được hình thành trong mạch polyme.

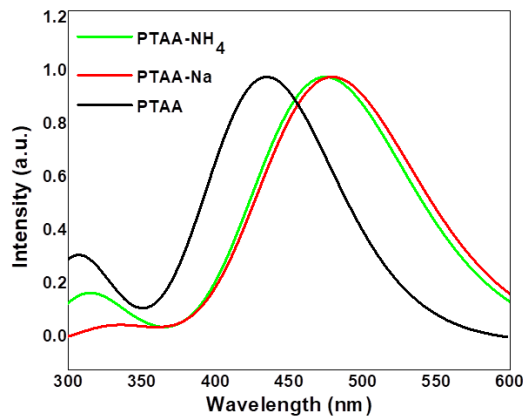
*** Phổ UV-Vis của PTAA và các polyelectrolyte**

Bảng 3.6. Vân hấp thụ UV-Vis của PTAA và các polyelectrolyte, λ_{max} (nm)/ $\log \xi$

| Mẫu | Tính toán | Thực nghiệm | |
|--|-----------|-------------|------------|
| | Dung dịch | Dung dịch | Rắn |
| PTAA | 434 | - | 471/0,9115 |
| PTAA-Na | 479 | 432/1,3070 | 510/0,9062 |
| PTAA-NH₄ | 474 | 399/0,9049 | 487/0,9152 |
| PTAA-NH(C₂H₅)₃ | - | 416/1,4764 | 492/0,8668 |
| PTAA-imidazole | - | 459/1,6272 | 525/0,9171 |



Hình 3.14. Phổ UV-Vis của PTAA và các polyelectrolyte trong nước (a) và dạng rắn (b) – thực nghiệm



Hình 3.15. Phổ UV-Vis của PTAA, PTAA-Na và PTAA-NH₄ (tính toán theo DFT)

Phổ UV-Vis và giá trị λ_{\max} cùng cường độ hấp thụ của vân hấp thụ của các polyelectrolyte trong dung dịch nước theo thực nghiệm và tính toán được trình bày ở Hình 3.14a, Hình 3.15 và Bảng 3.6. Có thể thấy:

Thứ nhất, kết quả tính toán có λ_{\max} hấp thụ cao hơn so với kết quả thực nghiệm do tính toán lý thuyết trong dung môi nhưng không tính được ảnh hưởng của nước đến sự đồng phẳng của mạch liên hợp. Trên thực tế, polyme trong dung dịch sẽ chuyển động tự do trong quá trình hòa tan và tương tác giữa các phân tử dung môi làm phân tử polyme quay tự do, từ đó ảnh hưởng đến hệ liên hợp, làm giảm giá trị λ_{\max} hấp thụ.

Thứ hai, polyme gốc **PTAA** cũng như các polyelectrolyte đều hấp thụ ở vùng sóng dài (399–525 nm) tương ứng với sự chuyển trạng thái $\pi \rightarrow \pi^*$ do mạch liên hợp π polythiophene. Ở trạng thái rắn, λ_{\max} của cả bốn polyelectrolyte đều cao

hơn so với polyme gốc **PTAA**. Điều này có thể giải thích như sau: giá trị λ_{\max} cao của các polyelectrolyte là do sự xuất hiện của nhóm mang điện $-\text{COO}^-$ ưu tiên sự hình thành của mạch liên hợp giữa các vòng thiophene ở dạng đồng phẳng so với dạng xoắn, từ đó làm tăng tính linh động của các electron π chạy dọc mạch liên hợp trong polyelectrolyte. So sánh với phổ hấp thụ của sodium poly(3-thiophene acetate) trong dung dịch thể hiện một dải phổ tương ứng sự chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạch chính có $\lambda_{\max} = 429$ nm (Gregor Hostnik [76]) hay $\lambda_{\max} = 435$ nm (Vallat P. [138]), có thể thấy gần như không có sự khác biệt so với **PTAA-Na** đã được tổng hợp với $\lambda_{\max} = 432$ nm.

Thứ ba, sự thay đổi bước sóng hấp thụ của các mẫu phụ thuộc vào bản chất của các nhóm mang điện trong dung dịch. Trong đó, **PTAA-NH₄** có λ_{\max} cũng như cường độ hấp thụ yếu nhất do phản ứng giữa polyme gốc **PTAA** và dung dịch ammonium hydroxide yếu nên giá trị λ_{\max} chủ yếu vẫn phụ thuộc vào gốc $-\text{COOH}$. Ba polyelectrolyte còn lại hấp thụ ở bước sóng dài hơn 17–70 nm do được tổng hợp từ các dung dịch bazơ mạnh, giá trị λ_{\max} phụ thuộc vào nồng độ của ion $-\text{COO}^-$. Trong đó, **PTAA-imidazole** với cực đại hấp thụ lớn nhất có thể do nhóm mang điện có dị vòng thơm imidazole làm tăng hiệu ứng liên hợp. Phổ hấp thụ UV-Vis phụ thuộc vào bản chất của các ion mang điện trong dung dịch cũng đã được chứng minh theo nghiên cứu của nhóm McCollough với poly[3-(thiophen-3-yl)propionic acid]), giá trị λ_{\max} thay đổi 40 nm khi ion mang điện thay đổi từ Li^+ sang Cs^+ [99].

Với phổ UV-Vis của **PTAA** và các polyelectrolyte ở dạng rắn (Hình 3.14b):

So với phổ hấp thụ của các mẫu tương ứng ở dạng dung dịch, phổ hấp thụ ở dạng rắn đều có λ_{\max} hấp thụ ở vùng bước sóng dài hơn khoảng 70–90 nm do sự gia tăng tương tác sắp xếp chồng lớp $\pi-\pi$ giữa các chuỗi trong mạch polythiophene [54]. So với phổ hấp thụ của poly[(thiophene-3-yl-acetic) acid] ở trạng thái rắn với $\lambda_{\max} = 416$ nm (Gregor Hostnik [76]), **PTAA** đã được tổng hợp hấp thụ ở bước sóng dài hơn với $\lambda_{\max} = 471$ nm do có mạch liên hợp π dài hơn và tính đồng phẳng của mạch polyme cao hơn.

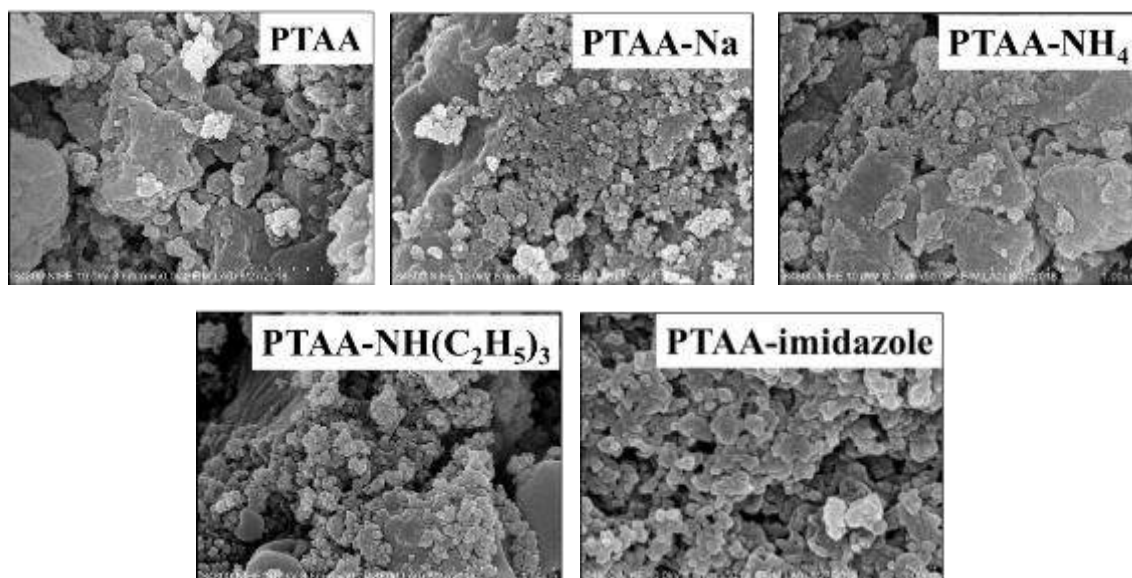
λ_{\max} hấp thụ của các polyelectrolyte có sự khác biệt so với polyme gốc **PTAA**, tuy nhiên, sự khác biệt là không đáng kể đối với hai polyelectrolyte **PTAA-NH₄** và **PTAA-NH(C₂H₅)₃** do phản ứng giữa polyme gốc **PTAA** và dung dịch ammonium hydroxide hay triethylamine yếu nên giá trị λ_{\max} chủ yếu vẫn phụ thuộc vào gốc $-\text{COOH}$. Trong khi đó, hai polyelectrolyte **PTAA-Na** và **PTAA-imidazole** có giá trị λ_{\max} hấp thụ lớn hơn so với polyme gốc **PTAA** khá nhiều (39 nm và 54 nm) do giá trị λ_{\max} chủ yếu là ảnh hưởng của các nhóm mang điện $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ và $-\text{COO}^-\text{imidazole}^+$.

Vậy có thể thấy rằng khi tăng độ bazơ của các gốc ester trong các polyelectrolyte thì giá trị λ_{\max} hấp thụ tăng lên.

3.2.2.2. Hình thái và tính chất của các polyelectrolyte từ poly[(thiophene-3-yl-acetic) acid]

* Ảnh SEM của PTAA và các polyelectrolyte

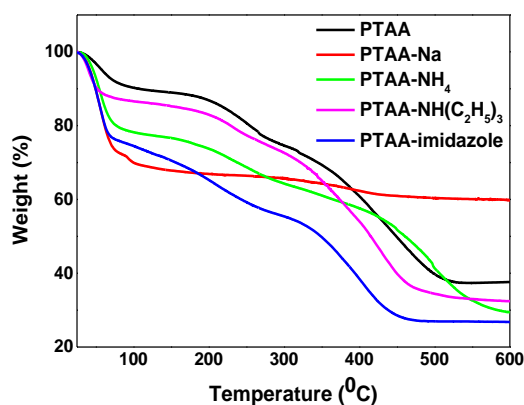
Kết quả phân tích ảnh SEM của các **PTAA** và các polyelectrolyte đều cho thấy bề mặt cấu trúc của các polyme ở dạng vô định hình. Các hạt polyme có sự phân tán khá đồng đều; kích thước, hình thái tương đồng và có độ kết dính cao.



* TGA của PTAA và các polyelectrolyte

Có thể nhận thấy đường cong TGA của polyme gốc **PTAA** và các polyelectrolyte khá tương đồng (Hình 3.16). Trong khoảng nhiệt độ dưới 100⁰C, khối lượng của các mẫu giảm do sự bay hơi của nước trong mẫu. Trong khoảng trên

100⁰C, khối lượng các mẫu giảm do sự phân hủy của mạch nhánh và một phần mạch polyme liên hợp trong polyme. Ở nhiệt độ 600⁰C, khối lượng của tất cả các mẫu còn khá nhiều (27,66%–60,48%). Chứng tỏ các mẫu có độ bền nhiệt tốt, do trong polyme có nhóm –COOH làm tăng khả năng tạo liên kết hydro giữa các phân tử trong mạch polyme hoặc các polyelectrolyte ở dạng muối.



Hình 3.16. Giảm độ nhiệt vi sai của PTAA và các polyelectrolyte

Bảng 3.7. Kết quả phân tích nhiệt của PTAA và các polyelectrolyte

| Polyme | Khối lượng còn lại ở 600 ⁰ C (%) |
|--|---|
| PTAA | 37,89 |
| PTAA-Na | 60,48 |
| PTAA-NH ₄ | 29,76 |
| PTAA-NH(C ₂ H ₅) ₃ | 33,52 |
| PTAA-imidazole | 27,66 |

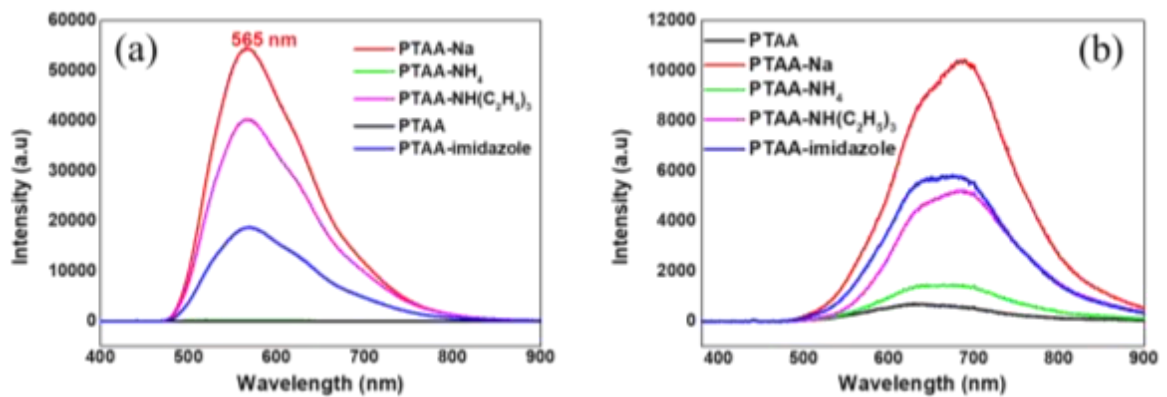
Tuy nhiên, có thể nhận thấy rõ sự khác biệt về độ bền nhiệt của polyme gốc **PTAA** với các mẫu polyelectrolyte như sau:

Khi nhóm –COOH trong polyme gốc **PTAA** được thay thế bằng nhóm mang điện tích –COO⁻Na⁺, độ bền nhiệt của polyelectrolyte **PTAA-Na** tăng đáng kể: Khi tăng nhiệt độ đến 600⁰C, khối lượng của polyme còn lại 60,48%. Nguyên nhân là do sự hình thành của các nhóm mang điện tích –COO⁻Na⁺ ở dạng muối vô cơ, tạo cấu trúc tinh thể bền chặt.

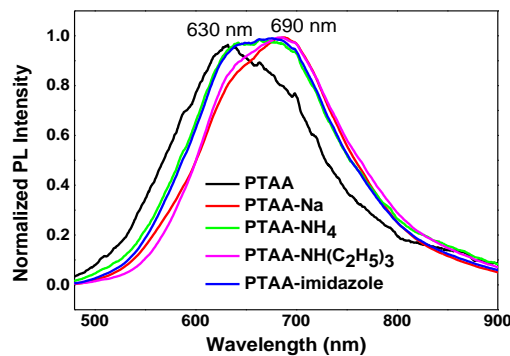
Khi thay thế nhóm –COOH bằng các nhóm mang điện tích khác trong các polyelectrolyte **PTAA-NH₄**, **PTAA-NH(C₂H₅)₃**, **PTAA-imidazole**, độ bền nhiệt

giảm: Khi tăng nhiệt độ đến 600⁰C, khối lượng của các mẫu giảm nhiều hơn so với polyme gốc **PTAA** (từ 4,37% đến 10,23%). So với polyme gốc **PTAA** có nhóm –COOH làm tăng khả năng tạo liên kết hydro giữa các phân tử trong mạch polyme từ đó làm tăng độ bền nhiệt, các polyelectrolyte này có nhóm mang điện đều ở dạng muối hữu cơ làm giảm độ bền nhiệt của polyme.

*** Phổ huỳnh quang của PTAA và các polyelectrolyte**



Hình 3.17. Phổ huỳnh quang của PTAA và các polyelectrolyte trong nước (a) và dạng rắn (b)



Hình 3.18. Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của PTAA và các polyelectrolyte dạng rắn

Bảng 3.8. Cực đại huỳnh quang của PTAA và các polyelectrolyte, λ_{\max} (nm)/log ξ

| Mẫu | Dung dịch | Rắn |
|--|------------------|---------------------|
| PTAA | Không phát quang | Phát quang yếu |
| PTAA-Na | 565/54388 | 686/10392 |
| PTAA-NH₄ | - | 684/1393 |
| PTAA-NH(C₂H₅)₃ | 566/40319 | 684/5203 ; 644/4699 |
| PTAA-imidazole | 569/18660 | 675/5775 ; 643/5628 |

Nhìn vào phổ huỳnh quang (Hình 3.17), có thể thấy: khi thay thế nhóm $-\text{COOH}$ (trong **PTAA**) bằng các nhóm mang điện tích $-\text{COO}^- \text{X}^+$, cường độ phát huỳnh quang tăng lên đáng kể. Trong đó, mẫu **PTAA-Na** có cường độ phát huỳnh quang mạnh nhất ở 686 nm, sau đó là mẫu **PTAA-NH(C₂H₅)₃** và **PTAA-imidazole** (gần tương đương nhau), cuối cùng là mẫu **PTAA-NH₄** có cường độ phát quang rất yếu - gần tương tự như polyme gốc **PTAA** không phát quang.

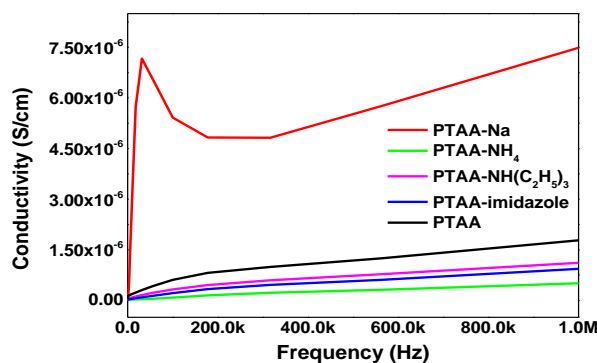
Ở dạng rắn (Hình 3.17b): Đối với polyme gốc **PTAA**, phổ huỳnh quang kéo dài từ khoảng 530 nm đến 830 nm với cực đại phát quang ở 630 nm và một vai phổ ở 690 nm - đặc trưng cho trạng thái triplet exciton của mạch liên hợp [122]. Tuy nhiên, khi nhóm $-\text{COOH}$ trong **PTAA** được thay thế bằng các nhóm mang điện $-\text{COO}^- \text{X}^+$, có sự dịch chuyển của cực đại phát quang về bước sóng dài hơn (Hình 3.18). Khi có sự xuất hiện của ion $-\text{COO}^-$, mạch liên hợp giữa các vòng thiophene được ưu tiên hình thành ở dạng đồng phẳng so với dạng xoắn, từ đó làm độ dài mạch liên hợp trong polyelectrolyte, tăng khả năng phát huỳnh quang. Do vậy, cực đại huỳnh quang ở khoảng 630 nm là của **PTAA** với sự có mặt của nhóm $-\text{COOH}$, còn cực đại huỳnh quang ở khoảng 690 nm là của các polyelectrolyte với sự có mặt của nhóm mang điện $-\text{COO}^-$. Có thể thấy, khi tính bazơ của dung dịch càng mạnh, dải phát huỳnh quang của các polyelectrolyte có xu hướng chuyển về bước sóng dài hơn. Cụ thể như sau: Hai polyelectrolyte **PTAA-NH₄** và **PTAA-imidazole** (được tổng hợp từ dung dịch bazơ yếu) có cực đại phát quang ở khoảng 630 nm do nồng độ của $-\text{COOH}$ chiếm ưu thế. Ngược lại, hai polyelectrolyte **PTAA-Na** và **PTAA-NH(C₂H₅)₃** (được tổng hợp từ dung dịch bazơ mạnh) có cực đại phát quang ở khoảng 690 nm do sự phân cực mạnh của gốc $-\text{COO}^-$.

* Độ dẫn điện của **PTAA** và các polyelectrolyte

Hình 3.19 biểu diễn sự biến thiên của độ dẫn điện của **PTAA** và các polyelectrolyte vào tần số trong khoảng từ 100Hz đến 1MHz. Các mẫu được đo dưới dạng viên ép với đường kính 0,5 cm, ở trạng thái không pha tạp.

Theo các nghiên cứu trước đây, độ dẫn điện của poly[(3-thiophene acetic) acid] rất thấp [95]. Theo nghiên cứu của nhóm Mukherjee, độ dẫn điện của poly[(3-

thiophene acetic) acid] chưa pha tạp có giá trị $1,2 \times 10^{-8}$ S/cm [109]. Đối với **PTAA** đã tổng hợp, độ dẫn điện đo được có giá trị cao hơn khoảng 100 lần - $1,7 \times 10^{-6}$ S/cm ở tần số 1MHz.



Hình 3.19. Độ dẫn điện của PTAA và các polyelectrolyte

Khi thay thế nhóm $-\text{COOH}$ trong polyme gốc **PTAA** bằng các nhóm mang điện tích trong ba polyelectrolyte **PTAA-NH₄**, **PTAA-NH(C₂H₅)₃**, **PTAA-imidazole**, độ dẫn điện của các mẫu gần như không thay đổi do các nhóm mang điện đều ở dạng muối hữu cơ. Tuy nhiên, trong **PTAA-Na**, độ dẫn điện của polyme có sự tăng mạnh, đạt đến $7,4 \times 10^{-6}$ S/cm. Nguyên nhân do có nhóm mang điện $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ ở dạng muối vô cơ tạo cấu trúc tinh thể, thuận lợi cho sự di chuyển của các hạt mang điện và phân li hoàn toàn thành ion.

So với polythiophene trung tính có độ dẫn điện chỉ $1,8 \times 10^{-8}$ S/cm [72] hay poly[(3-thiophene acetic) acid] chưa pha tạp là $1,2 \times 10^{-8}$ S/cm, **PTAA** và bốn polyelectrolyte ở dạng rắn khi chưa pha tạp đều có độ dẫn điện cao hơn. Trong đó, **PTAA-Na** có độ dẫn điện tốt hơn cả.

*** Nhận xét**

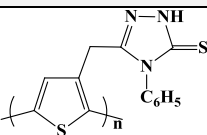
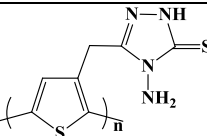
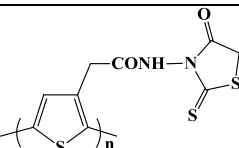
*Dựa vào kết quả của các phép đo TGA, phổ UV-Vis, phổ huỳnh quang và độ dẫn điện, có thể thấy rằng khi thay thế nhóm $-\text{COOH}$ trong polyme gốc **PTAA** bằng nhóm mang điện trong các polyelectrolyte, tính chất của các polyelectrolyte thay đổi đáng kể. Ví dụ: **PTAA-Na** có độ bền nhiệt cao nhất, độ dẫn điện tốt nhất và cường độ phát huỳnh quang mạnh nhất ở khoảng gần 690 nm. Hay **PTAA-imidazole** ở hai trạng thái rắn và trong dung dịch nước đều hấp thụ ở vùng bước sóng dài nhất*

trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Nguyên nhân chủ yếu dẫn đến sự khác biệt trong tính chất giữa các polyelectrolyte là do sự khác biệt về bản chất của các nhóm mang điện tích dương và sự xuất hiện của nhóm $-COO^-$ đã ưu tiên sự hình thành của mạch liên hợp giữa các vòng thiophene ở dạng đồng phẳng so với dạng xoắn, từ đó làm tăng độ dài hệ liên hợp π và tăng tính linh động của các electron π chạy dọc mạch liên hợp polythiophene trong polyelectrolyte.

3.3. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC POLYTHIOPHENE CÓ CHỨA DỊ VÒNG

Đã tiến hành tổng hợp được 3 dẫn xuất của polythiophene **P83-P85** có chứa dị vòng từ 2-(thiophen-3-yl)acetic acid. Trong đó, có 2 polyme (**P83** và **P84**) có chứa dị vòng 1,2,4-triazole và 1 polyme **P85** có chứa dị vòng thioxothiazolidin-4-one (Bảng 3.9). Luận án tập trung tiến hành các phép đo và phân tích vào hai polyme **P83** và **P85** do quá trình tổng hợp monome cũng như polyme tương ứng dễ dàng, hiệu suất cao hơn và polyme đã loại bỏ được hoàn toàn tạp chất.

Bảng 3.9. Ba dẫn xuất polythiophene **P83-P85** có chứa dị vòng

| TT | Polyme | Công thức | H (%) | Dạng bề ngoài |
|----|------------|---|-------|---------------------|
| 1 | P83 |  | 82 | Bột, màu cam đỏ |
| 2 | P84 |  | 78 | Bột, màu nâu đỏ |
| 3 | P85 |  | 70 | Bột, màu nâu đỏ đậm |

Bảng 3.10. Tính tan của ba dẫn xuất polythiophene **P83-P85** có chứa dị vòng

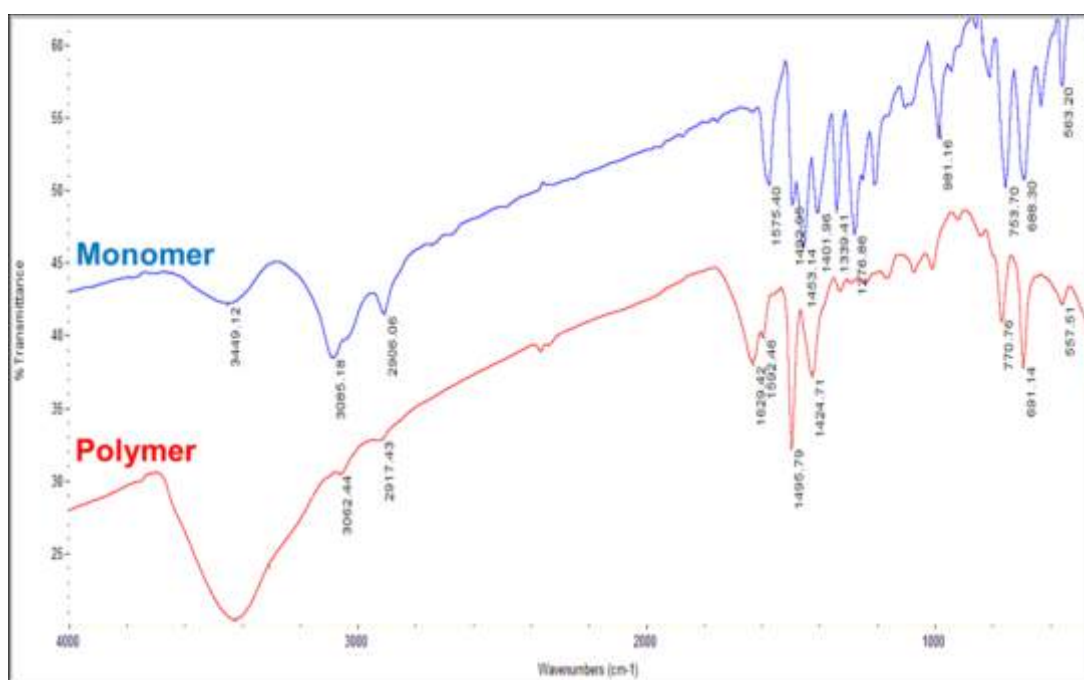
| Polyme | DMSO | CH ₂ Cl ₂ | CHCl ₃ | THF |
|------------|--------|---------------------------------|-------------------|-----|
| P83 | Ít tan | Ít tan | x | x |
| P84 | Tan | x | x | x |
| P85 | Tan | x | x | x |

So sánh với các tài liệu tham khảo đến hiện tại, mới chỉ có các dẫn xuất polythiophene chứa dị vòng 1,2,3-triazole [54], dị vòng chứa nitơ (pyridine, pyrimidine) [81] hay dị vòng thiom (benzothiazole, benzotriazole, *N*-benzo triazole) [124]... Ngoài ra, các dẫn xuất thiophene được sử dụng rộng rãi do có khả năng vận chuyển electron/và chặn không cho electron di chuyển dựa vào các dị vòng nằm cạnh chứa dị tố nitơ giúp tăng cường ái lực electron của vật liệu [125]. Trong đó, các polyme chứa dị vòng như 1,2,4-triazole, 1,3,5-triazine hay quinoxaline đã được ứng dụng thành công như vật liệu vận chuyển electron (electrontransporting - ET) giữa catốt và các lớp polyme trong đèn LED [132]. Do đó, có thể thấy, các dẫn xuất polythiophene có mạch nhánh chứa dị vòng 1,2,4-triazole và dị vòng thioxothiazolidin-4-one này đều là những polyme mới, đồng thời mở ra khả năng ứng dụng vào thực tiễn.

3.3.1. Cấu trúc và tính chất của poly[4-phenyl-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1*H*-1,2,4-triazole-5(4*H*)-thione] (P83)

3.3.1.1. Cấu trúc của poly[4-phenyl-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1*H*-1,2,4-triazole-5(4*H*)-thione] (P83)

* Phổ IR của P83



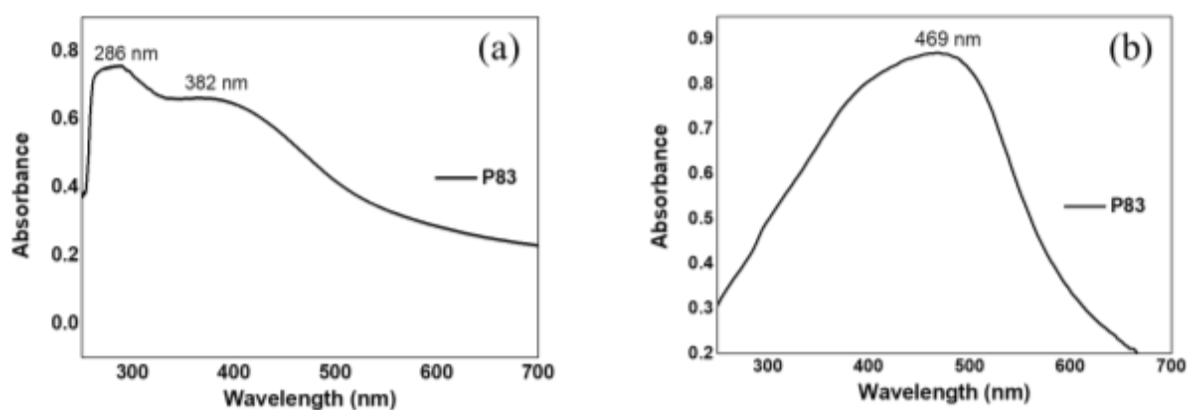
Hình 3.20. Phổ IR của monome và polyme tương ứng P83

Tiến hành phản ứng polyme hóa monome **83** bằng phương pháp hóa học với xúc tác FeCl_3 là tác nhân oxi hóa, thu được polyme tương ứng **P83**. Đặc trưng cấu trúc và sự hình thành mạch liên hợp polythiophene của polyme được xác định dựa vào phổ hồng ngoại.

Polyme tổng hợp được có vị trí các vân phổ tương đồng về vị trí so với monome (Hình 3.20). Các vân phổ ở khoảng 1592 cm^{-1} , 1495 cm^{-1} và 1424 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết $\text{C}=\text{N}$ và dao động hóa trị của liên kết $\text{C}-\text{C}$ trong vòng thơm; vân phổ ở 691 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của liên kết thơm $\text{C}-\text{C}$.

Tuy nhiên, so sánh với monome, trên phổ hồng ngoại của **P83** có sự xuất hiện của vân phổ ở 1629 cm^{-1} với cường độ mạnh và rõ, đặc trưng cho dao động hóa trị của hệ liên hợp $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ được hình thành trong mạch polyme; và sự giảm cường độ của các vân phổ ở khoảng 3062 cm^{-1} do sự biến mất của liên kết $\text{C}-\text{H}$ trong vòng thiophene của monome để hình thành các liên kết $\text{C}-\text{C}$ trong mạch polyme. Bên cạnh đó, vân phổ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\text{N}-\text{H}$ ở khoảng 3449 cm^{-1} có dạng tù, rộng hơn so với monome do sự cuộn của các mạch polyme hình thành các liên kết hydro trong mạch.

* Phổ UV-Vis của P83



Hình 3.21. Phổ UV-Vis của P83 trong DMSO (a) và dạng rắn (b)

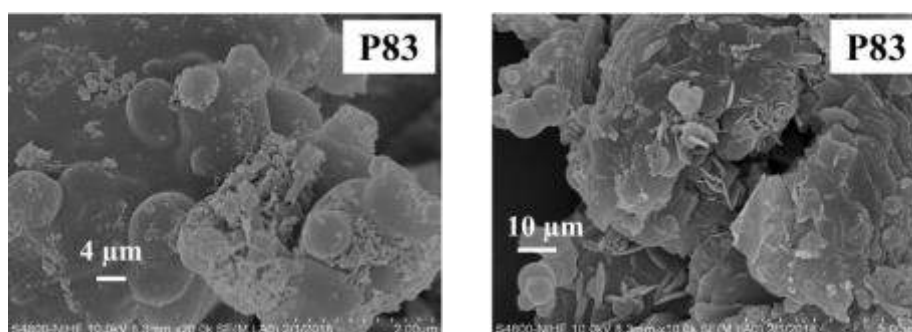
Phổ hấp thụ UV-Vis của **P83** trong dung môi DMSO (Hình 3.21a) có hai vân hấp thụ chính. Theo nhóm nghiên cứu của B. X. Valderrama-García [142]: vân hấp thụ ở khoảng 286 nm đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $n \rightarrow \pi^*$ của mạch

polythiophene ở dạng bán vặn xoắn (semi-twisted). Tuy nhiên, nhóm nghiên cứu của Yingping Z. [146] và Zhou E. [149] lại cho rằng vân hấp thụ ở khoảng 286 nm đặc trưng cho hệ liên hợp ở mạch nhánh của polyme. Ngoài ra, một vân hấp thụ chính ở vùng khả kiến (382 nm) đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạch liên hợp polyme, phù hợp với màu cam đỏ của sản phẩm thu được.

Ở dạng rắn (Hình 3.21b), phổ hấp thụ UV-Vis của **P83** chỉ có một vân hấp thụ chính ở 469 nm đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạch polythiophene; và giá trị λ_{\max} hấp thụ ở dạng rắn có bước sóng dài hơn so với λ_{\max} hấp thụ của mẫu trong dung dịch do sự tương tác sắp xếp chồng lớp π - π giữa các chuỗi trong mạch polythiophene ở dạng rắn. So sánh với poly(3-benzyl-1,2,3-triazole thiophene) có cấu trúc khá tương đồng với **P83** được tổng hợp bằng phương pháp GRIM với cấu trúc mạch liên hợp điều hòa có $\lambda_{\max} = 438$ nm [54], **P83** được tổng hợp bằng phương pháp hóa học sử dụng xúc tác FeCl_3 với cấu trúc mạch liên hợp bất điều hòa có $\lambda_{\max} = 469$ nm (lớn hơn), có thể do mức độ liên hợp π và tính đồng phẳng của **P83** lớn hơn. Bên cạnh đó, vân phổ hấp thụ đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $n \rightarrow \pi^*$ vẫn xuất hiện ở khoảng trên 300 nm, tuy nhiên, chỉ ở dạng vai phỏ rất nhỏ.

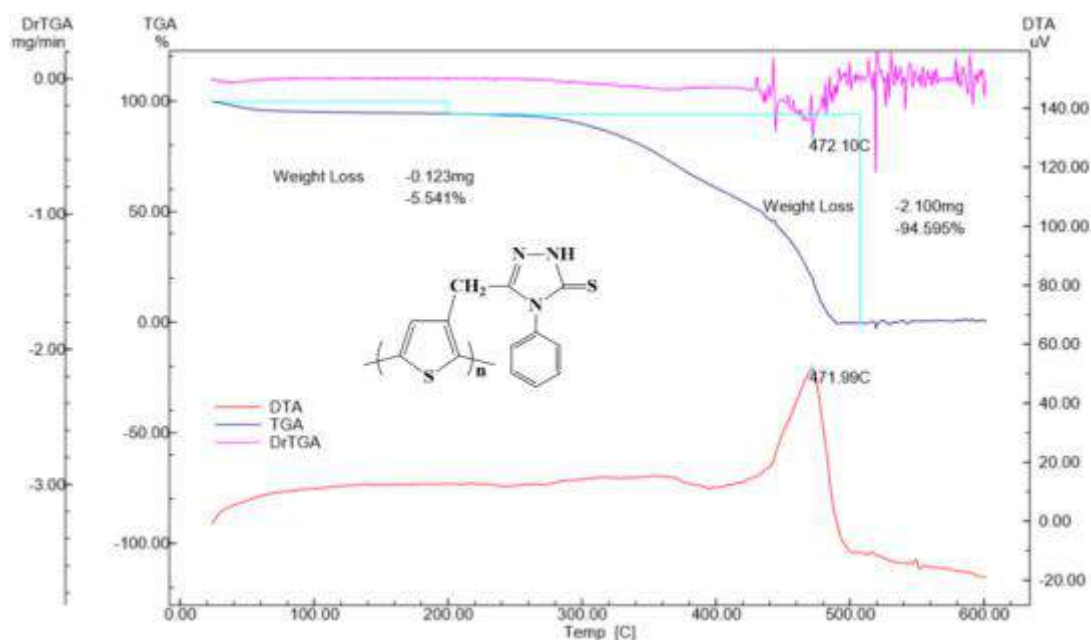
3.3.1.2. Hình thái và tính chất của poly[4-phenyl-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione] (**P83**)

* Ảnh SEM của **P83**



Kết quả phân tích ảnh SEM của cho thấy **P83** có bề mặt cấu trúc ở dạng vô định hình. Các hạt ở dạng hạt và phiến, có độ kết dính cao, các lớp chồng lên nhau và kích thước hạt tương đối đồng đều (khoảng 5 μm).

* TGA của P83



Hình 3.22. Giải đồ nhiệt vi sai của P83

Giải đồ nhiệt vi sai của **P83** cho thấy polyme bị phân hủy hoàn toàn khi tăng nhiệt độ đến 500⁰C (Hình 3.22). Đường cong TGA cho thấy có 2 vùng mà sản phẩm có sự giảm khối lượng:

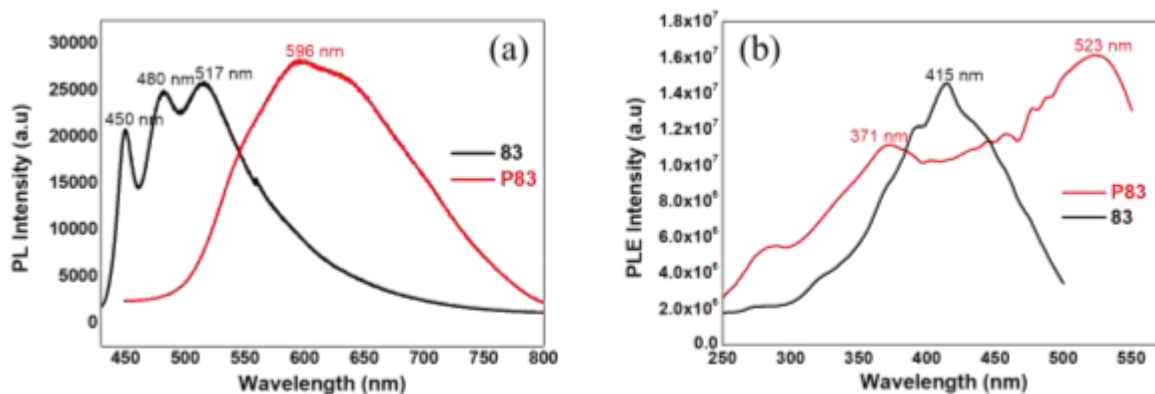
Vùng thứ nhất, từ nhiệt độ phòng đến 200⁰C, khối lượng polyme giảm 5,54%, chủ yếu bởi sự bay hơi của nước. So sánh với poly(3-benzyl-1,2,3-triazole thiophene), khối lượng của polyme cũng chỉ giảm 5% khi tăng nhiệt độ đến 174⁰C (nhiệt độ bắt đầu phân hủy $T_d = 174^0C$) [54].

Vùng thứ hai, từ 260⁰C đến 500⁰C, khối lượng của polyme giảm mạnh (94,59%) ứng với pic tỏa nhiệt ở 471⁰C. Sự giảm khối lượng ở nhiệt độ này do sự phân hủy của mạch polythiophene.

Ở nhiệt độ trên 500⁰C, khối lượng mẫu đã phân hủy hoàn toàn, điều này cho thấy trong polyme không còn có sự xuất hiện của các tạp chất vô cơ.

* Phổ huỳnh quang và phát xạ huỳnh quang của P83

Phổ huỳnh quang và phát xạ huỳnh quang so sánh giữa monome và polyme tương ứng **P83** (Hình 3.23) có sự khác biệt rõ ràng.



Hình 3.23. Phổ huỳnh quang (a) và phát xạ huỳnh quang (b) của monome và polyme tương ứng P83

Đối với phổ huỳnh quang: Monome **83** có dải phổ với ba đỉnh phát xạ trong khoảng 450–530 nm. Trong khi đó, **P83** có cực đại phát huỳnh quang ở bước sóng dài hơn (596 nm) do sự hình thành mạch liên hợp π sau phản ứng polyme hóa.

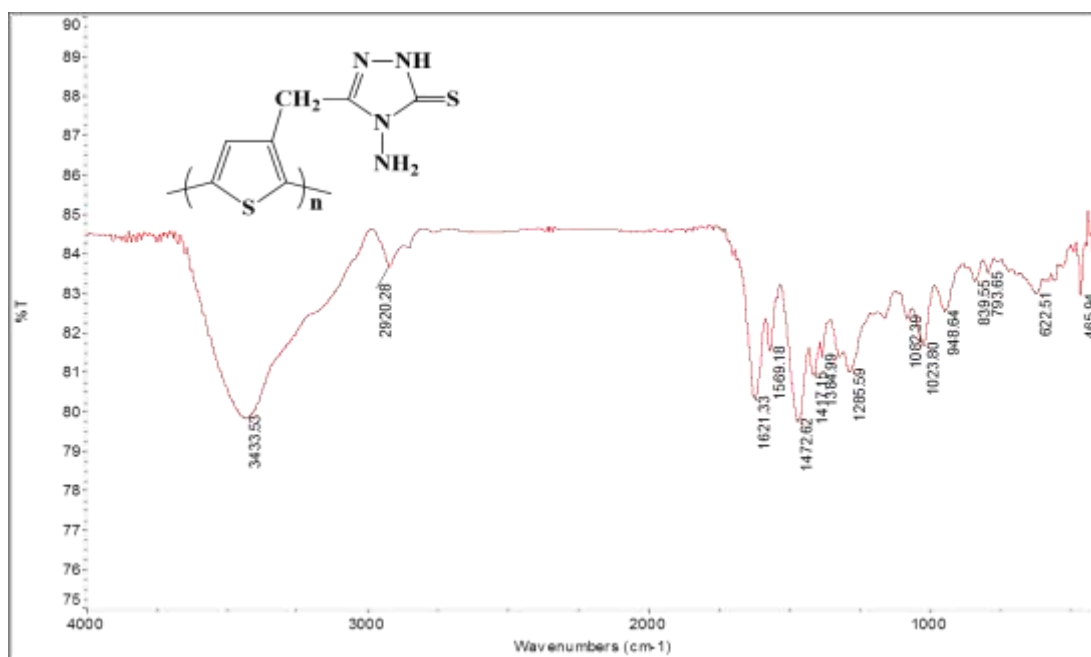
Đối với phổ phát xạ huỳnh quang, **P83** có dải phổ với hai cực đại phát xạ ở 371 nm và 523 nm, còn monome **83** có cực đại phát xạ ở 415 nm.

3.3.2. Cấu trúc và tính chất của poly[4-amino-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione] (P84)

3.3.2.1. Cấu trúc của poly[4-amino-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione] (P84)

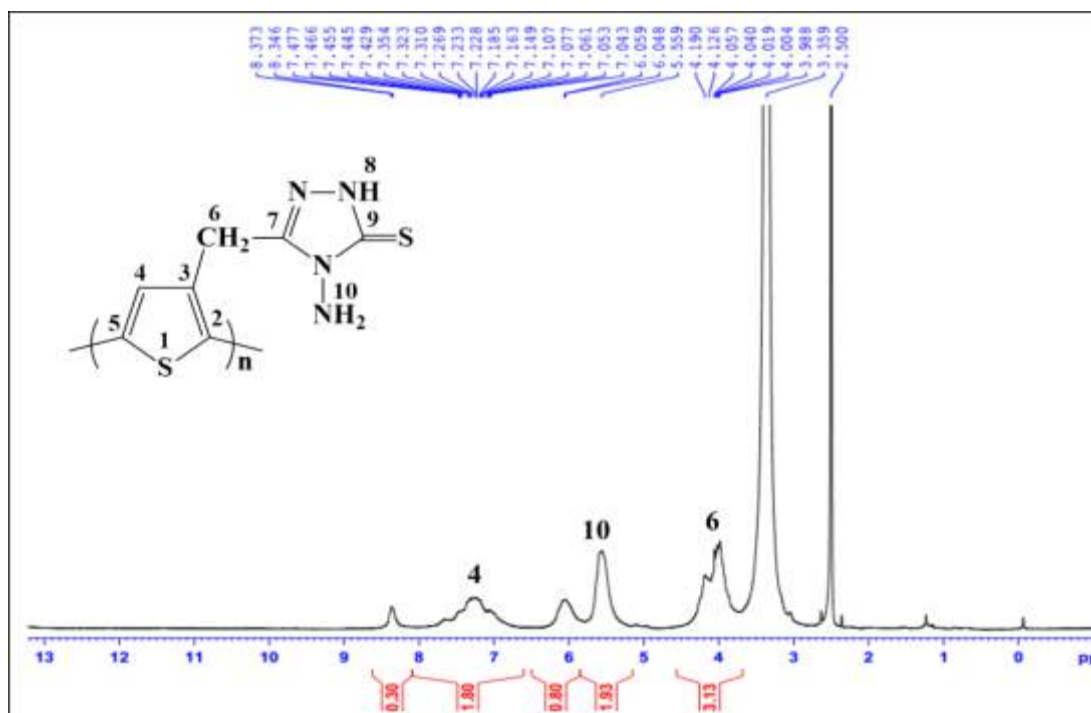
* Phổ IR của P84

Trên phổ IR của **P84** (Hình 3.24) cho thấy vẫn có sự xuất hiện của các vân phổ hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C–H no và C–H trong vòng thiophene ở khoảng 3100–2900 cm^{-1} . Ngoài ra, còn có các vân phổ hấp thụ rộng với cường độ mạnh đặc trưng cho dao động hóa trị không đối xứng và đối xứng ở khoảng 3500–3300 cm^{-1} và dao động biến dạng ở 1621 cm^{-1} của liên kết N–H trong nhóm $-\text{NH}_2$. Vân phổ hấp thụ ở khoảng 1285 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=S trong dị vòng triazole. Nhìn chung, hình dạng phổ IR của polyme **P84** có sự tương đồng với monome **84**, song các vân phổ của nhóm $-\text{NH}_2$ ở dạng vân tù, rộng hơn nhiều do sự tạo thành liên kết hydro mạnh bởi mạch liên hợp polyme dạng cuộn.



Hình 3.24. Phổ IR của P84

* Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P84



Hình 3.25. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P84

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P84 trong dung môi DMSO (Hình 3.25) thể hiện rõ cấu trúc của polyme, đặc trưng bởi các vân tù. Trên phổ đồ vẫn xuất hiện đầy đủ các vân phổ ứng với các proton của monome (Phụ lục trang 27), trừ hai proton trong

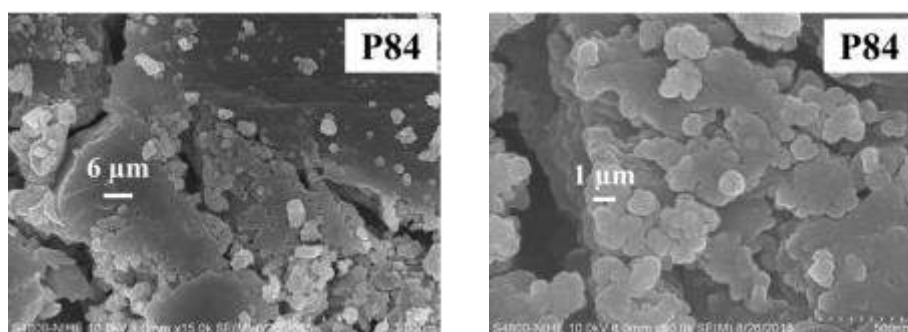
vòng thiophene. Polyme được tổng hợp thông qua quá trình polyme hóa hóa học tại các vị trí số 2 và 5 ở vòng thiophene, do vậy trên phổ $^1\text{H-NMR}$ chỉ còn xuất hiện một vân phổ từ ứng với proton H^4 ở khoảng 7,04–7,47 ppm.

Hai proton H^{10} của nhóm $-\text{NH}_2$ bị tách thành hai vân đơn ở 5,06 ppm và 6,06 ppm do sự hình thành liên kết hydro của một proton với nguyên tử lưu huỳnh trong nhóm $\text{C}=\text{S}$ và một proton ở dạng tự do. Proton H^6 của nhóm methylene thể hiện tín hiệu cộng hưởng ở khoảng 4,00–4,19 ppm, tương đồng với proton H^6 của monome ở 4,04 ppm. Tuy nhiên, proton H^8 của nhóm $-\text{NH}$ không thể hiện rõ rệt trên phổ, chỉ ở dạng vân từ nhỏ.

3.3.2.2. Cấu trúc và hình thái của poly[4-amino-3-(thiophen-3-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione] (P84)

* Ảnh SEM của P84

Kết quả phân tích ảnh SEM của **P84** cho thấy bề mặt cấu trúc ở dạng vô định hình. Các hạt có sự phân tán đồng đều và có độ xốp cao hơn so với polyme **P83** cũng có dị vòng triazole.



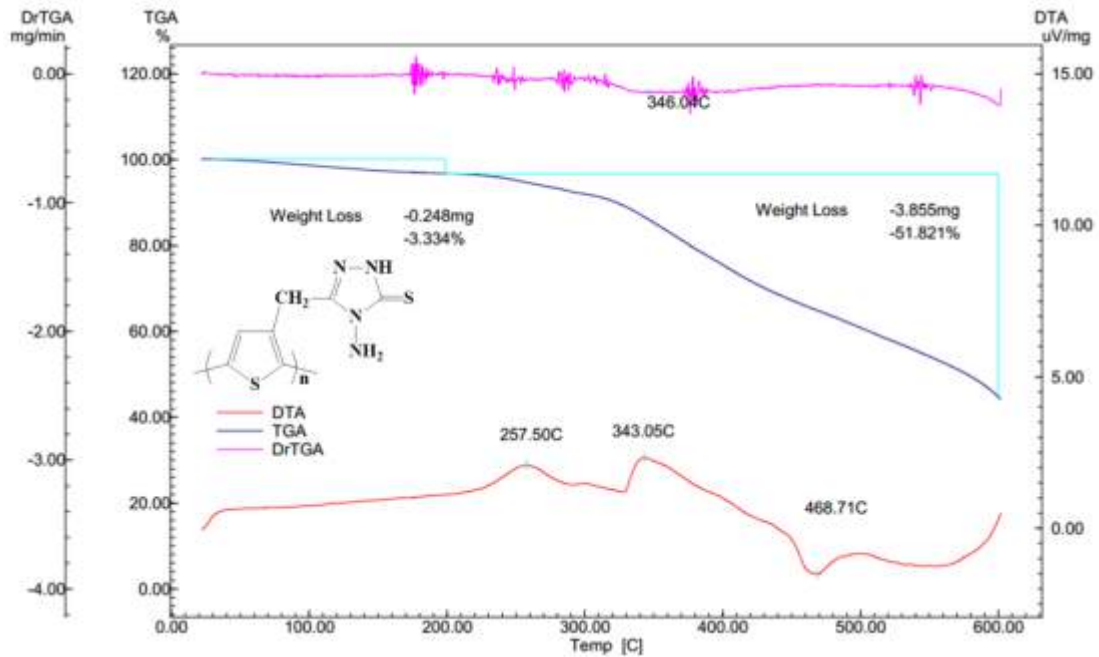
* TGA của P84

Giản đồ nhiệt vi sai của **P84** cho thấy polyme có độ bền nhiệt tốt, chưa bị phân hủy hoàn toàn khi tăng nhiệt độ đến 600°C (Hình 3.26).

Khi tăng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 200°C , khối lượng polyme giảm 3,33% do sự bay hơi của nước đã hấp thụ vào polyme.

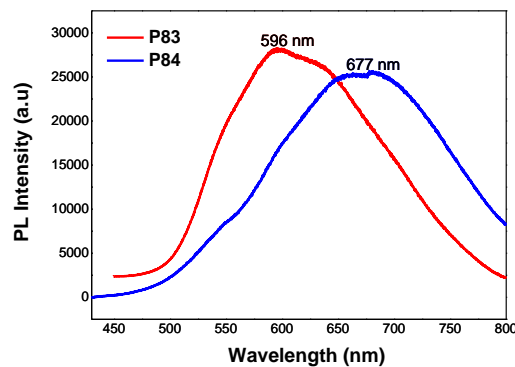
Trong khoảng nhiệt độ từ 220°C đến 600°C , khối lượng polyme chỉ giảm 51,82% khối lượng, chứng tỏ **P84** có độ bền nhiệt tốt. Điều này có thể xuất phát từ quá trình hình thành các liên kết hydro, tạo chuỗi polyme liên hợp dạng khâu mạch,

từ đó làm tăng độ bền nhiệt của polyme. Tuy nhiên, nhìn vào đường DrTGA, nhận thấy polyme chưa được làm sạch hoàn toàn. Dựa vào đường cong DTA, polyme tỏa nhiệt mạnh nhất ở khoảng 250–343^oC, ứng với quá trình oxi hóa khử phân hủy mạch polythiophene liên hợp.



Hình 3.26. Giải đồ nhiệt vi sai của P84

* Phổ huỳnh quang của P84



Hình 3.27. So sánh phổ huỳnh quang của P83 và P84

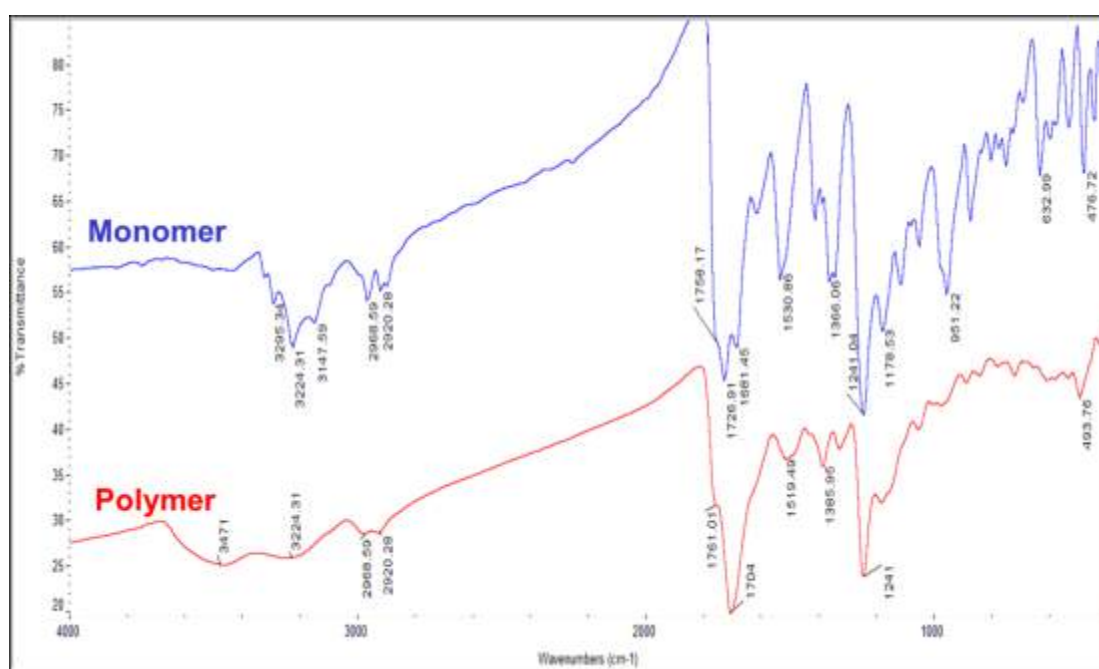
So sánh phổ huỳnh quang giữa hai polyme **P84** và **P83** đều chứa dị vòng triazole (Hình 3.27): Bước sóng của cực đại phát huỳnh quang của **P83** ở vị trí nhỏ hơn so với **P84**. Cường độ phát huỳnh quang của hai polyme không khác nhau nhiều.

3.3.3. Cấu trúc và tính chất của poly{3-[2-(thiophen-3-yl)acetyl]-2-thioxothiazolidin-4-one} (P85)

3.3.3.1. Cấu trúc của poly{3-[2-(thiophen-3-yl)acetyl]-2-thioxothiazolidin-4-one} (P85)

* Phổ IR của P85

Hình 3.28 biểu thị phổ hồng ngoại của monome **85** và polyme tương ứng **P85**. Nhìn chung, hình dạng và vị trí của các vân phổ trong polyme **P85** có sự tương đồng với monome **85**. Tuy nhiên, vân phổ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết N–H ở khoảng 3471 cm^{-1} có dạng tù, rộng hơn nhiều so với monome, nguyên nhân có thể do sự cuộn của các mạch polyme tạo thành các liên kết hydro trong mạch. Bên cạnh đó, có thể quan sát thấy sự giảm cường độ của các vân phổ ở khoảng 3224 cm^{-1} và 3147 cm^{-1} do sự biến mất của liên kết C–H trong vòng thiophene của monome để hình thành các liên kết C–C trong mạch polyme, xác minh rằng phản ứng trùng hợp diễn ra.



Hình 3.28. Phổ IR của P85

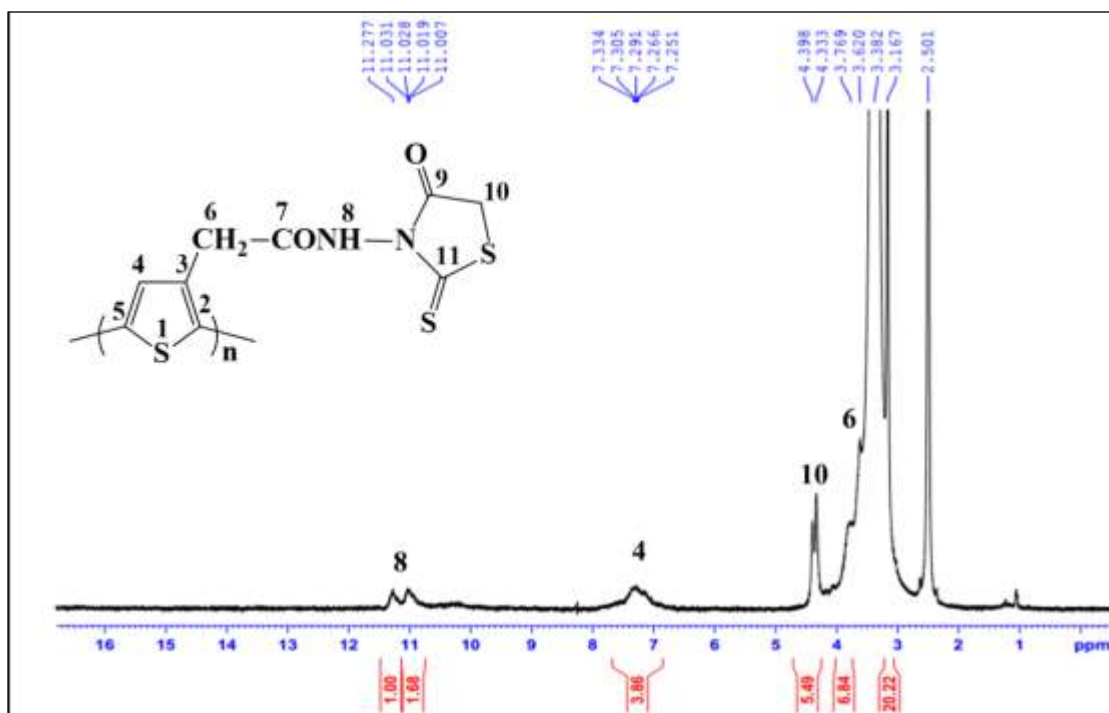
Ngoài ra, trên phổ hồng ngoại của **P85** vẫn có sự xuất hiện vân phổ hấp thụ trong vùng $1753\text{--}1704\text{ cm}^{-1}$ (có vai phổ) với cường độ mạnh đặc trưng cho dao động hóa trị của hai liên kết C=O và vân phổ hấp thụ ở 1519 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C=O nhóm amide. Vân phổ hấp thụ ở khoảng

1241–1181 cm^{-1} (cường độ mạnh) đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=S trong dị vòng thioxothiazolidin-4-one.

*** Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P85**

P85 tan tốt trong dung môi DMSO nên tiến hành đo phổ $^1\text{H-NMR}$ (Hình 3.29). Có thể nhận thấy các vân đều ở dạng tù đặc trưng của polyme.

Tín hiệu cộng hưởng của proton H^4 vòng thiophene trong polyme nằm trong khoảng 7,00–7,40 ppm với sự giảm cường độ so với tín hiệu cộng hưởng của ba proton vòng thiophene trong monome (Phụ lục trang 28, 29). So sánh với phổ $^1\text{H-NMR}$ của poly[3-(6-bromohexyl)thiophene-2,5-diy] với cấu trúc mạch liên hợp điều hòa đầu – đuôi, tín hiệu proton H^4 của vòng thiophene cũng ở khoảng 6,98 ppm (trong dung môi CDCl_3) với vai phổ ở khoảng 7,00 ppm do có một phần nhỏ của cấu trúc bất điều hòa đầu – đầu. Sự khác biệt này là do mạch liên hợp π trong **P85** có cấu trúc bất điều hòa.



Hình 3.29. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P85

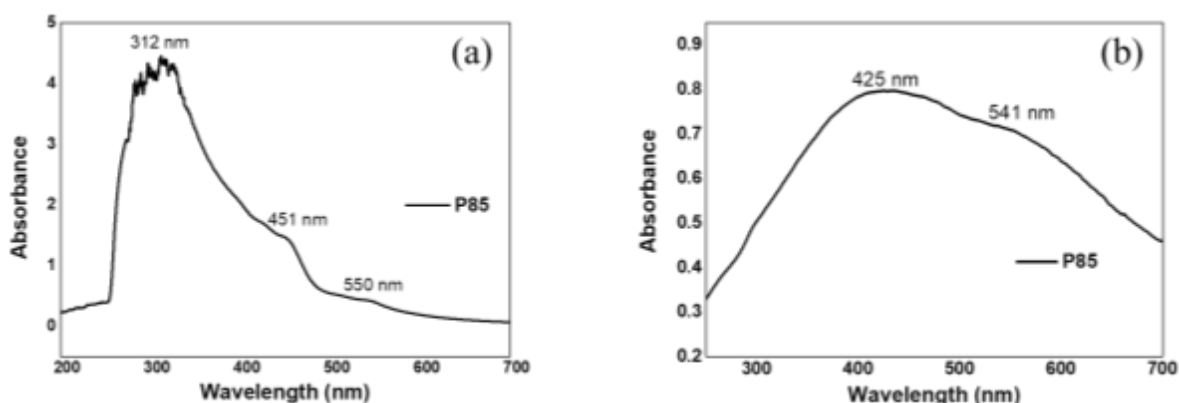
Tín hiệu cộng hưởng ở khoảng 3,62 ppm đặc trưng cho proton H^6 nhóm methylene $-\text{CH}_2$ gắn với vòng thiophene (bị che khuất một phần bởi pic dung môi DMSO), phù hợp với proton H^6 nhóm methylene của monome **85** ở 3,69 ppm. Tín

hiệu cộng hưởng của proton nhóm methylene H^{10} trong dị vòng thioxothiazolidin-4-one ở 4,39 ppm cũng có sự tương ứng về vị trí với tín cộng hưởng của proton H^{10} trong monome ở 4,42 ppm.

Bên cạnh đó, proton H^8 nhóm amide ở 11,02 ppm của polyme cũng có sự tương đồng về vị trí với proton tương ứng ở 11,27 ppm trong monome. Tuy nhiên, tín hiệu cộng hưởng lại có sự tách thành hai vân đơn, có thể giải thích rằng do quá trình tautomer hóa giữa $-CO-NH$ và $-C(OH)=N-$ hoặc do công thức polyme tổng hợp được tồn tại ở hai cấu dạng *syn/anti*.

* Phổ UV-Vis của P85

Phổ hấp thụ UV-Vis của **P85** trong dung môi DMSO được trình bày ở Hình 3.30a. Phổ hấp thụ thể hiện một dải hấp thụ trong khoảng 200–700 nm với ba vân hấp thụ chính. Một vân hấp thụ ở khoảng 312 nm đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $n \rightarrow \pi^*$ của mạch polythiophene ở dạng bán vặn xoắn (semi-twisted) [43]. Hai vân hấp thụ ở vùng khả kiến (451 nm và 550 nm) đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạch liên hợp polyme song có cường độ rất yếu.



Hình 3.30. Phổ UV-Vis của P85 trong DMSO (a) và dạng rắn (b)

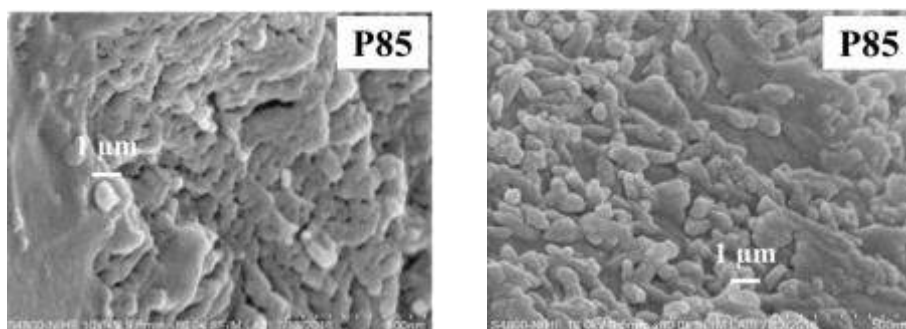
Đối với phổ hấp thụ UV-Vis của **P85** ở dạng rắn (Hình 3.30b), xuất hiện hai vân hấp thụ ở vùng khả kiến (425 nm và 541 nm) đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạch liên hợp polythiophene, phù hợp với màu nâu đỏ đậm của sản phẩm thu được. Ngoài ra, còn có vân hấp thụ (dạng vai phổ rất nhỏ) ở khoảng trên 300 nm đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $n \rightarrow \pi^*$. So sánh với phổ UV-Vis của poly(3-hexylthiophene) có cấu trúc điều hòa được đặc trưng bởi các vân phổ có

bước sóng ở 560 nm và 610 nm [50, 88, 130], phổ UV-Vis của **P85** ở dạng rắn có sự hấp thụ ở vùng bước sóng ngắn hơn. Điều này có thể giải thích do việc tổng hợp bằng phương pháp hóa học thu được **P85** có cấu trúc mạch liên hợp bất điều hòa và mạch liên hợp ngắn hơn với tính đồng phẳng thấp hơn.

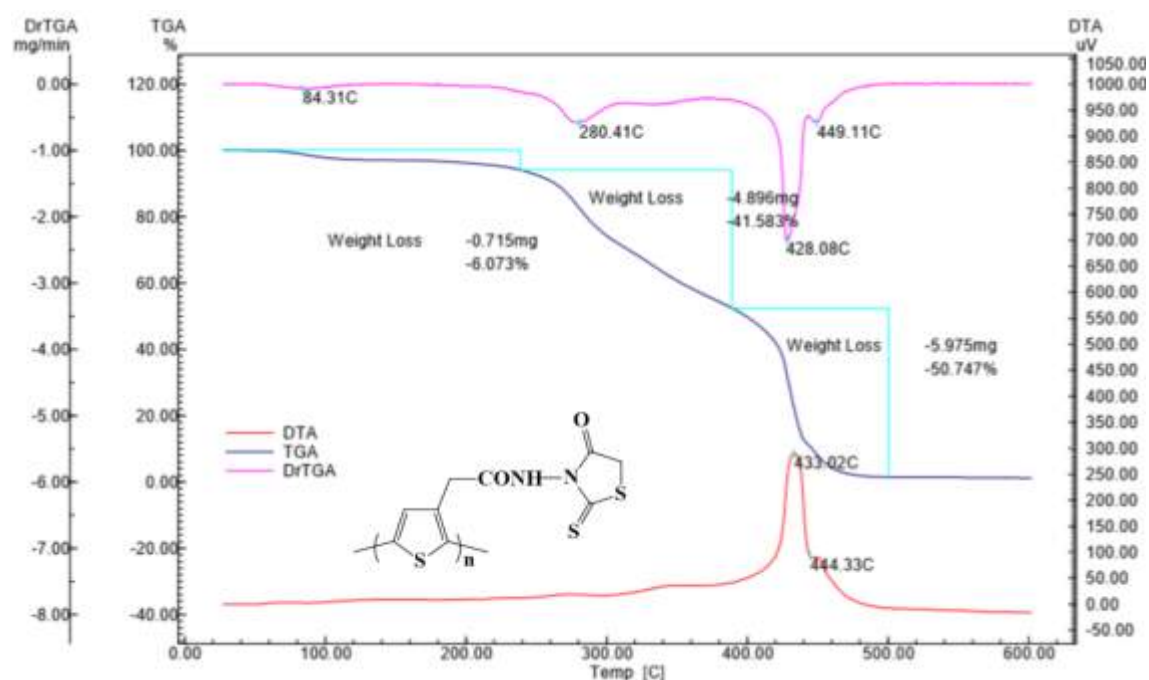
3.3.3.2. Hình thái và tính chất của poly{3-[2-(thiophen-3-yl)acetyl]-2-thioxothiazolidin-4-one} (**P85**)

* Ảnh SEM của **P85**

Kết quả phân tích ảnh SEM của **P85** thể hiện bề mặt cấu trúc ở dạng vô định hình. Các hạt polyme có sự phân tán tương đối đồng đều; kích thước hạt khoảng 500 nm, hình thái tương đồng và có độ kết dính cao.



* TGA của **P85**



Hình 3.31. Giảm độ nhiệt vi sai của **P85**

Giản đồ nhiệt vi sai của **P85** cho thấy polyme bị phân hủy hoàn toàn khi tăng nhiệt độ đến 500°C (Hình 3.31). Đường cong nhiệt trọng TGA cho thấy có 3 vùng mà sản phẩm có sự giảm khối lượng:

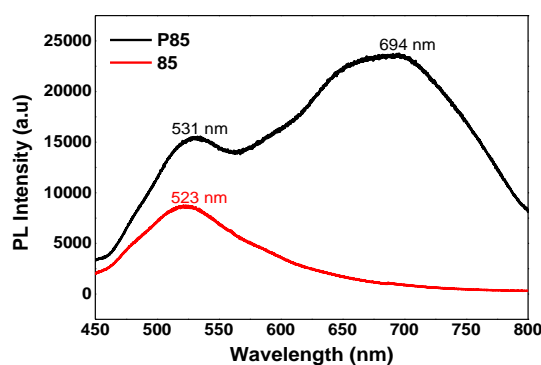
Vùng thứ nhất, từ nhiệt độ phòng đến 220°C, khối lượng polyme giảm 6,07%, chủ yếu bởi sự bay hơi của nước đã hấp thụ vào polyme.

Vùng thứ hai, từ 220°C đến 420°C, khối lượng của polyme giảm 41,58%, trên đường cong xuất hiện pic tỏa nhiệt ở 280°C. Sự giảm khối lượng này có thể do sự phân hủy của các oligome và phần mạch nhánh chứa dị vòng thiazolidin-4-one của polyme.

Vùng thứ ba, từ 420°C đến 500°C, có sự giảm mạnh về khối lượng (50,74%) do sự phân hủy của mạch polyme liên hợp. Sự tổn hao khối lượng này liên quan đến pic tỏa nhiệt ở 433°C.

Ở nhiệt độ trên 500°C, khối lượng mẫu đã phân hủy hoàn toàn, điều này cho thấy trong polyme không còn có sự xuất hiện của các tạp chất vô cơ.

* Phổ huỳnh quang của **P85**



Hình 3.32. Phổ huỳnh quang của monome và polyme tương ứng P85

Hình 3.32 cho thấy sự khác biệt giữa phổ huỳnh quang giữa monome và polyme tương ứng **P85**: Monome **85** có đỉnh phát huỳnh quang ở 523 nm ($I = 8700$ a.u). Đối với polyme **P85**, vẫn có một đỉnh phát huỳnh quang gần tương đồng với monome ở 531 nm ($I = 15500$ a.u) nhưng xuất hiện thêm một đỉnh phát huỳnh quang ở 694 nm trong vùng ánh sáng màu đỏ ($I = 23590$ a.u). Nguyên nhân bởi sau khi hình thành mạch polythiophene liên hợp π do phản ứng polyme hóa, có sự

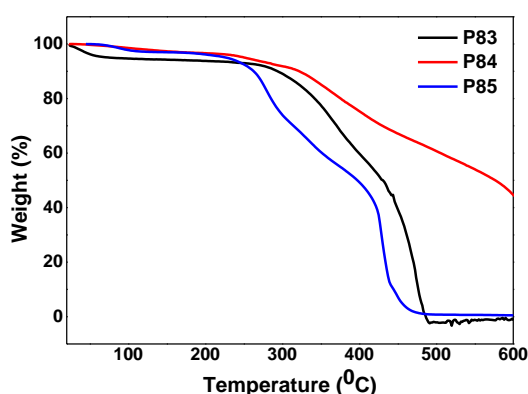
chuyển dịch đỉnh phát huỳnh quang về phía bước sóng dài 694 nm và gia tăng hiệu suất lượng tử huỳnh quang. Còn một đỉnh phổ ở vị trí 531 nm (giống với monome) có thể quy kết cho dị vòng thioxothiazolidin-4-one vì qua kết quả TGA thấy polyme không chứa tạp chất.

3.3.4. So sánh tính chất của các polythiophene chứa dị vòng P83-P85

Trong 3 dẫn xuất polythiophene có chứa dị vòng từ chất ban đầu là 2-(thiophen-3-yl)acetic acid, có 2 polyme tan tốt trong dung môi DMSO là **P84** và **P85**. Điều này rất thuận lợi cho việc nghiên cứu các tính chất ứng dụng bằng cách tạo màng polyme mỏng.

* So sánh về độ bền nhiệt

Dựa vào kết quả phân tích TGA của từng polyme **P83**, **P84** và **P85** có chứa dị vòng trong phần 3.3.1.2, 3.3.2.2, 3.3.3.2; cũng như giản đồ chung so sánh đường TGA của 3 polyme (Hình 3.33), có thể nhận thấy rằng:



Hình 3.33. Đường TGA của 3 polyme P83-P85

Thứ nhất, **P83** và **P85** đã sạch hoàn toàn, các mẫu bị phân hủy hoàn toàn khi nhiệt tăng đến 600°C. Mẫu **P84** chưa được làm sạch hoàn toàn. Nhìn chung, hai mẫu **P83** và **P85** có độ bền nhiệt trung bình, mẫu **P84** có độ bền nhiệt tốt trong môi trường không khí.

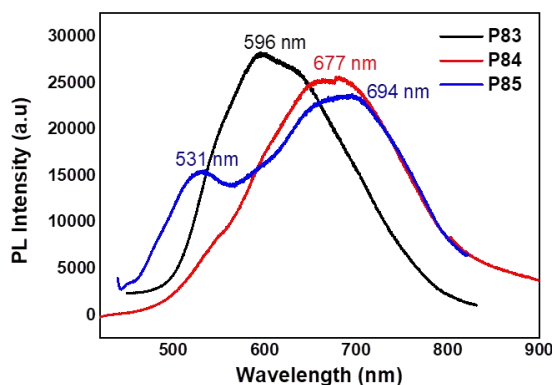
Thứ hai, dựa vào đường phân tích nhiệt trọng TGA, xác định được nhiệt độ bắt đầu phân hủy T_d (nhiệt độ tại đó khối lượng polyme giảm 5%) của **P83**, **P84** và **P85** lần lượt là 230°C, 252°C và 227°C. Từ nhận định này cho thấy, nhiệt độ bắt đầu

phân hủy T_d của cả ba polyme đều khá cao (trên 220°C). Nguyên nhân có thể do cả ba polyme đều được tổng hợp từ các monome có mạch nhánh dài với nhóm thế công kênh, do đó, cấu trúc bất điều hòa của polyme được cải thiện đáng kể.

Thứ ba, **P84** có độ bền nhiệt tốt nhất do trong mạch nhánh của polyme có thêm nhóm $-\text{NH}_2$ làm tăng khả năng hình thành liên kết hydro, tạo polyme dạng khâu mạch. Sau đó là **P83** với độ bền nhiệt khá tốt do nhóm phenyl có khối lượng phân tử lớn gắn vào vị trí vòng triazole ở mạch nhánh, đồng thời các hạt polyme có sự sắp xếp đặc khít với độ kết dính cao (ảnh SEM – trang 77).

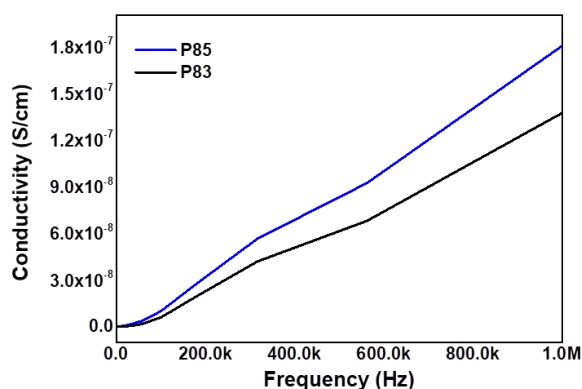
* So sánh về khả năng phát huỳnh quang

Trong ba dẫn xuất polythiophene **P83**, **P84** và **P85** có chứa dị vòng, polyme **P83** có cường độ phát quang mạnh nhất ở vùng ánh sáng màu vàng cam (596 nm) và hai polyme **P84** và **P85** có cường độ phát quang thấp hơn ở vùng ánh sáng màu đỏ (677 nm và 694 nm).



Hình 3.34. Phổ huỳnh quang của ba polyme P83-P85

* So sánh về độ dẫn điện



Hình 3.35. Độ dẫn điện của hai polyme P83 và P85

Do lượng mẫu **P84** không đủ để đo độ dẫn điện nên chỉ tiến hành so sánh độ dẫn điện giữa hai polyme **P83** và **P85**. Các mẫu được đo dưới dạng viên ép với đường kính 0,5 cm, ở trạng thái không pha tạp. Hình 3.35 biểu diễn sự biến thiên của độ dẫn điện của hai polyme vào tần số trong khoảng từ 100Hz đến 1MHz. Độ dẫn điện của cả hai polyme tỉ lệ thuận với sự tăng của tần số.

Hai polyme có độ dẫn điện biến thiên trong khoảng từ 0 đến $1,8 \times 10^{-7}$ S/cm, trong đó, dẫn xuất polythiophene **P85** chứa dị vòng thioxothiazolidin-4-one có độ dẫn điện tốt hơn so với dẫn xuất polythiophene **P83** chứa dị vòng triazole (lớn hơn $0,5 \times 10^{-7}$ S/cm ở 1MHz).

Đối với polythiophene không pha tạp, độ dẫn điện nằm trong khoảng 10^{-5} – 10^{-4} S/m (10^{-7} – 10^{-6} S/cm) với độ di động 10^{-9} – 10^{-8} m²/V/s [67]. Trong một tài liệu tham khảo khác [62, 72], polythiophene trung tính có độ dẫn điện chỉ $1,8 \times 10^{-8}$ S/cm. Tuy nhiên, độ dẫn điện của polyme sẽ thay đổi, phụ thuộc nhiều vào chất pha tạp được sử dụng. Ví dụ, polythiophene khi pha tạp 10% SnO₂ có độ dẫn điện khoảng 4×10^{-4} S/cm ở 1MHz. Đối với poly(3-hexylthiophene) – một polyme bán dẫn loại p được sử dụng rộng rãi với vai trò cho electron trong tế bào năng lượng mặt trời, có độ dẫn điện ở trạng thái không pha tạp tương đối thấp, $\sim 10^{-6}$ S/m (10^{-8} S/cm) trong dải tần số được quan tâm cho hầu hết các ứng dụng điện tử [116].

Có thể thấy, các dẫn xuất của polythiophene **P83** và **P85** có chứa dị vòng đã được tổng hợp có độ dẫn điện ở mức khá khi chưa pha tạp, tốt hơn so với polythiophene hoặc poly(3-hexylthiophene) chưa pha tạp.

* Nhận xét

*Sử dụng phương pháp polyme hóa hóa học với xúc tác FeCl₃ trong dung môi CHCl₃, đã tổng hợp được 3 dẫn xuất polythiophene **P83-P85** có chứa dị vòng 1,2,4-triazole và thioxothiazolidin-4-one từ chất ban đầu là 2-(thiophen-3-yl)acetic acid. Quá trình tổng hợp tiến hành dễ dàng, hiệu suất cao và các polyme đã loại bỏ được hoàn toàn tạp chất. Trong đó, có 2 polyme tan tốt trong DMSO là **P84** và **P85**, thuận lợi cho việc nghiên cứu các tính chất ứng dụng bằng cách tạo màng mỏng. Các dẫn xuất polythiophene có mạch nhánh chứa dị vòng 1,2,4-triazole và dị vòng*

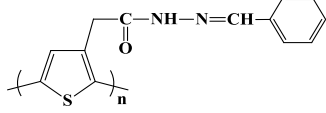
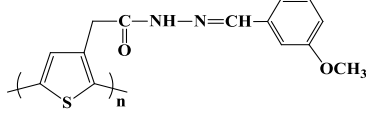
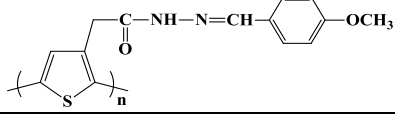
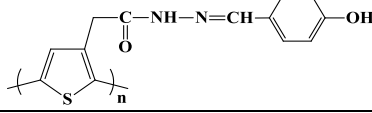
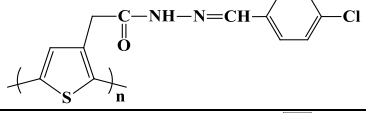
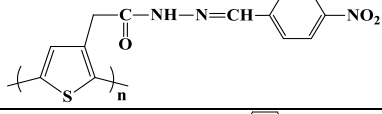
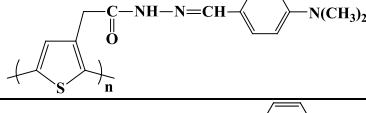
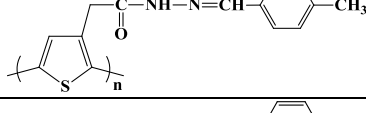
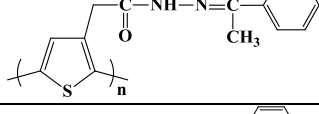
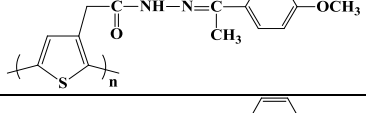
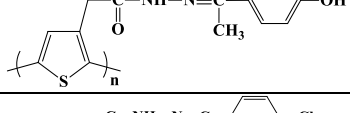
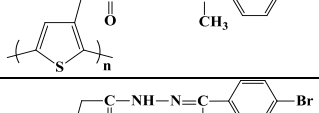
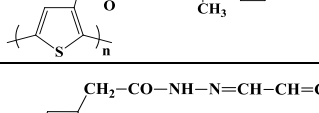
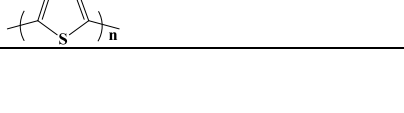
thioxothiazolidin-4-one này đều là những polyme mới và có khả năng ứng dụng vào thực tiễn. Đặc biệt, hai dẫn xuất polythiophene **P83** và **P84** chứa dị vòng 1,2,4-triazole có các nhóm $-NH$ và $-NH_2$ có thể ứng dụng làm vật liệu trong cảm biến sinh học. Dựa vào kết quả của các phép đo TGA, phổ UV-Vis, phổ huỳnh quang và độ dẫn điện, có thể thấy rằng: Cả ba polyme đều có nhiệt độ bắt đầu phân hủy trên $220^{\circ}C$ và **P84** có độ bền nhiệt tốt nhất. Phổ hấp thụ UV-Vis của các polyme đều xuất hiện vân hấp thụ ở vùng khả kiến đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạch liên hợp polythiophene và vân hấp thụ ở vùng tử ngoại gần đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $n \rightarrow \pi^*$. **P83** phát quang ở vùng ánh sáng màu vàng cam và hai polyme **P84**, **P85** phát quang ở vùng ánh sáng màu đỏ. Hai polyme **P83** và **P85** có độ dẫn điện ở mức khá khi chưa pha tạp, **P85** có độ dẫn điện tốt hơn so với **P83**.

3.4. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC POLYTHIOPHENE N-THẾ TỪ THIOPHEN-3-YL-ACETIC ACID

Đã tiến hành tổng hợp được 14 dẫn xuất của polythiophene N-thế ở vị trí số 3 của vòng thiophene từ chất ban đầu là 2-(thiophen-3-yl)acetic acid. Có 8 polyme **P86-P93** được tổng hợp từ các dẫn xuất của benzaldehyde, 5 polyme **P94-P98** được tổng hợp từ các dẫn xuất của acetophenone và 1 polyme **P99** từ cinnamaldehyde. Trong đó, có hai polyme tan tốt trong nhiều dung môi như DMSO, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ và THF: **P90**, **P93** và có 5 polyme tan tốt trong một số dung môi: **P88**, **P89**, **P90**, **P91** và **P99** (Bảng 3.12). Có rất nhiều công trình nghiên cứu về dẫn xuất của polythiophene có chứa vòng benzene ở mạch nhánh [68, 149] song 14 dẫn xuất của polythiophene N-thế đã tổng hợp đều là các polyme mới.

Công thức cấu tạo, hiệu suất, màu sắc và hình dạng bề ngoài của các polyme được liệt kê ở Bảng 3.11.

Bảng 3.11. Các dẫn xuất polythiophene P86-P99 N-thế

| TT | Kí hiệu | Công thức | H (%) | Dạng bề ngoài |
|----|------------|---|-------|---------------|
| 1 | P86 |  | 66 | Bột, nâu đậm |
| 2 | P87 |  | 72 | Bột, nâu đỏ |
| 3 | P88 |  | 68 | Bột, nâu đỏ |
| 4 | P89 |  | 56 | Bột, đỏ tối |
| 5 | P90 |  | 61 | Bột, cam đỏ |
| 6 | P91 |  | 74 | Bột, đỏ tối |
| 7 | P92 |  | 65 | Bột, cam đỏ |
| 8 | P93 |  | 60 | Bột, nâu đậm |
| 9 | P94 |  | 63 | Bột, nâu đậm |
| 10 | P95 |  | 61 | Bột, nâu đỏ |
| 11 | P96 |  | 71 | Bột, nâu đỏ |
| 12 | P97 |  | 59 | Bột, nâu đỏ |
| 13 | P98 |  | 68 | Bột, cam đỏ |
| 14 | P99 |  | 66 | Bột, đỏ đậm |

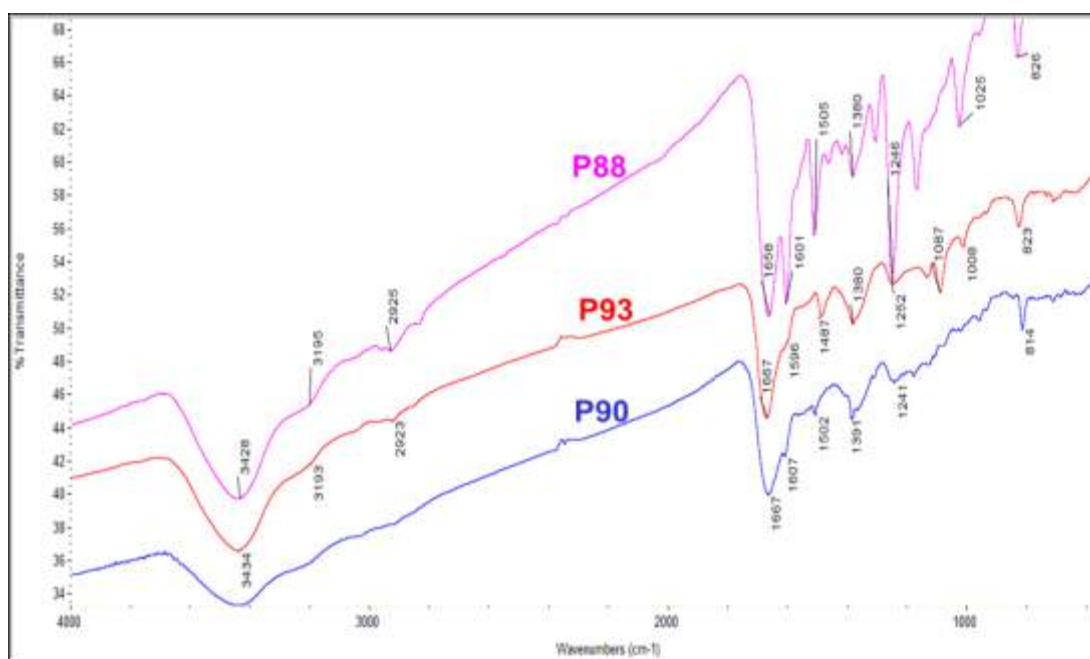
Bảng 3.12. Tính tan của các dẫn xuất polythiophene P88-P93 N-thế

| Polyme | DMSO | CH ₂ Cl ₂ | CHCl ₃ | THF |
|--------|--------|---------------------------------|-------------------|--------|
| P88 | Tan | Tan | Ít tan | Ít tan |
| P89 | Tan | x | x | Tan |
| P90 | Tan | Tan | Ít tan | Tan |
| P91 | Tan | Ít tan | x | Ít tan |
| P92 | Ít tan | Ít tan | x | Ít tan |
| P93 | Tan | Tan | Tan | Tan |
| P94 | Ít tan | Ít tan | Ít tan | x |
| P96 | Ít tan | Ít tan | x | x |
| P97 | Ít tan | Ít tan | x | x |
| P98 | Ít tan | Ít tan | Ít tan | Ít tan |
| P99 | Tan | Ít tan | Tan | Ít tan |

3.4.1. Cấu trúc và tính chất của các polythiophene N-thế từ dẫn xuất của benzaldehyde (P86-P93)

3.4.1.1. Cấu trúc của các polythiophene N-thế từ dẫn xuất của benzaldehyde (P86-P93)

* Phổ IR của các polyyme P86-P93

**Hình 3.36. Phổ IR của một số polythiophene từ dẫn xuất của benzaldehyde**

Nhìn chung, phổ hồng ngoại của các polythiophene từ dẫn xuất của benzaldehyde có hình dạng và vị trí các vân phổ khá tương đồng do có cấu trúc phân tử tương tự nhau, chỉ khác nhau ở các nhóm thế trong vòng thiom (Hình 3.36 và Bảng 3.13). Trên phổ hồng ngoại của các polyme đều xuất hiện vân phổ từ với cường độ mạnh trong vùng $3430\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết --NH . Các vân phổ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C--H nằm trong vùng $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ hầu hết bị che phủ bởi vùng vân phổ từ, mạnh của dao động hóa trị N--H .

Bảng 3.13. Một số dao động chính trên phổ IR (cm^{-1}) của P86-P93

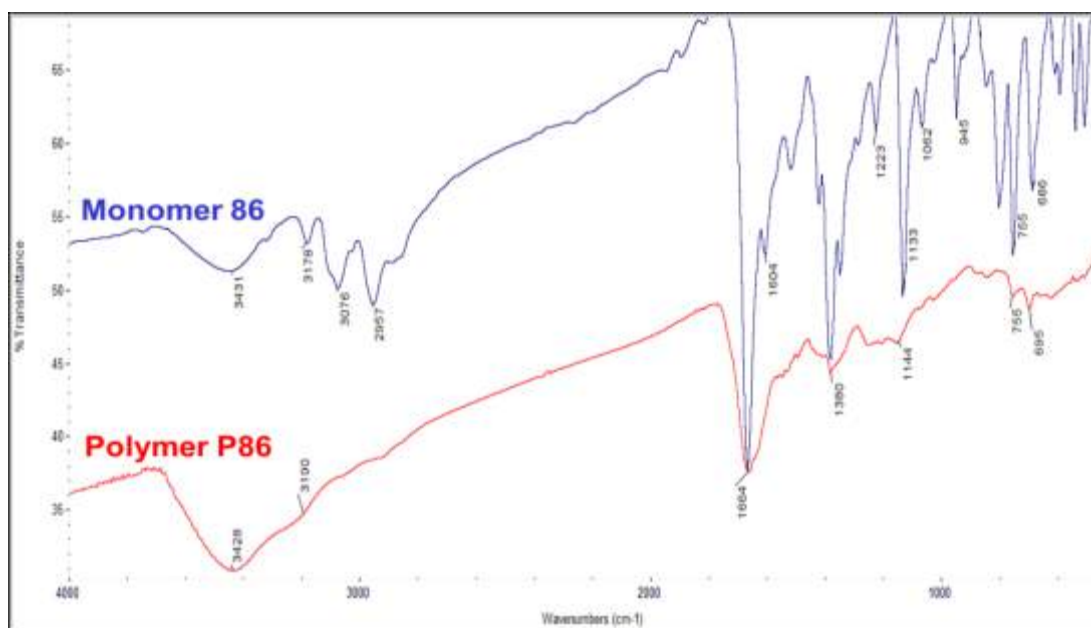
| Polyme | ν_{NH} | $\nu_{\text{C=O}}$ | $\nu_{\text{C=C}}$ và $\nu_{\text{C=N}}$ | $\nu_{\text{C-H}}$ ngoài mặt phẳng |
|------------|-------------------|--------------------|--|------------------------------------|
| P86 | 3431 | 1663 | - | 838 |
| P87 | 3432 | 1665 | - | 831 |
| P88 | 3428 | 1663 | 1601, 1505 | 826 |
| P90 | 3441 | 1667 | 1607, 1502 | 814 |
| P91 | 3448 | 1675 | 1594, 1517 | 852 |
| P92 | 3440 | 1663 | 1603, 1521 | 815 |
| P93 | 3434 | 1667 | 1596, - | 823 |

Bên cạnh đó, đều thấy xuất hiện cực đại hấp thụ trong vùng $1660\text{--}1675\text{ cm}^{-1}$ với cường độ mạnh đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=O . Tần số dao động hóa trị của các liên kết C=N và C=C nằm trong vùng $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ với cường độ từ yếu đến trung bình. Tuy vậy, trên phổ đồ hấp thụ của hầu hết polyme lại không nhìn thấy các cực đại hấp thụ trong vùng này, chỉ ở dạng vai phổ do bị che phủ bởi các liên kết C=O có cường độ mạnh hơn.

Ngoài ra, còn có một vân hấp thụ khá rõ nét ở khoảng $838\text{--}814\text{ cm}^{-1}$ (dao động ngoài mặt phẳng của liên kết C--H), đặc trưng nổi bật của vòng thiophene có nhóm thế ở vị trí số 2, 3 và 5. Điều này phù hợp với các đơn phân tử thiophene ghép cặp ở vị trí $\alpha\text{--}\alpha$ và xác minh phản ứng trùng hợp đã xảy ra [32].

Thông qua sự so sánh giữa phổ hồng ngoại của monome và polyme tương ứng được hình thành, sự hình thành mạch polythiophene của polyme được xác định. Ví dụ như đối với **P86** (Hình 3.37): Trên phổ hồng ngoại của **P86** vẫn xuất hiện vân

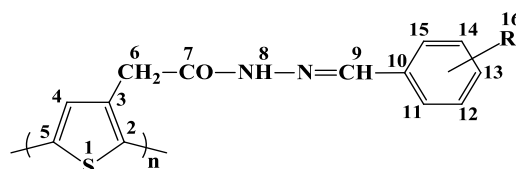
phổ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết N–H ở khoảng 3428 cm^{-1} có dạng tù, rộng hơn so với monome **86** do sự cuộn của các mạch polyme hình thành các liên kết hydro trong mạch. Thêm vào đó, có sự giảm cường độ của các vân phổ ở khoảng hơn 3000 cm^{-1} do sự biến mất của liên kết C–H trong vòng thiophene của monome để hình thành các liên kết C–C trong mạch polyme.



Hình 3.37. Phổ IR của monome và polyme tương ứng P86

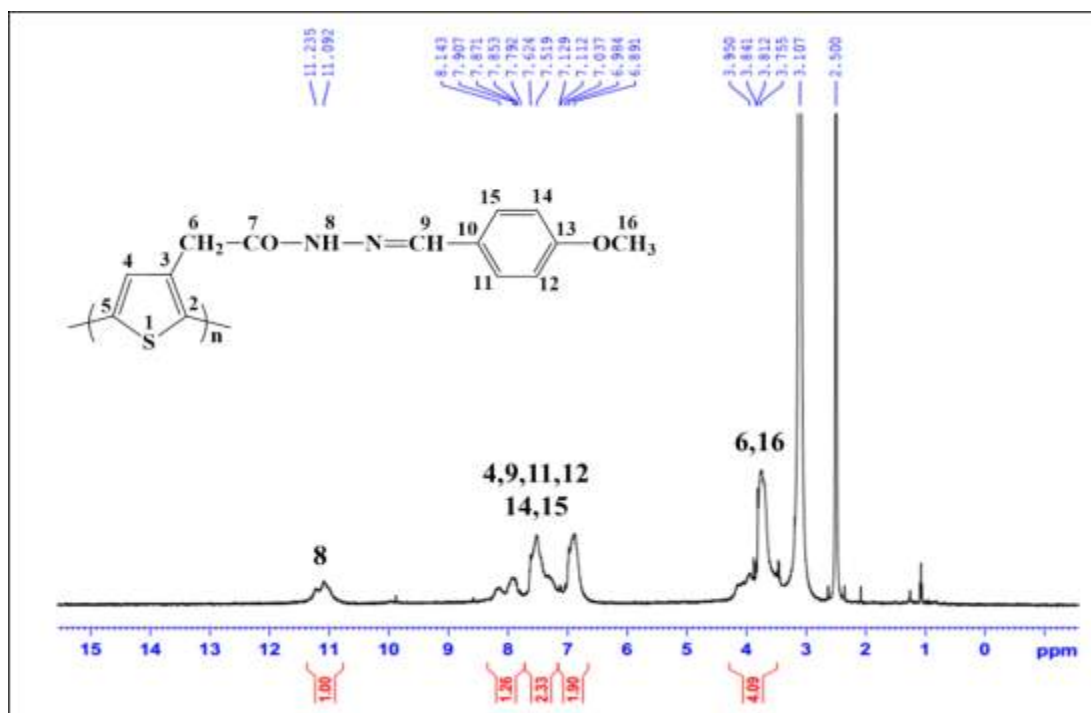
* Phổ $^1\text{H-NMR}$ của các polyme P86-P93

Để góp phần xác định cấu trúc, luận án đã tiến hành ghi phổ $^1\text{H-NMR}$ của bốn polyme có khả năng tan tốt trong dung môi DMSO: **P88**, **P90**, **P91** và **P93**. Quy ước đánh số vị trí của các nguyên tử trong phân tử như sau:

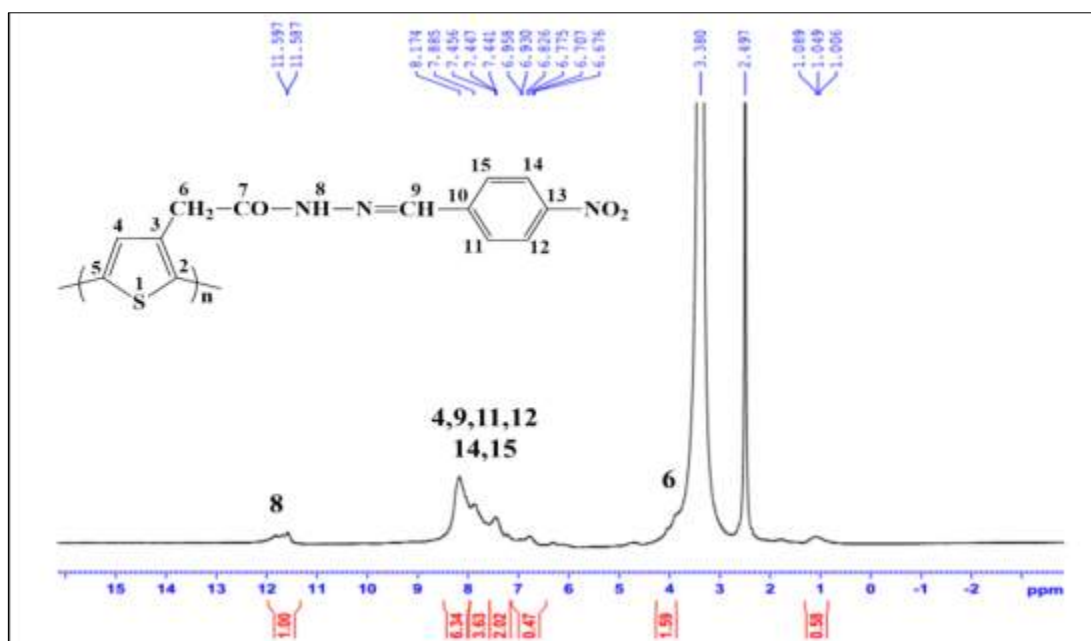


Nhìn chung, hình dạng vân phổ của polyme có sự tương đồng về vị trí so với monome tương ứng song các vân phổ ở dạng tù, rộng hơn so với monome (**88**: Phụ lục trang 33, 34; **90**: Phụ lục trang 41; **91**: Phụ lục trang 46; **93**: Phụ lục trang 50, 51). Nguyên nhân có thể do sự chồng chập của các vân phổ của nhiều phân tử giống nhau trong mạch polyme.

Trên phổ $^1\text{H-NMR}$, dễ dàng nhận thấy tín hiệu cộng hưởng proton H^4 của vòng thiophene, proton H^9 nhóm $-\text{CH}=\text{N}$ cũng như các proton của vòng benzene xuất hiện ở một khoảng rộng 6,6–8,2 ppm. Rất khó để phân biệt rõ từng proton trong vùng này.

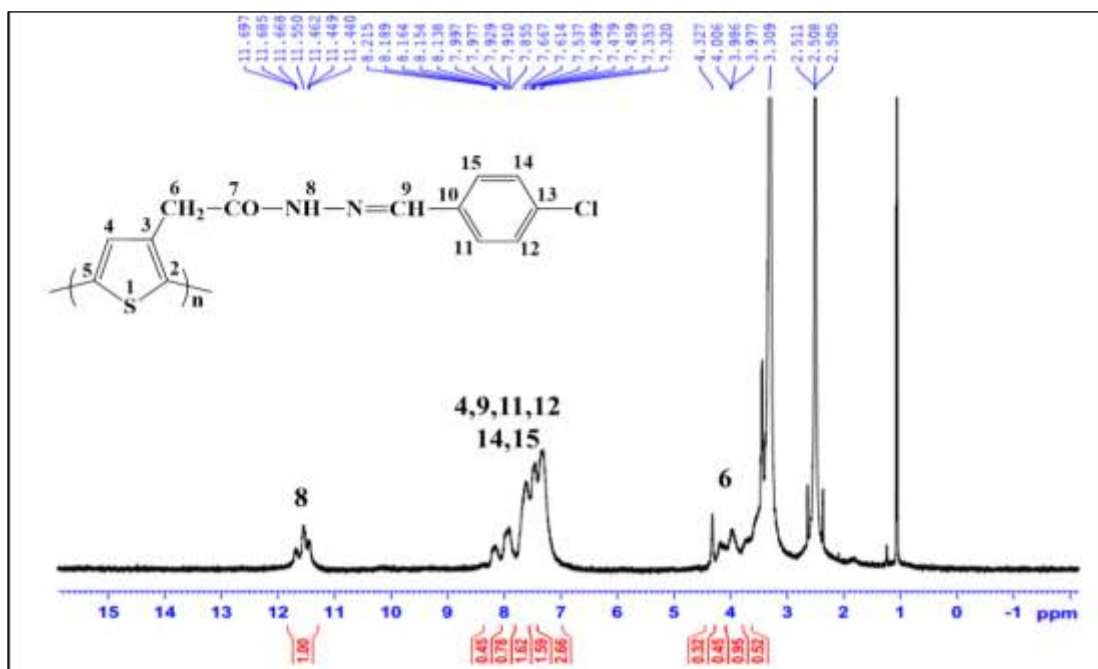


Hình 3.38. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P88



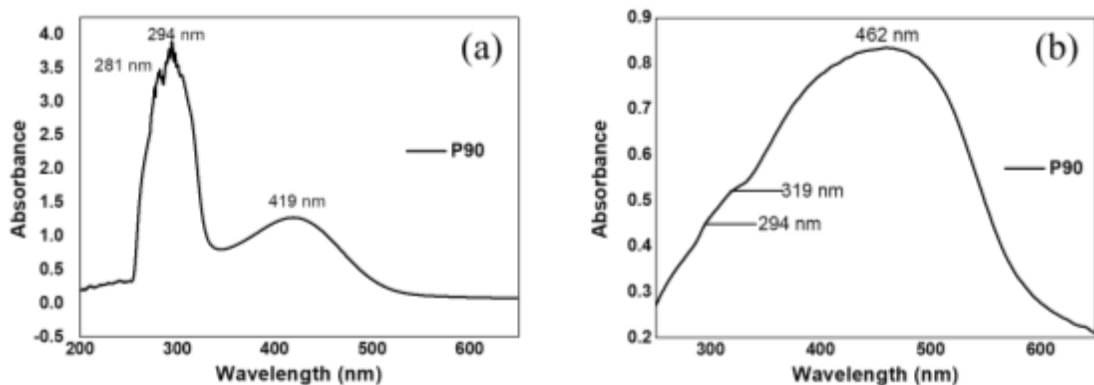
Hình 3.39. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P91

Tín hiệu cộng hưởng của proton H⁸ nhóm amide thường nằm trong khoảng 11,09–11,69 ppm ở dạng vân phổ từ. Tuy nhiên, tín hiệu cộng hưởng lại có sự tách thành hai hoặc ba pic đơn, có thể giải thích rằng do quá trình tautomer hóa giữa –CO–NH và –C(OH)=N– hoặc do công thức polymer tổng hợp được tồn tại ở hai cấu dạng *syn/anti*. Trên phổ ¹H-NMR của các polymer cũng luôn xuất hiện vân phổ ở khoảng 3,38–4,00 ppm, đặc trưng cho tín hiệu cộng hưởng của proton H⁶ nhóm methylene. Các vân phổ đặc trưng cho proton H⁸ và H⁶ giữa monome và polymer tương ứng có sự tương đồng về vị trí.



Hình 3.40. Phổ ¹H-NMR của P90

* Phổ UV-Vis của các polymer P86-P93



Hình 3.41. Phổ UV-Vis của P90 trong DMSO (a) và dạng rắn (b)

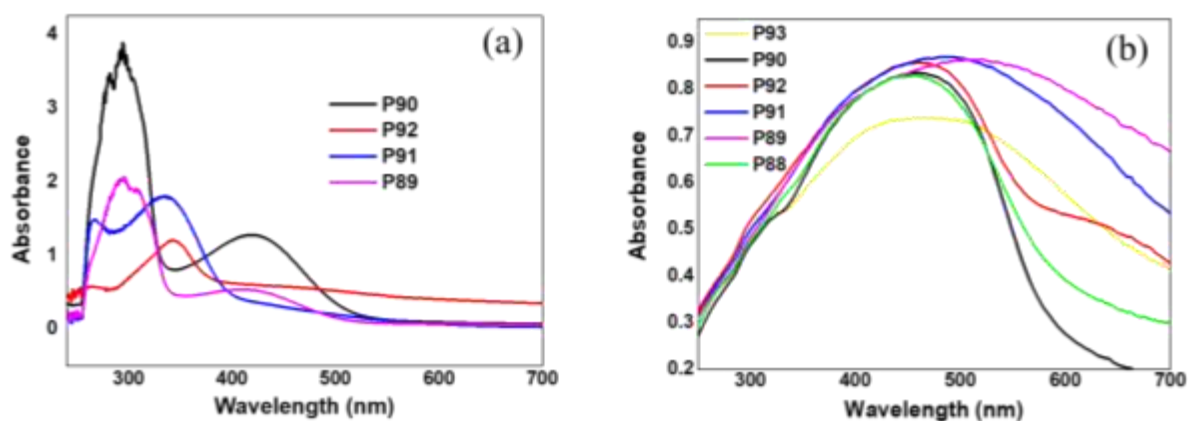
Sau đây là kết quả phân tích phổ UV-Vis cụ thể của **P90** tan tốt trong dung môi DMSO. Trong quá trình đo, nhận thấy DMSO có vân phổ hấp thụ mạnh ở khoảng trên 200 nm song đã bị triệt tiêu khi thực hiện các phép đo với polyme.

Phổ UV-Vis của **P90** trong dung môi DMSO được trình bày ở Hình 3.41a. Phổ hấp thụ thể hiện một dải hấp thụ trong khoảng 200–600 nm với hai vân hấp thụ tập trung ở hai khoảng 294 nm và 419 nm. Vân hấp thụ trong vùng tử ngoại gần ở 281 nm và 294 nm có thể đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $n \rightarrow \pi^*$ của mạch polythiophene ở dạng bán vắn [43] hoặc cũng có thể đặc trưng cho hệ liên hợp ở mạch nhánh của polyme [146, 149]. Vân hấp thụ trong vùng khả kiến ở khoảng 419 nm đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạch liên hợp polyme, phù hợp với màu sắc cam đỏ của **P90** đã tổng hợp. So sánh với poly(3-hexylthiophene) (HT = 74%) trong dung dịch CHCl_3 cũng được tổng hợp bằng phương pháp polyme hóa hóa học với xúc tác FeCl_3 , có đỉnh hấp thụ ở 435 nm, **P90** có λ_{max} nhỏ hơn (16 nm). Điều này có thể giải thích do **P90** có mạch liên hợp π ngắn hơn và tính đồng phẳng thấp hơn [148].

Đối với phổ hấp thụ UV-Vis của **P90** ở dạng rắn (Hình 3.41b), có một vân hấp thụ chính ở 462 nm đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạch liên hợp polythiophene và hai vân phổ ở dạng vai phổ ở 294 nm và 319 nm đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $n \rightarrow \pi^*$. So với phổ UV-Vis trong dung dịch, phổ UV-Vis của **P90** ở dạng rắn có vân hấp thụ ứng với bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ ở bước sóng dài hơn (43 nm) do sự tương tác sắp xếp chồng lớp π - π giữa các chuỗi trong mạch polyme [54] hoặc do sự kết hợp của việc dịch chuyển có hướng của các electron π - π và dao động trong mạng tinh thể [145]. So với **P90**, poly(3-hexylthiophene) (HT = 70%) ở dạng rắn tổng hợp bằng phương pháp hóa học có dải hấp thụ với các đỉnh ở bước sóng dài hơn (510, 550 và 600 nm) [148]. Nguyên nhân có thể do mạch liên hợp trong **P90** ngắn hơn và có cấu dạng phẳng thấp hơn.

Phổ hấp thụ UV-Vis của các polyme từ dẫn xuất của benzaldehyde ở dạng rắn và trong dung môi DMSO (với 4 polyme tan được) được trình bày ở Hình 3.42 và giá trị λ_{max} cùng cường độ của các vân hấp thụ được liệt kê ở Bảng 3.14.

Nhìn chung, phổ hấp thụ của các polyme trong DMSO (Hình 3.42a) đều có đặc điểm chung là có hai vùng hấp thụ chính ở trong vùng tử ngoại gần và vùng khả kiến. Trong đó, hai mẫu **P89** và **P90** có bước sóng hấp thụ ở vùng khả kiến đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạch liên hợp polyme lớn nhất (415 nm và 419 nm). Điều này có thể giải thích do hai polyme này có chiều dài mạch liên hợp polythiophene lớn hơn hoặc có cấu dạng phẳng hơn. Ảnh hưởng của các nhóm thế trong vòng benzene đến vân hấp thụ ở vùng khả kiến là rất ít vì các nhóm thế này nằm cách xa mạch liên hợp polyme. Các nhóm thế này chỉ có thể ảnh hưởng đến vân hấp thụ ở vùng tử ngoại gần đặc trưng cho vòng benzene.



Hình 3.42. Phổ UV-Vis của P88-P93 trong DMSO (a) và dạng rắn (b)

Bảng 3.14. Các vân hấp thụ UV-Vis của P88-P93, λ_{\max} (nm)/ $\log \xi$

| Polyme | Trong DMSO | | | Dạng rắn |
|------------|------------|------------|------------|------------|
| | Vân I | Vân II | Vân III | |
| P88 | - | | | 460/0,8283 |
| P89 | 295/2,0680 | 307/1,9122 | 415/0,5330 | 510/0,8637 |
| P90 | 281/3,7434 | 294/3,8890 | 419/1,2771 | 459/0,8355 |
| P91 | 268/1,4853 | 334/1,8079 | - | 480/0,8693 |
| P92 | 258/0,5800 | 342/1,2063 | - | 458/0,8562 |
| P93 | - | | | 458/0,7389 |

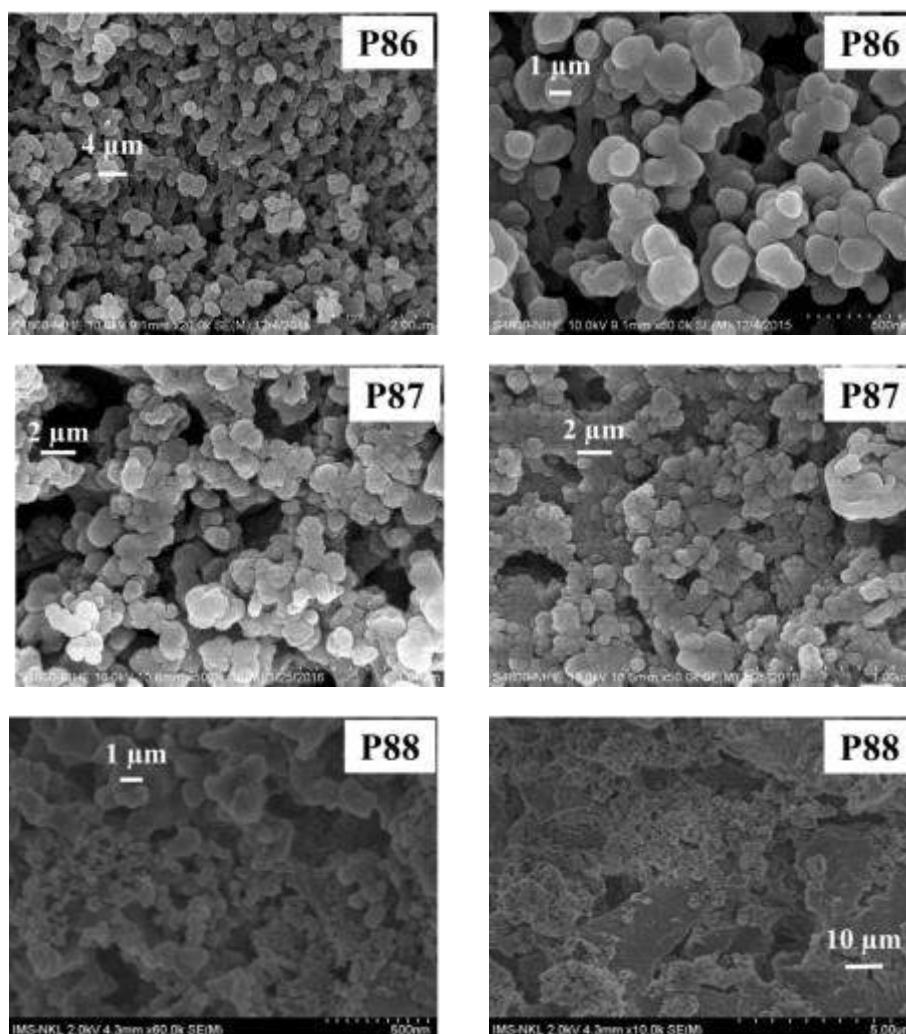
Đối với phổ hấp thụ của các polyme ở dạng rắn (Hình 3.42b), dải phổ hấp thụ ở vùng tử ngoại gần chỉ còn xuất hiện ở dạng vai phỏ. Vân hấp thụ ở vùng khả

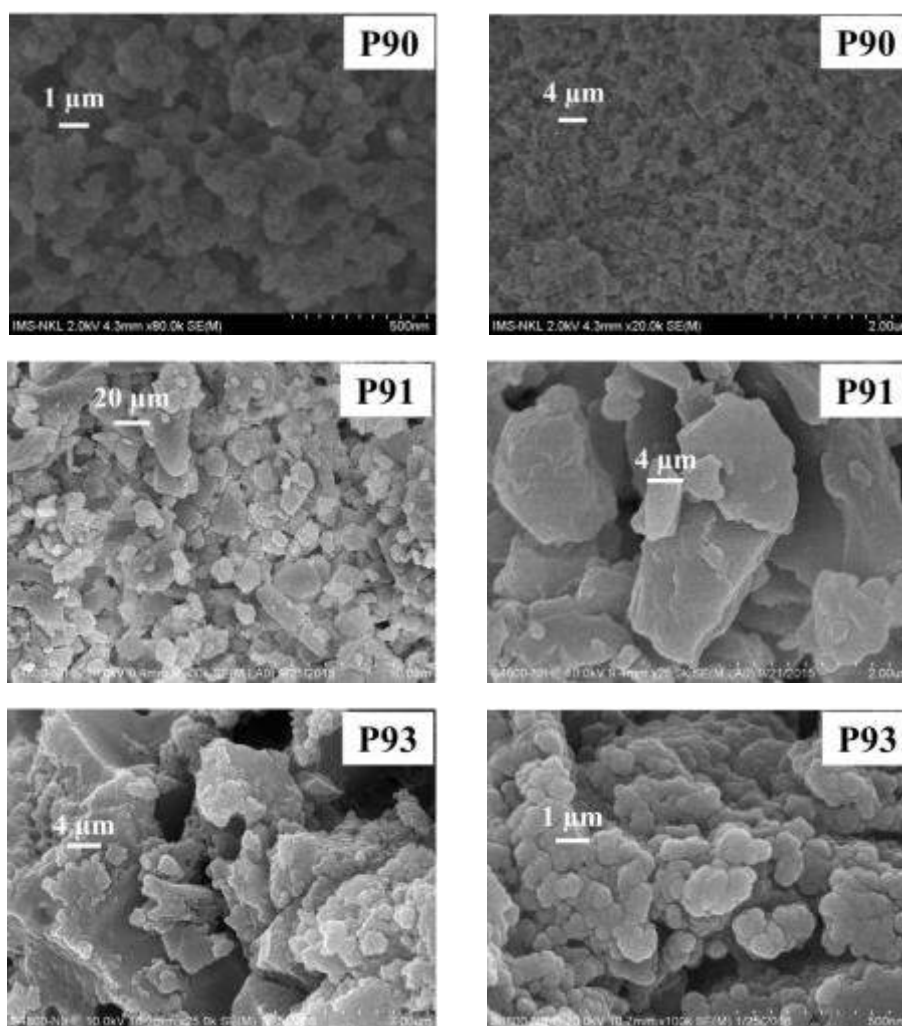
kiến (458–510 nm) đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạch liên hợp polyme trở nên rõ ràng hơn so với trong dung dịch. Ở cả hai phép đo trong dung dịch và dạng rắn, **P89** đều có giá trị λ_{\max} hấp thụ lớn nhất, ứng với mạch liên hợp π dài nhất và tính đồng phẳng của polyme cao nhất.

3.4.1.2. Hình thái và tính chất của các polythiophene N-thế từ dẫn xuất của benzaldehyde (P86-P93)

* Ảnh SEM của các polyme P86-P93

Kết quả phân tích ảnh SEM của các polyme **P86-P93** đều thể hiện bề mặt cấu trúc ở dạng vô định hình. Nhìn chung, các hạt polyme có sự phân tán tương đối đồng đều; kích thước, hình thái tương đồng và có độ kết dính cao.





* TGA của các polyme P86-P93

Dưới đây là kết quả phân tích nhiệt TGA cụ thể của hai polyme **P91** và **P92** - hai trong tám polythiophene từ dẫn xuất của benzaldehyde.

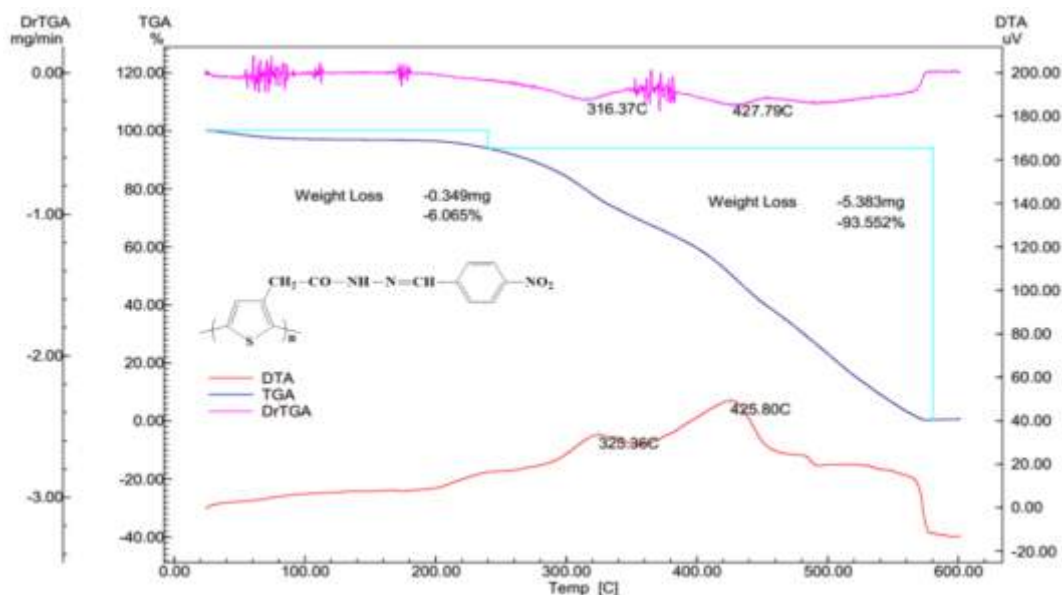
Giải đồ nhiệt vi sai của **P91** cho thấy polyme bị phân hủy hoàn toàn khi tăng nhiệt độ đến 580°C (Hình 3.43). Đường cong TGA cho thấy có 2 vùng mà sản phẩm có sự giảm khối lượng:

Vùng thứ nhất, từ nhiệt độ phòng đến 240°C , khối lượng polyme giảm 6,06%, chủ yếu bởi sự bay hơi của nước đã hấp thụ vào polyme. Giá trị nhiệt độ bắt đầu phân hủy của polyme $T_d = 230^{\circ}\text{C}$.

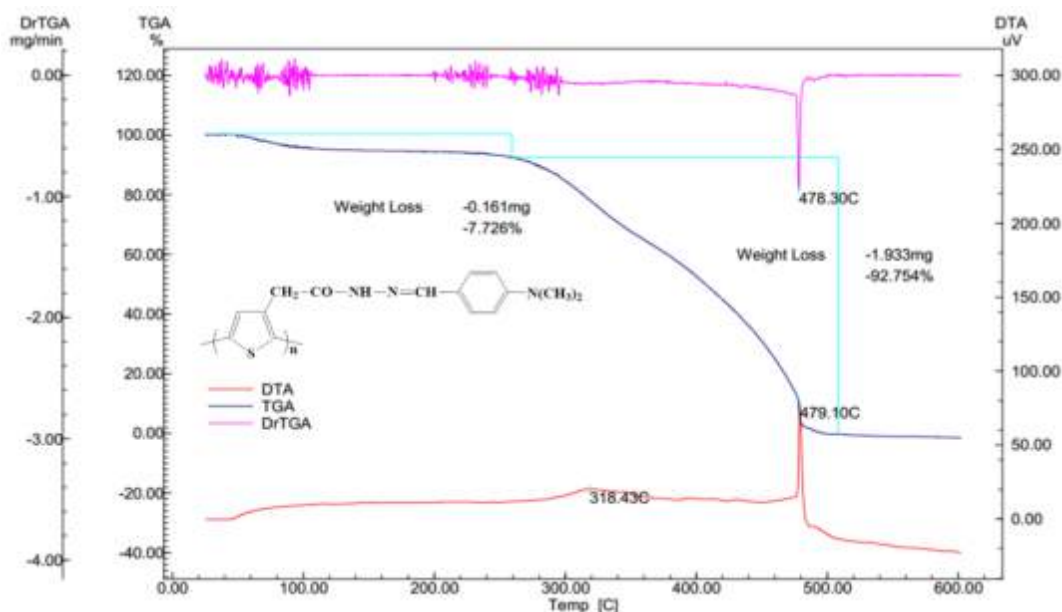
Vùng thứ hai, từ 240°C đến 580°C , khối lượng của polyme giảm 93,55%. Trên đường cong DTA xuất hiện hai pic tỏa nhiệt ở 325°C và 425°C . Sự giảm khối

lượng này do sự phân hủy của các oligome, mạch nhánh chứa dẫn xuất hydrazide *N*-thế của polyme và sau đó là mạch polyme liên hợp.

Trên 580⁰C, khối lượng mẫu còn 0,38%. Mẫu coi như sạch hoàn toàn.



Hình 3.43. Giải đồ nhiệt vi sai của P91



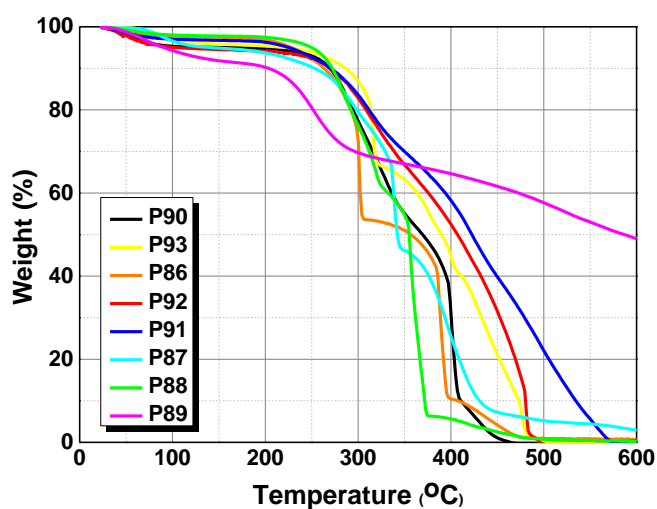
Hình 3.44. Giải đồ nhiệt vi sai của P92

Giải đồ nhiệt vi sai của **P92** cho thấy polyme bị phân hủy hoàn toàn khi tăng nhiệt độ đến 510⁰C (Hình 3.44). Đường cong nhiệt trọng TGA cho thấy có 2 vùng mà sản phẩm có sự giảm khối lượng:

Vùng thứ nhất, từ nhiệt độ phòng đến 200⁰C, khối lượng polyme giảm khoảng 5%, chủ yếu bởi sự bay hơi của nước đã hấp thụ vào polyme. Giá trị nhiệt độ bắt đầu phân hủy của polyme $T_d = 200^0\text{C}$.

Vùng thứ hai, từ 240⁰C đến 510⁰C, khối lượng của polyme giảm 92,75% với một pic tỏa nhiệt ở 479⁰C ứng với sự phân hủy của mạch nhánh và sau đó là mạch chính của polyme liên hợp.

Ở nhiệt độ trên 510⁰C, khối lượng mẫu đã phân hủy hoàn toàn, điều này cho thấy trong polyme đã sạch hoàn toàn.



Hình 3.45. Giảm đồ nhiệt vi sai TGA của các polyme P86-P93

Bảng 3.15. Kết quả phân tích nhiệt của P86-P93

| Polyme | $T^0_{\text{phân hủy}}$ của polyme (⁰ C) | Khối lượng còn lại (%) |
|------------|--|------------------------|
| P86 | 480 | 1,49 |
| P87 | 480 | 6,86 |
| P88 | 480 | 1,05 |
| P89 | - | - |
| P90 | 480 | 0,92 |
| P91 | 580 | 0,38 |
| P92 | 510 | 0 |
| P93 | 480 | 1,21 |

Dựa vào giản đồ phân tích nhiệt trọng TGA (Hình 3.45) cũng như bảng phân tích nhiệt trọng của các các polyme **P86-P93** (Bảng 3.15), nhận thấy:

Thứ nhất, các mẫu đều có độ bền nhiệt khá tốt trong môi trường không khí ở khoảng 480⁰C–580⁰C. Trong đó, **P91** có độ bền nhiệt tốt nhất (580⁰C) do mạch liên hợp polythiophene được hình thành có độ dài lớn. Sau đó là **P92** (510⁰C) do trong **P92** có nhóm –N(CH₃)₂ ở mạch nhánh, khi hình thành mạch liên hợp polythiophene làm tăng khả năng tạo liên kết hydro, từ đó làm tăng độ bền nhiệt.

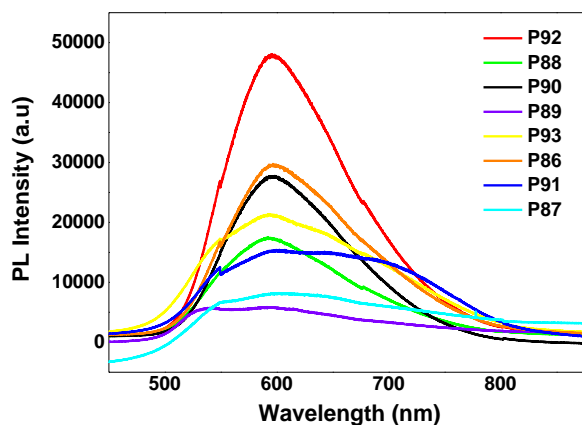
Thứ hai, nhiệt độ bắt đầu phân hủy T_d của các polyme đều khá tốt, ở khoảng trên 200⁰C. Nguyên nhân có thể do các polyme được tổng hợp từ monome có mạch nhánh dài, do đó, làm tăng tính điều hòa của mạch liên hợp, làm tăng độ bền nhiệt.

Thứ ba, quá trình tinh chế loại bỏ các tạp chất khá tốt, sự có mặt của xúc tác FeCl₃ trong quá trình polyme hóa vẫn còn nhưng không nhiều. Với các mẫu **P90**, **P91** và **P92**, sản phẩm coi như sạch hoàn toàn.

Tuy nhiên, **P89** có độ bền nhiệt bất thường, điều này có thể do nhóm –OH ở mạch nhánh làm tăng khả năng tạo liên kết hydro giữa các phân tử trong mạch polyme, từ đó làm tăng độ bền nhiệt. Song cũng có thể do quá trình tinh chế theo phương pháp kiềm hóa-trung hòa làm xuất hiện tạp chất không mong muốn.

* Phổ huỳnh quang của các polyme P86-P93

Phổ huỳnh quang của các mẫu đều gồm có dải phổ với đỉnh phát xạ trong khoảng 591–603 nm (ngoại trừ **P91** có đỉnh phát xạ tại 708 nm), tuy nhiên cường độ của các mẫu là khác nhau (Hình 3.46 và Bảng 3.16). Trong đó, **P92** có cường độ phát huỳnh quang mạnh nhất và **P89** có cường độ phát huỳnh quang yếu nhất.



Hình 3.46. Phổ huỳnh quang của P86-P93

Về bước sóng phát huỳnh quang: các mẫu gồm có dải phổ tương đồng nhau trong khoảng 591–603 nm. Riêng với mẫu **P91**, có thêm một dải phổ bước sóng dài hơn (710 nm).

Về cường độ phát huỳnh quang: mẫu có nhóm đẩy electron $-N(CH_3)_2$ có cường độ phát huỳnh quang lớn nhất. Tuy nhiên, mẫu **P88** cũng có nhóm đẩy electron $-OCH_3$ nhưng lại chỉ có cường độ phát huỳnh quang trung bình; hoặc mẫu **P89** có nhóm $-OH$ lại có cường độ phát quang yếu nhất so với các mẫu khác.

Theo nhóm nghiên cứu của Radhakrishnan S., ảnh hưởng của các nhóm thế hút và đẩy electron đến khoảng cách giữa LUMO và HOMO trong polythiophene như sau: Các nhóm đẩy electron như $-OC_2H_5$ dẫn đến sự mất ổn định bất đối xứng của mức LUMO và HOMO trong mạch xương sống polyme và mức HOMO sẽ cao hơn [106]. Mặt khác, các nhóm thế đẩy electron như $-CN$ hay $-NO_2$ tạo sự ổn định hơn, dẫn đến mức năng lượng LUMO giảm [83, 142]. Từ đó có thể thấy, các nhóm hút hay đẩy electron sẽ có ảnh hưởng đến bước sóng phát huỳnh quang của polyme. Tuy nhiên, dựa vào Hình 3.46 và Bảng 3.16 cho thấy, ảnh hưởng của các nhóm hút electron hoặc đẩy electron ảnh hưởng không nhiều và không theo quy luật đến đỉnh phát huỳnh quang cũng như cường độ phát huỳnh quang. Điều này có thể giải thích do khoảng cách của các nhóm thế R đến vị trí mạch chính liên hợp polythiophene quá lớn. Sự chuyển dịch về bước sóng đỏ của các đỉnh phát huỳnh quang được giải thích do sự gia tăng của chiều dài mạch liên hợp trong polyme.

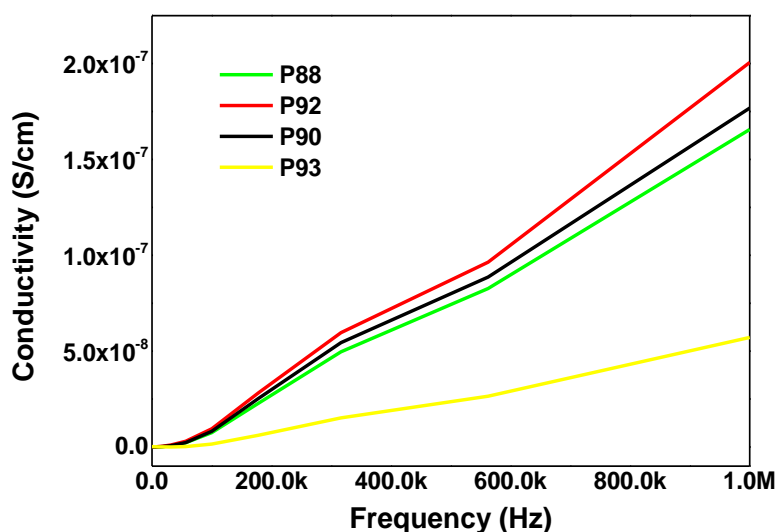
Bảng 3.16. Kết quả phân tích phổ huỳnh quang của P86-P93

| Polyme | Bước sóng phát xạ (nm) | Cường độ phát xạ (a.u) |
|------------|------------------------|------------------------|
| P86 | 596 | 29760 |
| P87 | 603 | 8036 |
| P88 | 592 | 17561 |
| P90 | 595 | 27725 |
| P91 | 594 | 15164 |
| P92 | 595 | 48088 |
| P93 | 591 | 21234 |

* Độ dẫn điện của các polyme P86-P93

Do yêu cầu về lượng mẫu trong quá trình đo độ dẫn điện nên luận án chỉ tiến hành phép đo với bốn polyme **P88**, **P90**, **P92** và **P93**. Các mẫu được đo dưới dạng viên nén ở trạng thái chưa pha tạp. Hình 3.47 cho độ dẫn điện của các mẫu nằm trong khoảng từ 0 S/cm đến 2×10^{-7} S/cm khi tần số tăng từ 0Hz đến 1MHz.

Độ dẫn điện của các mẫu đều tăng theo sự tăng của tần số. Trong đó, ba mẫu **P88**, **P90** và **P92** có độ dẫn điện khá tương đồng, không có sự khác biệt nhiều; mẫu **P93** có độ dẫn điện thấp hơn khoảng $1,4 \times 10^{-7}$ S/cm so với 3 mẫu còn lại (ở tần số 1MHz). Có thể thấy, các nhóm hút hay đẩy electron ở mạch nhánh ảnh hưởng không theo quy luật đến độ dẫn điện của các polyme do khoảng cách của các nhóm thế đến vị trí mạch chính liên hợp polythiophene quá lớn.



Hình 3.47. Độ dẫn điện của bốn polyme P88, P90, P92 và P93

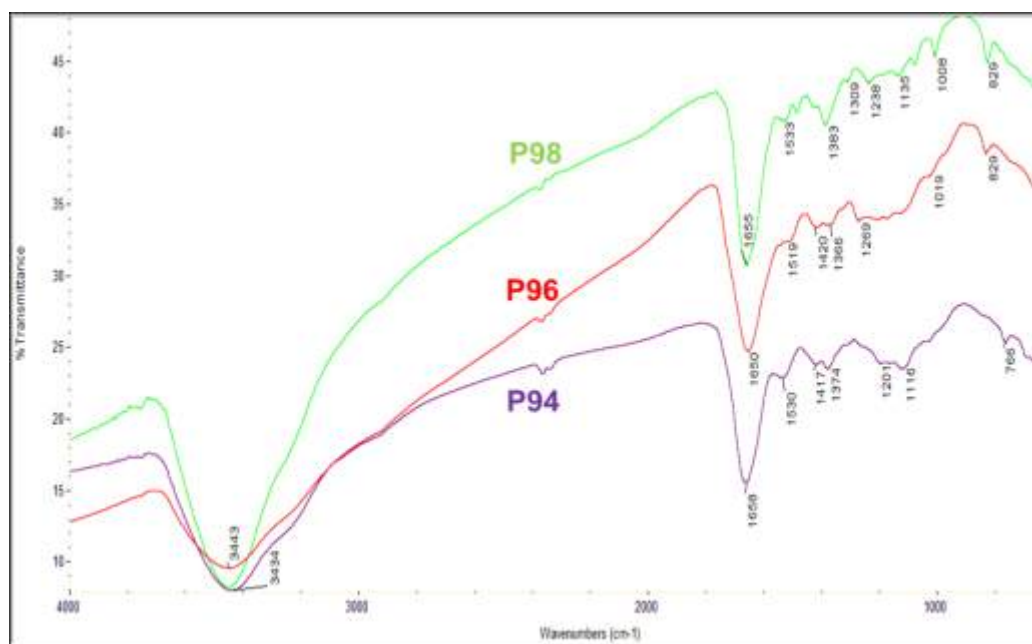
So sánh với một số tài liệu tham khảo [62, 67, 72, 116] về độ dẫn điện của polythiophene hoặc poly(3-hexylthiophene) khi chưa pha tạp đã nêu ở phần 3.3.4, ba polyme **P88**, **P90** và **P92** có độ dẫn điện khá tốt. Tuy nhiên, polyme **P93** có độ dẫn điện thấp hơn hẳn, sấp xỉ bằng polythiophene khi chưa pha tạp.

3.4.2. Cấu trúc và tính chất của các polythiophene *N*-thế từ dẫn xuất của acetophenone (P94-P98)

3.4.2.1. Cấu trúc của các polythiophene *N*-thế từ dẫn xuất của acetophenone (P94-P98)

* Phổ IR của các polyme P94-P98

So với phổ hồng ngoại của các monome **94-98**, trên phổ hồng ngoại của các polyme **P94-P98** vẫn xuất hiện các vân phổ dao động đặc trưng tương ứng với monome song ở dạng tù, rộng hơn so với monome. Nguyên nhân có thể do sự cuộn của các mạch polyme tạo liên kết hydro trong mạch và sự chồng chập của các vân phổ của nhiều phân tử giống nhau trong mạch polyme. Điều này xác minh phản ứng polyme hóa đã xảy ra.



Hình 3.48. Phổ IR của một số polythiophene từ dẫn xuất của acetophenone

Bảng 3.17. Một số dao động chính trên phổ IR (cm^{-1}) của P94-P98

| Polyme | ν_{NH} | $\nu_{\text{C=O}}$ | $\nu_{\text{C=C}}$ và $\nu_{\text{C=N}}$ | $\nu_{\text{C-H}}$ ngoài mặt phẳng |
|--------|-------------------|--------------------|--|------------------------------------|
| P94 | 3442 | 1662 | - , 1540 | - |
| P95 | 3435 | 1664 | - , 1527 | 834 |
| P96 | 3434 | 1650 | - , 1519 | 829 |
| P97 | 3440 | 1647 | 1613, 1528 | 834 |
| P98 | 3444 | 1668 | - , 1528 | 829 |

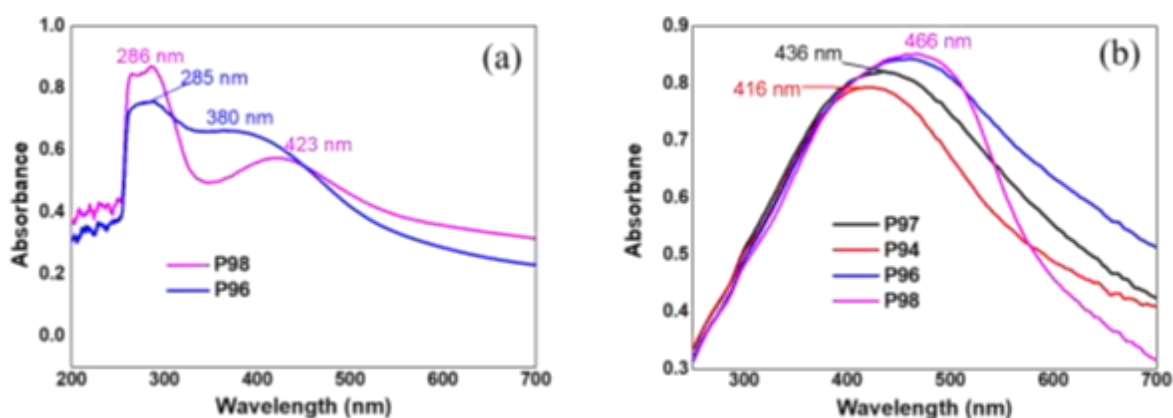
Phổ hồng ngoại của các polythiophene từ dẫn xuất của acetophenone có hình dạng và vị trí các vân phổ tương đồng do cấu trúc phân tử tương tự nhau, chỉ khác nhau ở các nhóm thế trong vòng thiom (Hình 3.48 và Bảng 3.17). Trên phổ hồng ngoại của các polyme đều xuất hiện các vân phổ trong vùng $1640\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ với cường độ mạnh đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}=\text{O}$. Và các vân phổ nằm trong vùng $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ với cường độ từ yếu đến trung bình (bị che khuất một phần) đặc trưng cho dao động hóa trị của các liên kết $\text{C}=\text{N}$ và $\text{C}=\text{C}$.

Các vân phổ từ với cường độ mạnh trong vùng $3430\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết --NH . Các vân phổ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C--H nằm trong vùng $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ hầu hết bị che phủ bởi vùng vân phổ từ, mạnh của dao động hóa trị N--H .

Bên cạnh đó, xuất hiện một vân hấp thụ khá rõ nét ở khoảng $829\text{--}834\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động ngoài mặt phẳng của liên kết C--H trong vòng thiophene có nhóm thế ở vị trí số 2, 3 và 5. Điều này phù hợp với các đơn phân tử thiophene ghép cặp ở vị trí $\alpha\text{--}\alpha$ và xác minh phản ứng trùng hợp đã xảy ra [32].

* Phổ UV-Vis của các polyme P94-P98

Hình 3.49 thể hiện phổ hấp thụ UV-Vis của các polyme được tổng hợp từ dẫn xuất của acetophenone ở dạng rắn và trong dung môi DMSO (với hai polyme P96 và P98 tan được).



Hình 3.49. Phổ UV-Vis của các polyme trong DMSO (a) và dạng rắn (b)

Bảng 3.18. Các vân hấp thụ UV-Vis của P94-P98, λ_{\max} (nm)/log ξ

| Polyme | Trong DMSO | | Dạng rắn |
|------------|------------|------------|------------|
| | Vân I | Vân II | |
| P94 | - | | 416/0,7943 |
| P96 | 285/0,7545 | 380/0,6594 | 458/0,8438 |
| P97 | - | | 435/0,8211 |
| P98 | 286/0,8688 | 423/0,5736 | 466/0,8516 |

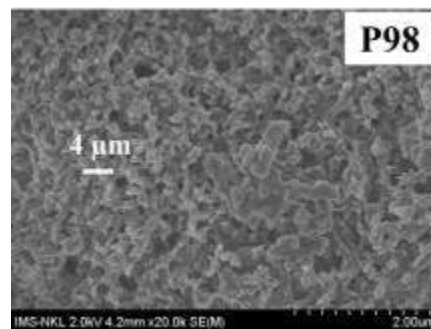
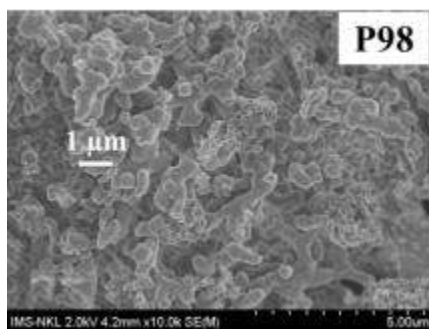
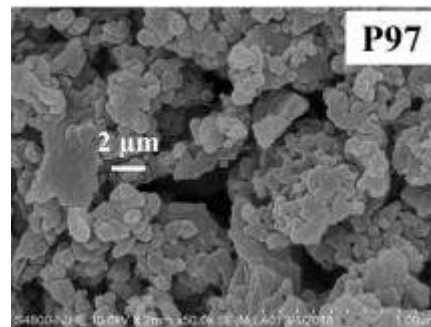
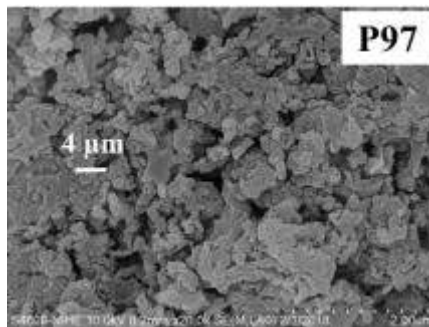
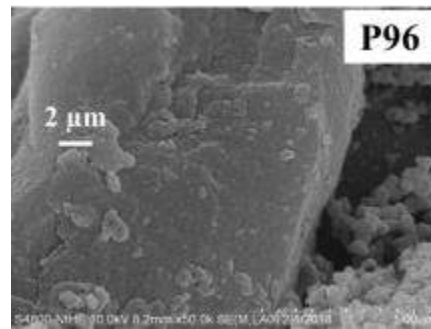
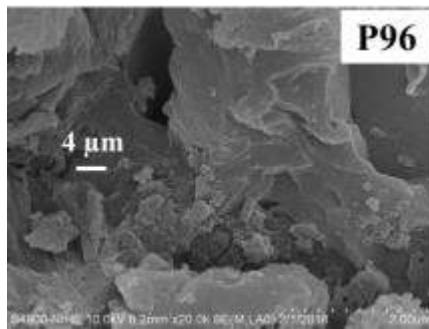
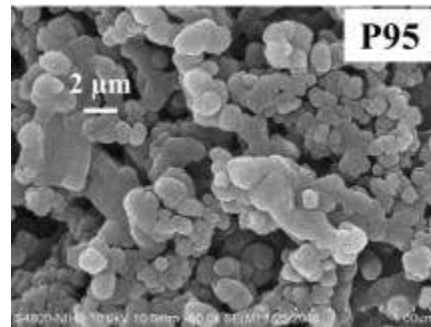
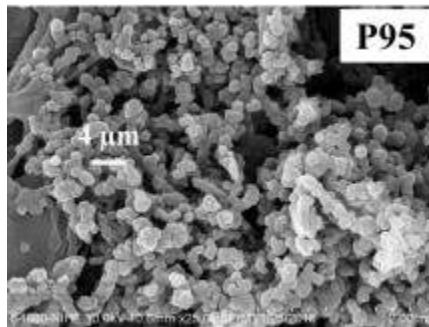
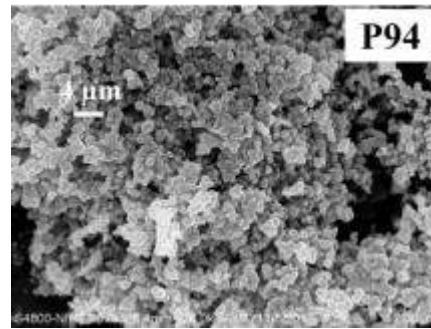
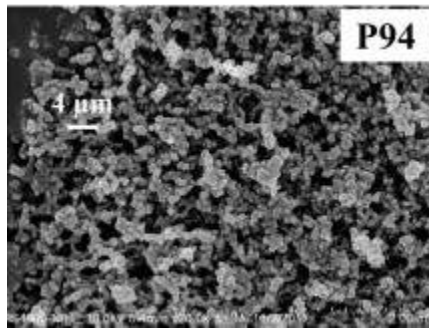
Đối với phổ hấp thụ UV-Vis của hai mẫu **P96** và **P98** trong DMSO (Hình 3.49a): đều có dải hấp thụ trong vùng 250–550 nm với hai vân hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại gần và khả kiến do mạch liên hợp π trong polyme. Vân hấp thụ thứ nhất ở khoảng 285–286 nm đặc trưng cho bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$ trong mạch liên hợp polythiophene ở dạng bán vắn xoắn [43] hoặc cũng có thể đặc trưng cho vòng benzene ở mạch nhánh của polyme [146]. Vân hấp thụ thứ hai ở vùng bước sóng dài hơn (380 nm và 423 nm) đặc trưng cho bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạch liên hợp.

So sánh vân hấp thụ đặc trưng cho bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ trong mạch liên hợp polythiophene của hai polyme, **P98** có λ_{\max} lớn hơn 43 nm so với **P96**. Mặc dù hai polyme có sự khác nhau về nhóm thế $-\text{Br}$ và $-\text{OH}$ gắn vào vòng benzene ở mạch nhánh, tuy nhiên điều này gần như không ảnh hưởng đến vân hấp thụ này. Nguyên nhân có thể do **P98** có độ dài mạch liên hợp lớn hơn hoặc cấu dạng phẳng hơn **P96**.

Đối với phổ hấp thụ UV-Vis của các polyme ở dạng rắn (Hình 3.49b): đều có vân hấp thụ với λ_{\max} nằm trong khoảng 416–466 nm đặc trưng cho bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ trong mạch liên hợp polythiophene. Trong đó, giá trị $\lambda_{\max} (\pi \rightarrow \pi^*)$ ở dạng rắn có bước sóng dài hơn so với λ_{\max} ở dạng dung dịch do ở trạng thái rắn, sự tương tác sắp xếp chồng lớp $\pi-\pi$ giữa các chuỗi trong mạch polyme tăng lên [54] hoặc sự kết hợp của việc dịch chuyển có hướng của các electron $\pi-\pi$ và dao động trong mạng tinh thể tăng lên [145]. Bên cạnh đó, vân phổ đặc trưng cho bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$ chỉ xuất hiện ở dạng vai phổ rất nhỏ ở khoảng trên 300 nm.

3.4.2.2. Hình thái và tính chất của các polythiophene N-thế từ dẫn xuất của acetophenone (P94-P98)

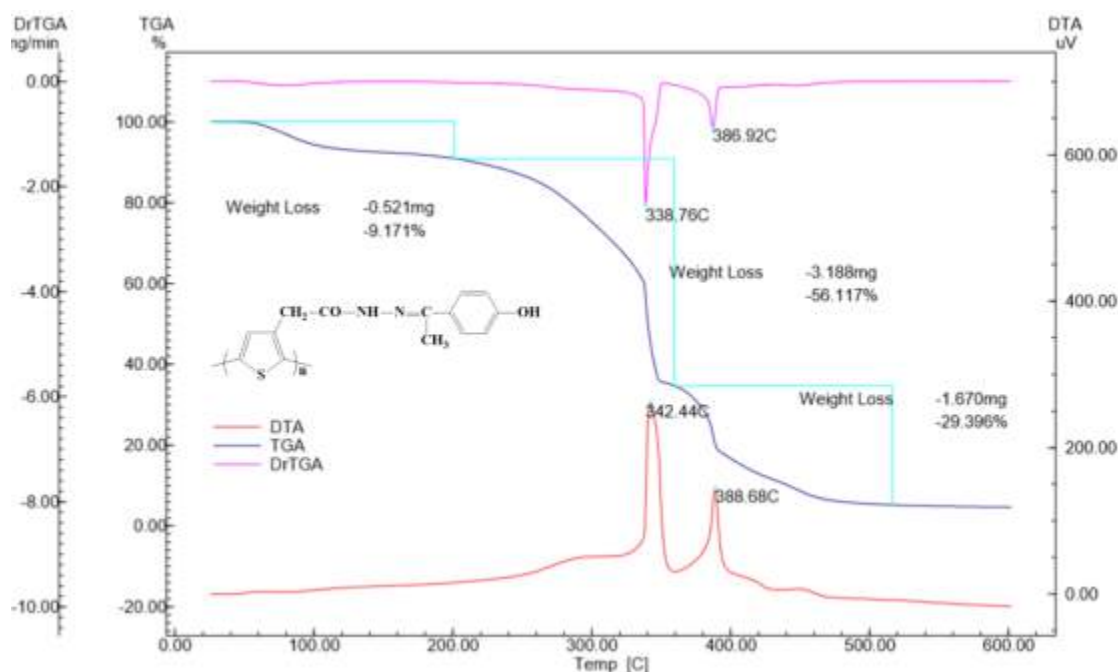
* Ảnh SEM của các polyme P94-P98



Dựa vào kết quả phân tích ảnh SEM, có thể thấy các polymer **P94-P98** đều có bề mặt cấu trúc ở dạng vô định hình. Nhìn chung, các hạt polymer có sự phân tán tương đối đồng đều; kích thước, hình thái tương đồng và có độ kết dính cao. Riêng với **P96**, các hạt polymer có sự sắp xếp đặc biệt với độ kết dính cao hơn.

* TGA của các polymer P94-P98

Dưới đây là kết quả phân tích nhiệt TGA cụ thể của polymer **P96** – một trong năm polythiophene từ dẫn xuất của acetophenone.



Hình 3.50. Giảm đồ nhiệt vi sai của P96

Giảm đồ nhiệt vi sai của **P96** cho thấy polymer bị phân hủy hoàn toàn khi tăng nhiệt độ đến 520⁰C (Hình 3.50). Đường cong nhiệt trọng TGA cho thấy có 3 vùng mà sản phẩm có sự giảm khối lượng:

Vùng thứ nhất, từ nhiệt độ phòng đến 200⁰C, khối lượng polymer giảm 9,17% chủ yếu bởi sự bay hơi của nước.

Vùng thứ hai, từ 200⁰C đến 360⁰C, khối lượng của polymer giảm 56,11%. Sự hao tổn này liên quan đến pic tỏa nhiệt ở 342⁰C, có thể do sự phân hủy polymer có khối lượng phân tử thấp.

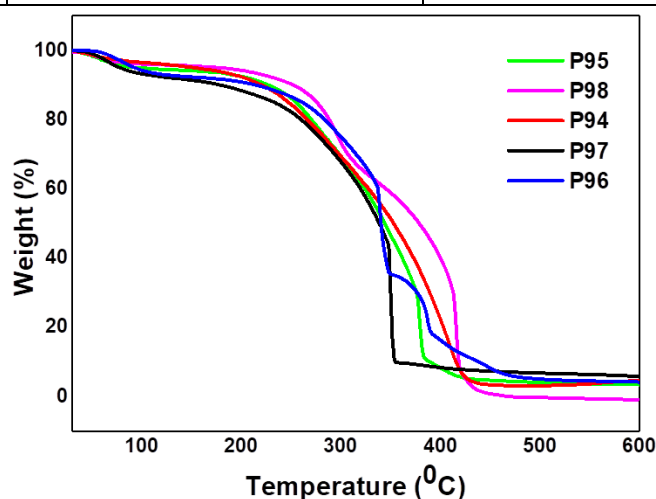
Vùng thứ ba, từ 360⁰C đến 520⁰C, khối lượng của polyme giảm 29,39%. Sự giảm khối lượng này ứng với sự phân hủy của mạch polythiophene, liên quan đến pic tỏa nhiệt ở 388⁰C.

Trên 520⁰C, khối lượng của polyme vẫn còn đến 5,31%. Như vậy, có thể do sản phẩm vẫn còn sự có mặt của FeCl₃ chưa được tinh chế sạch.

Việc phân tích giản đồ nhiệt của từng polyme và dựa vào giản đồ TGA gộp chung (Hình 3.51) cũng như bảng phân tích nhiệt của các polyme **P94-P98** (Bảng 3.19), nhận thấy:

Bảng 3.19. Kết quả phân tích nhiệt của P94-P98

| Polyme | T ⁰ phân hủy của polyme (°C) | Khối lượng còn lại (%) |
|------------|---|------------------------|
| P94 | 420 | 4,59 |
| P95 | 440 | 6,10 |
| P96 | 520 | 5,31 |
| P97 | 360 | 9,84 |
| P98 | 460 | 2,06 |



Hình 3.51. Đường TGA của các polyme P94-P98

Thứ nhất, các mẫu đều có độ bền nhiệt trung bình trong môi trường không khí ở khoảng 420⁰C–520⁰C (trừ trường hợp **P97** có độ bền nhiệt thấp hơn hẳn – ở 360⁰C). Một dẫn xuất polythiophene điển hình đang được tập trung nghiên cứu ứng dụng nhiều hiện nay là poly(3-hexylthiophene) có mạch nhánh –C₆H₁₃ với cấu trúc mạch bất điều hòa có nhiệt độ bắt đầu phân hủy khoảng 450⁰C và chỉ phân hủy 73%

khối lượng ở 700⁰C (trong môi trường khí N₂) [141]. Hoặc polythiophene có nhiệt độ bắt đầu phân hủy khoảng 50⁰C và phân hủy 95% khối lượng ở 470⁰C (trong môi trường khí N₂) [108]. Các dẫn xuất polythiophene hydrazide *N*-thế có độ bền nhiệt thấp hơn (trong môi trường không khí) hai polyme này. Điều này có thể quy kết do chuỗi mạch nhánh hydrazide *N*-thế làm cho polyme hoạt động hơn và dễ bị oxi hóa hơn; đồng thời polyme tổng hợp được có mạch liên hợp thiophene ngắn hơn. Có thể thấy các polyme **P94-P98** từ các dẫn xuất của acetophenone có độ bền nhiệt khá tốt trong môi trường không khí.

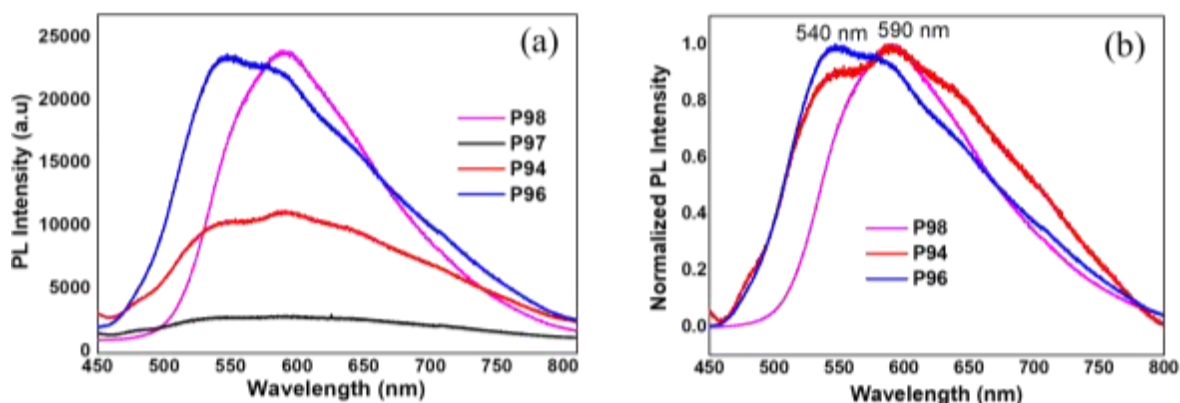
Thứ hai, các polyme đều bắt đầu phân hủy ở khoảng nhiệt độ trên 200⁰C. Nguyên nhân do các polyme đều có mạch liên hợp polythiophene và cấu trúc mạch nhánh dài giống nhau, chỉ khác nhau ở vị trí của nhóm thế X trong mạch nhánh, do đó, làm tăng tính điều hòa của mạch polyme

Thứ ba, **P96** có độ bền nhiệt cao nhất. Điều này có thể giải thích do trong **P96** có nhóm –OH ở mạch nhánh, làm tăng khả năng hình thành liên kết hydro giữa các phân tử trong chuỗi polyme, từ đó làm tăng độ bền nhiệt.

Bên cạnh đó, quá trình tinh chế loại bỏ các tạp chất chưa tốt, sự có mặt của xúc tác FeCl₃ trong quá trình polyme hóa vẫn còn.

Nhìn chung, các polyme **P88-P93** có mạch nhánh *N*-thế từ dẫn xuất của benzaldehyde có độ bền nhiệt tốt hơn (tuy không quá lớn) so với các polyme **P94-P98** từ dẫn xuất của acetophenone. Điều này có thể giải thích do nhóm –CH₃ từ dẫn xuất của acetophenone làm tăng hiệu ứng không gian và sự đồng phẳng trong mạch nhánh của polyme, từ đó là giảm hiệu quả liên hợp trong mạch chính polythiophene và làm giảm độ bền nhiệt.

*** Phổ huỳnh quang của các polyme P94-P98**



Hình 3.52. Phổ huỳnh quang (a) và phổ huỳnh quang chuẩn hóa theo cường độ (b) của P94-P98

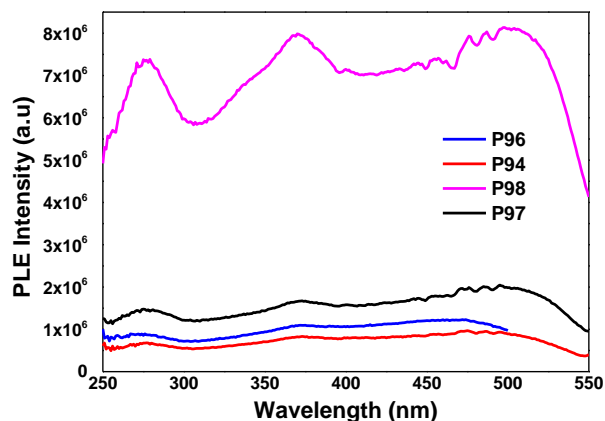
Bảng 3.20. Kết quả phân tích phổ huỳnh quang của P94-P98

| Polyme | Bước sóng phát xạ (nm) | Cường độ phát xạ (a.u) |
|------------|------------------------|------------------------|
| P94 | 542; 587 | 10280; 1516 |
| P96 | 547; 580 | 23827; 23600 |
| P97 | - | - |
| P98 | 590 | 24404 |

Phổ huỳnh quang của các mẫu **P94-P98** (Hình 3.52a) đều gồm có dải phổ trong khoảng 450–800 nm với cường độ phát quang không giống nhau (riêng với **P97** không phát quang). Trong đó, **P96** và **P98** với nhóm thế R ở mạch nhánh lần lượt là –OH và –Br ở mạch nhánh có cường độ phát huỳnh quang mạnh nhất (khoảng 24000 a.u) và **P94** có cường độ phát huỳnh quang trung bình (khoảng 10000 a.u).

Ngoài ra, dựa vào phổ huỳnh quang chuẩn hóa theo cường độ (Hình 3.52b), ba mẫu **P94**, **P96** và **P98** có khả năng phát quang đều có hai cực đại phát quang ở khoảng 540 nm và 590 nm. Trong đó, **P98** có cực đại ở 540 nm chỉ ở dạng vai phổ rất nhỏ.

Có thể cho rằng các nhóm thế R ở vòng benzene trong mạch nhánh chỉ có ảnh hưởng một phần rất nhỏ đến khả năng phát quang của các polyme vì khoảng cách đến mạch chính polythiophene rất lớn (như đã giải thích ở phần 3.4.1.2). Sự khác nhau về bước sóng và cường độ phát huỳnh quang được giải thích do chiều dài mạch liên hợp trong polyme.



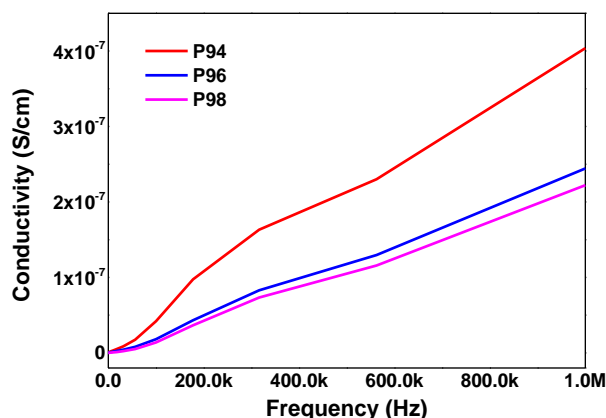
Hình 3.53. Phổ kích thích huỳnh quang của P94-P98

Phổ kích thích huỳnh quang của mỗi polyme **P94-P98** (Hình 3.53) đều được phân tích tại bước sóng cực đại của phổ huỳnh quang tương ứng. Phổ kích thích huỳnh quang cho thấy khi được kích thích bởi bước sóng phù hợp, mẫu **P98** cho phổ phát xạ có cường độ mạnh trong vùng ánh sáng màu vàng (590 nm). Đặc biệt, các đỉnh phát xạ này có thể kích thích tốt bởi các nguồn kích có bước sóng từ 275–530 nm. Ba mẫu **P94**, **P96** và **P97** có cường độ phát xạ rất yếu.

*** Độ dẫn điện của các polyme P94-P98**

Hình 3.54 thể hiện độ dẫn điện của ba polyme **P94**, **P96** và **P98** được tổng hợp từ dẫn xuất của acetophenone biến thiên theo tần số. Các mẫu được đo dưới dạng viên nén có đường kính 0,5 cm, ở trạng thái chưa pha tạp.

Độ dẫn điện của các polyme đều tăng theo sự tăng của tần số. Trong đó, hai polyme **P96** và **P98** (lần lượt có nhóm –OH và –Br ở mạch nhánh) có độ bền nhiệt gần như nhau – khoảng $2,3 \times 10^{-7}$ S/cm ở tần số 1MHz. Dẫn xuất của polythiophene **P94** được tổng hợp từ acetophenone có độ dẫn điện tốt hơn khoảng $1,6 \times 10^{-7}$ S/cm so với hai polyme **P96** và **P98**. Có thể thấy, các nhóm hút hay đẩy electron ở mạch nhánh ảnh hưởng không theo quy luật đến độ dẫn điện của các polyme. Nguyên nhân có thể do vị trí của nhóm thế quá xa so với mạch chính liên hợp polythiophene.



Hình 3.54. Độ dẫn điện của P94, P96 và P98

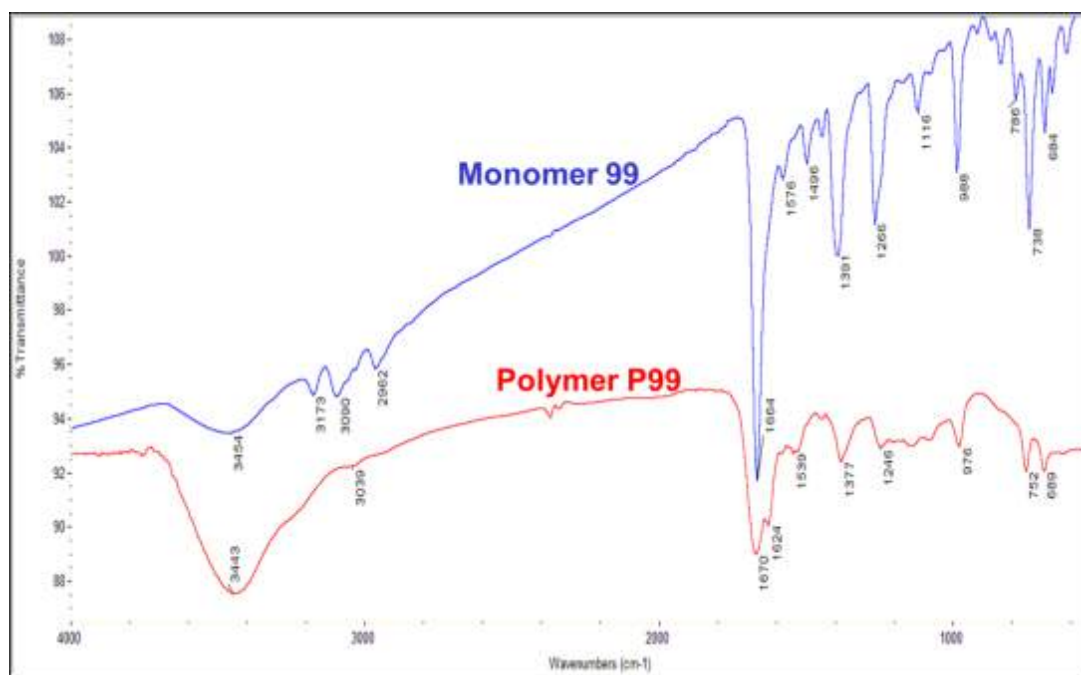
So với các polyme **P88-P93** được tổng hợp từ dẫn xuất của benzaldehyde, độ dẫn điện của các polyme được tổng hợp từ dẫn xuất của acetophenone không có sự khác biệt lớn, đều nằm trong khoảng $1,5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-7}$ S/cm. Tuy nhiên, khi so sánh với polythiophene hay poly(3-hexylthiophene) khi chưa pha tạp $\sim 10^{-8}$ S/cm, độ dẫn điện của các polyme đã tổng hợp đều tốt hơn.

3.4.3. Cấu trúc và tính chất của poly[N'-(3-phenylallylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide] (P99)

3.4.3.1. Cấu trúc của poly[N'-(3-phenylallylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide](P99)

* Phổ IR của P99

Hình dạng vân phổ trên phổ hồng ngoại của **P99** (Hình 3.55) có sự tương đồng về vị trí so với monome **99**, song các vân phổ ở dạng tù, rộng hơn so với monome. Trên phổ IR của **P99** vẫn có sự xuất hiện vân phổ mạnh ở 1670 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=O. Vân phổ ở khoảng $1539-1496 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=N và liên kết C-C trong vòng thiophene. Hai vân phổ ở 976 cm^{-1} và 699 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của liên kết vinylene $-\text{CH}=\text{CH}-$ (*trans*) và liên kết C-C vòng thơm.

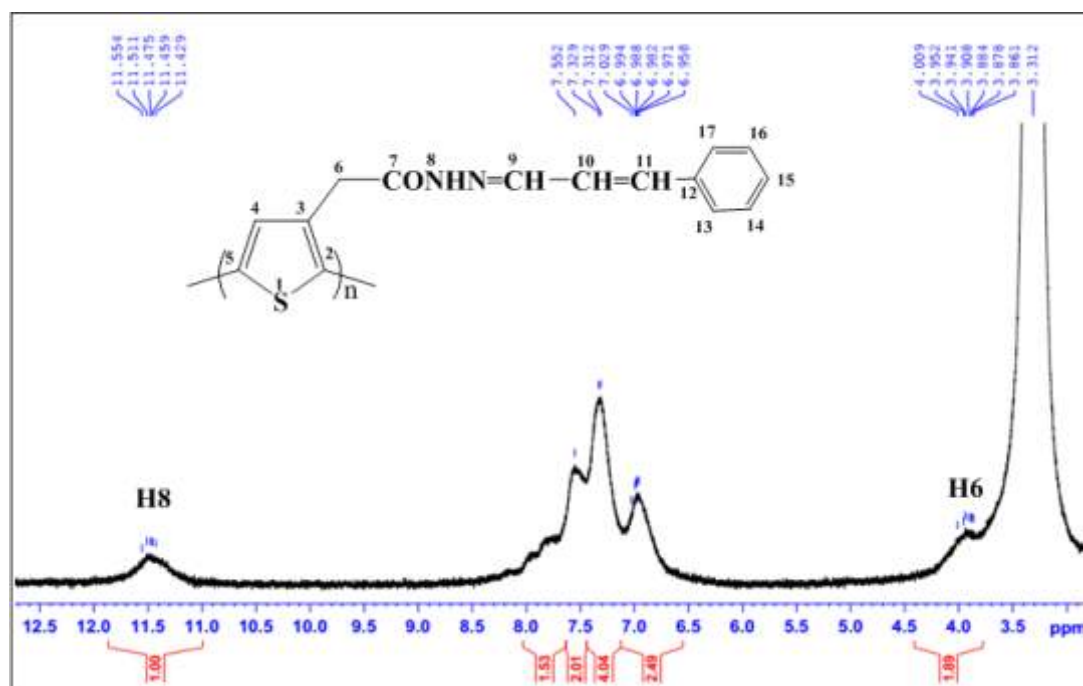


Hình 3.55. Phổ IR của P99

Tuy nhiên, có sự xuất hiện của một vân phổ ở dạng vai phổ ở 1624 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ của hệ liên hợp mới được hình thành trong polyme. Tương tự như các polyme khác, vùng dao động hóa trị ở khoảng $3090\text{--}3173\text{ cm}^{-1}$ bị giảm cường độ so với monome do sự biến mất của liên kết $\text{C}-\text{H}$ trong vòng thiophene của monome để hình thành các liên kết $\text{C}-\text{C}$ trong mạch polyme, xác minh rằng phản ứng trùng hợp diễn ra. Và vùng dao động hóa trị của liên kết $\text{N}-\text{H}$ ở khoảng 3443 cm^{-1} có dạng tù, rộng hơn so với monome do sự cuộn của các mạch polyme tạo thành các liên kết hydro trong mạch.

*** Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P99**

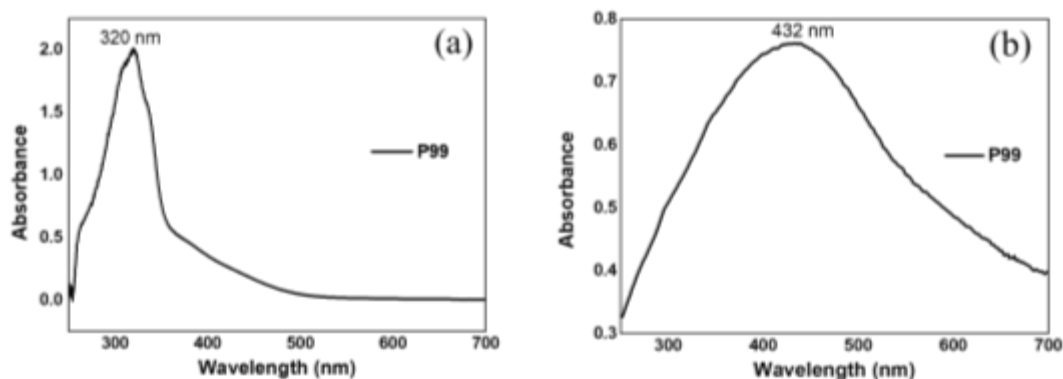
So sánh với **P86**, **P99** có độ dài của mạch nhánh tăng thêm một liên kết $\text{CH}=\text{CH}$, do đó có khả năng tan tốt trong dung môi DMSO. Bởi vậy, có thể tiến hành phân tích cấu trúc của polyme dựa vào phổ $^1\text{H-NMR}$ và thuận lợi cho việc nghiên cứu các tính chất ứng dụng bằng phương pháp tạo màng mỏng.



Hình 3.56. Một phần phổ $^1\text{H-NMR}$ của P99

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P99 (Hình 3.56) có các pic ở dạng tù, đặc trưng cho polyme. Tín hiệu cộng hưởng ở 3,94 ppm đặc trưng cho proton H^6 nhóm methylene gắn với vòng thiophene (bị che khuất một phần bởi pic dung môi DMSO) phù hợp với proton tương ứng của monome 99 ở 3,90 ppm. Tín hiệu cộng hưởng ở 11,47 ppm cường độ 1H ứng với proton H^8 của nhóm $-\text{NH}-$. Trên phổ xuất hiện một dải phổ ở khoảng 6,95–7,55 ppm, là tín hiệu cộng hưởng của các proton H^9-H^{17} trong vòng benzene và proton H^4 trong vòng thiophene.

* Phổ UV-Vis của P99

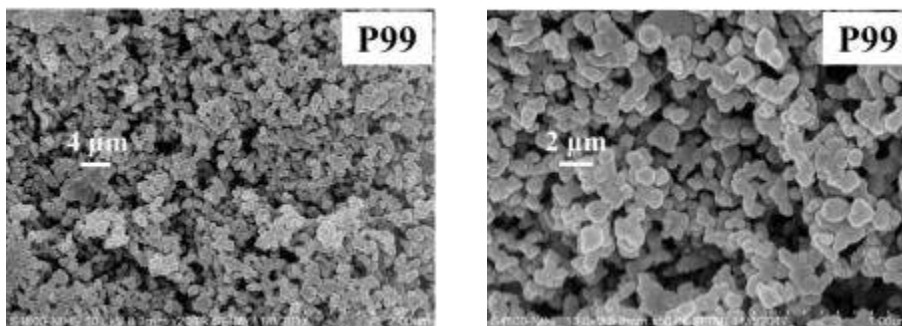


Hình 3.57. Phổ UV-Vis của P99 trong DMSO (a) và dạng rắn (b)

Phổ hấp thụ UV-Vis của **P99** trong dung môi DMSO (Hình 4.57a) có một vân hấp thụ chính ở 320 nm đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $n \rightarrow \pi^*$. Tuy nhiên, ở dạng rắn (Hình 3.57b), phổ hấp thụ của **P99** thể hiện vân hấp thụ có $\lambda_{\max} = 432$ nm với bước sóng dài hơn hẳn (102 nm) so với ở dạng dung dịch do sự tương tác liên kết mạnh hơn giữa các mạch liên hợp. Vân hấp thụ ở vùng khả kiến này đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạch liên hợp polythiophene. Bên cạnh đó, sự hấp thụ của **P99** chuyển dịch về bước sóng đỏ 16 nm so với **P94** có cấu trúc tương tự với nhóm phenylene liên kết nhóm $-\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)-$, điều này chỉ ra rằng nhóm phenylene ở mạch nhánh liên kết thêm với nhóm vinyl $-\text{CH}=\text{CH}-$ làm tăng độ hấp thụ của **P99**. Nhóm nghiên cứu của Yingping Z. [146] về dẫn xuất polythiophene có mạch nhánh gắn thêm nhóm phenothiazine-vinylene cũng đã chỉ ra kết quả tương tự.

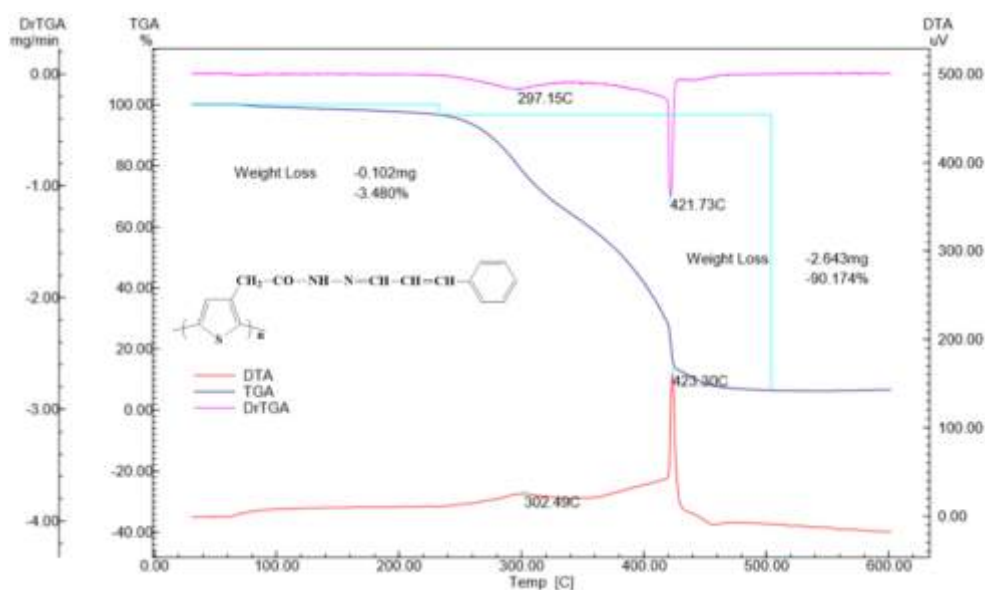
3.4.3.2. Hình thái và tính chất của poly[*N'*-(3-phenylallylidene)-2-(thiophen-3-yl)acetohydrazide] (**P99**)

* Ảnh SEM của **P99**



Dựa vào kết quả phân tích ảnh SEM của **P99**, có thể thấy các hạt polyme có sự phân tán tốt và kích thước các hạt tương đối đồng đều (khoảng 1 μm).

* TGA của **P99**



Hình 3.58. Giải đồ nhiệt vi sai của P99

Giải đồ nhiệt vi sai của **P99** cho thấy polyme bị phân hủy hoàn toàn khi tăng nhiệt độ đến 500⁰C (Hình 3.58). Đường cong TGA cho thấy có 2 vùng mà sản phẩm có sự giảm khối lượng:

Vùng thứ nhất, từ nhiệt độ phòng đến 220⁰C, khối lượng polyme giảm 3,48%, chủ yếu bởi sự bay hơi của nước.

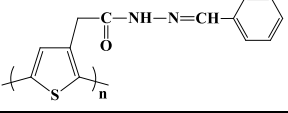
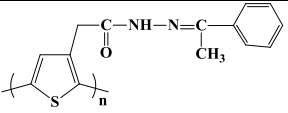
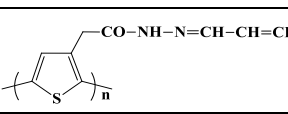
Vùng thứ hai, từ 220⁰C đến 500⁰C, khối lượng của polyme giảm 90,17%, trên đường cong xuất hiện pic tỏa nhiệt mạnh ở 423⁰C. Sự giảm khối lượng này quy kết cho sự phân hủy của bộ khung mạch polyme.

Ở nhiệt độ trên 500⁰C, khối lượng mẫu không giảm nữa (còn 9,82%), điều này cho thấy trong polyme còn có sự xuất hiện của một lượng dư FeCl₃ – xúc tác của phản ứng polyme hóa.

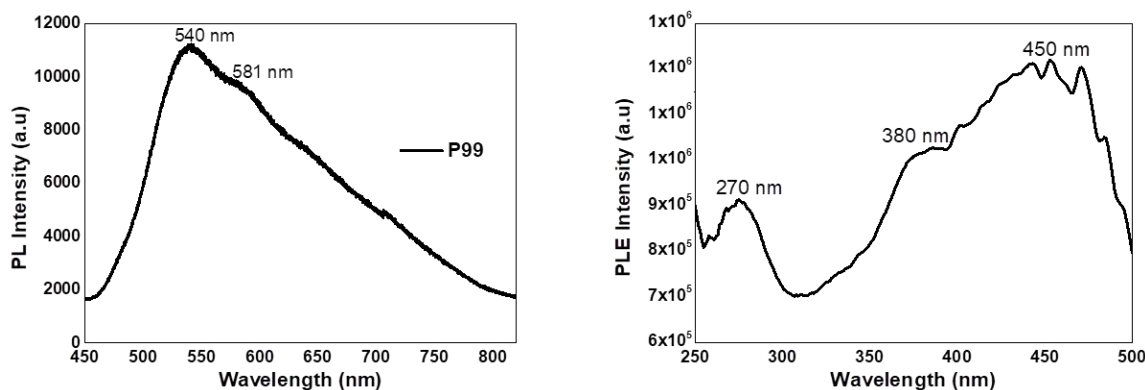
Nhìn vào Bảng 3.21 so sánh độ bền nhiệt giữa ba polyme **P86**, **P94** và **P99**, nhận thấy: So với **P86** và **P94**, độ bền nhiệt và nhiệt độ bắt đầu phân hủy của **P99** lớn hơn do trong mạch nhánh có thêm một liên kết CH=CH làm tăng độ dài và cấu dạng phẳng của mạch liên hợp. Điều này rất có ý nghĩa trong việc lựa chọn vật liệu ứng dụng bởi việc lựa chọn không chỉ phụ thuộc vào tính chất quang học, mà còn phụ thuộc vào khả năng hòa tan cũng như độ bền nhiệt của vật liệu. So sánh với nghiên cứu của nhóm S. Radhakrishnan trên dẫn xuất poly[3-(2-

benzothiazolyl)thiophene], khi thêm một liên kết CH=N vào mạch nhánh ở vị trí số 3 của vòng thiophene cũng cho kết quả tương tự [126].

Bảng 3.21. Kết quả phân tích nhiệt của P86, P94 và P99

| | CTCT | T ⁰ bắt đầu phân hủy (°C) | T ⁰ phân hủy (°C) |
|------------|---|--------------------------------------|------------------------------|
| P86 |  | 220 | 480 |
| P94 |  | 180 | 420 |
| P99 |  | 260 | 500 |

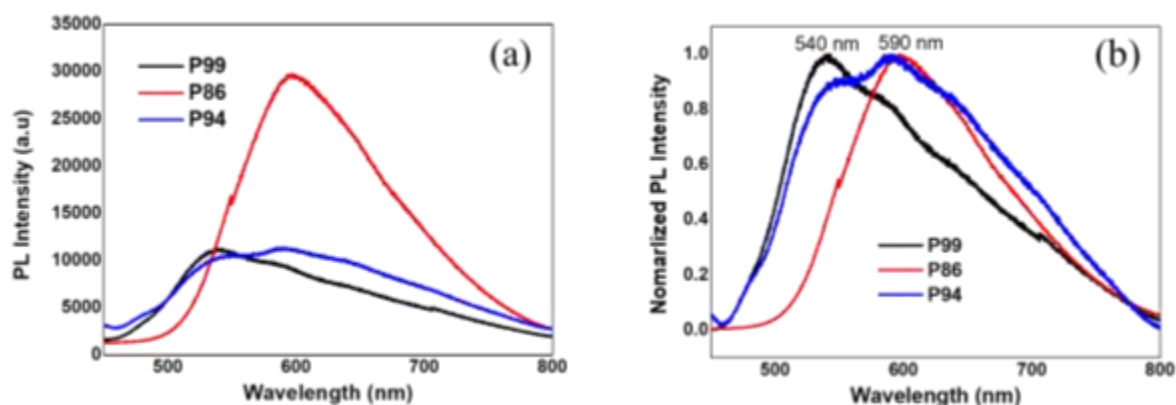
*** Phổ huỳnh quang của P99**



Hình 3.59. Phổ huỳnh quang và phổ kích thích huỳnh quang của P99

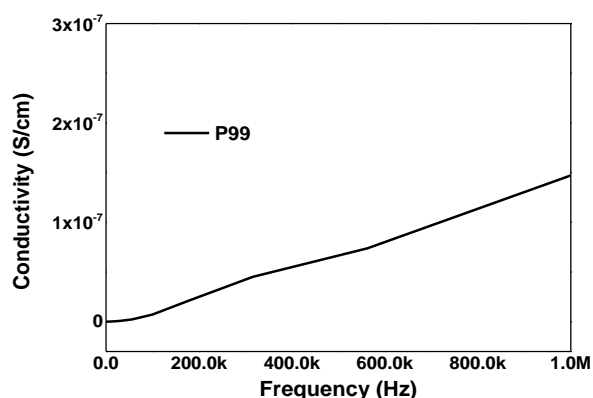
Đối với **P99**, polyme có có dải phổ huỳnh quang nằm trong khoảng 460–800 nm với đỉnh phát xạ ở 540 nm và một đỉnh ở 581 nm có dạng vai phỏ. Phổ kích thích huỳnh quang cho thấy khi được kích thích ở bước sóng 540 nm, **P99** cho dải phỏ trong khoảng 250–500 nm với các đỉnh ở 270, 380 và 450 nm.

So sánh phổ huỳnh quang chuẩn hóa theo cường độ của **P99** với hai polyme **P86** và **P94** có cấu trúc gần giống (Hình 3.60), nhận thấy: cả ba mẫu đều có đỉnh phát huỳnh quang ở hai khoảng 540 nm và 590 nm. Trong đó, **P86** có cường độ phát huỳnh quang mạnh nhất (29760 a.u), **P94** và **P98** có cường độ phát huỳnh quang trung bình (khoảng 10000 a.u).



Hình 3.60. Phổ huỳnh quang (a) và phổ huỳnh quang chuẩn hóa theo cường độ (b) của P86, P94, P99

*** Độ dẫn điện của P99**



Hình 3.61. Độ dẫn điện của P99

Hình 3.61 biểu diễn sự biến thiên của độ dẫn điện của **P99** vào tần số trong khoảng từ 100Hz đến 1MHz. Độ dẫn điện của polyme tỉ lệ thuận với sự tăng của tần số và đạt giá trị $1,4 \times 10^{-7}$ S/cm ở tần số 1MHz.

So với các polyme được tổng hợp từ dẫn xuất của benzaldehyde và acetophenone (trừ **P93**) với độ dẫn điện nằm trong khoảng $1,5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-7}$ S/cm, độ dẫn điện của **P99** nhìn chung thấp hơn tuy nhiên không có sự khác biệt quá nhiều. Song nếu so sánh với polythiophene hoặc poly(3-hexylthiophene) chưa pha tạp với $\sigma \sim 10^{-8}$ S/cm, độ dẫn điện của **P99** tốt hơn khoảng 10 lần.

*** Nhận xét**

Sử dụng phương pháp polyme hóa hóa học với xúc tác FeCl_3 trong dung môi CHCl_3 , đã tổng hợp được 14 dẫn xuất của polythiophene N-thế ở vị trí số 3 của vòng thiophene từ chất ban đầu là 2-(thiophen-3-yl)acetic acid. Có 8 polyme được tổng hợp từ các dẫn xuất của benzaldehyde, 5 polyme được tổng hợp từ các dẫn xuất của acetophenone và 1 polyme từ cinnamaldehyde. Quá trình tổng hợp được thực hiện dễ dàng, hiệu suất cao và hầu hết các polyme đã loại bỏ được hoàn toàn tạp chất. Trong đó, **P93** tan tốt trong nhiều dung môi như DMSO, CH_2Cl_2 , CHCl_3 và THF và 5 polyme tan tốt trong một số dung môi: **P88**, **P89**, **P90**, **P91** và **P99**. 14 dẫn xuất của polythiophene N-thế đã tổng hợp đều là các polyme mới.

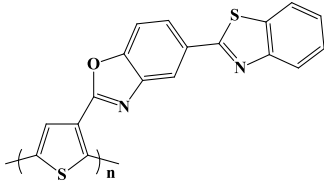
Dựa vào kết quả của các phép đo TGA, phổ UV-Vis, phổ huỳnh quang và độ dẫn điện, có thể thấy rằng: Hầu hết các polyme đều có độ bền nhiệt tương đối tốt trong môi trường không khí, bốn polyme **P91**, **P92**, **P96** và **P99** có độ bền nhiệt tốt (trên 500°C). Phổ hấp thụ UV-Vis của các polyme đều xuất hiện vân hấp thụ ở vùng khả kiến đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạch liên hợp polythiophene và vân phổ hấp thụ ở vùng tử ngoại gần đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $n \rightarrow \pi^*$. Các polyme đều phát quang ở vùng ánh sáng màu da cam, chỉ có **P99** phát quang ở vùng ánh sáng màu lục. Các polyme đều có độ dẫn điện ở mức khá khi chưa pha tạp, chỉ có **P93** có độ dẫn điện thấp hơn hẳn, sắp xỉ bằng polythiophene khi chưa pha tạp.

3.5. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA POLYTHIOPHENE CHỨA DỊ VÒNG BENZO[D]THIAZOLE

Monome **100** chứa dị vòng benzo[d]thiazole được tổng hợp bằng phương pháp sử dụng lò vi sóng với nhiều ưu điểm như hiệu suất cao, đơn giản, tiết kiệm, thời gian phản ứng ngắn và đáp ứng nhu cầu hoá học xanh do không sử dụng nhiều dung môi cho quá trình phản ứng và làm sạch. Polyme **P100** chứa dị vòng benzo[d]thiazole được tổng hợp từ monome **100** bằng phương pháp hóa học với xúc tác FeCl_3 , dung môi CHCl_3 trong môi trường khí N_2 . Polyme được làm sạch cẩn thận bằng cách rửa nhiều lần bằng methanol, sau đó được chiết Soxhlet bằng

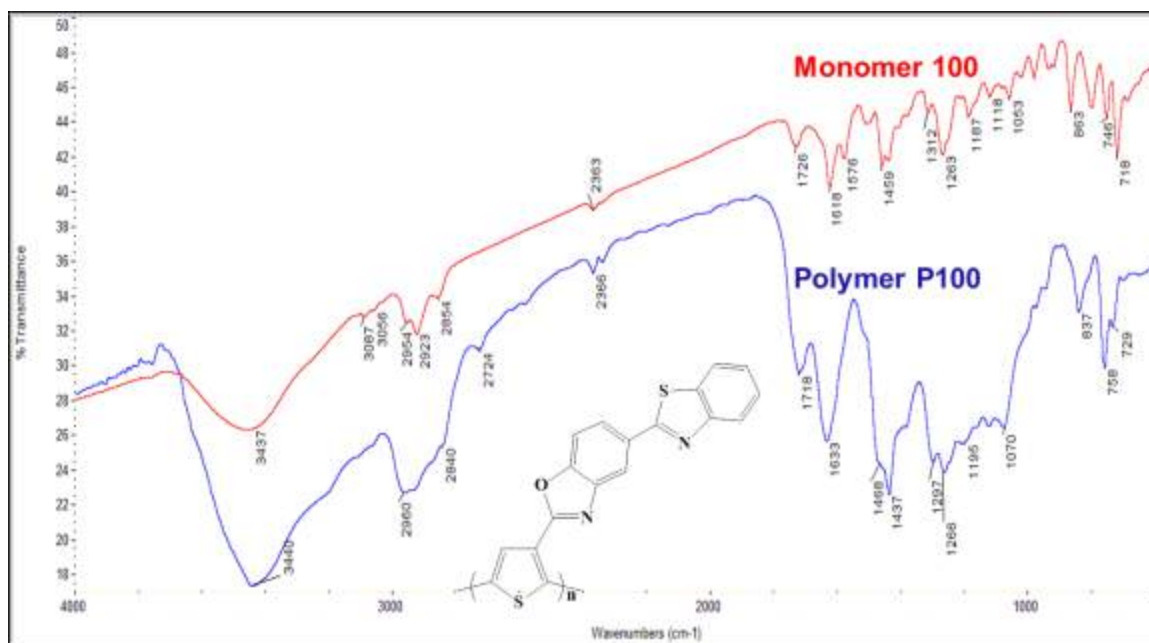
methanol trong 3–4 ngày cho đến khi dung dịch sau chiết không còn màu của xúc tác. Cấu trúc và tính chất của **P100** được xác định bằng các phương pháp phổ IR, TGA và SEM.

Bảng 3.22. Polythiophene chứa dị vòng benzo[*d*]thiazole

| Kí hiệu | Công thức | H(%) | Dạng bề ngoài |
|-------------|---|------|-----------------|
| P100 |  | 62 | Bột, nâu đỏ đậm |

Hiện nay, đã có khá nhiều công trình nghiên cứu về các dẫn xuất của polythiophene có chứa dị vòng benzothiazole, điển hình là các nghiên cứu của nhóm Radhakrishnan với một loạt các dẫn xuất polythiophene chứa dị vòng benzothiazole có thêm liên kết C=N, hay gắn thêm các nhóm thế như $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{NO}_2$ [124-126]. Tuy nhiên, poly{5-(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-2-(2,5-dimethylthiophen-3-yl)benzo[*d*]oxazole} **P100** có cấu trúc hòa toàn mới với polythiophene có chứa dị vòng benzothiazole gắn thêm dị vòng benzo[*d*]oxazole.

3.5.1. Cấu trúc của polythiophene chứa dị vòng benzo[*d*]thiazole (P100)



Hình 3.62. Phổ IR của monome và polyme tương ứng P100

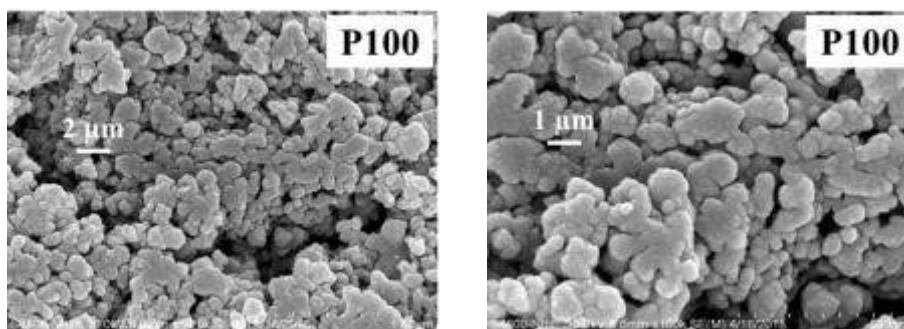
Nhìn vào phổ IR của monome và polyme tương ứng **P100**, có thể nhận thấy vị trí của các vân phổ khá tương đồng, tuy nhiên, vân phổ của **P100** đều ở dạng tù, rộng hơn so với monome **100** (Hình 3.62).

Có thể quan sát thấy sự giảm cường độ của các vân phổ ở khoảng 3087 cm^{-1} do sự biến mất của liên kết C–H trong vòng thiophene của monome để hình thành các liên kết C–C trong mạch polyme, xác minh rằng phản ứng trùng hợp diễn ra. Vân phổ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C–H trong vòng thiophene chỉ còn ở dạng vai phổ nhỏ. Ngoài ra, còn có một vân hấp thụ rõ nét ở 837 cm^{-1} đặc trưng cho dao động ngoài mặt phẳng của liên kết C–H trong vòng thiophene có nhóm thế ở vị trí số 2, 3 và 5. Điều này phù hợp với các đơn phân tử thiophene ghép cặp ở vị trí α – α và xác minh phản ứng trùng hợp đã xảy ra [32]. Bên cạnh đó, vân hấp thụ của **P100** ở 1633 cm^{-1} có cường độ mạnh hơn hẳn so với monome **100** do sự hình thành của hệ liên hợp C=C–C=C trong mạch polythiophene.

Ngoài ra, trên phổ hồng ngoại của polyme **P100** vẫn có sự xuất hiện các cực đại hấp thụ tương đồng với monome **100** như: trong vùng 1468 – 1437 cm^{-1} có vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=N, trong khoảng 1297 – 1070 cm^{-1} có các vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C–O và C–S trong vòng benzo[*d*]thiazole.

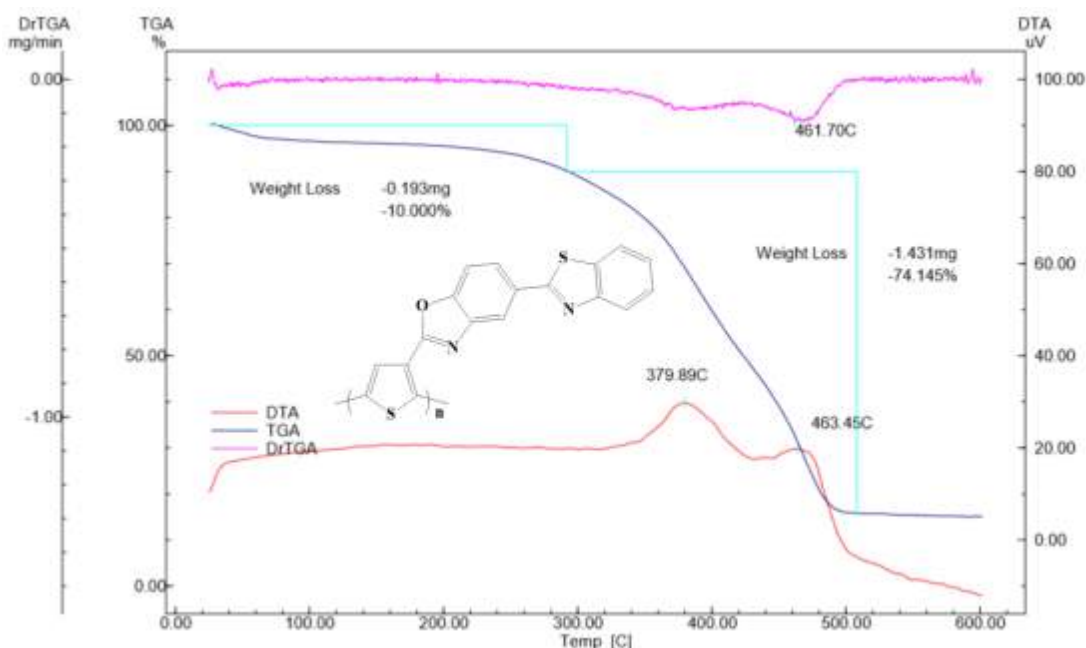
3.5.2. Hình thái và tính chất của polythiophene chứa dị vòng benzo[*d*]thiazole (**P100**)

* Ảnh SEM của **P100**



Kết quả phân tích ảnh SEM của **P100** thể hiện bề mặt cấu trúc ở dạng vô định hình, kích thước các hạt đồng đều và có độ kết dính cao hơn. Các hạt được sắp xếp ở dạng hoa lơ.

* TGA của P100



Hình 3.63. Giải đồ nhiệt vi sai của P100

Giải đồ nhiệt vi sai của **P100** cho thấy polyme bị phân hủy hoàn toàn khi tăng nhiệt độ đến 510⁰C (Hình 3.63). Đường cong TGA cho thấy có 2 vùng mà sản phẩm có sự giảm khối lượng:

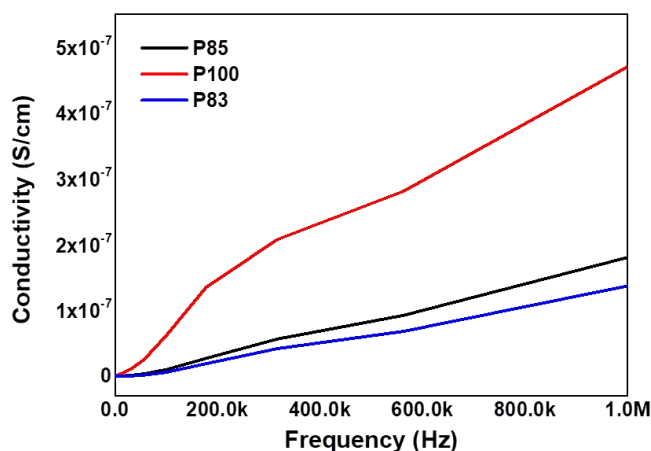
Vùng thứ nhất, từ nhiệt độ phòng đến 100⁰C, khối lượng polyme giảm khoảng 5%, chủ yếu bởi sự bay hơi của nước đã hấp thụ vào polyme.

Vùng thứ hai, từ 100⁰C đến 510⁰C, khối lượng của polyme giảm khoảng 80%. Trên đường cong xuất hiện hai pic tỏa nhiệt ở 379⁰C và 463⁰C. Sự giảm khối lượng này lần lượt ứng với sự phân hủy của các oligome, mạch nhánh của polyme và sau cùng là mạch polyme liên hợp.

Trên 510⁰C, khối lượng mẫu còn 15,85%. Mẫu chưa sạch hoàn toàn.

Mẫu **P100** có độ bền nhiệt khá tốt (510⁰C) so với các polyme **P83** (500⁰C) và **P84** (460⁰C) có chứa dị vòng 1,2,4-triazole hay polyme **P85** có chứa dị vòng thioxothiazolidin (500⁰C). Điều này có thể giải thích do polyme được tổng hợp từ monome có khối lượng phân tử lớn và không có ảnh hưởng của hiệu ứng không gian do dị vòng benzo[*d*]thiazole được gắn vào thiophene, do đó, làm tăng độ dài và cấu dạng phẳng của mạch liên hợp polythiophene.

* Độ dẫn điện của P100



Hình 3.64. Độ dẫn điện của ba polyme P100, P83 và P85

Nhìn vào đường cong biến thiên của độ dẫn điện theo tần số (Hình 3.64), khi tăng tần số từ 0 Hz đến 1 MHz, độ dẫn điện của **P100** tăng từ 0 đến khoảng 5×10^{-7} S/cm. So với hai polyme **P83** có chứa dị vòng triazole và **P85** có chứa dị vòng thioxothiazolidin-4-one, polyme **P100** có chứa dị vòng benzo[*d*]thiazole có độ dẫn điện tốt hơn.

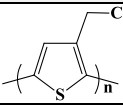
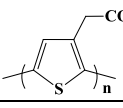
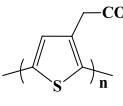
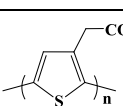
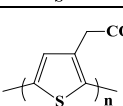
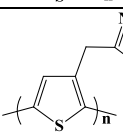
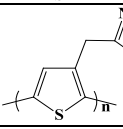
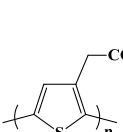
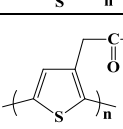
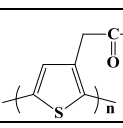
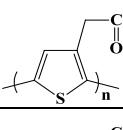
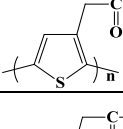
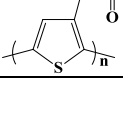
* Nhận xét

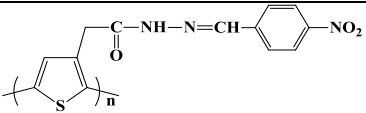
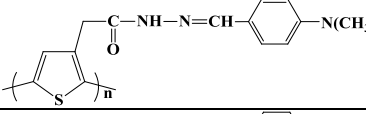
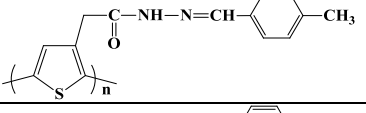
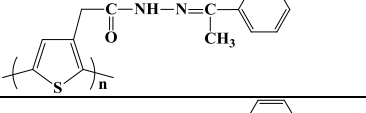
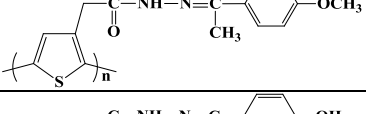
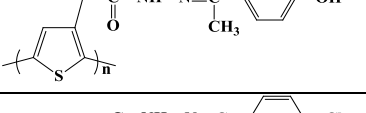
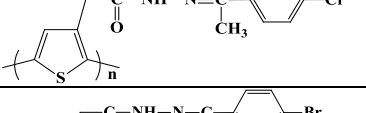

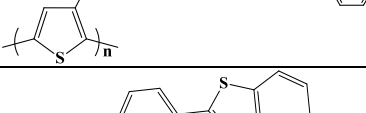
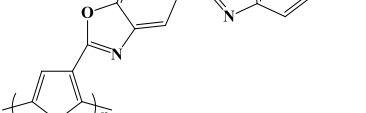
Polyme **P100** được tổng hợp từ monome có chứa dị vòng benzothiazole gắn thêm dị vòng benzo[*d*]oxazole bằng phương pháp hóa học với xúc tác $FeCl_3$, dung môi $CHCl_3$ trong môi trường khí N_2 . Monome tổng hợp bằng phương pháp sử dụng lò vi sóng với nhiều ưu điểm, đặc biệt đáp ứng xu hướng hoá học xanh do không sử dụng nhiều dung môi cho quá trình phản ứng và làm sạch. **P100** có cấu trúc hoàn toàn mới so với các dẫn xuất polythiophene có chứa dị vòng benzothiazole do được gắn thêm dị vòng benzo[*d*]oxazole. Polyme có độ bền nhiệt tốt ($510^{\circ}C$) trong môi trường không khí.

* Kết luận

Đã tổng hợp được 23 dẫn xuất của polythiophene, trong đó có 21 polyme mới (chưa có trong các tài liệu đã tham khảo) gồm **PTAA-NH₄**, **PTAA-NH(C₂H₅)₃**, **PTAA-imidazole** và **P83-P100**.

Bảng 3.23. Các dẫn xuất polythiophene đã tổng hợp

| TT | KH | Công thức | λ_{\max} hấp thu (nm) | λ_{emis} huỳnh quang (nm) | Độ bền nhiệt ($^{\circ}\text{C}$) | σ (S/cm) |
|----|--|---|-------------------------------------|--|---|-----------------------|
| 1 | PTAA |  | 471 | - | - | $1,78 \times 10^{-6}$ |
| 2 | PTAA-Na |  | 510 | 686 | - | $7,48 \times 10^{-6}$ |
| 3 | PTAA-NH ₄ |  | 487 | 684 | - | $5,08 \times 10^{-7}$ |
| 4 | PTAA-NH(C ₂ H ₅) ₃ |  | 492 | 644 684 | - | $1,11 \times 10^{-6}$ |
| 5 | PTAA-imidazole |  | 525 | 643 675 | - | $9,38 \times 10^{-7}$ |
| 6 | P83 |  | 469 | 596 | 500 | $1,37 \times 10^{-7}$ |
| 7 | P84 |  | - | 677 | - | - |
| 8 | P85 |  | 425 541 | 531 694 | 500 | $1,8 \times 10^{-7}$ |
| 9 | P86 |  | - | 596 | 480 | - |
| 10 | P87 |  | - | 603 | 480 | - |
| 11 | P88 |  | 460 | 592 | 480 | $1,65 \times 10^{-7}$ |
| 12 | P89 |  | 510 | - | - | - |
| 13 | P90 |  | 459 | 595 | 480 | $1,76 \times 10^{-7}$ |

| | | | | | | |
|----|-------------|---|-----|------------|-----|-----------------------|
| 14 | P91 |  | 480 | 594 | 580 | - |
| 15 | P92 |  | 458 | 595 | 510 | $2,0 \times 10^{-7}$ |
| 16 | P93 |  | 458 | 591 | 480 | $5,71 \times 10^{-7}$ |
| 17 | P94 |  | 416 | - | 420 | $4,03 \times 10^{-7}$ |
| 18 | P95 |  | - | 542 587 | 440 | - |
| 19 | P96 |  | 458 | 547 580 | 520 | $2,44 \times 10^{-7}$ |
| 20 | P97 |  | 435 | - | 360 | - |
| 21 | P98 |  | 466 | 590 | 460 | $2,22 \times 10^{-7}$ |
| 22 | P99 |  | 432 | 540 | 510 | $1,47 \times 10^{-7}$ |
| 23 | P100 |  | - | - | 510 | $4,7 \times 10^{-7}$ |

Các polyme được tổng hợp từ monome tương ứng là các dẫn xuất của thiophene có mạch nhánh ở vị trí số 3, sử dụng phương pháp polyme hóa hóa học với xúc tác oxi hóa là $FeCl_3$, dung môi $CHCl_3$ trong môi trường khí N_2 . Tỷ lệ mol giữa monome và xúc tác $FeCl_3$ là 1:4. Xúc tác $FeCl_3$ khơi mào cho phản ứng tạo gốc ở vị trí số 2 và số 5 trong vòng thiophene. Polyme thu được có cấu trúc bất điều hòa. Phương pháp polyme hóa hóa học có ưu điểm chính là điều kiện phản ứng vô cùng đơn giản, dễ tách thu sản phẩm và cấu trúc bất điều hòa của polyme được cải thiện bằng các nhóm thế mạch dài gắn vào vòng thiophene.

Tính tan của các polyme đã được khảo sát trong bốn dung môi phổ biến: DMSO, CH_2Cl_2 , CHCl_3 và THF. Đặc biệt, có hai polyme **P90** và **P93** có khả năng tan tốt trong cả bốn dung môi đã khảo sát; sáu polyme **P84**, **P85**, **P88**, **P89**, **P91** và **P99** tan trong một số dung môi. Điều này thuận lợi cho việc tập trung nghiên cứu các tính chất ứng dụng bằng phương pháp tạo màng mỏng do phần lớn các polyme thường khó hòa tan trong dung môi, gây trở ngại cho việc gia công, ứng dụng chúng.

Bên cạnh việc tổng hợp các dẫn xuất polythiophene N-thế **P88-P99** từ các dẫn xuất của benzaldehyde, acetophenone và cinnamaldehyde có mạch nhánh dài nhằm cải thiện cấu trúc không điều hòa của mạch polyme, từ đó làm tăng khả năng hòa tan, độ bền nhiệt và độ dẫn điện của polyme. Luận án đã tập trung tổng hợp được polyme **PTAA** và hai polyme **P83**, **P84** có chứa dị vòng triazole có các nhóm $-\text{COOH}$, $-\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ có khả năng ứng dụng trong các cảm biến hóa sinh học.

Cấu trúc của các polyme được xác định dựa vào các phép đo: phổ hồng ngoại IR, phổ $^1\text{H-NMR}$ và phổ hấp thụ UV-Vis. Trong đó, phổ IR và phổ $^1\text{H-NMR}$ cho thấy các polyme đã tổng hợp có cấu trúc phù hợp với công thức dự kiến. Phổ UV-Vis cho thấy các polyme đều hấp thụ ở vùng khả kiến trong khoảng 416–525 nm, đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạch liên hợp polythiophene và hấp thụ ở vùng tử ngoại gần đặc trưng cho sự chuyển trạng thái $n \rightarrow \pi^*$. Trong đó, **PTAA-imidazole**, **P85** và **P89** hấp thụ ở bước sóng trên 500 nm.

Hình thái và tính chất của các polyme được xác định thông qua ảnh SEM, phổ huỳnh quang, phổ kích thích huỳnh quang, TGA và độ dẫn điện:

Polyme tổng hợp được có hiệu suất khá cao (khoảng 60%–70%), dạng bột, với màu sắc chủ yếu là nâu đỏ đậm đặc trưng cho polythiophene. Ảnh SEM cho thấy hầu hết các polyme đều ở dạng hạt hoặc dạng phiến với kích thước hạt tương đối đồng đều, độ phân tán tốt.

Các polyme đều có độ bền nhiệt tương đối tốt trong môi trường không khí ở khoảng 420°C – 580°C với nhiệt độ bắt đầu phân hủy T_d đều ở trên khoảng 200°C . Trong đó, bốn polyme **P91**, **P92**, **P96**, **P100** có độ bền nhiệt tốt nhất (trên 510°C).

Bốn polyelectrolyte phát huỳnh quang trong khoảng 643–686 nm ở vùng ánh sáng màu đỏ. Các polyme **P83-P100** có chứa dị vòng hoặc vòng benzene đều phát huỳnh quang trong khoảng 531–694 nm ở vùng ánh sáng màu vàng da cam đến đỏ, chỉ có **P99** phát quang ở vùng ánh sáng màu lục.

Độ dẫn điện của các polyme tương đối gần nhau (10^{-6} – 10^{-7} S/cm) nhưng độ dẫn điện của **PTAA** và các polyelectrolyte đều cao hơn khoảng 10 lần so với các polyme **P83-P100** có chứa dị vòng hoặc vòng benzene. Trong đó, **PTAA-Na** có độ dẫn điện tốt nhất do có nhóm mang điện $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ ở dạng muối vô cơ tạo cấu trúc tinh thể. Độ dẫn điện của **PTAA**, **PTAA-Na**, **PTAA-NH(C₂H₅)₃** cao gấp 100 lần và độ dẫn điện của **PTAA-imidazole**, **P83-P100** cao gấp 10 lần so với polythiophene hoặc poly(3-hexylthiophene) chưa pha tạp có $\sigma \sim 10^{-8}$ S/cm.

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp và xác định cấu trúc, tính chất của 23 dẫn xuất của polythiophene từ các monome là dẫn xuất của thiophene có mạch nhánh ở vị trí số 3 bằng phương pháp polyme hóa hóa học với xúc tác FeCl_3 trong dung môi CHCl_3 dưới môi trường khí N_2 , bao gồm:

- Poly[(thiophen-3-yl-acetic) acid] **PTAA** và 4 polyelectrolyte từ **PTAA**, trong đó có 3 polyme mới kí hiệu là **PTAA-NH₄**, **PTAA-NH(C₂H₅)₃** và **PTAA-imidazole**.

- 17 dẫn xuất của polythiophene mới từ 2-(thiophen-3-yl)acetic acid: 2 polyme (**P83**, **P84**) chứa dị vòng 1,2,4-triazole, polyme **P85** chứa dị vòng thioxothiazolidin-4-one, 8 polyme **P86-P93** từ dẫn xuất của benzaldehyde, 5 polyme **P84-P98** từ dẫn xuất của acetophenone và polyme **P99** từ cinnamaldehyde.

- 1 dẫn xuất polythiophene mới **P100** chứa dị vòng benzo[*d*]thiazole từ 3-thiophenecarboxaldehyde.

2. Tám polyme **P84**, **P85**, **P88-P91**, **P93** và **P99** tan tốt trong một số dung môi như DMSO, CH_2Cl_2 , CHCl_3 và THF. Việc tổng hợp được polythiophene tan được trong các dung môi tạo điều kiện thuận lợi cho việc chế tạo các màng mỏng trong pin mặt trời, điốt phát quang hay trong transistor... Polyme **PTAA** và hai polyme **P83**, **P84** chứa dị vòng triazole có các nhóm $-\text{COOH}$, $-\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ nên có thể làm vật liệu trong cảm biến sinh học.

3. Các polyme đều ở dạng bột với màu sắc chủ yếu là nâu đỏ đậm đặc trưng cho polythiophene, kích thước hạt tương đối đồng đều, độ phân tán tốt; có độ bền nhiệt tương đối tốt trong môi trường không khí ở khoảng nhiệt độ 420–580⁰C với nhiệt độ bắt đầu phân hủy T_d đều trên 200⁰C; và hầu hết đều phát huỳnh quang trong vùng ánh sáng từ màu vàng đến màu cam đỏ. Độ dẫn điện của các polyme ở dạng rắn khi chưa pha tạp cao hơn từ 10 đến 100 lần so với polythiophene hoặc poly(3-hexylthiophene) khi chưa pha tạp.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. Vũ Quốc Trung, Nguyễn Ngọc Linh, Vi Thị Hòa, Trần Thị Thùy Dương và Đường Khánh Linh (2015). *Tổng hợp polythiophen chứa dị vòng 5 cạnh 1,2,4-triazol*, Tạp chí Hóa học, 53(6e1,2), 5-9.
2. Vu Quoc Trung, Nguyen Ngoc Linh, Duong Khanh Linh and Jiri Pflieger (2016). *Synthesis and characterization of polythiophenes from hydrazone derivatives sidegroups*, Vietnam Journal of Chemistry, 54(6), 730-735.
3. Nguyen Ngoc Linh, Tran Thi Doan, Nguyen Tien Cong, Duong Khanh Linh, Jiri Pflieger and Vu Quoc Trung (2016). *Synthesis of polythiophene containing 2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one heterocycle*, Vietnam Journal of Chemistry, 54(6e1), 259-263.
4. Linh Nguyen Ngoc, Trung Vu Quoc, Hoan Duong Quoc, Manh Vu Quoc, Luong Truong Minh, Chien Thang Pham and Luc Van Meervelt (2017). *Green synthesis and crystal structure of 3-(benzothiazol-2-yl)thiophene*, Acta Crystallographica Section E, E73, 1647-1651.
5. Trung Vu Quoc, Linh Nguyen Ngoc, Vy Do Truc, Linh Duong Khanh, Hung Ha Manh, Chien Thang Pham and Luc Van Meervelt (2017). *Crystal structure of 4-amino-3-(thiophen-3-yl-methyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione*, Acta Crystallographica Section E, E73, 1389-1392.
6. Trung Vu Quoc, Linh Nguyen Ngoc, Cong Nguyen Tien, Chien Thang Pham and Luc Van Meervelt (2017). *Crystal structure of N-(4-oxo-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-3-yl)-2-(thiophen-3-yl)acetamide*, Acta Crystallographica Section E, E73, 901-904.
7. Trung Vu Quoc, Linh Nguyen Ngoc, Dai Do Ba, Thang Pham Chien, Hung Nguyen Huy and Luc Van Meervelt (2018). *Crystal structure and Hirshfield surface analysis of 4-phenyl-3-(thiophen-3-yl-methyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione*, Acta Cryst., **E74**, 812-815.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

I. Tài liệu tham khảo tiếng Việt

1. Nguyễn Hải Bình, Đặng Thị Thu Huyền, Lê Trọng Huyền, Nguyễn Ngọc Thịnh, Nguyễn Lê Huy, Vũ Thị Hải Yến, Vũ Như Quỳnh, Đỗ Phúc Quân, Nguyễn Tuấn Dung và Trần Đại Lâm (2013), Điện trùng hợp màng polypyrrol pha tạp hạt nano oxit sắt từ ứng dụng chế tạo cảm biến sinh học điện hóa xác định glucose, *Tuyển tập báo cáo hội nghị Hóa học toàn quốc*, pp. 312-319.
2. Vũ Đình Cự và Nguyễn Xuân Chánh (2004), *Công nghệ nano điều khiển đến từng phân tử*, nguyên tử, Nxb Khoa học kỹ thuật, Hà Nội.
3. Nguyễn Trần Hà (2016), *Nghiên cứu tổng hợp và phân tích Regioregular Star-shaped Poly(3-hexylthiophene) cho ứng dụng pin năng lượng mặt trời dựa trên nền chất Polymer*, Đề tài nghiên cứu NAFOSTED, Trường Đại học Bách khoa, TP Hồ Chí Minh.
4. Dương Quang Huân (2012), *Nghiên cứu chế tạo polyanilin dẫn điện, định hướng ứng dụng trong xử lý môi trường*, Luận án tiến sĩ hóa học, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam.
5. Dương Quang Huân, Lê Xuân Quế, Hoàng Văn Hoan, Ngô Thị Dung, Nguyễn Huỳnh Anh, Mai Thanh Nga và Trần Văn An (2011), Nghiên cứu động học quá trình polyme hóa điện hóa anilin trong H_2SO_4 có $FeSO_4$, *Tạp chí Hóa học*, 49(6), pp. 743-747.
6. Dương Quang Huân, Lê Xuân Quế, Hoàng Văn Hoan, Thịnh Thị Thu Trang, Nguyễn Huỳnh Anh, Mai Thanh Nga và Trần Văn An (2012), Nghiên cứu động học phản ứng tổng hợp PANi/TiO₂ trong axit H_2SO_4 , *Tạp chí Hóa học*, 50(1), pp. 68-73.
7. Hà Mạnh Hùng (2015), *Nghiên cứu tổng hợp và tính chất của màng phủ polypyrrol ứng dụng trong chống ăn mòn kim loại và hấp thụ sóng điện từ*, Luận án tiến sĩ hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.
8. Hà Mạnh Hùng, Trương Thị Nga, Lê Minh Đức, Trần Vĩnh Diệu và Vũ Quốc Trung (2013), Tổng hợp và tính chất của màng phủ polypyrrol tổng hợp bằng phương pháp điện hóa trong môi trường axit xitric trên thép CT3, *Tạp chí Hóa học*, 51(2AB), pp. 277-281.
9. Hà Mạnh Hùng, Phan Thị Bích Ngọc, Lê Minh Đức, Đoàn Thị Yến Oanh, Trần Vĩnh Diệu, Đường Khánh Linh và Vũ Quốc Trung (2014), Khảo sát khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép của màng phủ polypyrrole tổng hợp trong môi trường axit 10-camphosulfonic bằng phương pháp điện hóa, *Tạp chí Hóa học*, 52(6), pp. 736-741.
10. Hà Mạnh Hùng, Đỗ Thị Minh Phượng, Lê Minh Đức, Trần Vĩnh Diệu và Vũ Quốc Trung (2013), Tổng hợp và nghiên cứu khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép CT3 của polypyrrol trong môi trường nước biển, *Tạp chí Hóa học*, 51(2AB), pp. 271-276.

11. Hà Mạnh Hùng, Nguyễn Văn Thắng, Lê Minh Đức, Trần Vĩnh Diệu và Vũ Quốc Trung (2012), Tổng hợp và nghiên cứu khả năng hấp thụ sóng điện từ của polypyrrol tổng hợp trên thép CT3, *Tạp chí Hóa học*, 50(6A), pp. 120-133.
12. Phan Hồng Khôi (2005), *Vật liệu bán dẫn cấu trúc nano*, Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội.
13. Nguyễn Thị Luyên, Nguyễn Đức Nghĩa và Ngô Trịnh Tùng (2007), Nghiên cứu quá trình tổng hợp và tính chất dẫn điện của polypyrrol, *Tạp chí Hoá học*, 45, pp. 123-127.
14. Phạm Thu Nga (2005), *Vật liệu quang tử cấu trúc nano*, Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội.
15. Nguyễn Đức Nghĩa (2002), *Tổng hợp, nghiên cứu tính chất của conducting polymer*, Công trình tham gia giải thưởng Khoa học Công nghệ VIFOTEC.
16. Nguyễn Đức Nghĩa (2004), *Chế tạo, nghiên cứu tính chất của conducting polypyrrol cấu trúc nano bằng phương pháp trùng hợp phân tán*, Tạp chí Hoá học.
17. Nguyễn Đức Nghĩa (2007), *Polymer dẫn*, Giáo trình hoá học nanô - Viện Hoá học - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
18. Nguyễn Đức Nghĩa (2005), *Vật liệu polymer chức năng và các vật liệu lai*, Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội.
19. Nguyễn Đức Nghĩa, Ngô Trịnh Tùng và Jung-II Jin (2007), Tổng hợp và nghiên cứu tính chất quang điện của poly(phenylvinylene) (PPV) và copolyme của nó bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hoá học, *Tạp chí khoa học và công nghệ*, 45, pp. 225-231.
20. Lê Xuân Quế, Dương Quang Huấn, Lê Thị Hiền Diệu, Hoàng Thị Thu Trang và Đỗ Thị Minh Thủy (2011), Nghiên cứu độ hoạt động hóa của Na_3AsO_4 trong dung dịch H_2SO_4 trên điện cực PANi, *Tạp chí Hóa học*, 49(2ABC), pp. 557-560.
21. Thái Doãn Tĩnh (2005), *Hóa học các hợp chất cao phân tử*, Nxb Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.
22. Nguyễn Ngọc Thịnh (2015), *Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng vật liệu tổ hợp cấu trúc nano từ polymer với Ag, Fe_3O_4 và đánh giá khả năng ứng dụng*, Luận án tiến sĩ hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.
23. Chu Văn Tuấn (2013), *Nghiên cứu tổng hợp dây nano polyaniline bằng phương pháp điện hoá ứng dụng trong chế tạo cảm biến*, Luận án Tiến sĩ, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.
24. Chu Văn Tuấn, Nguyễn Thị Nguyệt, Ngô Đức Tùng và Trần Trung (2011), Ảnh hưởng của tốc độ quét thể tuần hoàn đến cấu trúc mạng các dây nano polyaniline lên vi điện cực platin, *Tạp chí Nghiên cứu khoa học và Công nghệ quân sự*, 16, pp. 130-135.

25. Chu Văn Tuấn, Mai Anh Tuấn và Trần Trung (2011), Nghiên cứu tính chất nhạy khí của dây nano polymer dẫn ở nhiệt độ phòng, Hội nghị Vật lý chất rắn & KHVL toàn quốc lần thứ 7 (SPMS-2011), TP.Hồ Chí Minh, 7-9/11/2011.
26. Chu Văn Tuấn, Mai Anh Tuấn và Trần Trung (2012), Nghiên cứu chế tạo cảm biến nhạy hơi ethanol trên cơ sở vật liệu polymer dẫn điện, *Tạp chí Hóa học*, 50(1), pp. 63-67.
27. Vũ Thị Ánh Tuyết (2017), *Nghiên cứu tổng hợp và khảo sát hoạt tính sinh học một số dẫn xuất chứa dị vòng benzo[d]thiazole*, Luận văn Thạc sĩ, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

II. Tài liệu tham khảo tiếng Anh

28. Abu-Hashem A. A., El-Shehry M. F. and Badria F. A. (2010), Design and synthesis of novel thiophenecarbohydrazide, thienopyrazole and thienopyrimidine derivatives as antioxidant and antitumor agents, *Acta. Pharm.*, 60(3), pp. 311-323.
29. Achyuthan K. E., Bergstedt T. S., Chen L., Jones R. M., Kumaraswamy S., Kushon S. A., Ley K. D., Lu L., McBranch D., Mukundan H., Rininsland F., Shi X., Xia W. and Whitten D. G. J. (2005), Fluorescence superquenching of conjugated polyelectrolytes: applications for biosensing and drug discovery, *Mater. Chem.*, 15(27-28), pp. 2648-2656.
30. Andersson M. R., Berggren M., Inganäs O. and Gustafsson G. (1995), Electroluminescence from substituted poly(thiophenes): From blue to near-infrared, *Macromolecules*, 28(22), pp. 7525-7529.
31. Andersson M., Ekeblad P. O., Hjertberg T., Wennerström O. and Inganäs O. (1991), Polythiophene with a free amino-acid side-chain, *Polym. Commun.*, 32, pp. 546-548.
32. Andreani F, Bizzari PC, Casa C. D. and Salatelli E. (1991), First approach to ester-functionalized poly(3-alkylthienylene)s, *Polym. Bull.*, 27, pp. 117-121.
33. Aydın M., Durmus Z., Kavas H., Esat B., Sözeri H., Baykal A., Yılmaz F. and Toprak M. S. (2011), Synthesis and characterization of poly(3-thiophene acetic acid)/Fe₃O₄ nanocomposite, *Polyhedron*, 30, pp. 1120-1126.
34. Badr S. M. I. (2011), Synthesis and antiinflammatory activity of novel 2,5-disubstituted thiophene derivatives, *Turk. J. Chem.*, 35(1), pp. 131-143.
35. Bai S. J., Sun J. P., Huang J. W. and Dang T. D. (2007), Solid electrolyte of fully conjugated, water-soluble rigid-rod polymer with articulated backbone for isotropic ionic conductivity, *Electrochem. Commun.*, 9, pp. 517-521.
36. Baigent D. R., Hamer P. J., Friend R. H., Moratti S. C. and Holmes A. B. (1995), Polymer electroluminescence in the near infrared, *Synth. Met.*, 71, pp. 2175-2176.

37. Balanda P. B., Ramey M. B. and Reynolds J. R. (1999), Water-Soluble and Blue Luminescent Cationic Polyelectrolytes Based on Poly(p-phenylene), *Macromolecules*, 32(12), pp. 3970-3978.
38. Balamurugan S. S., Bantchev G. B., Yang Y. and McCarley R. L. (2005), Highly Water-Soluble Thermally Responsive Poly(thiophene)-Based Brushes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(31), pp. 4872-4876.
39. Bäessler H. (1998), *Electronic Excitation. In Electronic Materials: The Oligomer Approach*; Müllen K.; Wegner G., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, Germany.
40. Bauerle P. and Emge A. (1998), Specific recognition of nucleobase-functionalized polythiophenes, *Adv. Mater.*, 10(4), pp. 324-330.
41. Bauerle P. and Scheib S. (1993), Molecular recognition of alkali-ions by crown-ether-functionalized poly(alkylthiophenes), *Adv. Mater.*, 5(11), pp. 848-853.
42. Reddinger J. L. and Reynolds J. R. (1998), Site specific electropolymerization to form transitionmetal-containing, electroactive polythiophenes, *Chem. Mater.*, 10(5), pp. 1236-1243.
43. Bianca X. Valderrama-García, Efraín Rodríguez-Alba, Eric G. Morales-Espinoza, Kathleen M. Chane-Ching and Ernesto R. (2016), Synthesis and Characterization of Novel Polythiophenes Containing Pyrene Chromophores: Thermal, Optical and Electrochemical Properties, *Molecules*, 21, pp. 172-189.
44. Blanchard P., Leriche P., Frere P. and Roncali J. (2007), *Advanced functional polythiophenes based on tailored precursors, Conjugated polymers - Theory, synthesis, properties and characterization*, pp. 468-470.
45. Carreon A. C., Santos W. L., Matson J. B. and So R. C. (2014), Cationic polythiophenes as responsive DNA-binding polymers, *Polym. Chem.*, 5(2), pp. 314-317.
46. Chen S. A. and Tsai C. C. (1993), Structure/Properties of Conjugated Conductive Polymers. 2. 3-Ether-Substituted Polythiophenes and Poly(4-methylthiophene), *Macromolecules*, 26, pp. 2234-2239.
47. Chen T. A., O'Brien R. A. and Rieke R. D. (1993), Use of highly reactive zinc leads to a new, facile synthesis for polyarylenes, *Macromolecules*, 26(13), pp. 3462-3463.
48. Chen T. A. and Rieke R. D. (1992), The first regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a regiorandom isopolymer: Ni vs Pd catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, pp. 10087.
49. Chen T. A. and Rieke R. D. (1993), Synthesis and structure-property relationships of regiorregular poly(3-hexylthiophenes), *Synth. Met.*, 60(2), pp. 175-177.

50. Chen, T. A., Wu X. and Rieke R. D. (1995), Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 117(1), pp. 233-244.
51. Costa L. C., Henry F., Valente M. A., Mendiratta S. K. and Somra A. S. (2002), Electrical and dielectrical properties of the percolating system polystyrene/polypyrrole particles, *Euro. Polym. J.*, 38, pp. 1495-1499.
52. Craig L. Beyler and Marcelo M. Hirschle (2002), *Thermal Decomposition of Polymers*, SFPE Handbook of Fire Protection Engineering 2, Section 1, Chapter 7, pp. 111-131.
53. De Berry D. W. (1985), Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating, *J. Electrochem. Soc.*, 132(5), pp. 1022-1026.
54. Dipanjan G., Sk Najmul Islam and Sanjib K. P. (2018), Synthesis and characterization of 1,2,3-triazole appended polythiophene based reusable fluorescent probe for the efficient detection of trace nitroaromatics, *Polymer*, 134, pp. 242-253.
55. Duan X., Liu L., Feng F. and Wang S. (2010), Cationic conjugated polymers for optical detection of DNA methylation, lesions, and single nucleotide polymorphisms, *Acc. Chem. Res.*, 43(2), pp. 260-270.
56. Durmus Z., Unal B., Toprak M. S., Sozeri H. and Baykal A. (2011), Synthesis and characterization of poly(3-thiophenyl acetic acid) (P3TAA)-BaFe₁₂O₁₉ nanocomposite, *Polyhedron*, 30, pp. 1349-1359.
57. Elbing M., Garcia A., Urban S., Nguyen T. Q. and Bazan G. C. (2008), *In Situ* Conjugated Polyelectrolyte Formation, *Macromolecules*, 41, pp. 9146-9155.
58. Faid K. and Leclerc M. (1996), Functionalized regioregular polythiophenes: Towards the development of biochromic sensors, *Chem. Commun.*, 24, pp. 2761-2762.
59. Fakhr I. M., Radwan M. A., El-Batran S., Abd el-Salam O. M. and El-Shenawy S. M. (2009), Synthesis and pharmacological evaluation of 2-substituted benzo[*b*]thiophenes as anti-inflammatory and analgesic agents, *Eur. J. Med. Chem.*, 44(4), pp. 1718-1725.
60. Feng F., He F., An L., Wang S., Li Y. and Zhu D. (2008), Fluorescent conjugated polyelectrolytes for biomacromolecule detection, *Adv. Mater.*, 20(15), pp. 2959-2964.
61. Feng X., Liu L., Wang S. and Zhu D. (2010), Water-soluble fluorescent conjugated polymers and their interactions with biomacromolecules for sensitive biosensors, *Chem. Soc. Rev.*, 39(7), pp. 2411-2419.
62. Fikus A., Rammelt U. and Plieth W. (1999), Characterization of semiconductor properties of polybithiophene film electrodes in contact with aqueous electrodes: a combination of electrochemical impedance spectroscopy and photocurrent measurements, *Electrochim. Acta.*, 44, pp. 2025-2035.

63. Floch F. L., Ho H. A., Harding-Lepage P., Bedard M., Neagu-Plesu R. and Leclerc M. (2005), Ferrocene-Functionalized Cationic Polythiophene for the Label-Free Electrochemical Detection of DNA, *Adv. Mater.*, 17(10), pp. 1251-1254.
64. Foresman J. B. and Frisch Æ. (2016), *Exploring chemistry with electronic structure methods*, 3rd Edition, Gaussian, Inc., Wallingford, CT USA.
65. Friedman H. L. J. (1952), The Visible and Ultraviolet Absorption Spectrum of the Tetrachloroferrate(III) Ion in Various Media, *Am. Chem. Soc.*, 74(1), pp. 5-10.
66. Gaber H. M. and Mark C. B. (2011), Regioselective synthesis and biological evaluation of some novel thiophene-containing heterocyclic scaffolds as potential chemotherapeutic agents, *Eur. J. Chem.*, 2(2), pp. 214-222.
67. Garnier F. (1996), Thin film transistors based on molecular semiconductors, *Pure & Appl. Chem.*, 68(7), pp. 1455-1462
68. Garza-Rubí R. M. A. de la, Güizado-Rodríguez M., Mayorga-Cruz D., Basurto-Pensado M. A., Guerrero-Álvarez J. A., Ramos-Ortiz G., Rodríguez M. and Maldonado J. L. (2015), Polythiophene derivative functionalized with disperse red 1 chromophore: Its third-order nonlinear optical properties through Z-scan technique under continuous and femtosecond irradiation, *Optical Materials*, 46, pp. 366-372.
69. Glenis S., Horowitz G., Tourillon G. and Garnier F. (1984), Electrochemically grown polythiophene and poly(3-methylthiophene) organic photovoltaic cells, *J. Thin Solid Films*, 111(2), pp. 93-103.
70. Goto H., Yashima E. and Okamoto Y. (2000), Unusual solvent effects on chiroptical properties of an optically active regioregular polythiophene in solution, *Chirality*, 12(5-6), pp. 396-399.
71. Guillerez S. and Bidan G. (1998), New convenient synthesis of highly regioregular poly(3-octylthiophene) based on the Suzuki coupling reaction, *Synth. Met.*, 93(2), pp. 123-126.
72. Hebestreit N., Hofmann J., Rammelt U. and Plieth W. (2003), Physical and electrochemical characterization of nanocomposites formed from polythiophene and titaniumdioxide, *Electrochim. Acta.*, 48, pp. 1779-1788.
73. Heeger A. J. (2001), Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40(14), pp. 2591-2611.
74. Herland A., Nilsson K. P. R., Olsson J. D. M., Hammarstrom P., Konradsson P. and Inganas O. (2005), Synthesis of a regioregular zwitterionic conjugated oligoelectrolyte, usable as an optical probe for detection of amyloid fibrillation at acidic pH, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, pp. 2317-2323.

75. Heuer H. W., Wehrmann R. and Kirchmeyer S. (2002), Electrochromic Window Based on Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrene sulfonate), *Adv. Func. Mater.*, 12(2), pp. 89-94.
76. Hostnik G., Vlachy V., Bondarev D., Vohlřidal J. and Cerar J. (2012), UV/Vis Study of the Alkali Salts of Poly(thiophen-3-ylacetic acid) in Water, *Acta Chim. Slov.*, 59, pp. 571-581.
77. Ho H. A., Boissinot M., Bergeron M. G., Corbeil G., Dore K., Boudreau D. and Leclerc M. (2002), Colorimetric and fluorometric detection of nucleic acids using cationic polythiophene derivatives, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41(9), pp. 1548-1551.
78. Ho H. A. and Leclerc M. (2009), *Chemical and Biological Sensors Based on Polythiophenes, Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*, pp. 814-819.
79. Ho H. A., Najari A. and Leclerc M. (2008), Optical Detection of DNA and Proteins with Cationic Polythiophenes, *Acc. Chem. Res.*, 41, pp. 168-178.
80. Jiang H., Taranekar P., Reynolds J. and Schanze K. (2009), Conjugated polyelectrolytes: synthesis, photophysics, and applications, *Angew. Chem*, 48, pp. 4300-4316.
81. Koji T., Eiki K. and Ryo K. (2014), Synthesis and Characterization of Polythiophene Derivatives with Nitrogen Heterocycles on the Side Chain, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 52, pp. 2166-2174.
82. Leclerc M., Diaz F. M. and Wegner G. (1989), Structural analysis of poly(3-alkylthiophene)s, *Makromol. Chem.*, 190, pp. 3105.
83. Lee G. J., Su S. K., Kim D. H., Lee J. L. and Shim H. K. (1995), Spectroscopic properties of poly(1,4-phenylenevinylene) and poly(2-methoxy-1,4-phenylenevinylene), *Synth. Met.*, 69, pp. 431-432.
84. Lemaire M., Delabouglise D., Garreau R., Guy A. and Roncali J. (1988), Enantioselective chiral poly(thiophenes), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 10, pp. 658-661.
85. Li C., Numata M., Takenchi M. and Shinkai S. (2005), A sensitive colorimetric and fluorescent probe based on a polythiophene derivative for the detection of ATP, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(39), pp. 6371-6374.
86. Li E., Lin L., Wang L., Pei M., Xu J. and Zhang G. (2012), Synthesis of a New Cationic Polythiophene Derivative and Its Application for Colorimetric and Fluorometric Detection of Iodide Ion and Anionic Surfactants in Water, *Macromol. Chem. Phys.*, 213(9), pp. 887-892.
87. Li K. and Liu B. (2011), Water-soluble Conjugated Polymers as The Platform for Protein Sensors, *Polym. Chem.*, 1, pp. 2225-2259.

88. Li Y., Vamvounis G. and Holdcroft S. (2002), Tuning optical properties and enhancing solid-state emission of poly(thiophene)s by molecular control: a postfunctionalization approach, *Macromolecules*, 35(18), pp. 6900-6906.
89. Liu B. and Bazan G. C. (2004), Methods for strand-specific DNA detection with cationic conjugated polymers suitable for incorporation into DNA chips and microarrays, *Chem. Mater.*, 16, pp. 4467-4476.
90. Liu Y., Ogawa K. and Schanze K. S. J. (2009), Conjugated polyelectrolytes as fluorescent sensors, *Photochem. Photobiol. C*, 10(4), pp. 173-190.
91. Loewe R. S., Ewbank P. C., Liu J., Zhai L., and McCullough R. D. (2001), Reaction and the Origin of Regioselectivity, *Macromolecules*, 34(13), pp. 4324-4333.
92. Loewe R. S., Khersonsky S. M. and McCullough R. D. (1999), A simple method to prepare head-to-tail coupled, regioregular poly(3-alkylthiophenes) using Grignard metathesis, *Adv. Mater.*, 11(3), pp. 250-253.
93. Lukkari J., Salomalki M., Viinikanoja A., Aaritalo T., Paukkunen J., Kocharova N. and Kankare J. (2001), Polyelectrolyte Multilayers Prepared from Water-Soluble Poly(alkoxythiophene) Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, pp. 6083-6091.
94. MacDiarmid A. G. (2001), Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40(14), pp. 2581-2590.
95. Madeshwaran Se. R., Sibdas S. M., Hye J. Y., Yoong A. K. and Jae W. C. (2014), Soluble conducting polymer-functionalized graphene oxide for air-operable actuator fabrication, *J. Mater. Chem. A*, 2, pp. 4788-4794.
96. Marsella M. J. And Swager T. M. (1993), Designing conducting polymer-based sensors: selective ionochromic response in crown ether-containing polythiophenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 115(25), pp. 12214-12215.
97. Marvel C. S. (1972), *Synthesis of Thermally Stable Polymers*, Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, Arizona, U.S.A.
98. McCullough R. D. (1998), The Chemistry of Conducting Polythiophenes, *Adv. Mater.*, 10(2), pp. 93-116.
99. McCullough R. D., Ewbank P. C. and Loewe R. S. (1997), Self-Assembly and Disassembly of Regioregular, Water Soluble Polythiophenes: Chemoselective Ionchromatic Sensing in Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 119(3), pp. 633-634.
100. McCullough R. D. and Lowe R. D. (1992), Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 0, pp. 70-72.

101. McCullough R. D., Lowe R. D., Jayaraman M. and Anderson D. L. (1993), Design, synthesis and control of conducting polymer architectures: Structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes), *J. Org. Chem.*, 58, pp. 904.
102. McCullough R. D., Lowe R. D., Jayaraman M., Ewbank P. C., Anderson D. L. and Tristram-Nagle S. (1993), Design and Control of Conducting Polymer Architectures: Synthesis and Properties of Regiochemically Well-Defined Poly(3-alkylthiophenes), *Synth. Met.*, 55, pp. 1198-1203.
103. McCullough R. D., Williams S. P., Jayaraman M., Reddinger J., Miller L. and Tristram-Nagle S. (1994), Synthesis and Physical Properties of Self-Orienting, Head-To-Tail Polythiophenes, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 328, pp. 215-220.
104. McCullough R. D., Tristram-Nagle S., Williams S. P., Lowe R. D. and Jayaraman M. (1993), Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 115(11), pp. 4910-4911.
105. McCullough R. D., Williams S. P., Tristram-Nagle S., Jayaraman M., Ewbank P. C. and Miller L. (1995), The First Synthesis and New Properties of Regioregular, Head-To-Tail Coupled Polythiophenes, *Synth. Met.*, 69(1-3), pp. 279-282.
106. Meyers F., Heeger A. J. and Bredas J. L. (1992), Fine tuning of the band gap in conjugated polymers via control of block copolymer sequences, *J. Chem. Phys.*, 97(4), pp. 2750.
107. Mohareb R. M., Abbas N. S. and Ibrahim R. A. (2013), New approaches for the Synthesis of Thiophene derivatives with Anti-tumor Activities, *Acta. Chem. Slov.*, 60(3), pp. 583-594.
108. Moosvi S. K. and Majid K. (2017), Spectroscopic, morphological, thermal and dielectrical analysis of composite of polythiophene with photoactive transition metal complex of W(IV), *Bull. Mater. Sci.*, 40(6), pp. 1151-1158.
109. Mukherjee P., Dawn A. and Nandi A. K. (2010), Biomolecular hybrid of poly(3-thiophene acetic acid) and double stranded DNA: optical and conductivity properties, *Langmuir*, 26(13), pp. 11025-11034.
110. Nakanishi H., Sumi N., Aso Y. and Otsubo T. (1998), Synthesis and Properties of the Longest Oligothiophenes: the Icosamer and Heptacosamer, *J. Org. Chem.*, 63(24), pp. 8632-8633.
111. Niemi V. M., Knuuttila P., Österholm J. E. and Korvola J. (1992), Polymerization of 3-alkylthiophenes with ferric chloride, *Polymer*, 33(7), pp. 1559-1562.
112. Nilsson K. P. R., Andersson M. R. and Inganäs O. (2002), Conformational transitions of a free amino-acid-functionalized polythiophene induced by different buffer systems, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14(42), pp. 10011.

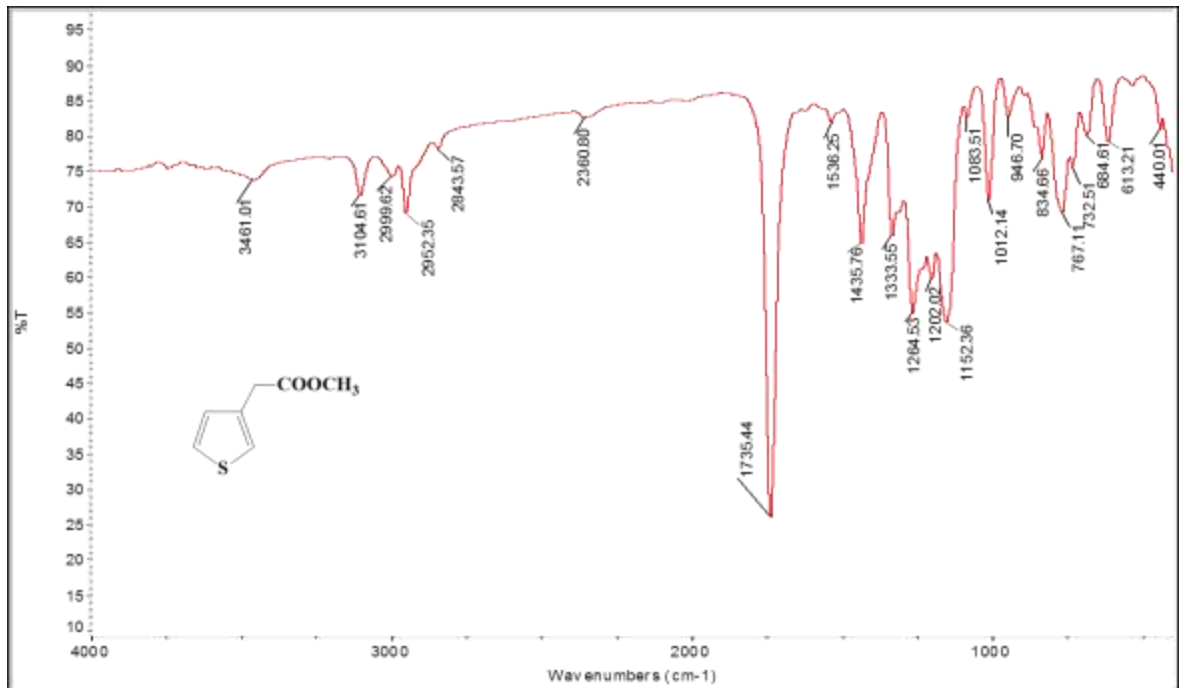
113. Nguyen Duc Nghia and Ngo Trinh Tung (2008), Preparation and characterization of nanostructured conducting polymers and conducting polymer nanocomposites, *Advances in Natural Sciences*, 9(2), pp. 171-190.
114. Nguyen Duc Nghia and Ngo Trinh Tung (2009), Study on Synthesis and Anticorrosion Properties of Polymer Nanocomposite based on Super Paramagnetic Fe₂O₃.NiO Nanoparticles and Polyaniline, *Synthetic Metals*, 159, pp. 831-834.
115. Nguyen H. B., Van Chuc Nguyen, Van Tu Nguyen, Thi Thanh Tam Ngo, Ngoc Thinh Nguyen, Thi Thu Huyen Dang, Tran Dai Lam, Do Phuc Quan, Nguyen Xuan Nghia, Phan Hong Khoi and Phan Ngoc Minh (2012), Graphene patterned, polyaniline - based biosensor for glucose detecton, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 3(2), 025011 (5pp).
116. Obrzut J. and Page K. A. (2009), Electrical conductivity and relaxation hexylthiophene), *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 80(19), pp. 195211-195217.
117. Ong C., Bayley P., Winther-Jensen O. and Winther-Jensen B. (2013), Toward a trace-free oxidant - Insight into unexpected high yields of vapor phase polymerized polyterthiophene, *Polymer Journal*, 00, pp. 1-5.
118. Osaka I. and McCullough R. D. (2010), Advanced Functional Regioregular Polythiophenes, *Design and Synthesis of Conjugated Polymers*.
119. Pang X., Imin P., Zhitomirsky I. and Adronov A. (2010), Amperometric Detection of Glucose Using a Conjugated Polyelectrolyte Complex with Single-Walled Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, 43(24), pp. 10376-10381.
120. Patil A. O., Basescu Y. I. N., Colaneri N., Chen J., Wudl F. and Heeger A. J. (1987), Self-doped conducting polymers, *Synth. Met.*, 20(2), pp. 151-159.
121. Patil A. O., Ikenoue Y., Wudl F. and Heeger A. J. (1987), Water soluble conducting polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 109(6), pp. 1858-1859.
122. Paulo N. M. dos Anjos, Ernesto C. P. and Yara G. G. (2006), Energy transfer in the photoluminescence of poly(3-thiophene acetic acid)-poly(vinyl alcohol) blends, *Polymer*, 47, pp. 1187-1196.
123. Pinto P. M. and Schanze K. S. (2002), Conjugated Polyelectrolytes: Synthesis and Applications, *Synthesis*, 9, pp. 1293-1309.
124. Radhakrishnan S., Parthasarathi R., Subramanian V. and Somanathan N. (2006), Structure and properties of polythiophene containing hetero aromatic side chains, *Computational Materials Science*, 37, pp. 318-322.
125. Radhakrishnan S. and Somanathan N. (2006), Poly(thiophenes) functionalised with thiazole heterocycles as electroluminescent polymers, *J. Mater. Chem.*, 16(29), pp. 2990-3000.

126. Radhakrishnan S., Somanathan N. and Thelakkat M. (2009), Thermal Degradation Studies of Polythiophenes Containing Hetero Aromatic Side Chains, *Int. J. Thermophys.*, 30(3), pp. 1074-1087.
127. Rafat M. M. and Fahmy A. A. (2013), Cytotoxicity of novel 4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene derivatives and their uses as anti-leishmanial agents, *Eur. Chem. Bull.*, 2(8), pp.545-553.
128. Rieke R. D. (1977), Preparation of highly reactive metal powders and their use in organic and organometallic synthesis, *Acc. Chem. Res.*, 10(8), pp. 301-306.
129. Rieke R. D., Li P. T., Burns T. P. and Uhm S. T. (1981), Preparation of highly reactive metal powders. A new procedure for the preparation of highly reactive zinc and magnesium metal powders, *J. Org. Chem.*, 46(21), pp. 4323-4324.
130. Sandstedt C. A., Rieke R. D. and Eckhardt C. (1995), Solid state and solvatochromic spectra of a highly regular polythiophene, *J. Chem. Mater.*, 7(6), pp. 1057-1059.
131. Sarhan A. A. and Bolm C. (2009), Iron(III) chloride in oxidative C–C coupling reaction, *Chem. Soc. Rev.*, 38(9), pp. 2730-2744.
132. Seok-Hoon A., Myung-zoon C., Eung-Ryul K., Haiwon L., Sien-Ho H., Jaegeun N. and Masahiko H. (2001), Synthesis and Characterization of Soluble Polythiophene Derivatives Containing Electron-Transporting Moiety, *Macromolecules*, 34(8), pp. 2522-2527.
133. Shirakawa H. (2001), The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40(14), pp. 2575-2580.
134. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K. and Heeger A. J. (1977), Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 0(16), pp. 78-580.
135. Tamao K., Sumitani K. and Kumada M. (1972), Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 94(12), pp. 4374-4376.
136. Thomas S. W., Joly G. D. and Swager T. M. (2007), Chemical Sensors Based On Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers, *Chem. Rev.*, 107(4), pp. 1339-1386.
137. Tsuneda T. (2014), *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*, Springer Science & Business Media, Tokyo.
138. Vertes A., Nagy-Czako I. and Burger K. (1978), Solvent-solute interactions in nonaqueous solutions of iron(III) chloride, *J. Phys. Chem.*, 82(13), pp. 1469-1473.
139. Vallat P., Catala J. M., Rawiso M. and Schosseler F. (2008), Conformational transitions of conjugated annealed polyelectrolytes, *Europhys. Lett.*, 82(2), pp. 28009.

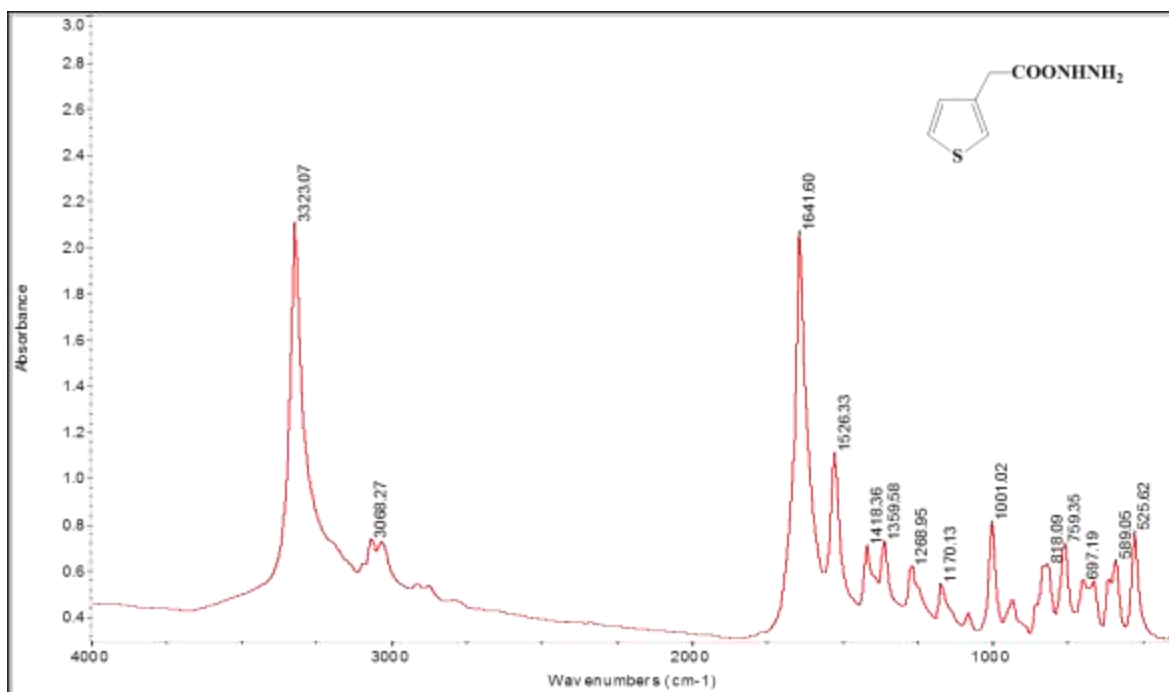
140. Wang Y. Z., Gebler D. D., Fu D. K., Swager T. M. and Epstein A. J. (1997), Color variable bipolarac light-emitting devices based on conjugated polymers, *Appl. Phys. Lett.*, 70(24), pp. 3212-3217.
141. Wen Y. Huang, Lee C. C., Wang S. G., Han Y. K. and Chang M. Y. (2010), Side Chain Effects of Poly(3-alkylthiophene) on the Morphology and Performance of Polymer Solar Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 157(9), pp. B1336-B1342.
142. Woo H. S., Graham S. C., Bradley D. D. C., Friend R. H. and Holmes A. B. (1992), Photoinduced absorption and photoluminescence in poly(2,5-dimethoxy-*p*-phenylene vinylene), *Phys. Rev.*, 46(12), pp. 7379-7389.
143. Wu X., Chen T. A. and Rieke R. D. (1995), Synthesis of Regioregular Head-to-Tail Poly[3-(alkylthio)thiophenes]. A Highly Electroconductive Polymer, *Macromolecules*, 28(6), pp. 2101-2102.
144. Wujec M., Pitucha M., Dobosz M., Kosikowska U. and Malm A. (2004), Synthesis and potential antimycotic activity of 4-substituted-3-(thiophene-2-yl-methyl)- Δ^2 -1,2,4-triazoline-5-thiones, *Acta. Pharm.*, 54(3), pp. 251-260.
145. Yamamoto T., Komarudin D., Arai M., Lee B. L., Suganuma H., Asakawa N., Inoue Y., Kubota K., Sasaki Sh., Fukuda T. and Matsuda H. (1998), Extensive studies on π -stacking of poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl)s and poly(4-alkylthiazole-2,5-diyl)s by optical spectroscopy, NMR analysis, light scattering analysis and Xray crystallography, *J. Am. Chem. Soc.*, 120(9), pp. 2047-2058.
146. Yingping Z., Weiping W., Guangyi S., Yi Y., Yunqi L. and Yongfang L. (2007), Polythiophene Derivative with Phenothiazine-Vinylene Conjugated Side Chain: Synthesis and Its Application in Field-Effect Transistors, *Macromolecules*, 40(20), pp. 7231-7237.
147. Zhai L. and McCullough R. D. (2002), Layer-by-Layer Assembly of Polythiophene, *Adv. Mater.*, 14(12), pp. 901-905.
148. Zhang B. Z. and Zhao X. Y. (2009), Synthesis, characterization and photochromic behaviors of polythiophene derivatives in the solid state, *J. Mater. Sci.*, 44(11), pp. 2765-2773.
149. Zhou E., Hou J., Yang C. and Li Y. (2006), Synthesis and Properties of Polythiophenes with Conjugated Side-Chains Containing Carbon–Carbon Double and Triple Bonds, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 44(7), pp. 2206-2214.
150. Zumi T., Kobashi S., Takimiya K., Aso Y. and Otsubo T. (2003), Synthesis and Spectroscopic Properties of a Series of β -Blocked Long Oligothiophenes up to the 96-mer: Reevaluation of Effective Conjugation Length, *J. Am. Chem. Soc.*, 125(18), pp. 5286-5287.

PHỤ LỤC

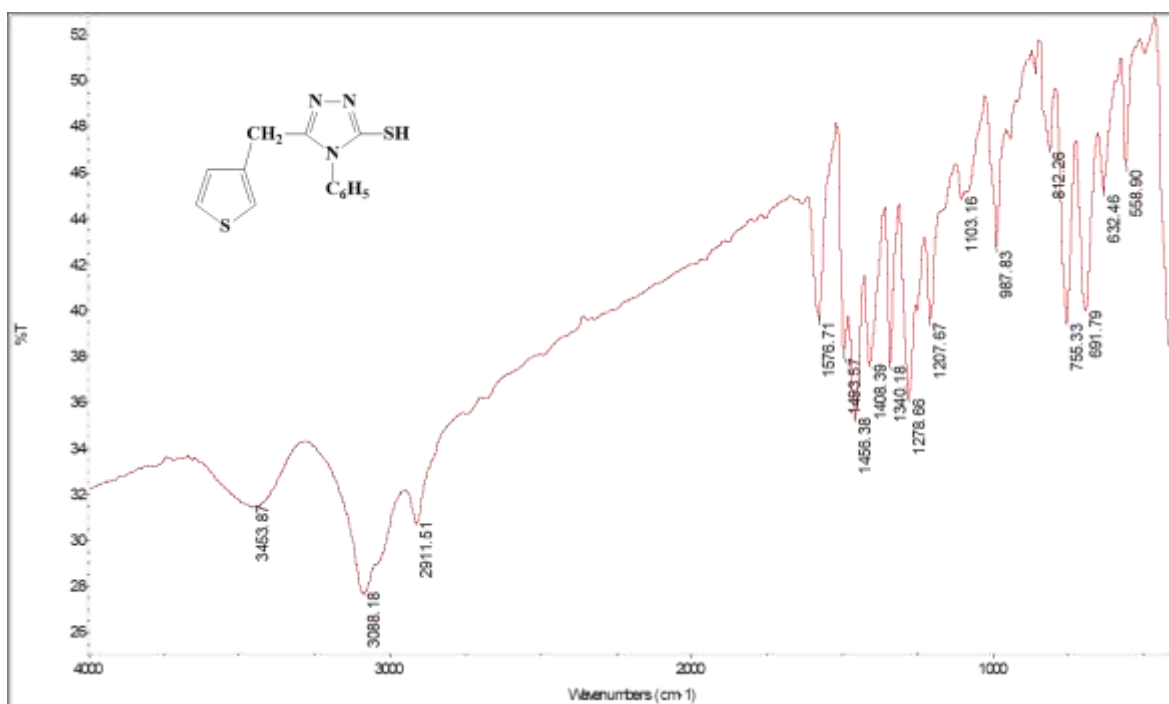
PHỤ LỤC 1. PHỔ IR CỦA CÁC CHẤT



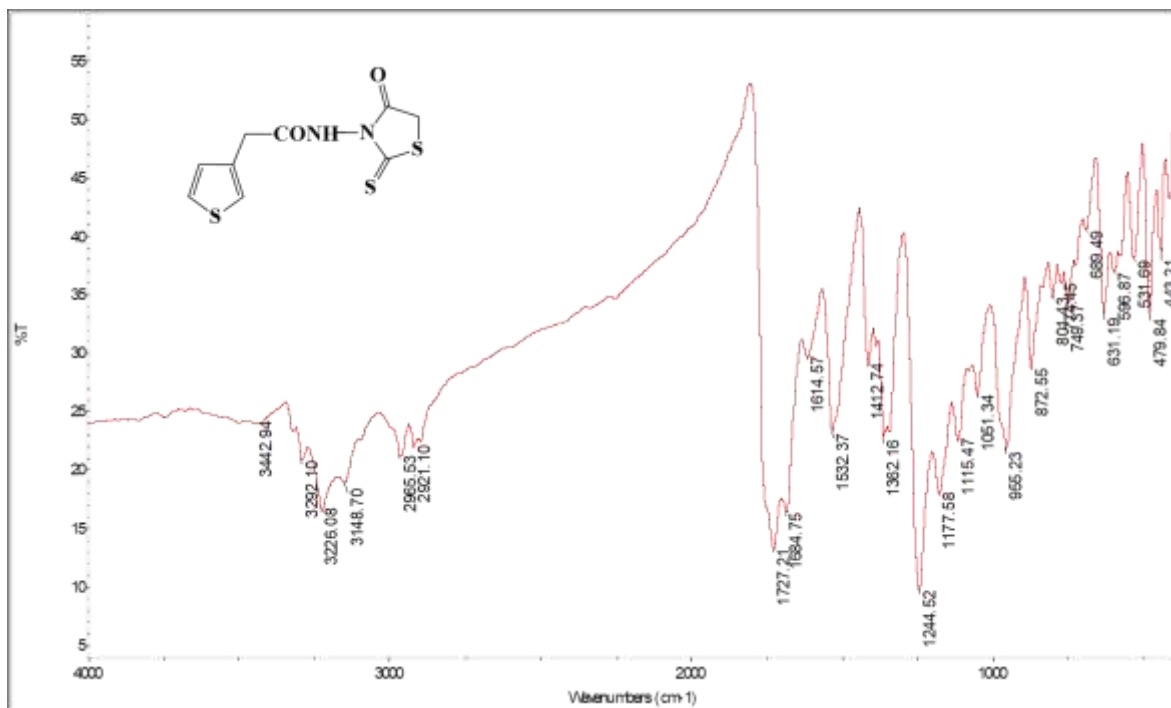
Hình 1. Phổ IR của 80



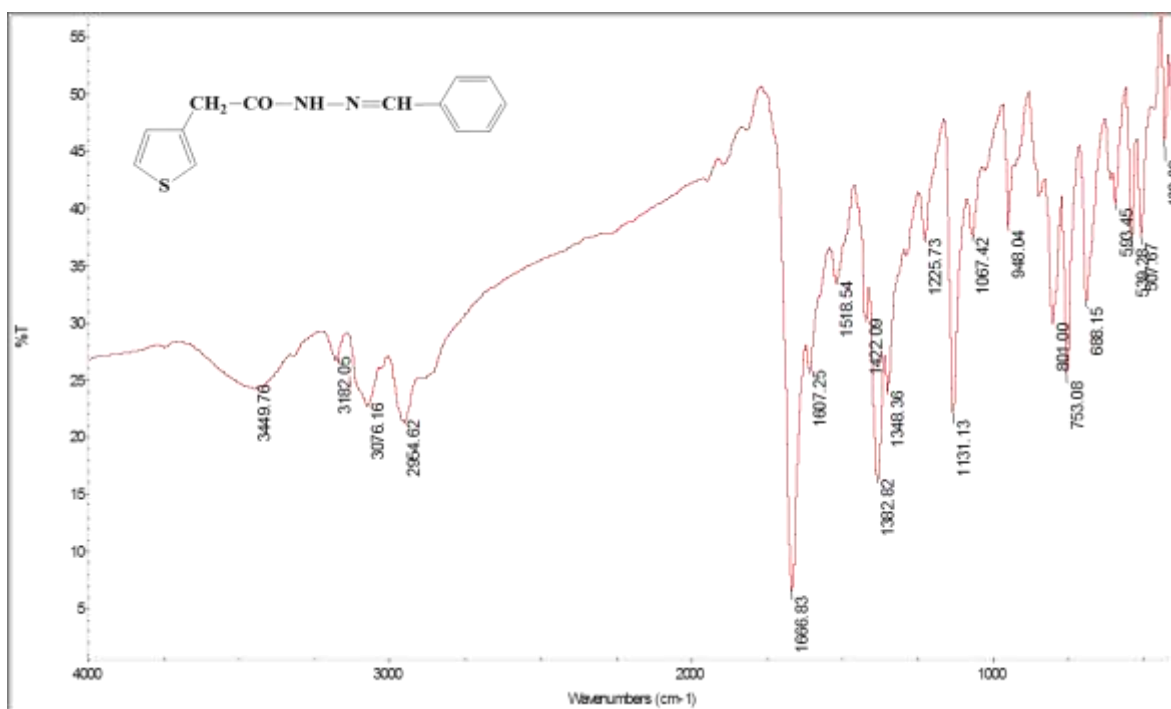
Hình 2. Phổ IR của 82



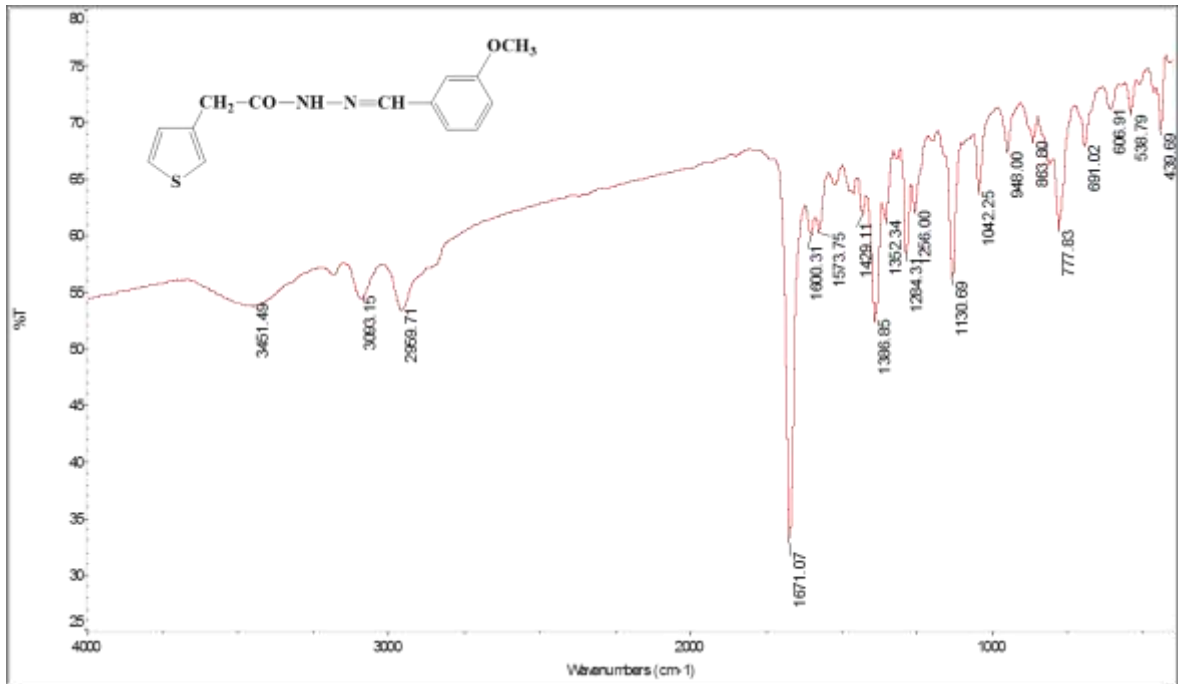
Hình 3. Phổ IR của 83



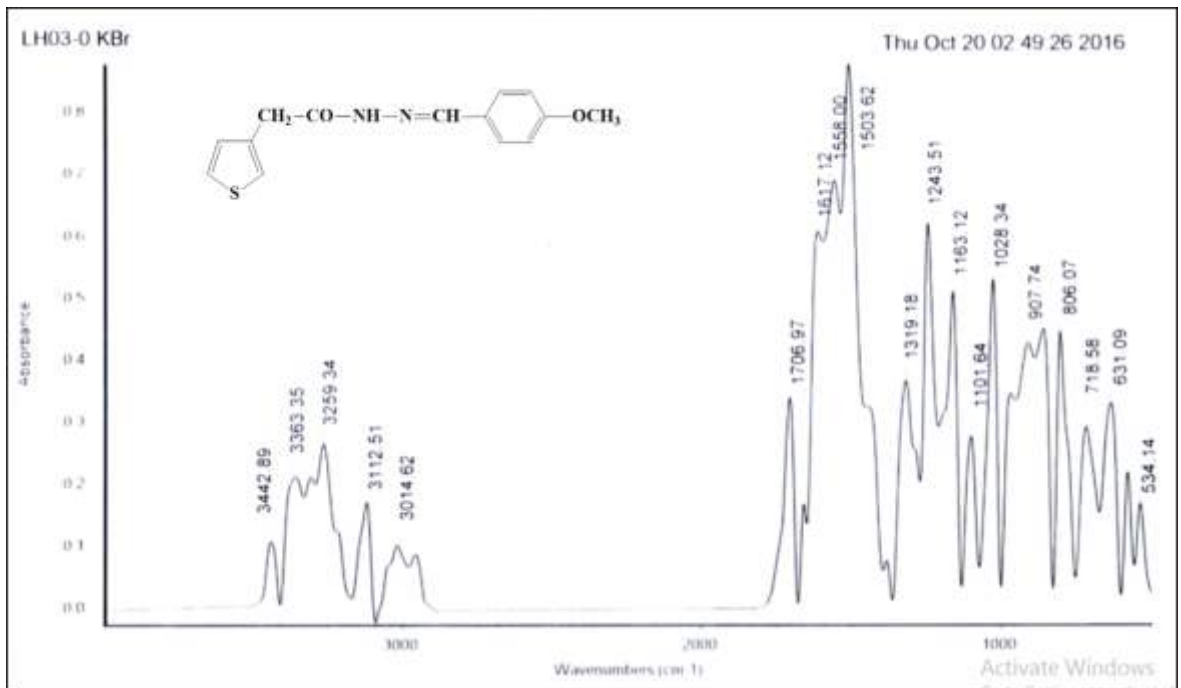
Hình 4. Phổ IR của 85



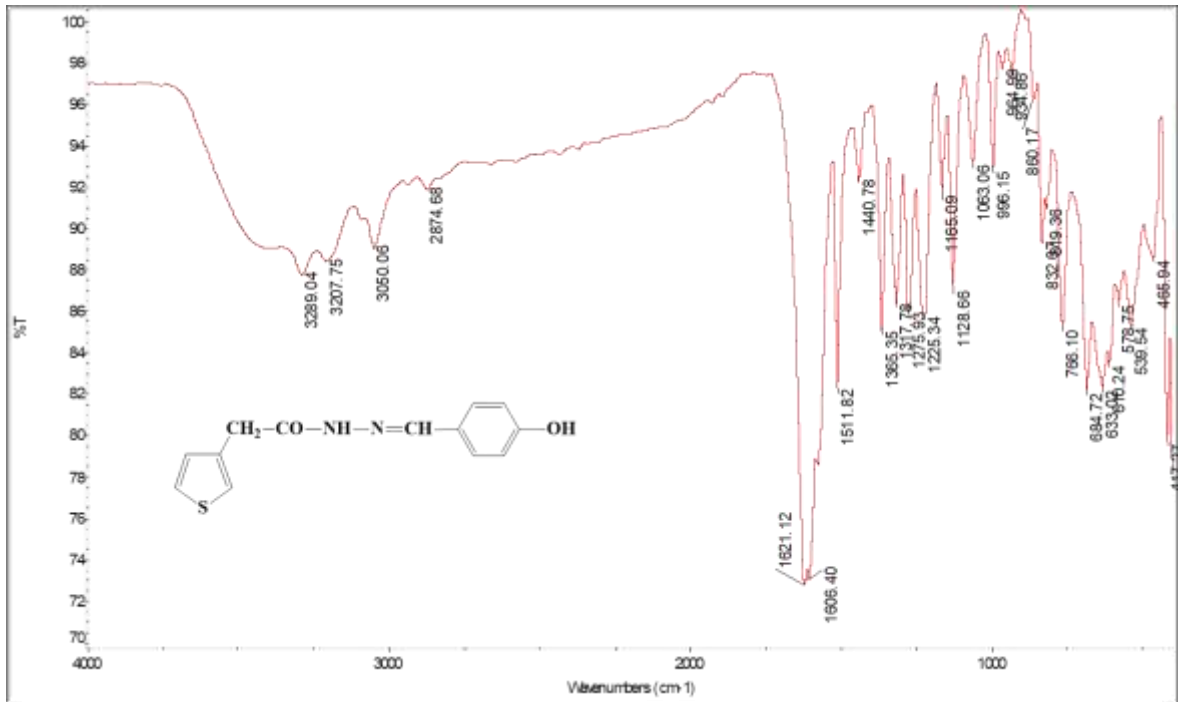
Hình 5. Phổ IR của 86



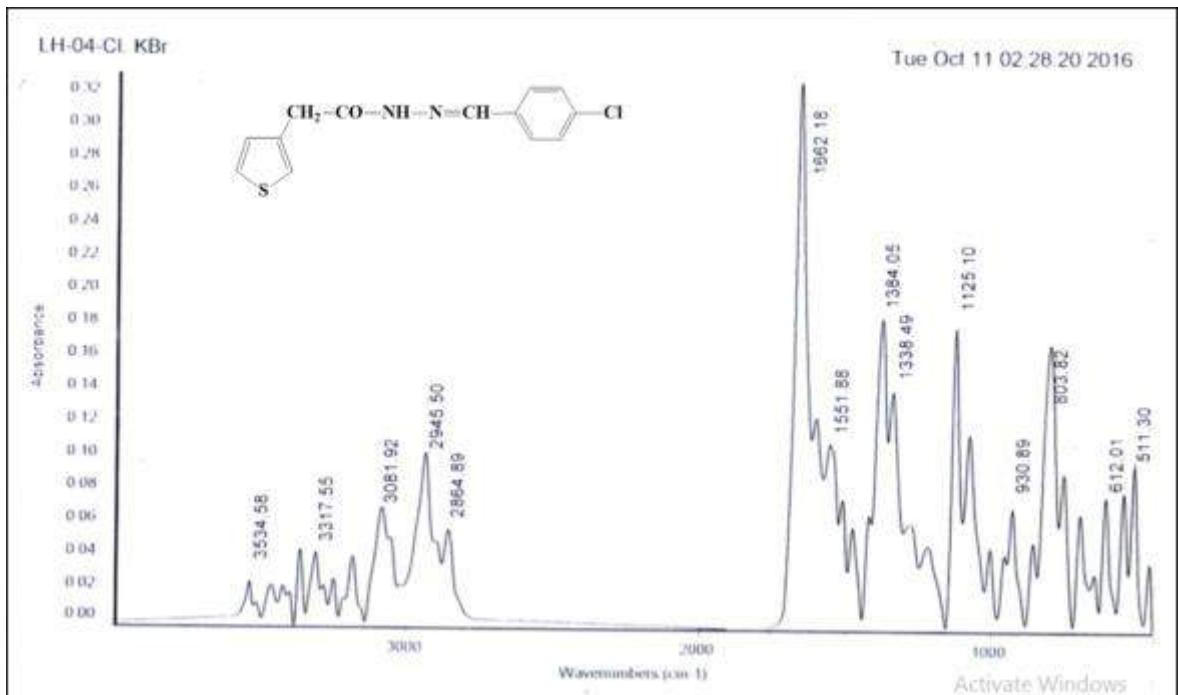
Hình 6. Phổ IR của 87



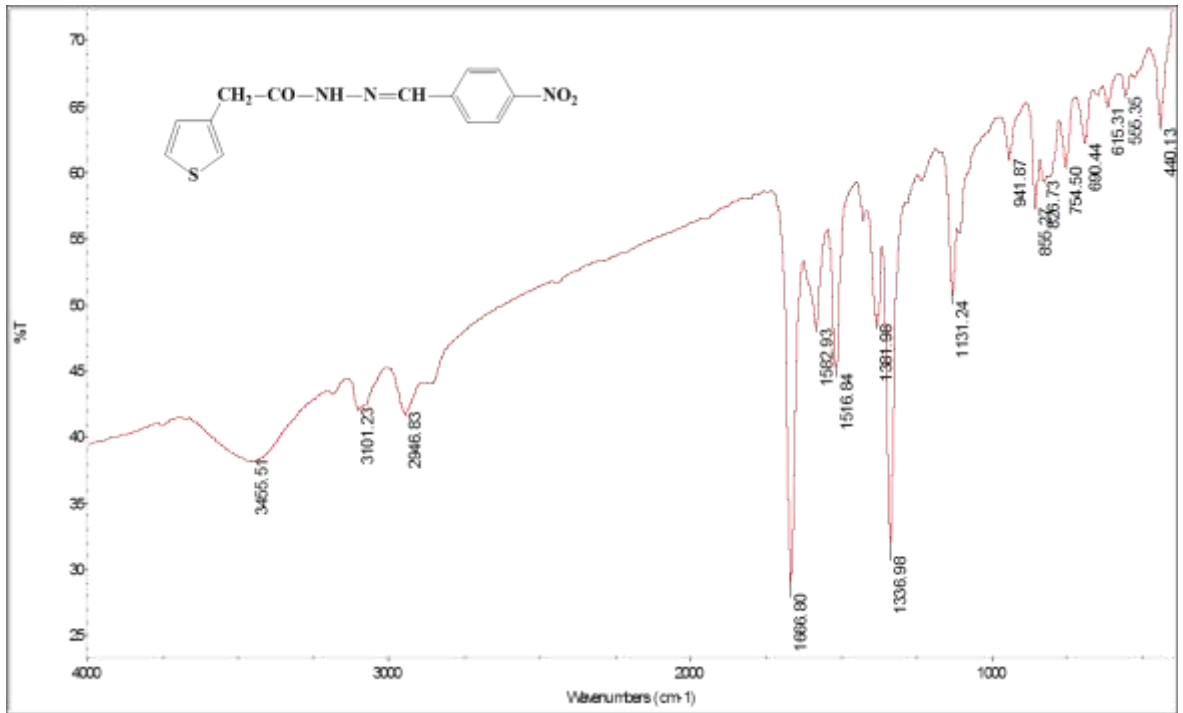
Hình 7. Phổ IR của 88



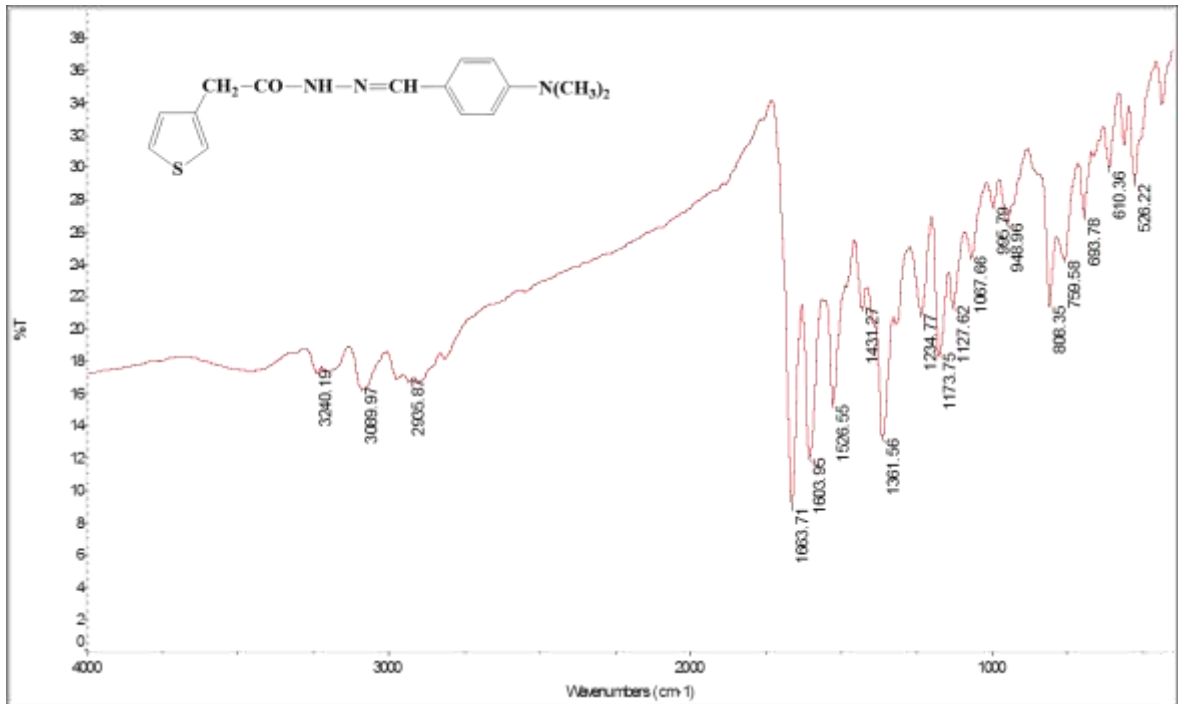
Hình 8. Phổ IR của 89



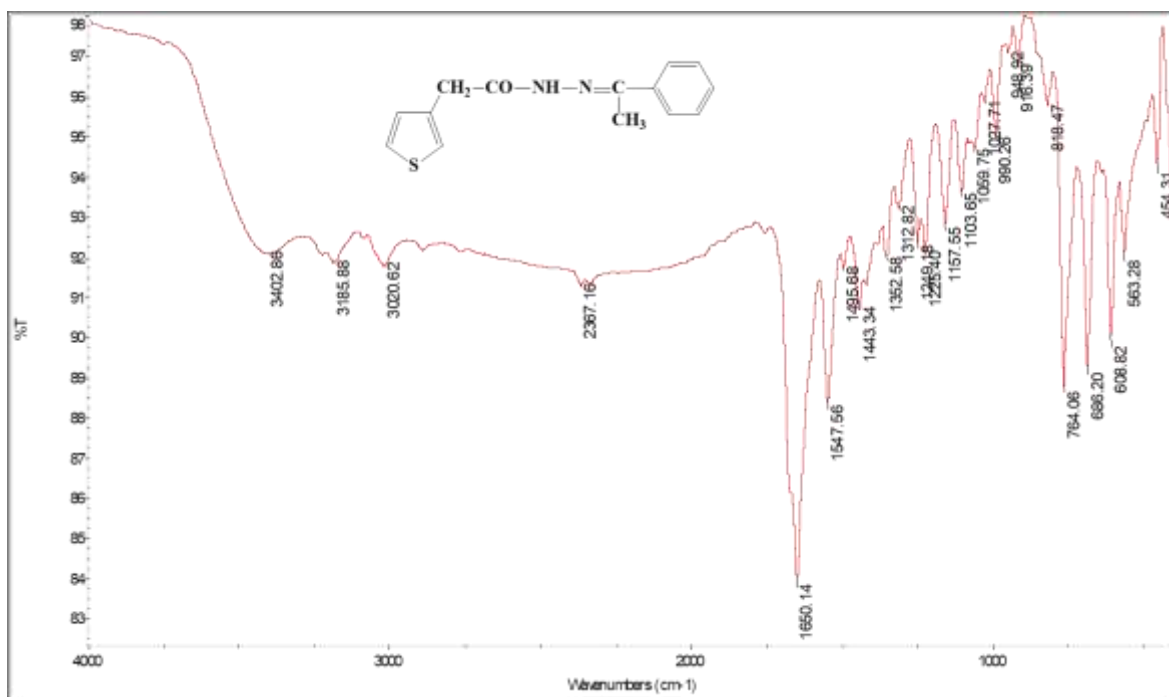
Hình 9. Phổ IR của 90



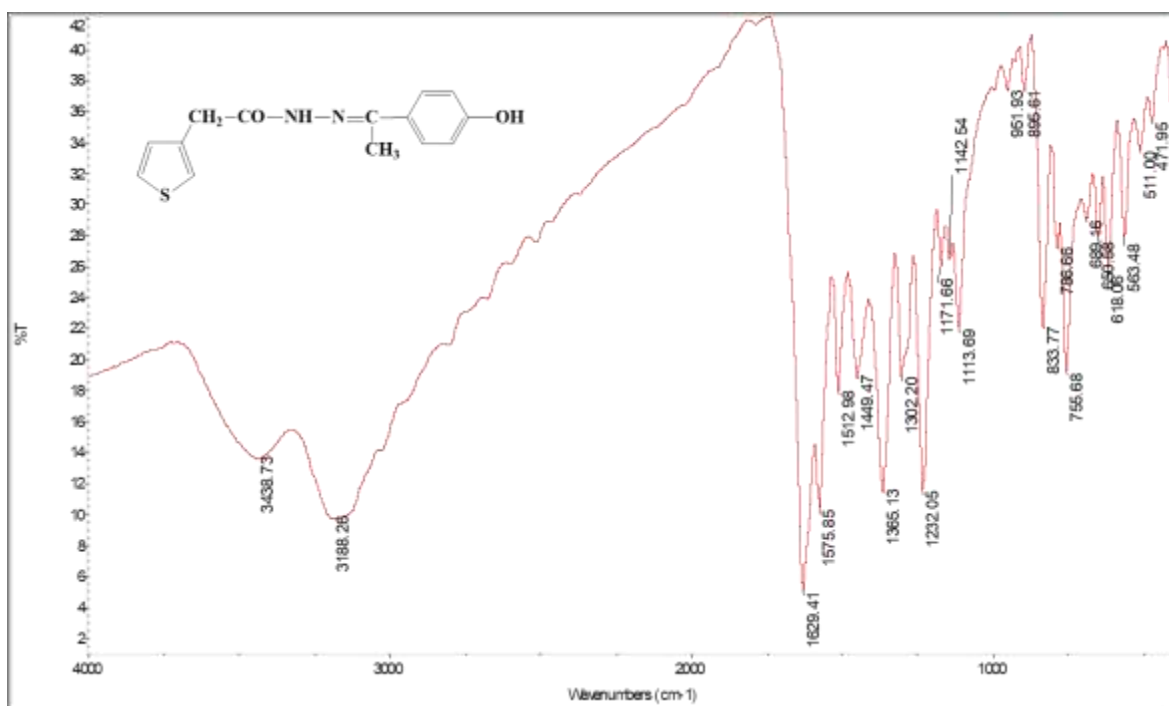
Hình 10. Phổ IR của 91



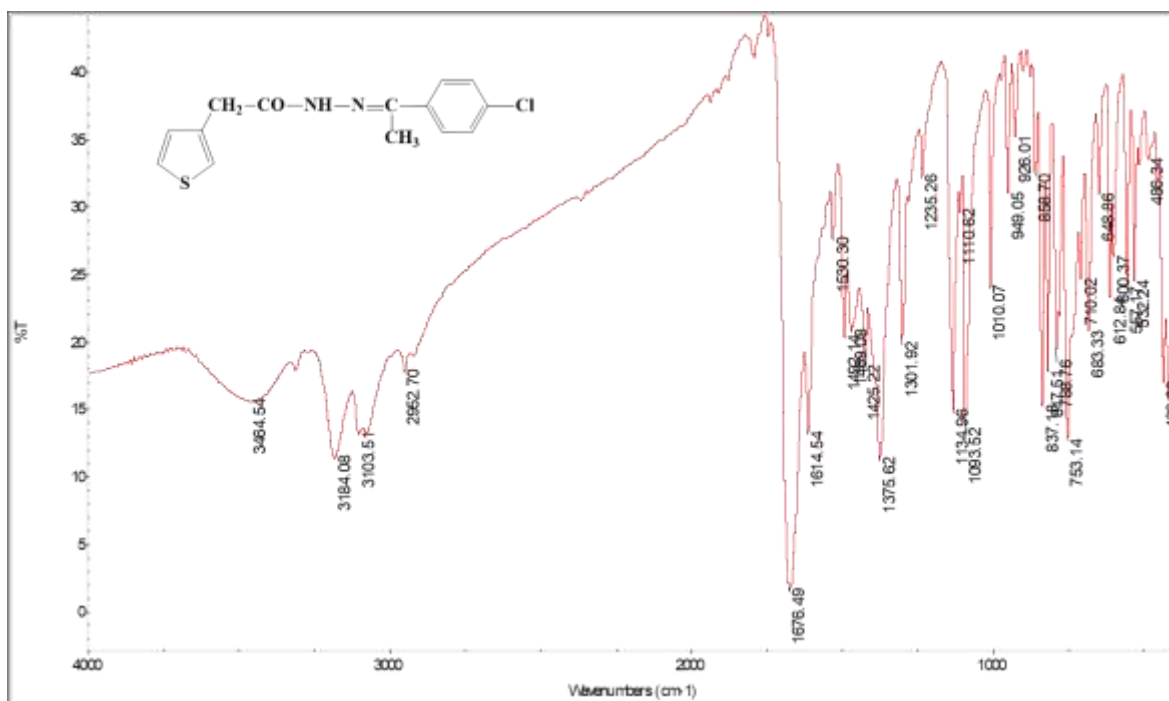
Hình 11. Phổ IR của 92



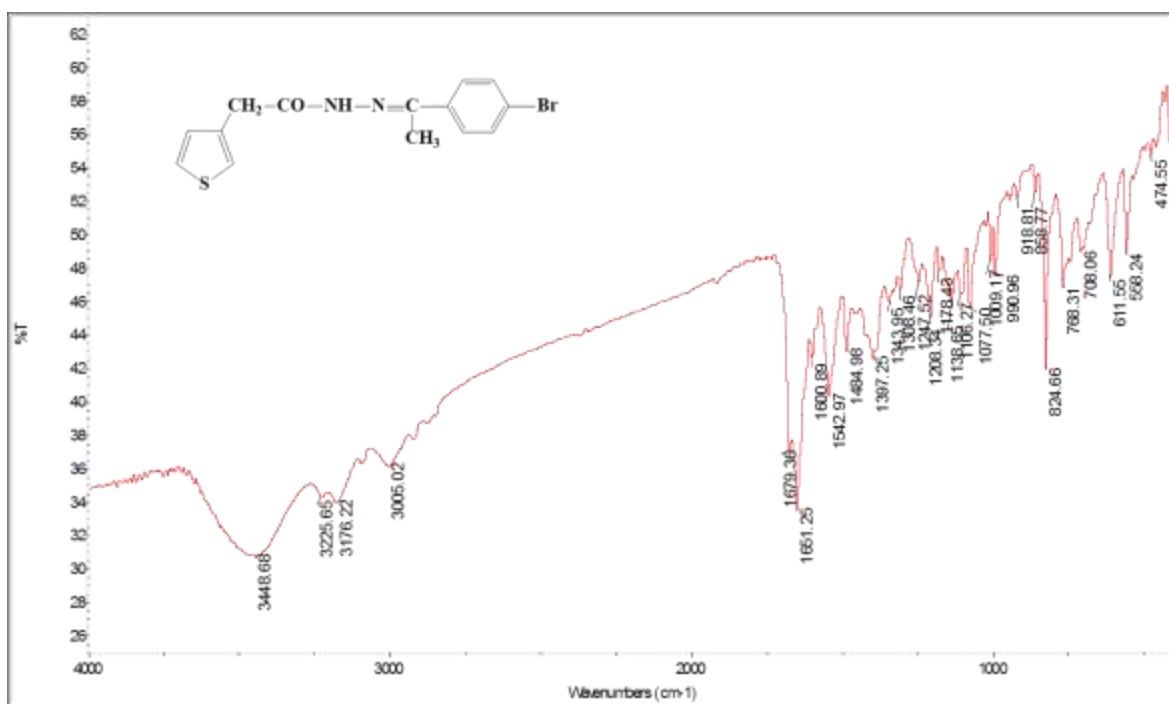
Hình 12. Phổ IR của 94



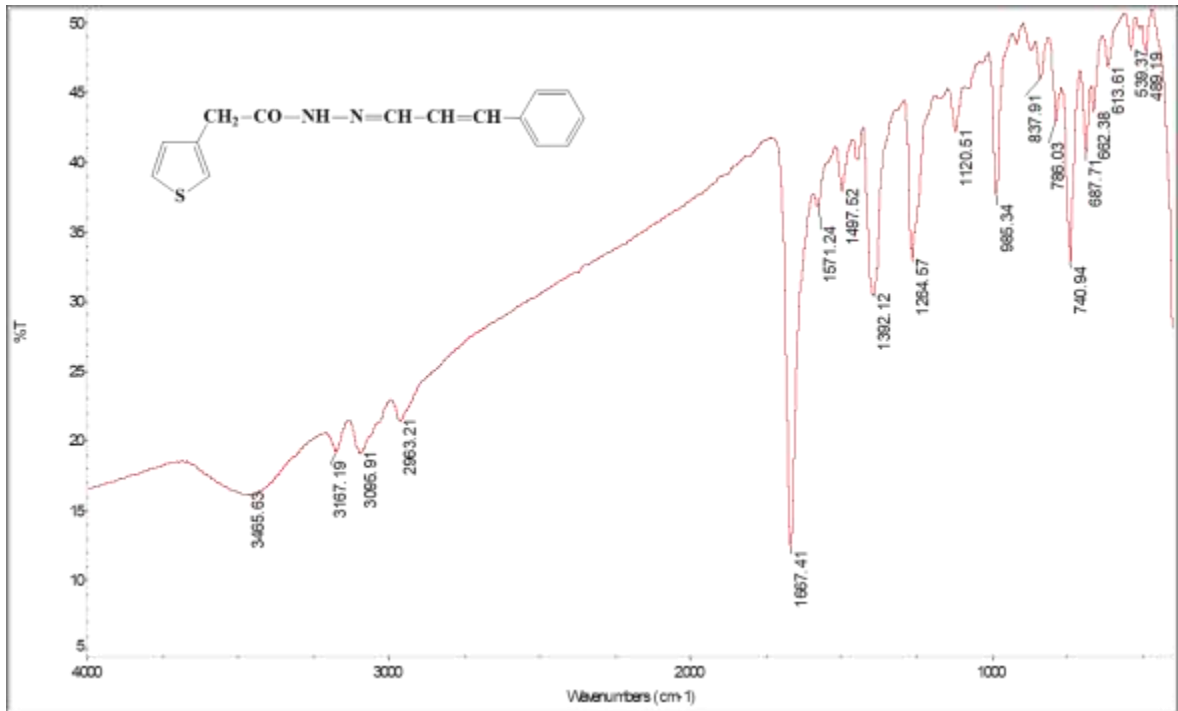
Hình 13. Phổ IR của 96



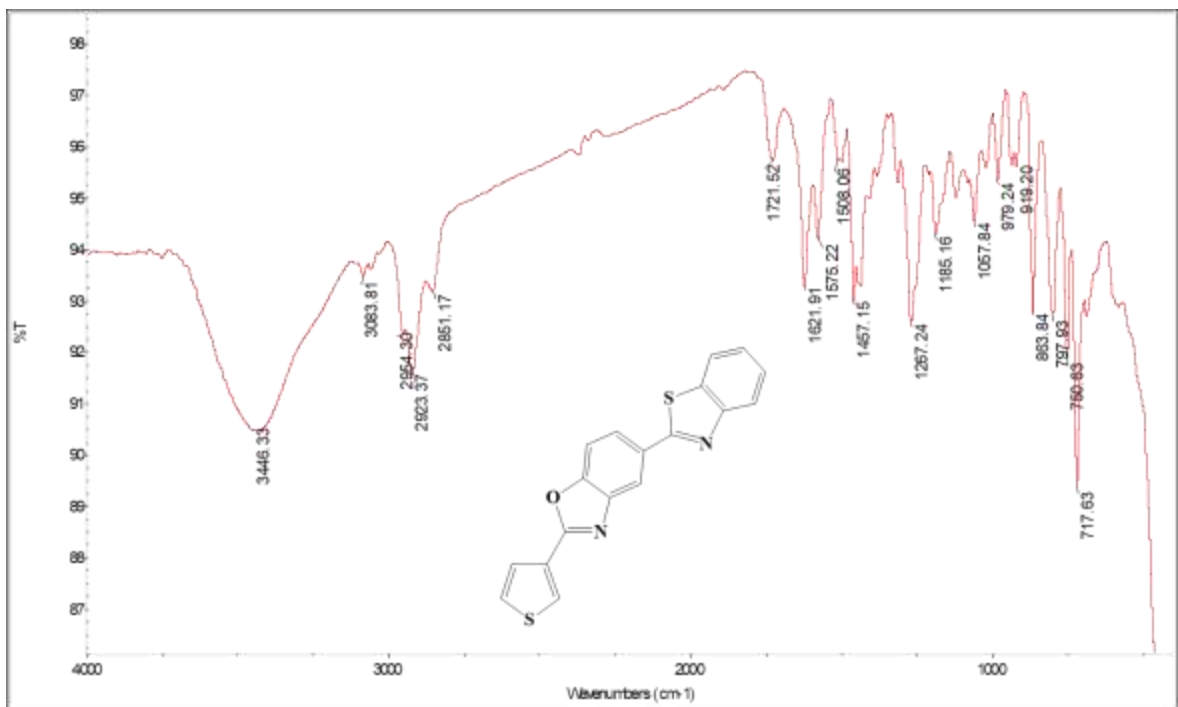
Hình 14. Phổ IR của 97



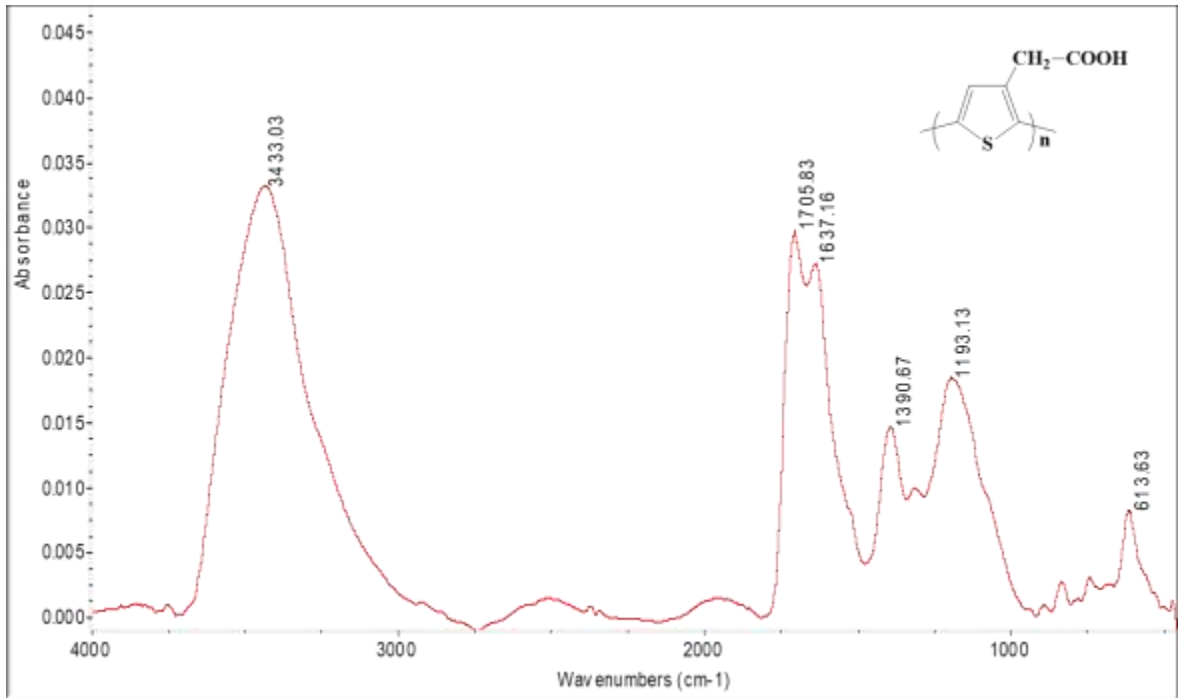
Hình 15. Phổ IR của 98



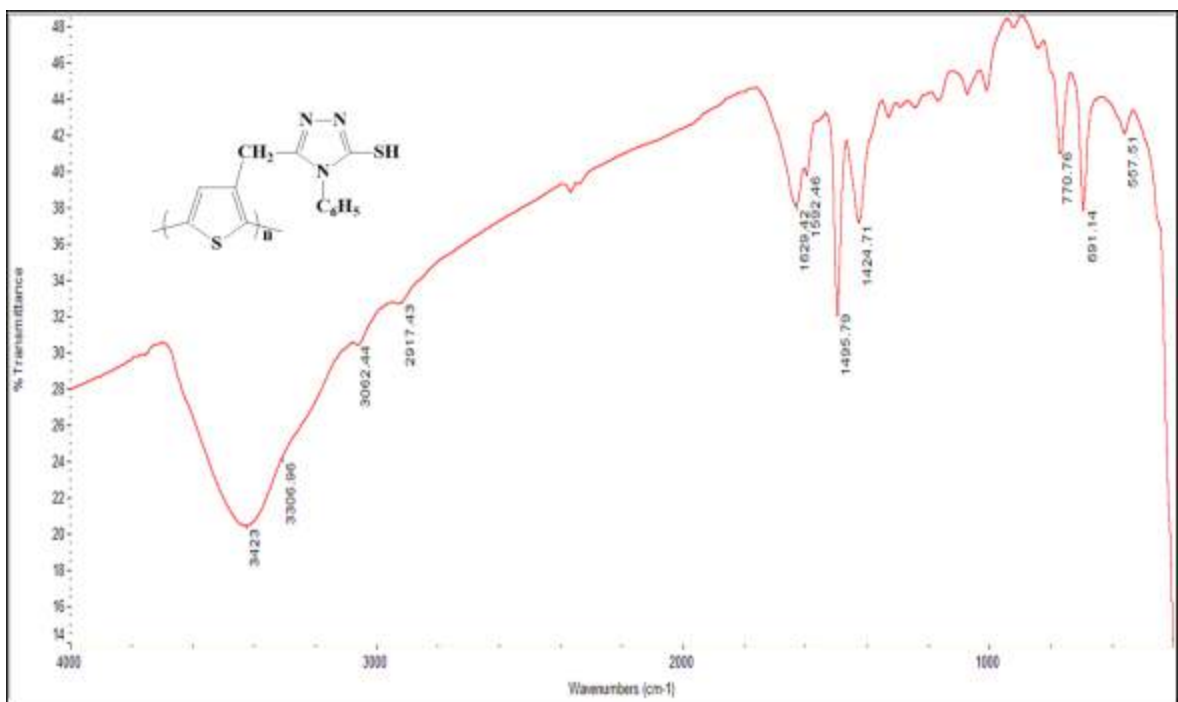
Hình 16. Phổ IR của 99



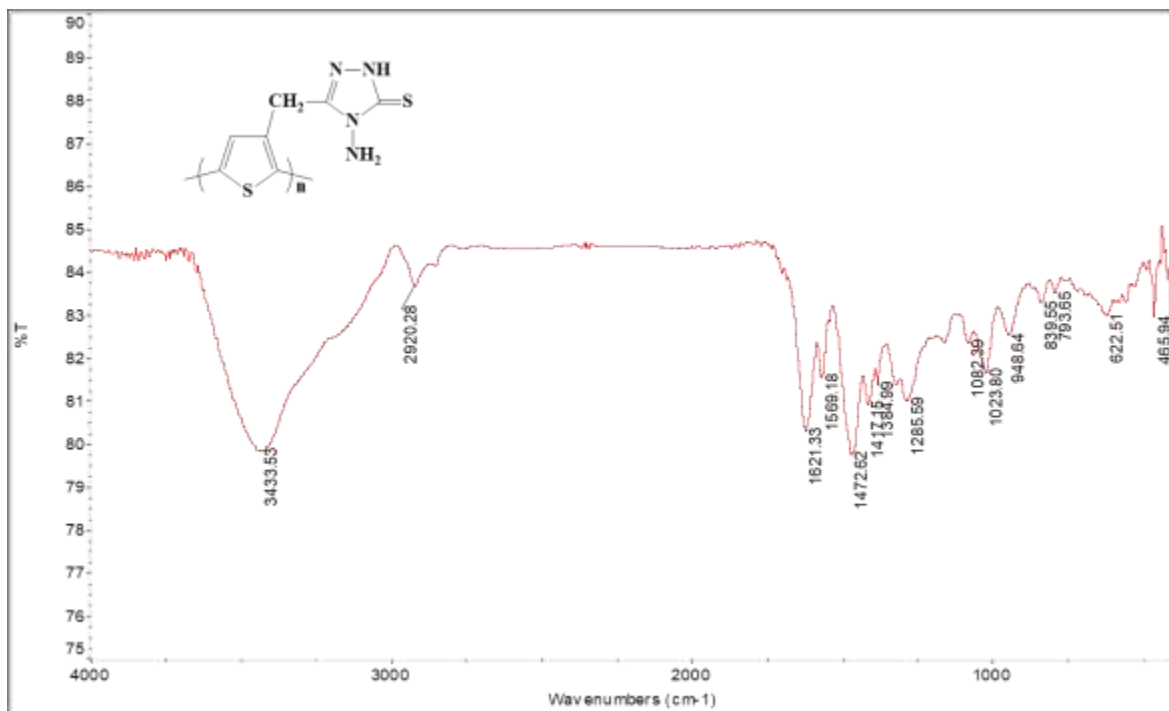
Hình 17. Phổ IR của 100



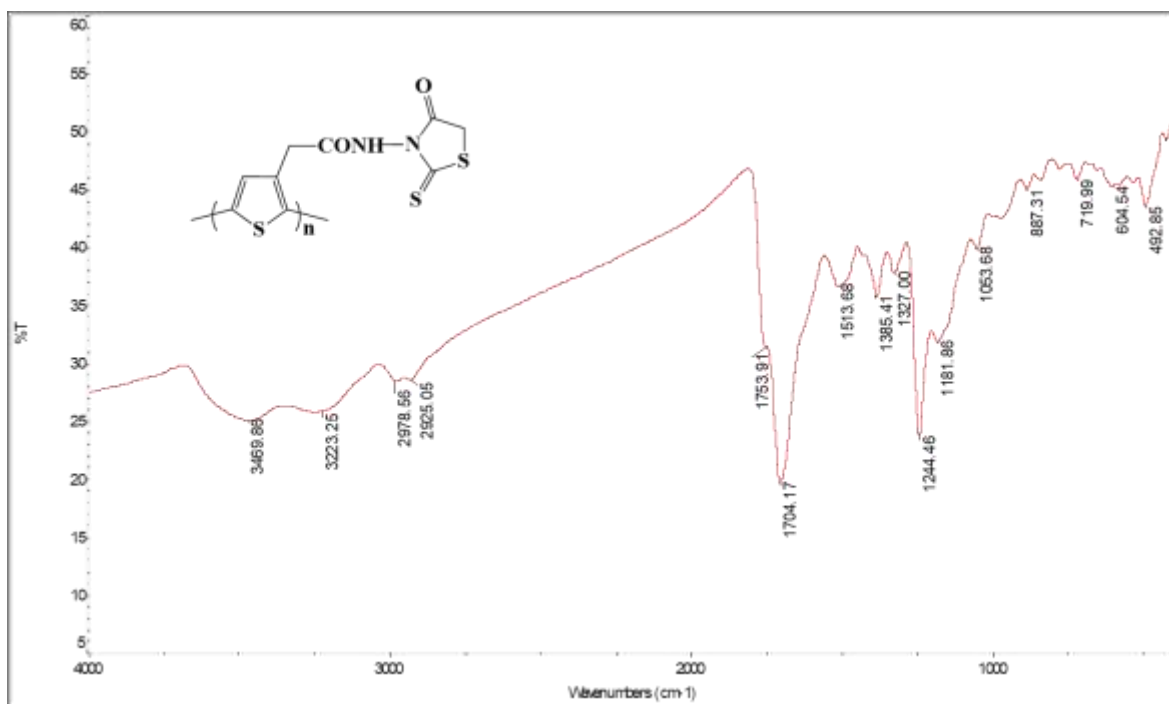
Hình 18. Phổ IR của PTAA



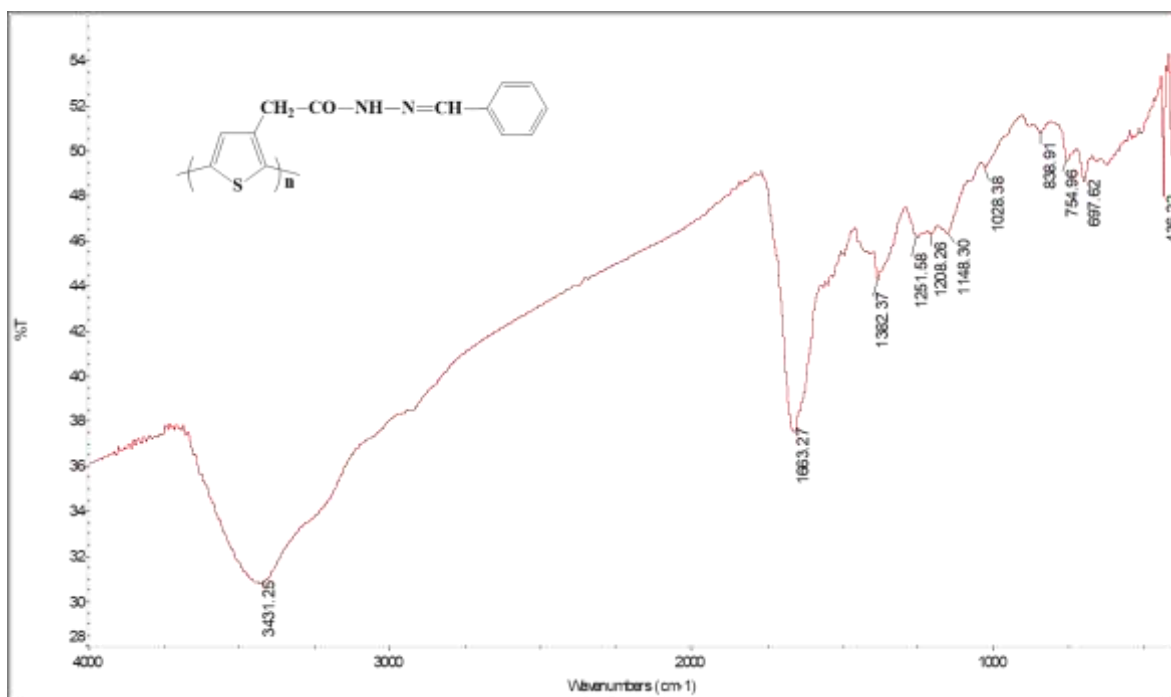
Hình 19. Phổ IR của P83



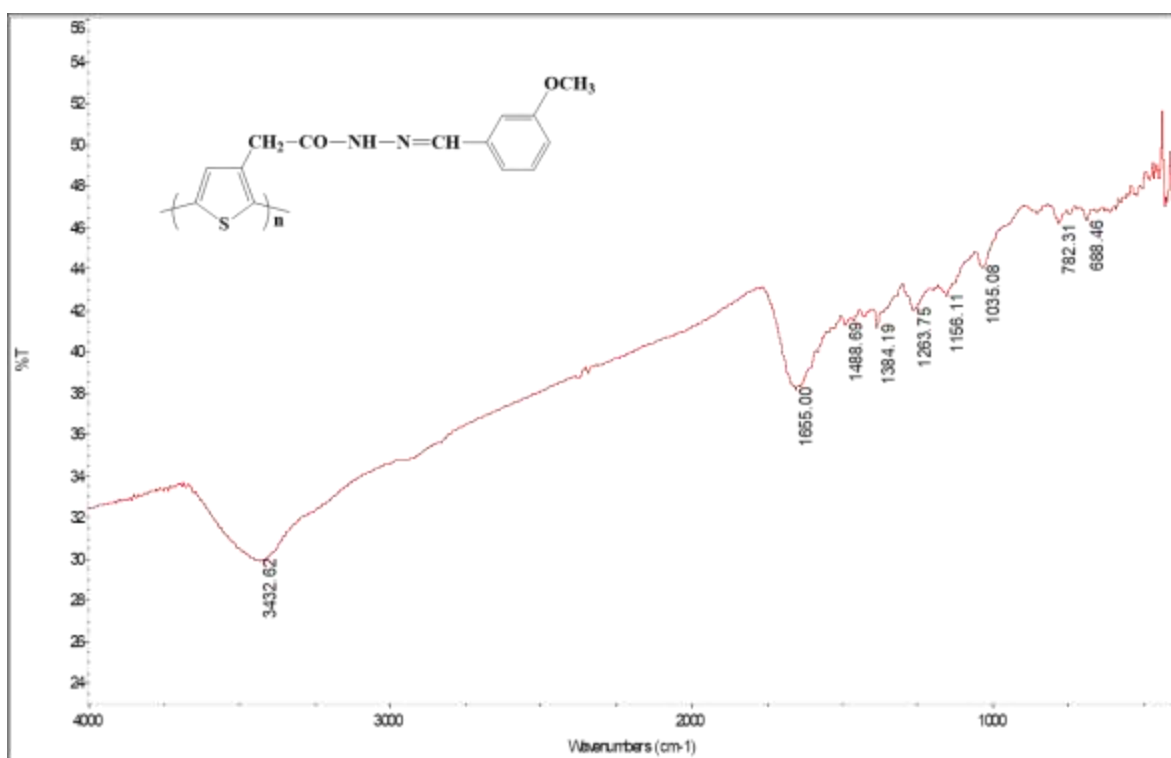
Hình 20. Phổ IR của P84



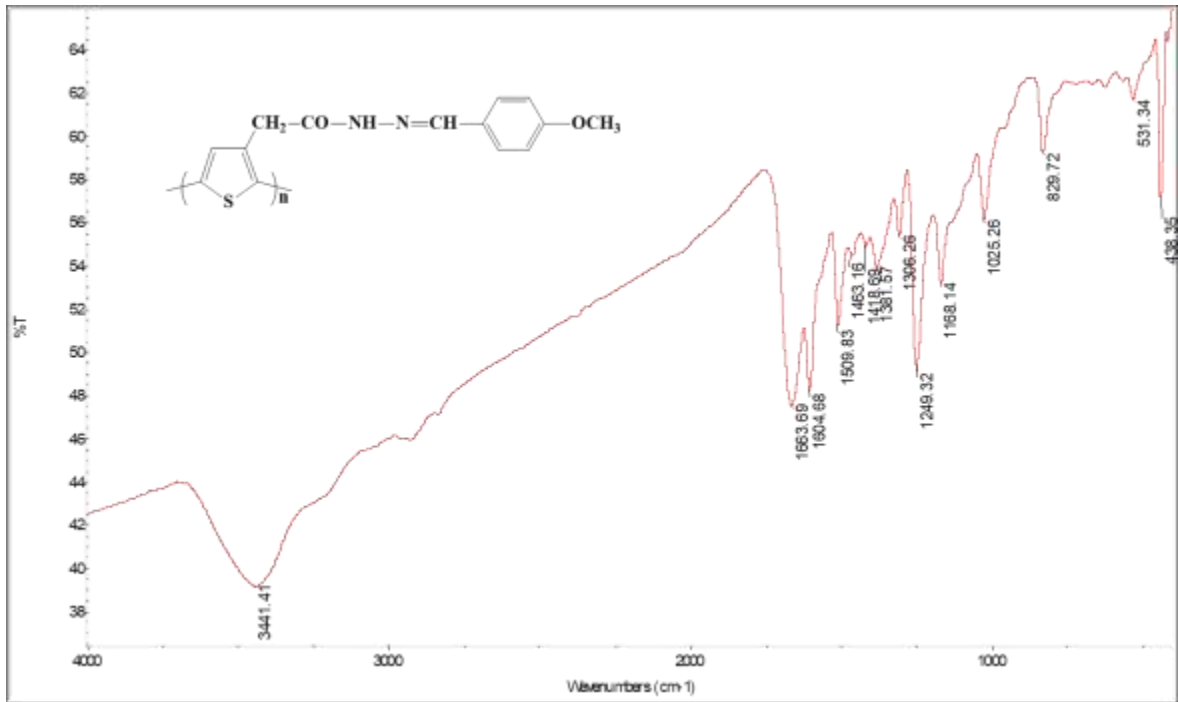
Hình 21. Phổ IR của P85



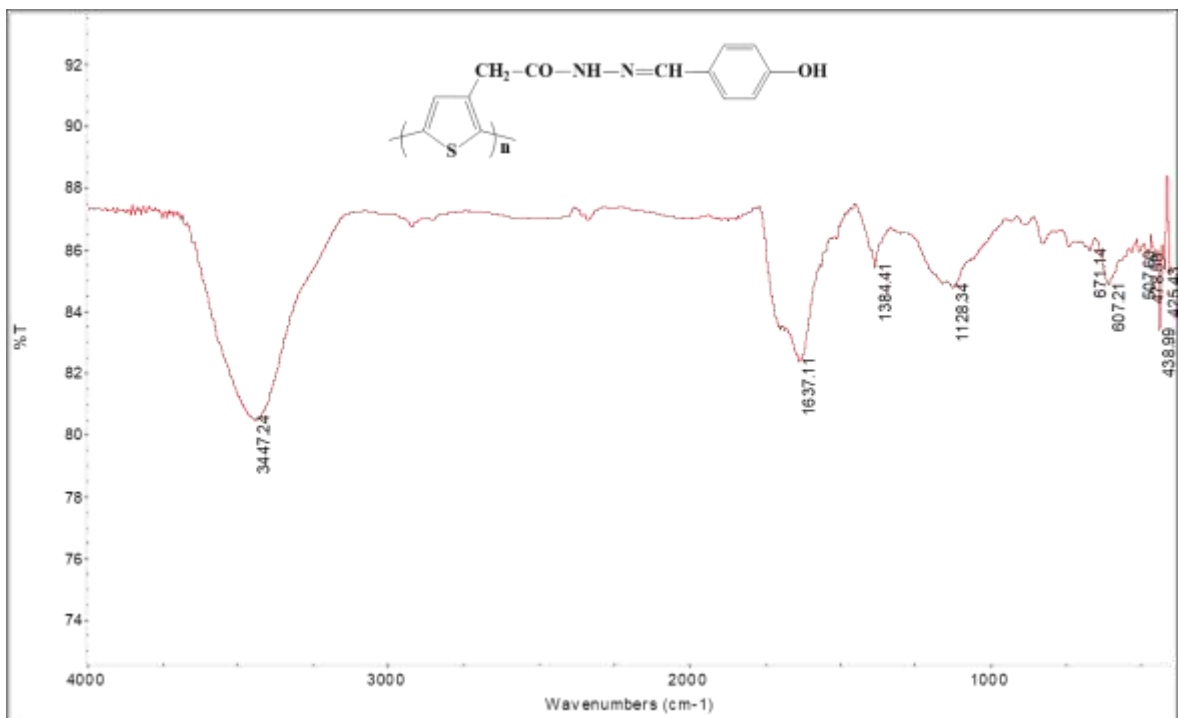
Hình 22. Phổ IR của P86



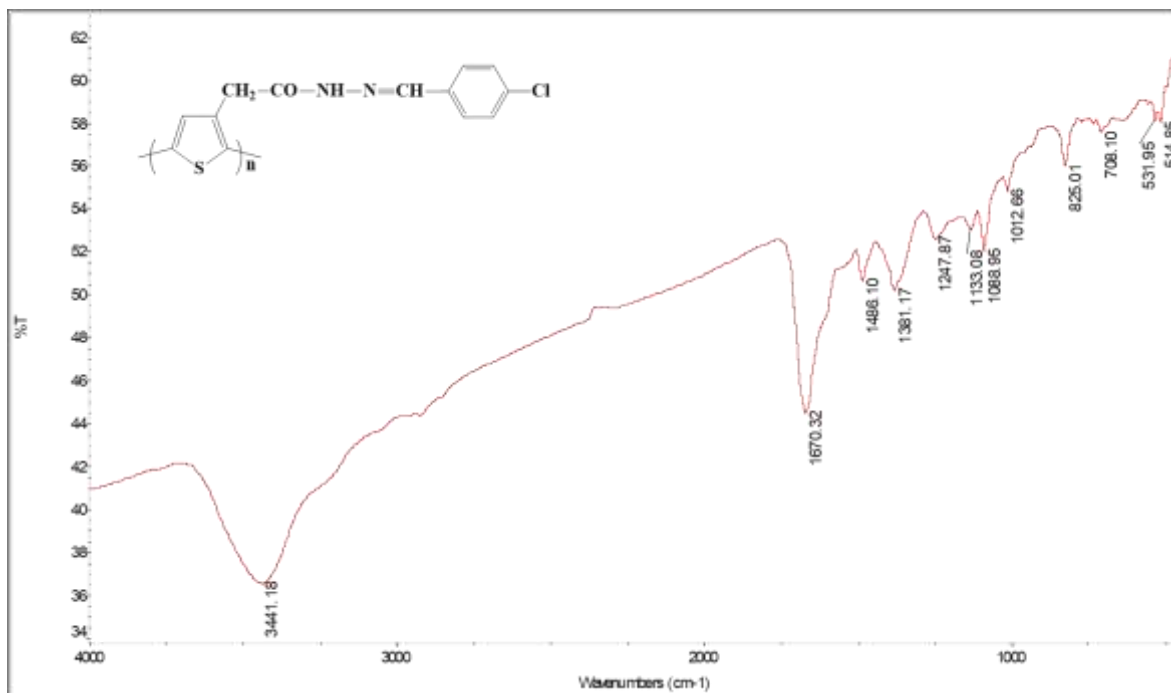
Hình 23. Phổ IR của P87



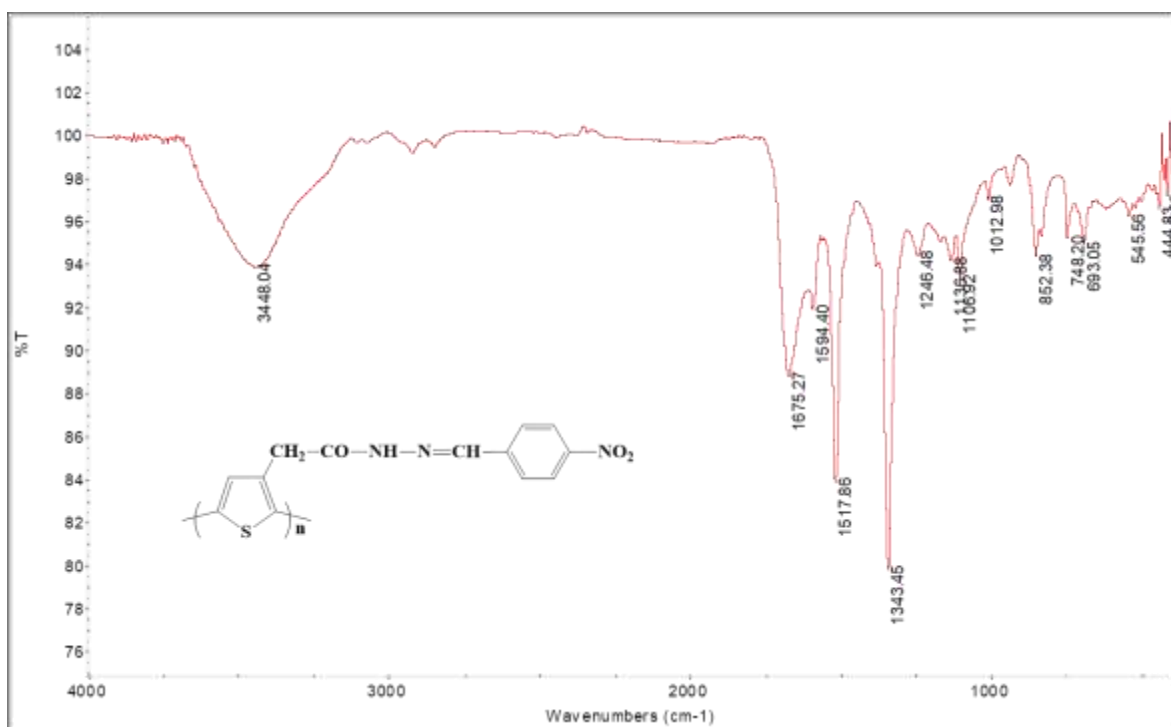
Hình 24. Phổ IR của P88



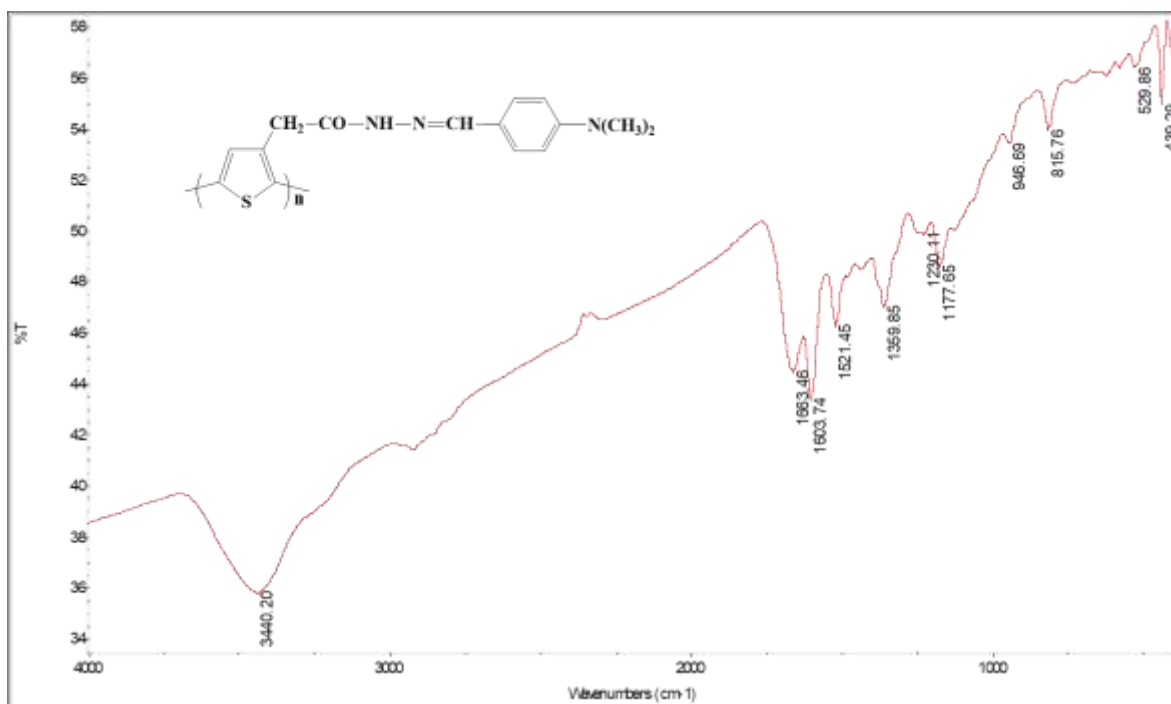
Hình 25. Phổ IR của P89



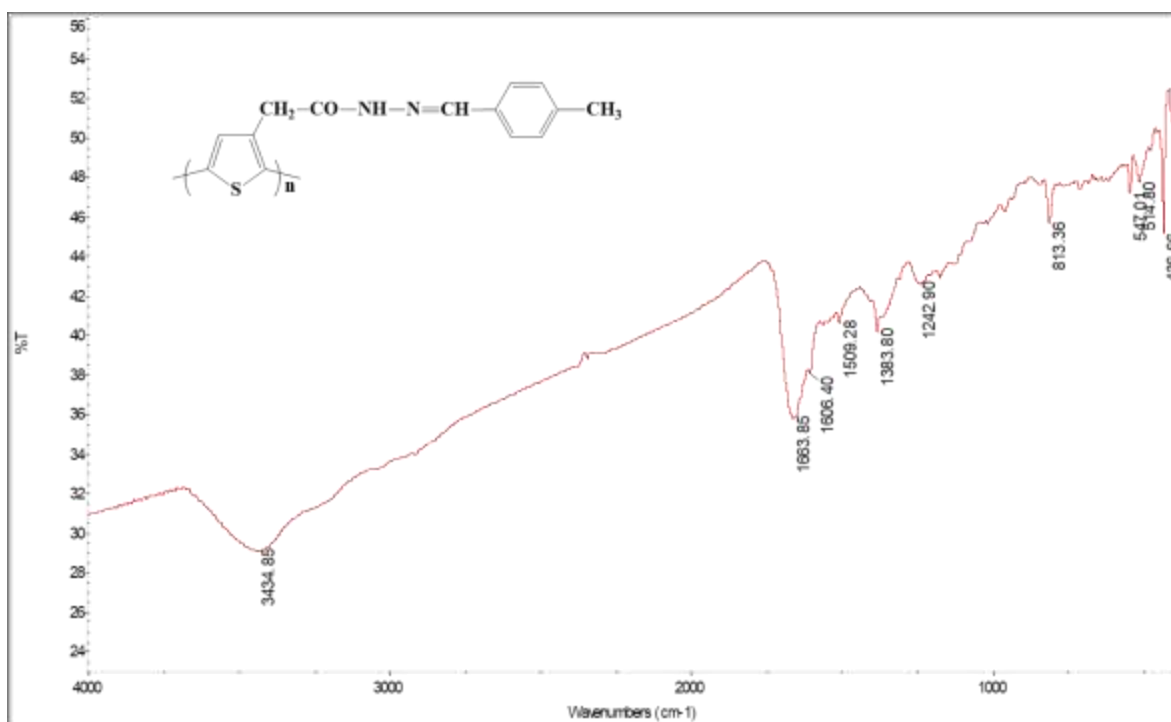
Hình 26. Phổ IR của P90



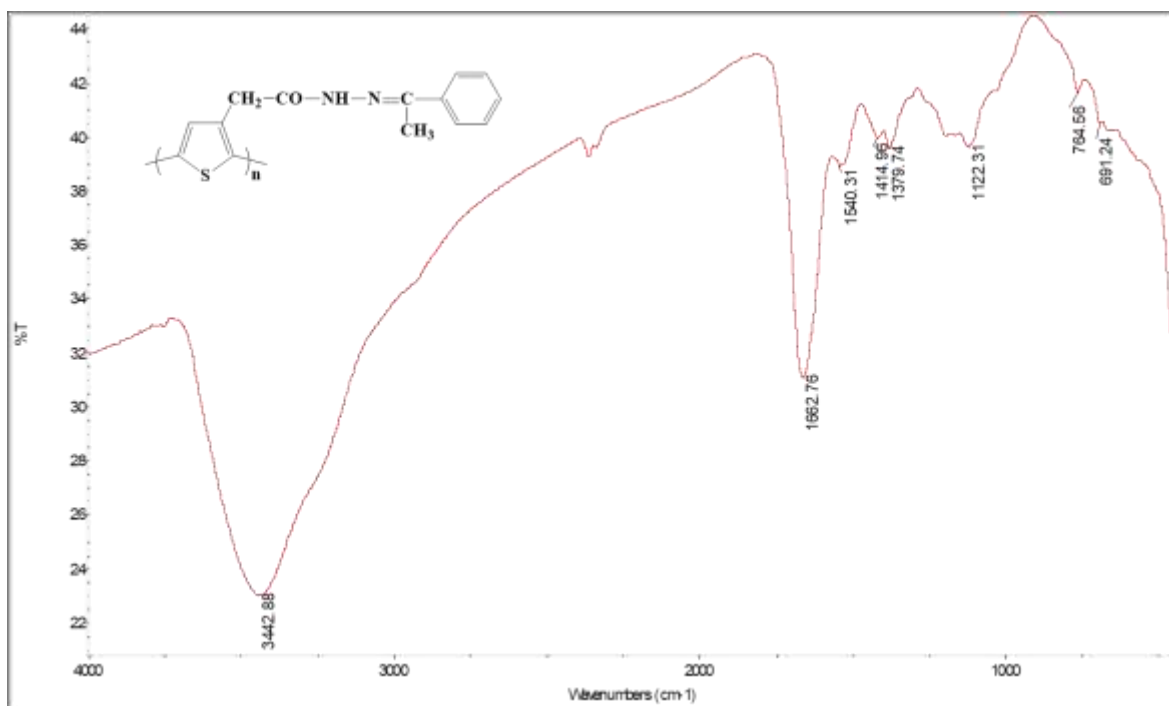
Hình 27. Phổ IR của P91



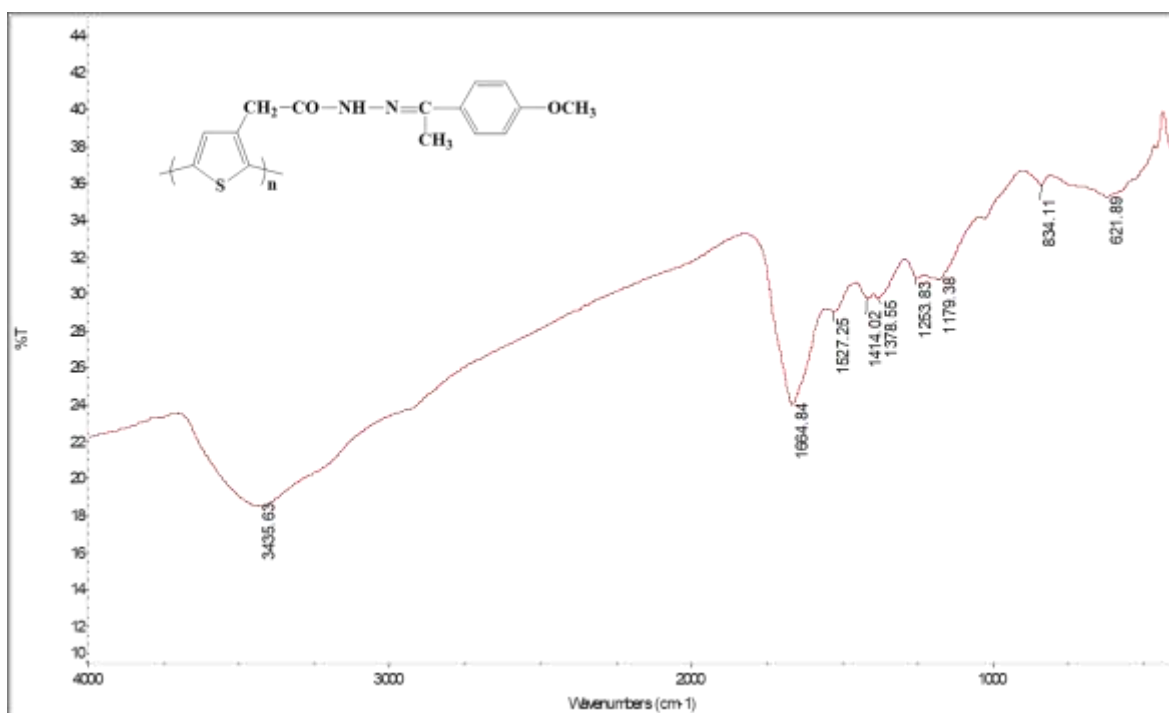
Hình 28. Phổ IR của P92



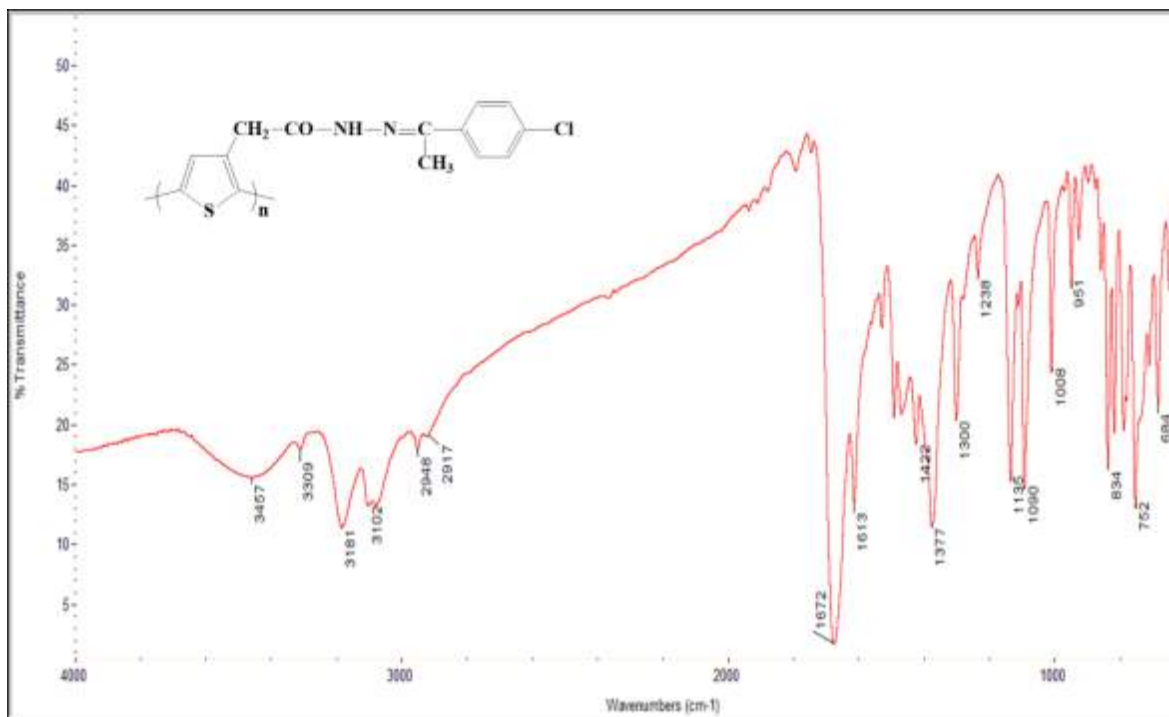
Hình 29. Phổ IR của P93



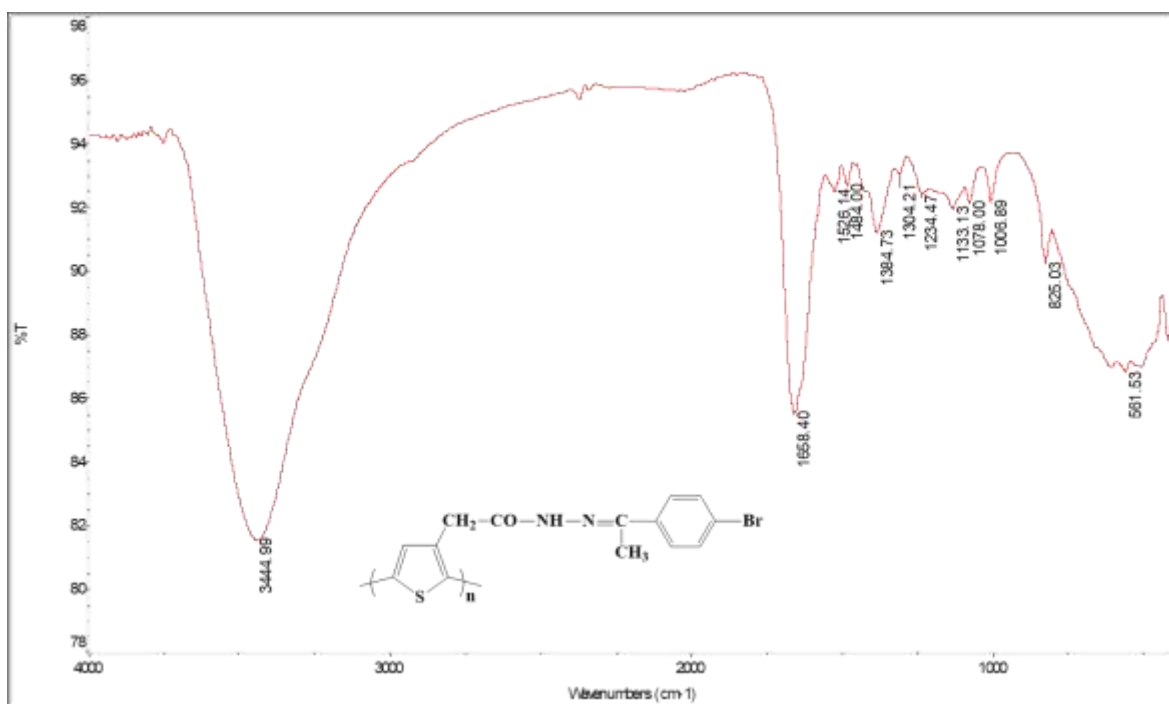
Hình 30. Phổ IR của P94



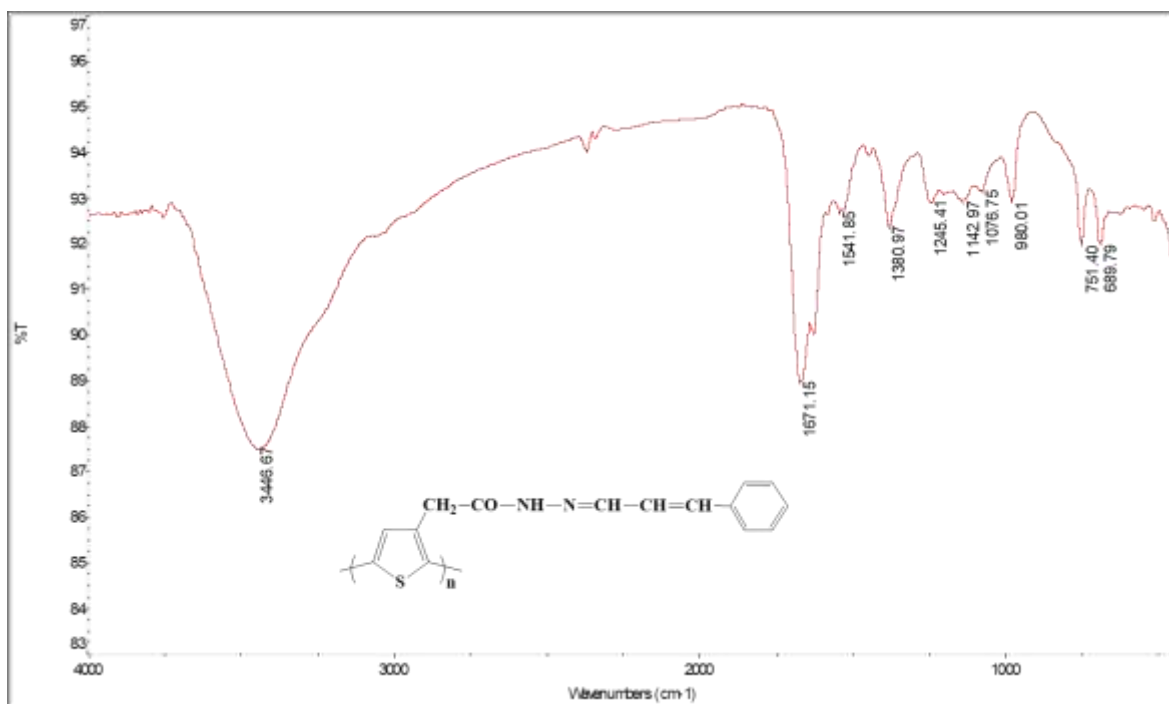
Hình 31. Phổ IR của P95



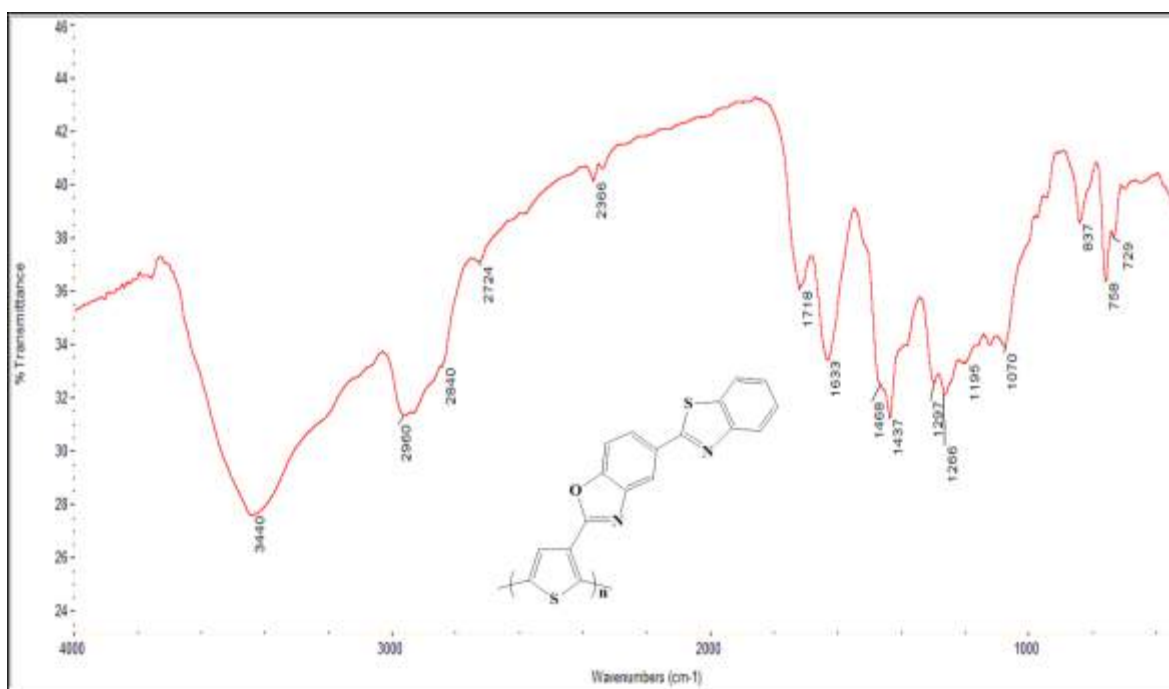
Hình 32. Phổ IR của P97



Hình 33. Phổ IR của P98

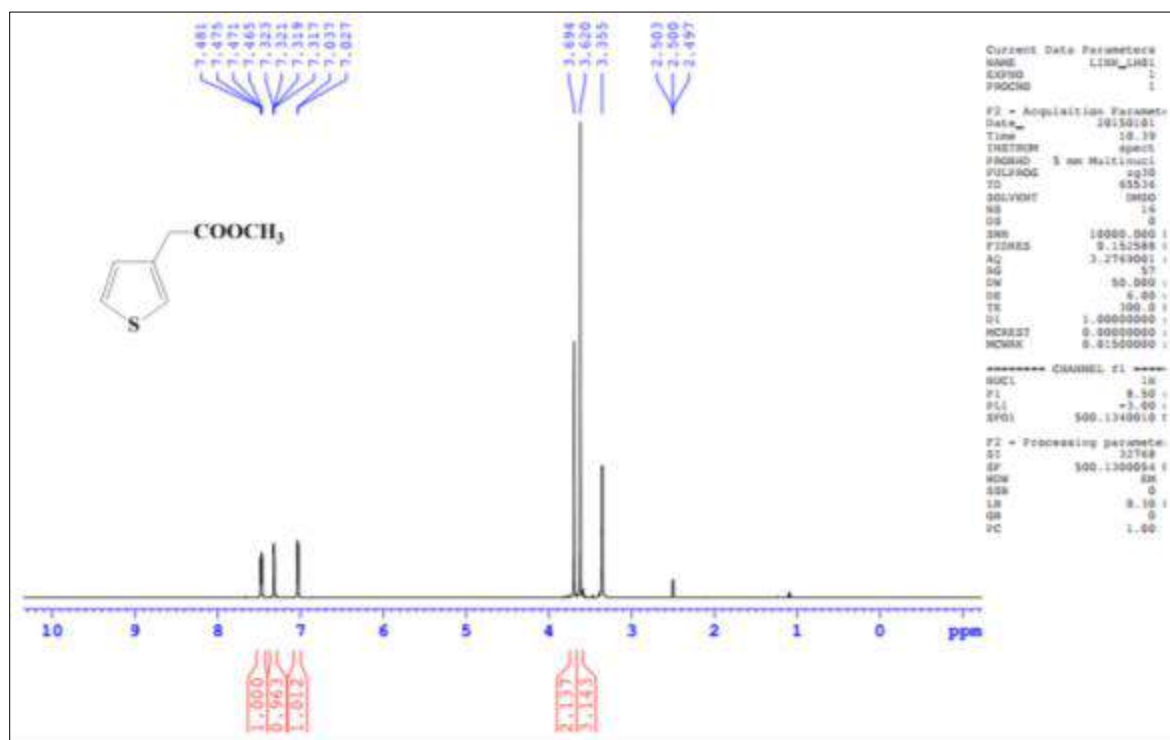


Hình 34. Phổ IR của P99

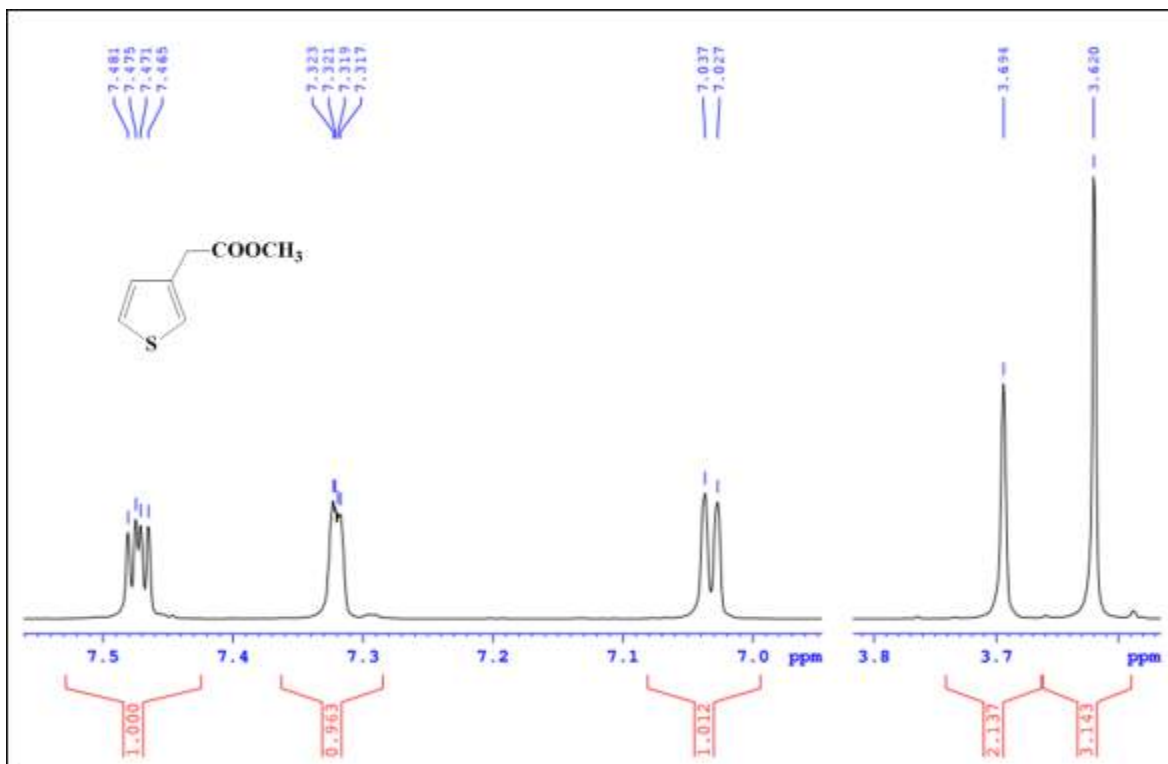


Hình 35. Phổ IR của P100

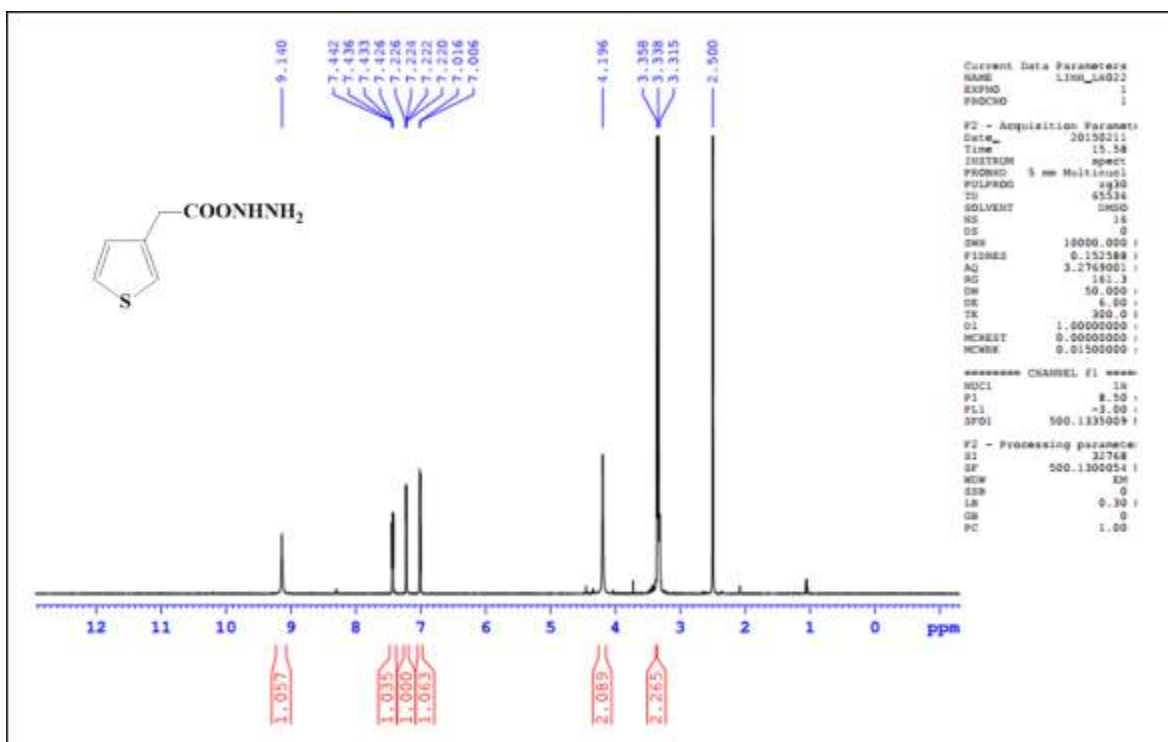
PHỤ LỤC 2. PHỔ NMR CỦA CÁC CHẤT



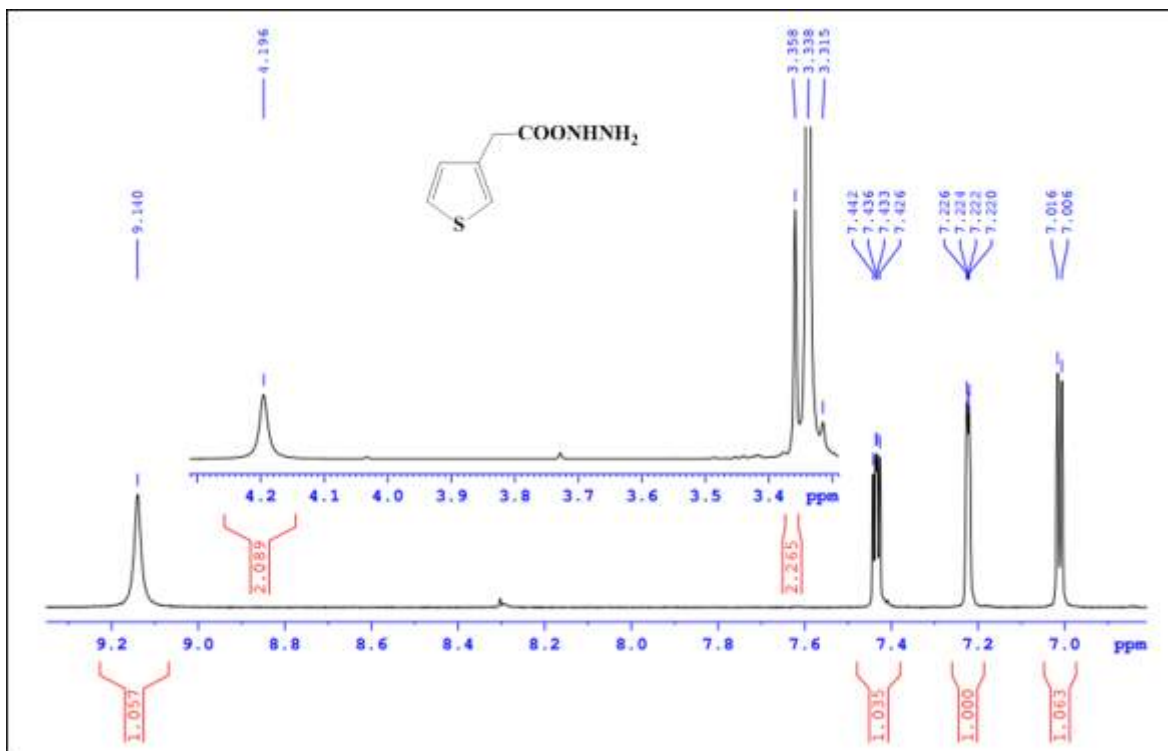
Hình 36. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 80



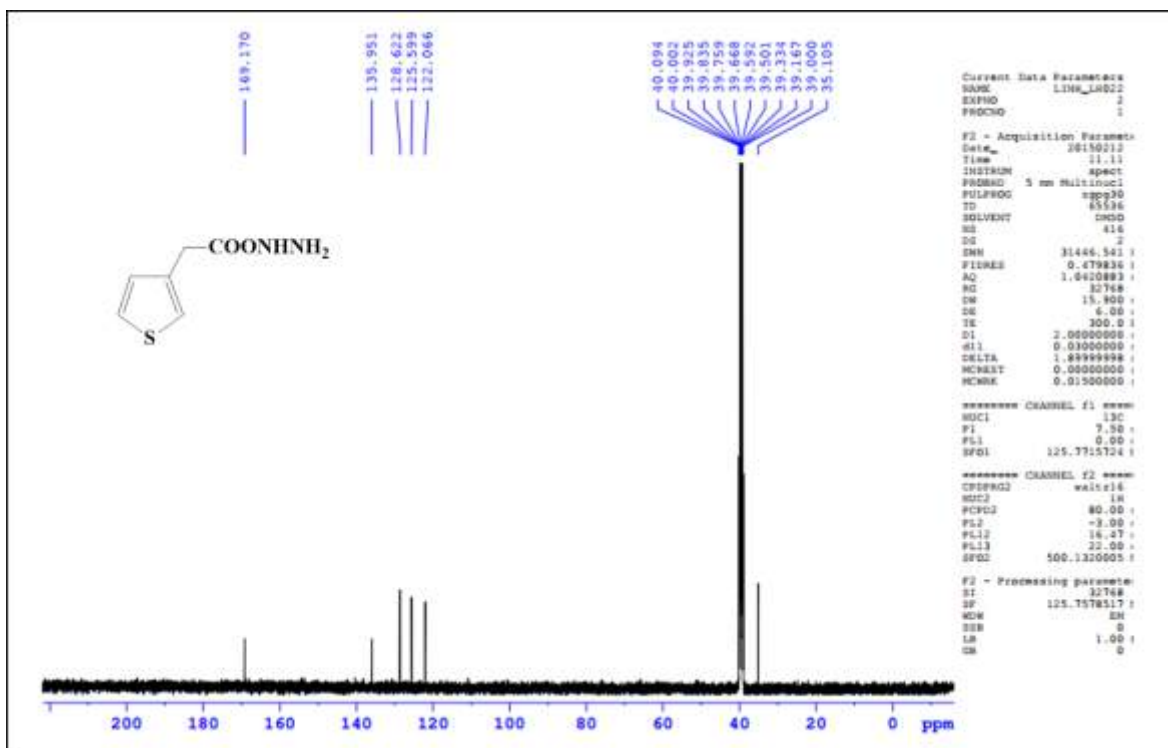
Hình 37. Phổ ¹H-NMR của 80



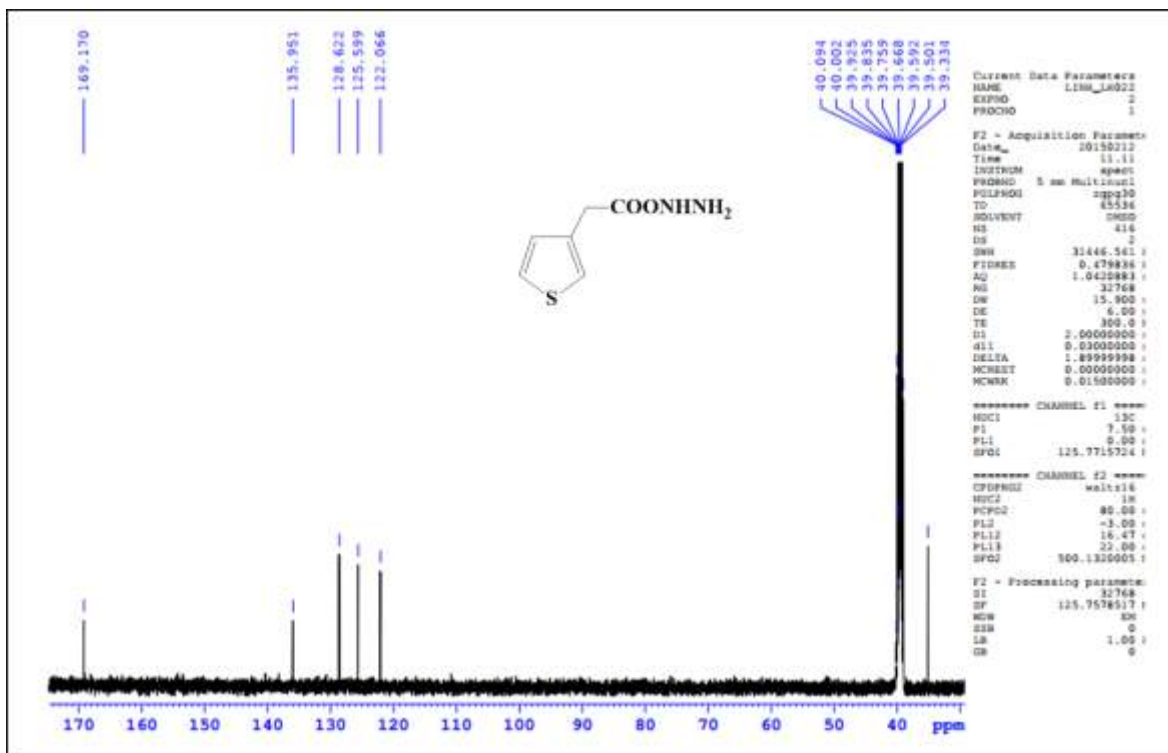
Hình 38. Phổ ¹H-NMR của 82



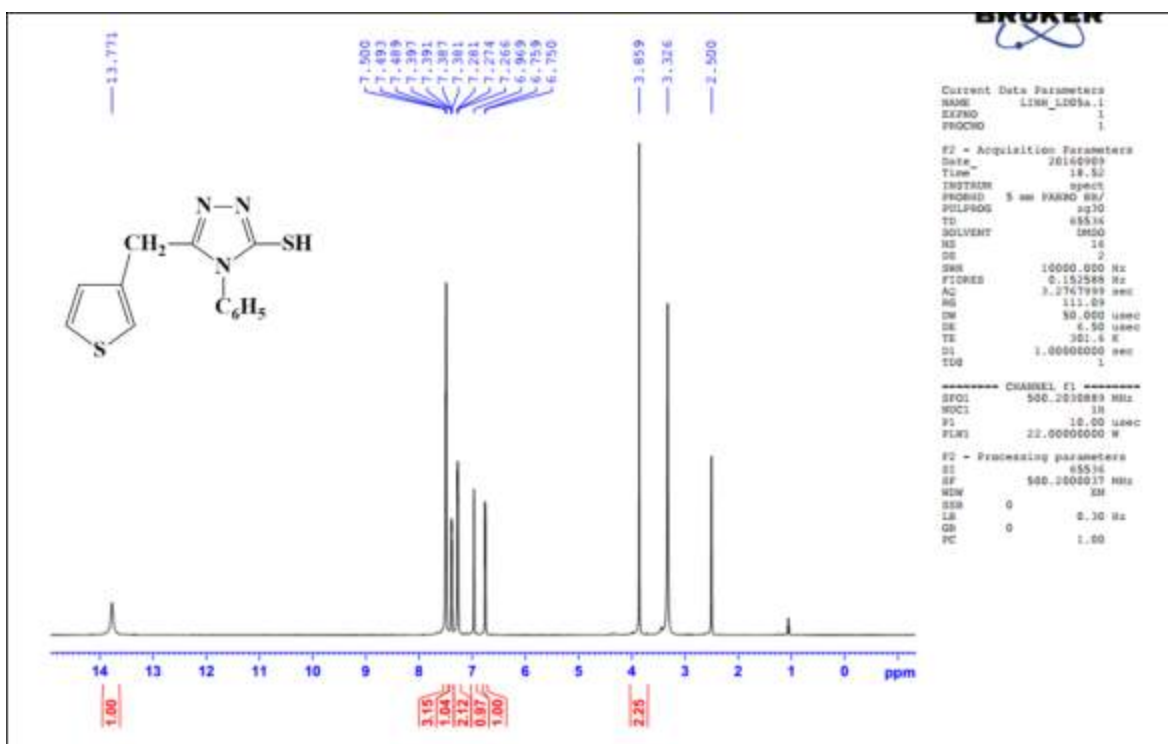
Hình 39. Phổ ¹H-NMR của 82



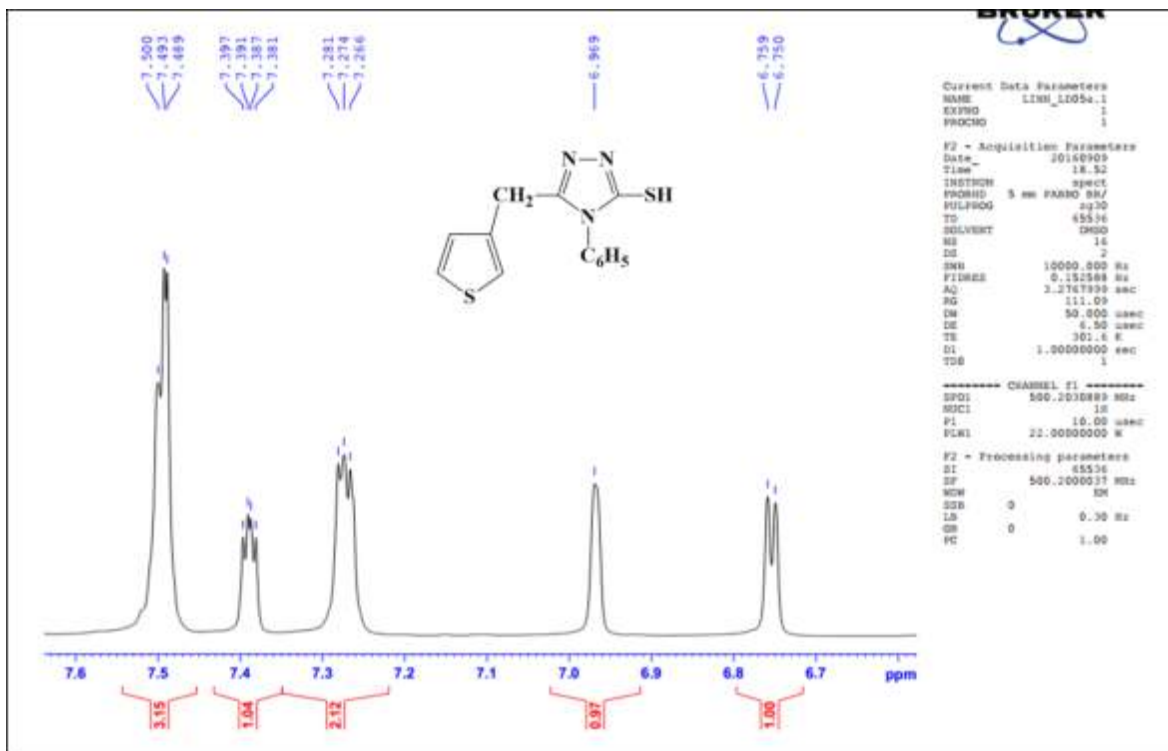
Hình 40. Phổ ¹³C-NMR của 82



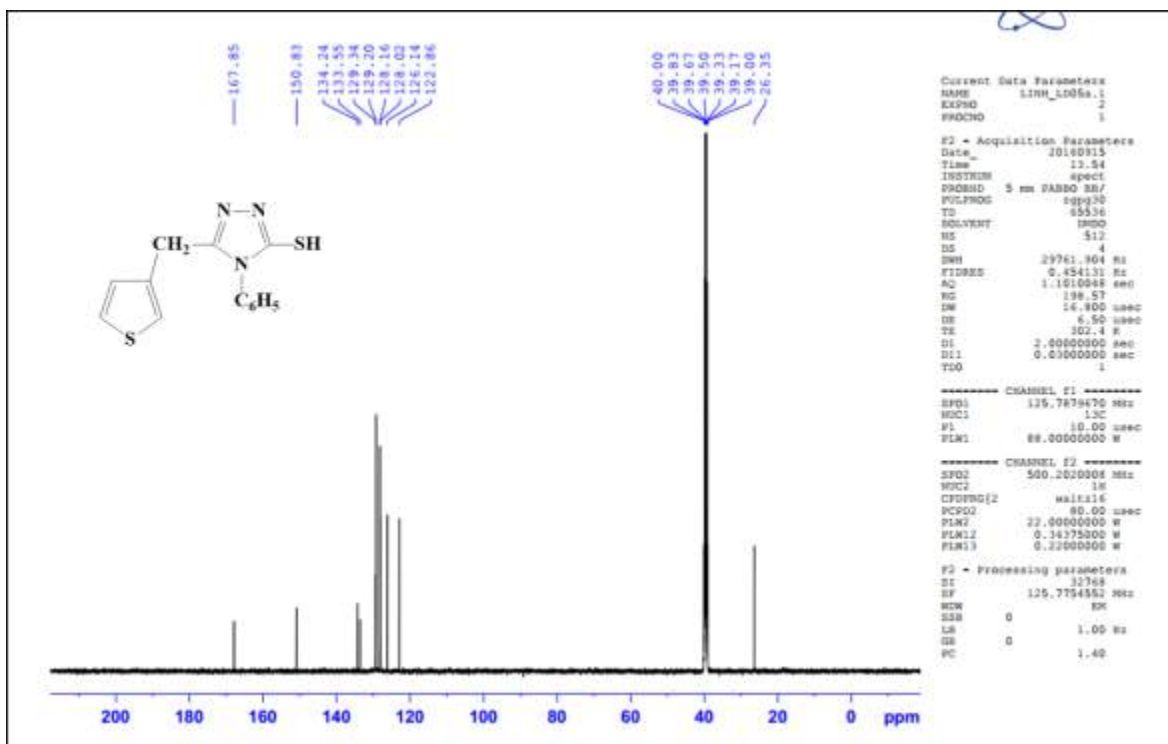
Hình 41. Phổ ^{13}C -NMR của 82



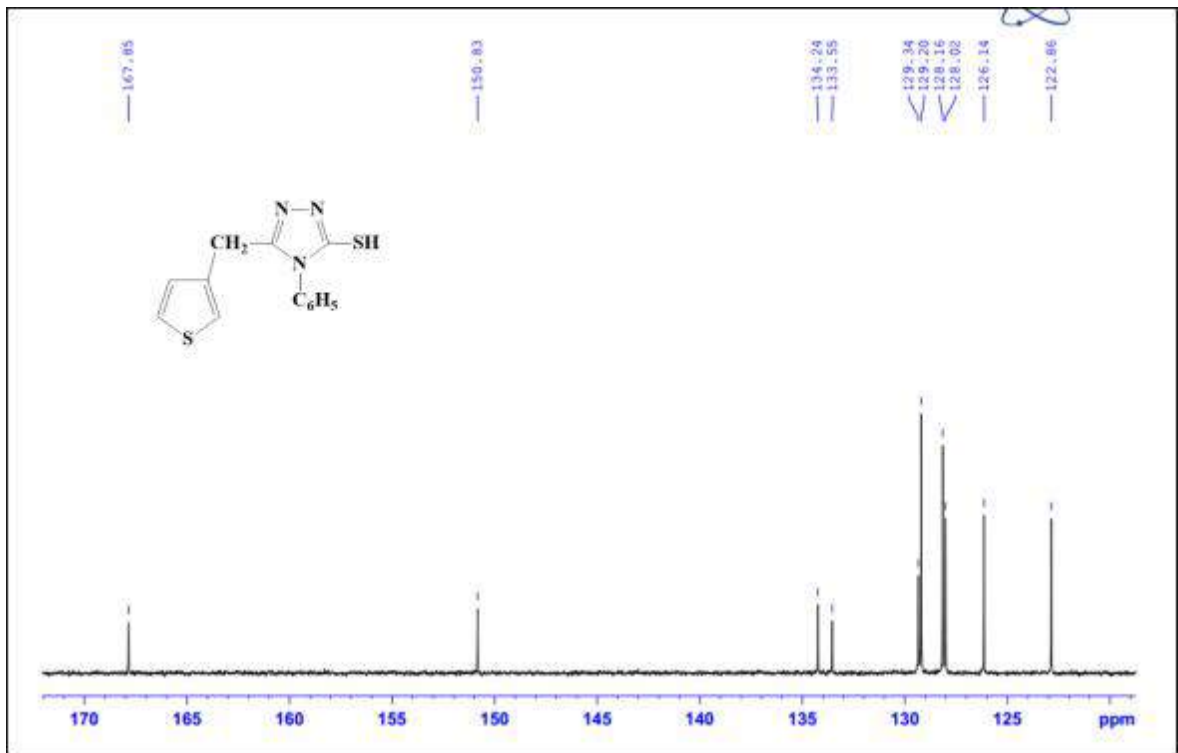
Hình 42. Phổ ^1H -NMR của 83



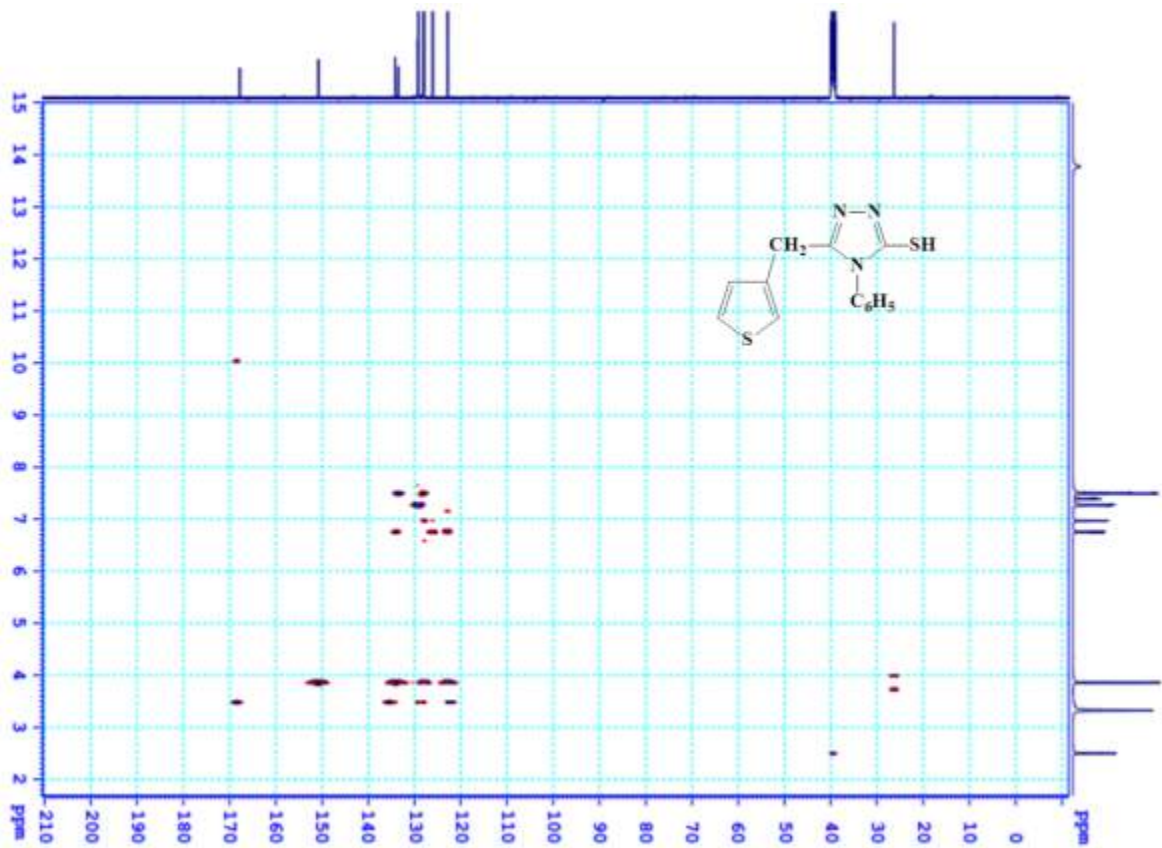
Hình 43. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 83



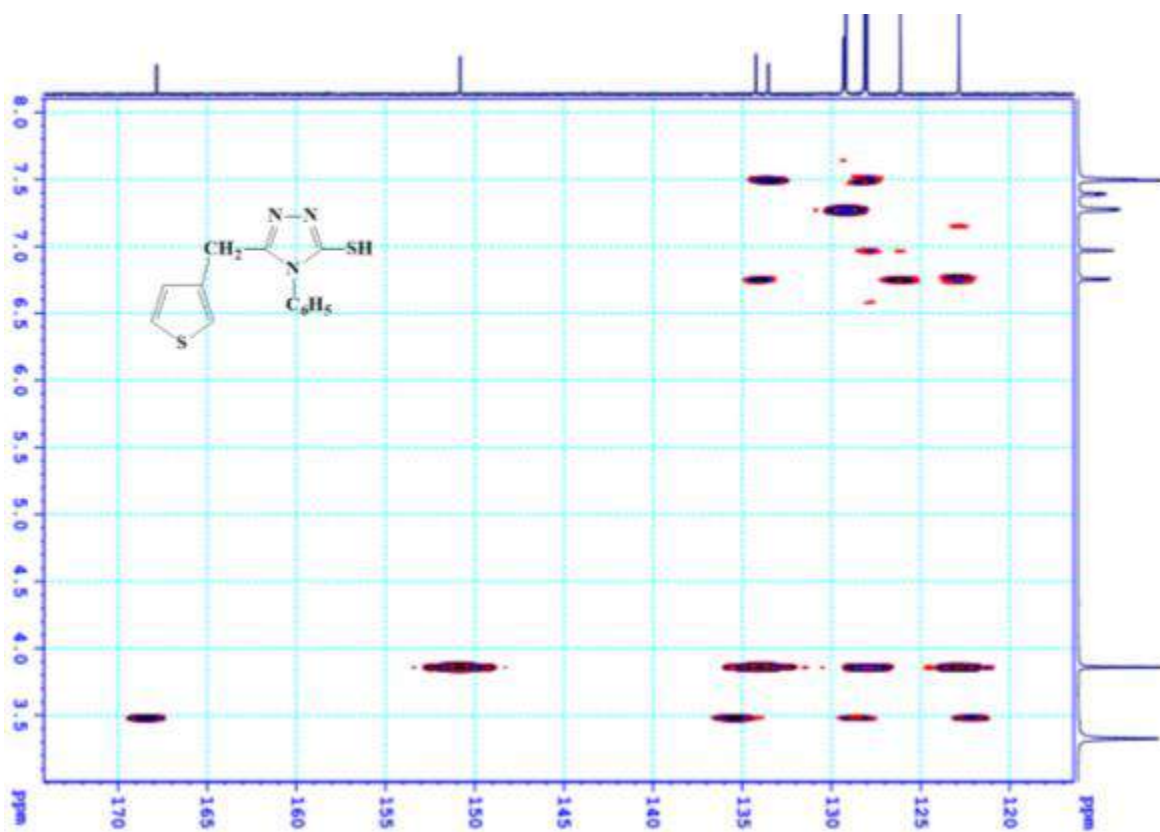
Hình 44. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 83



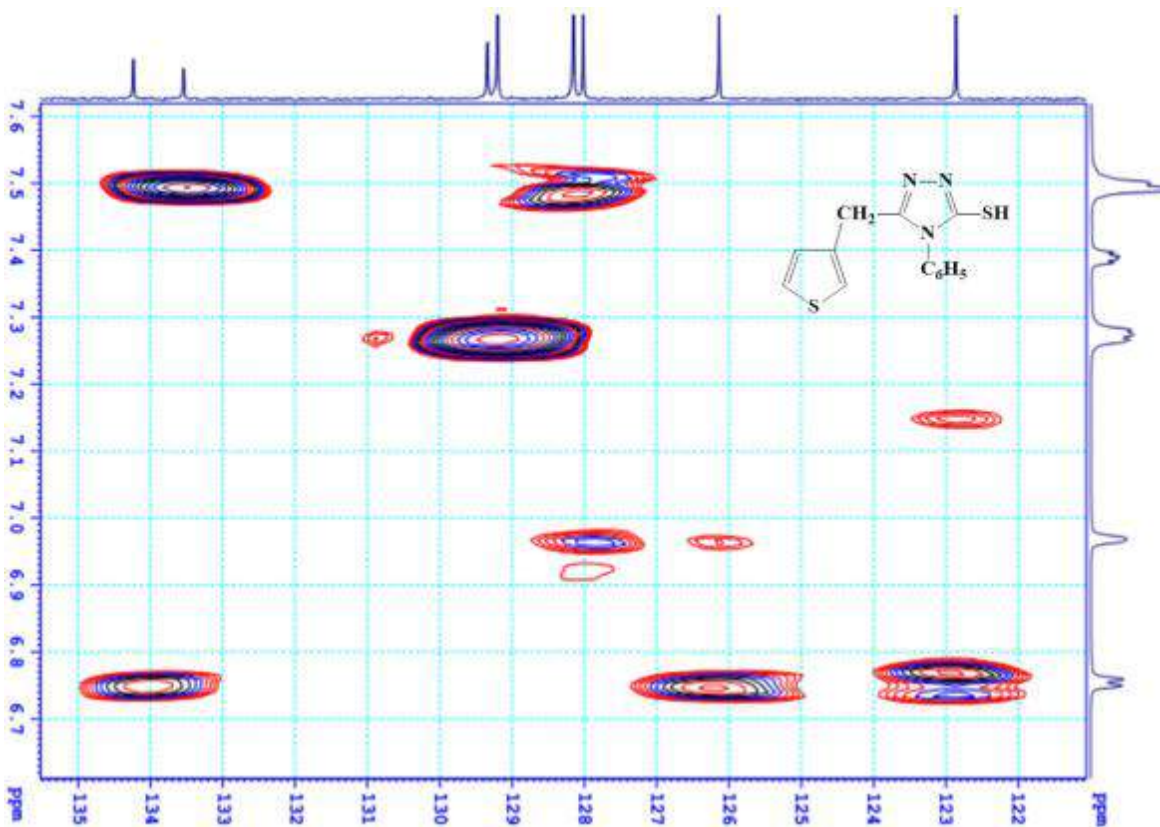
Hình 45. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 83



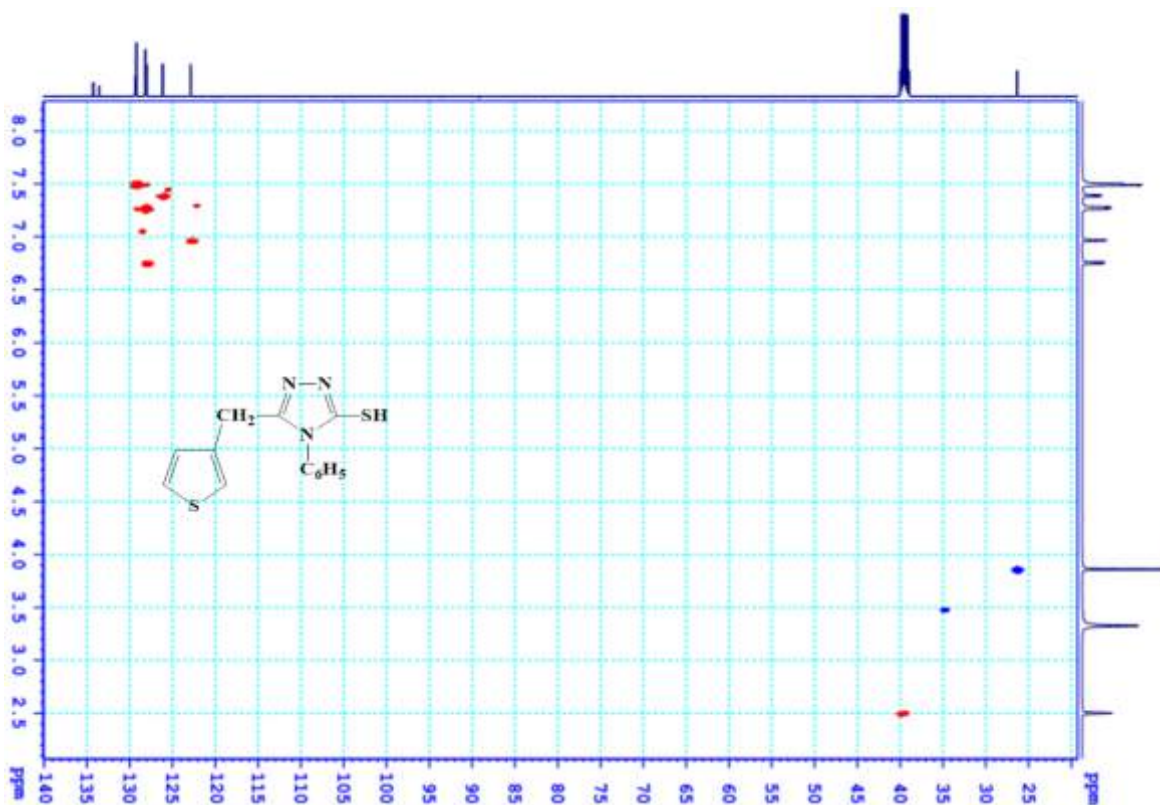
Hình 46. Phổ HMBC của 83



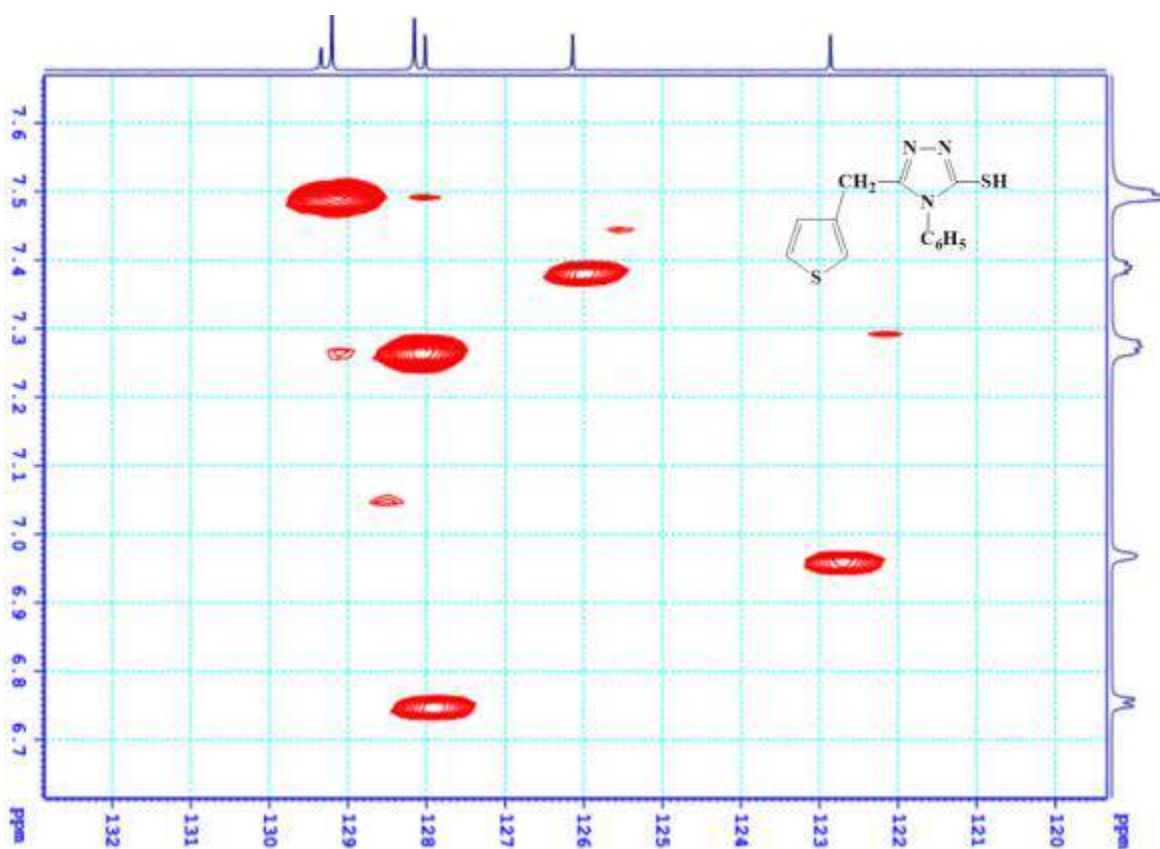
Hình 47. Phổ HMBC của 83



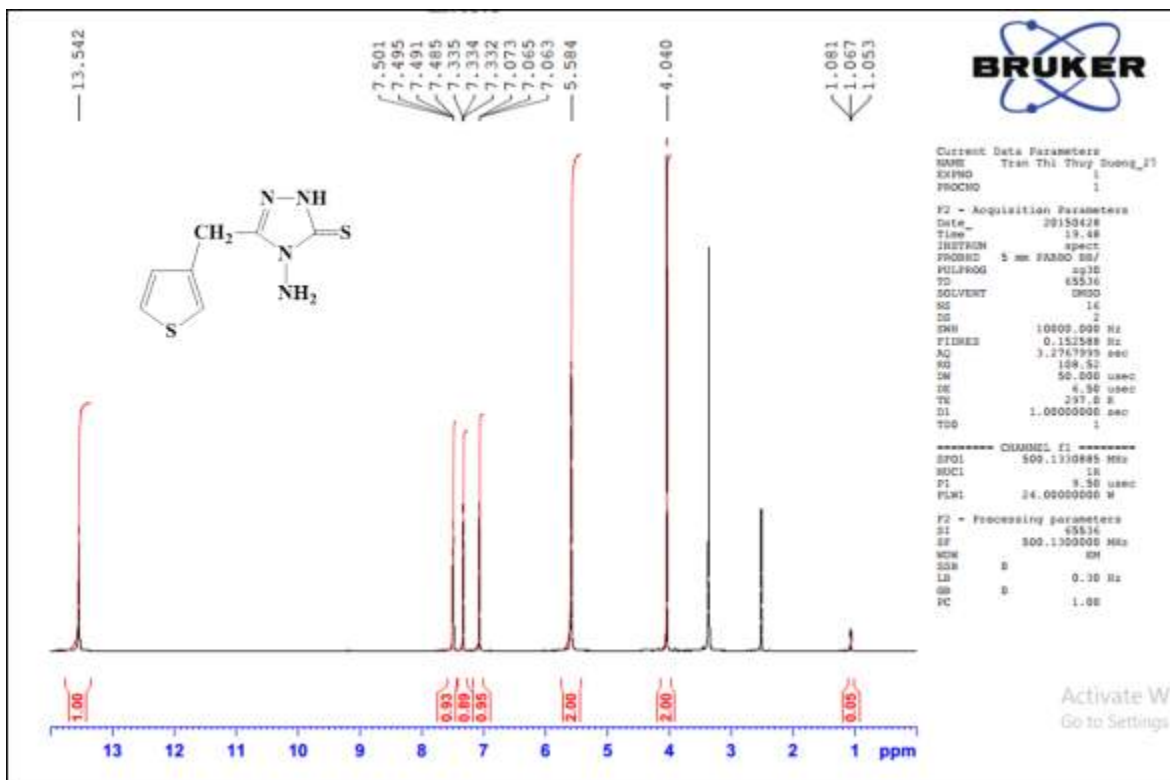
Hình 48. Phổ HMBC của 83



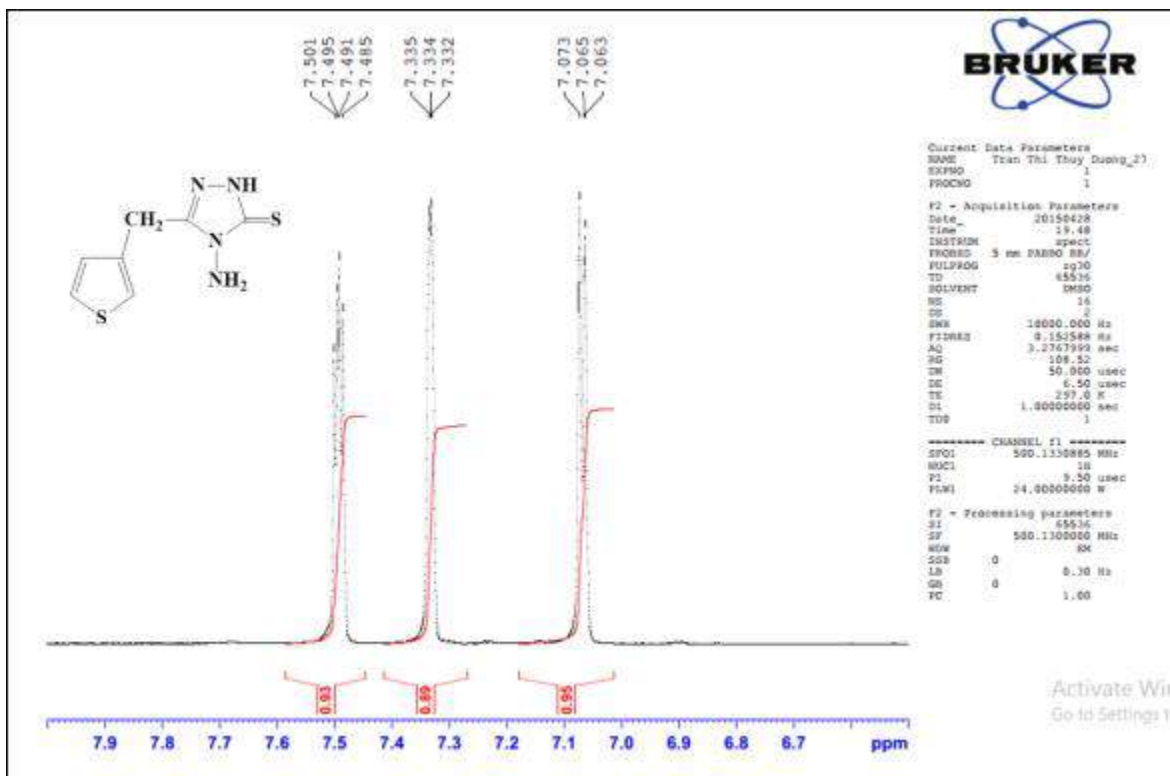
Hình 49. Phổ HSQC của 83



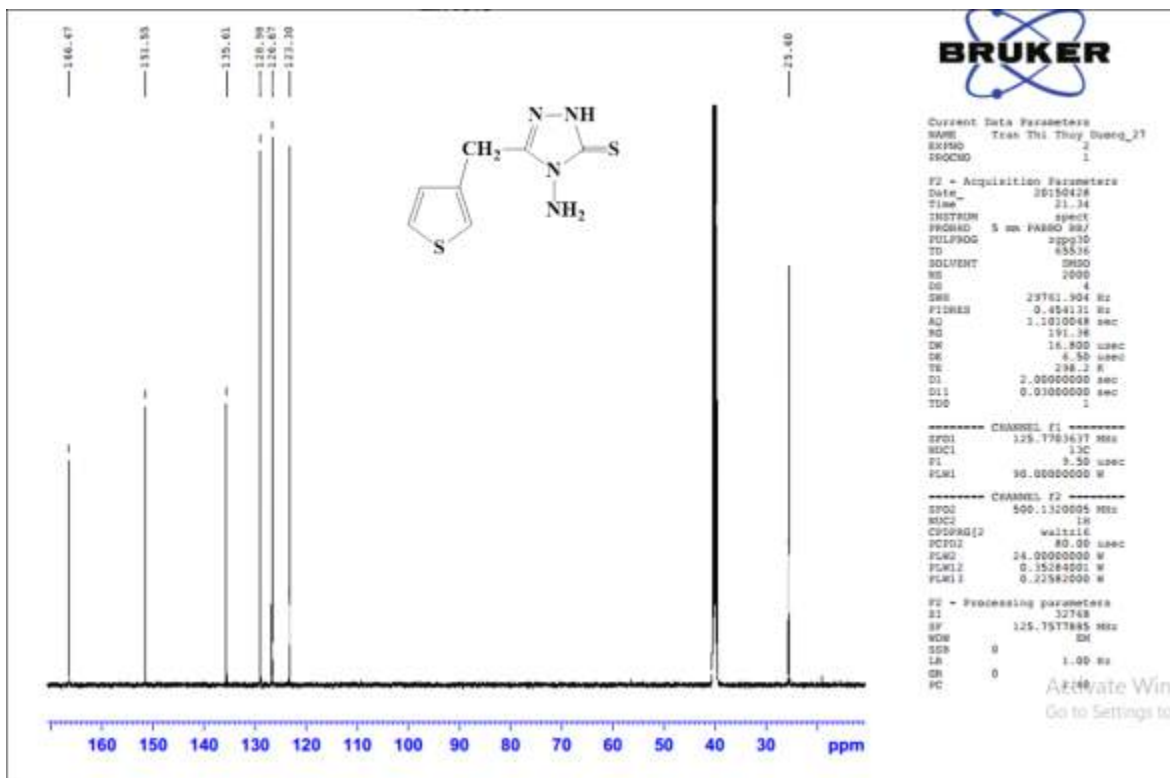
Hình 50. Phổ HSQC của 83



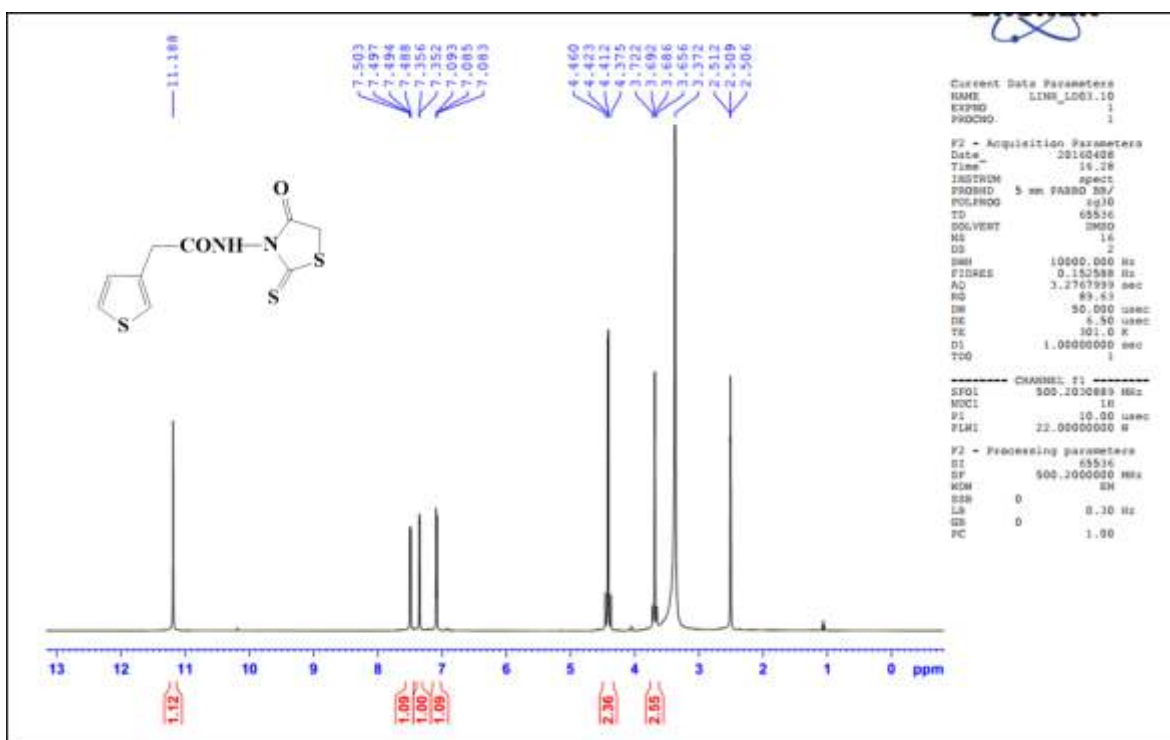
Hình 51. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 84



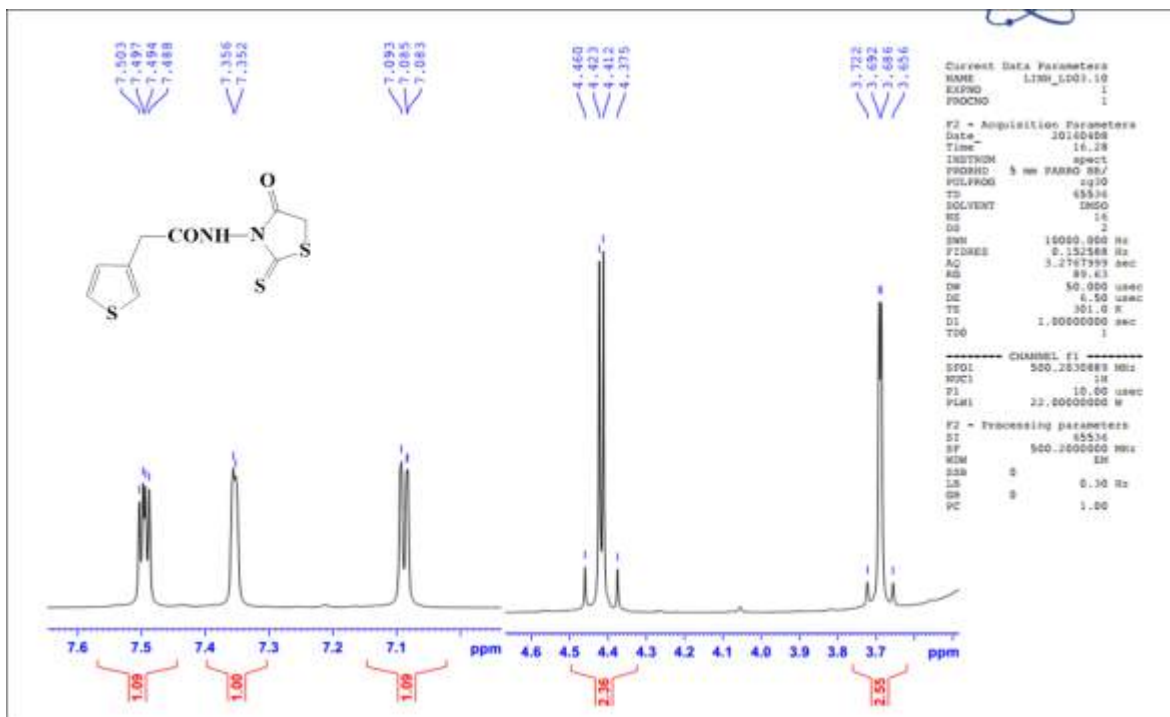
Hình 52. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 84



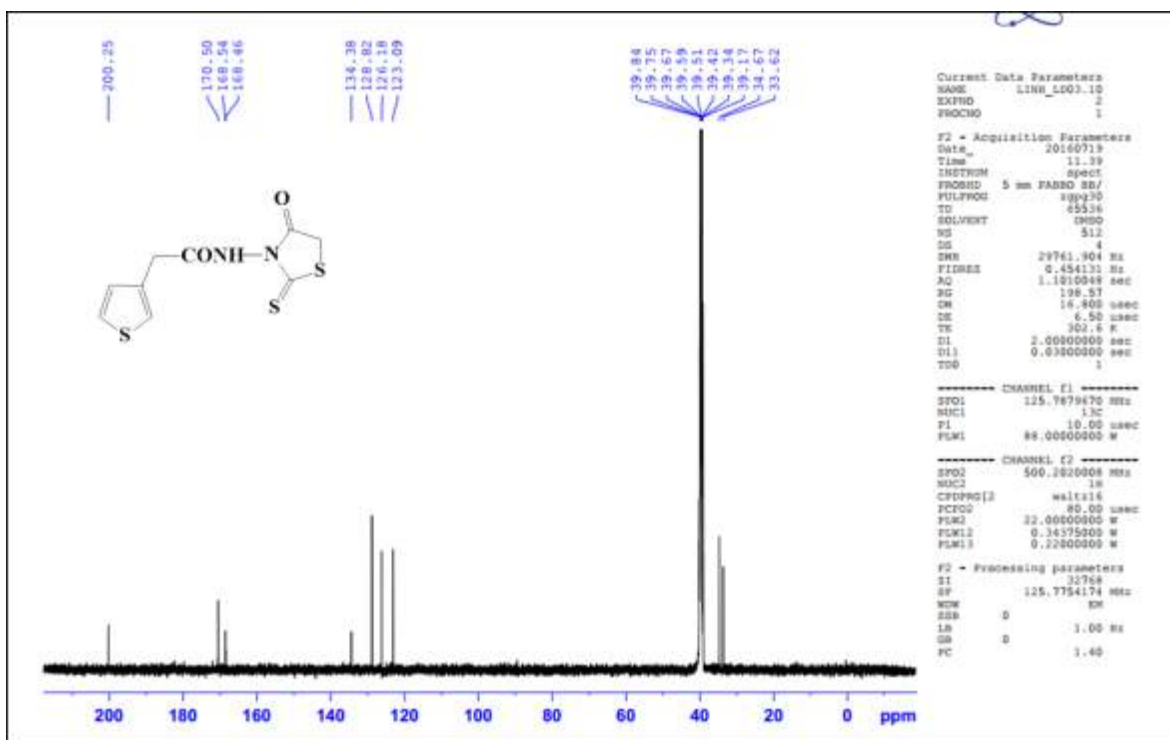
Hình 53. Phổ ^{13}C -NMR của 84



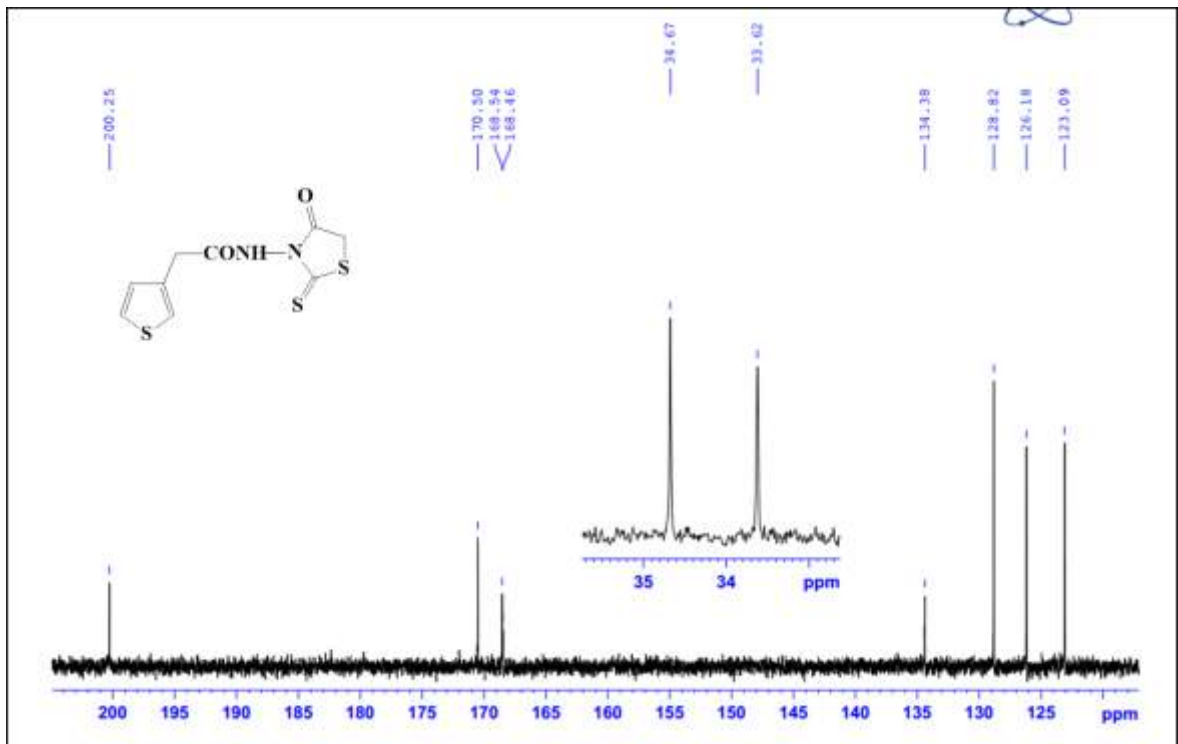
Hình 54. Phổ ^1H -NMR của 85



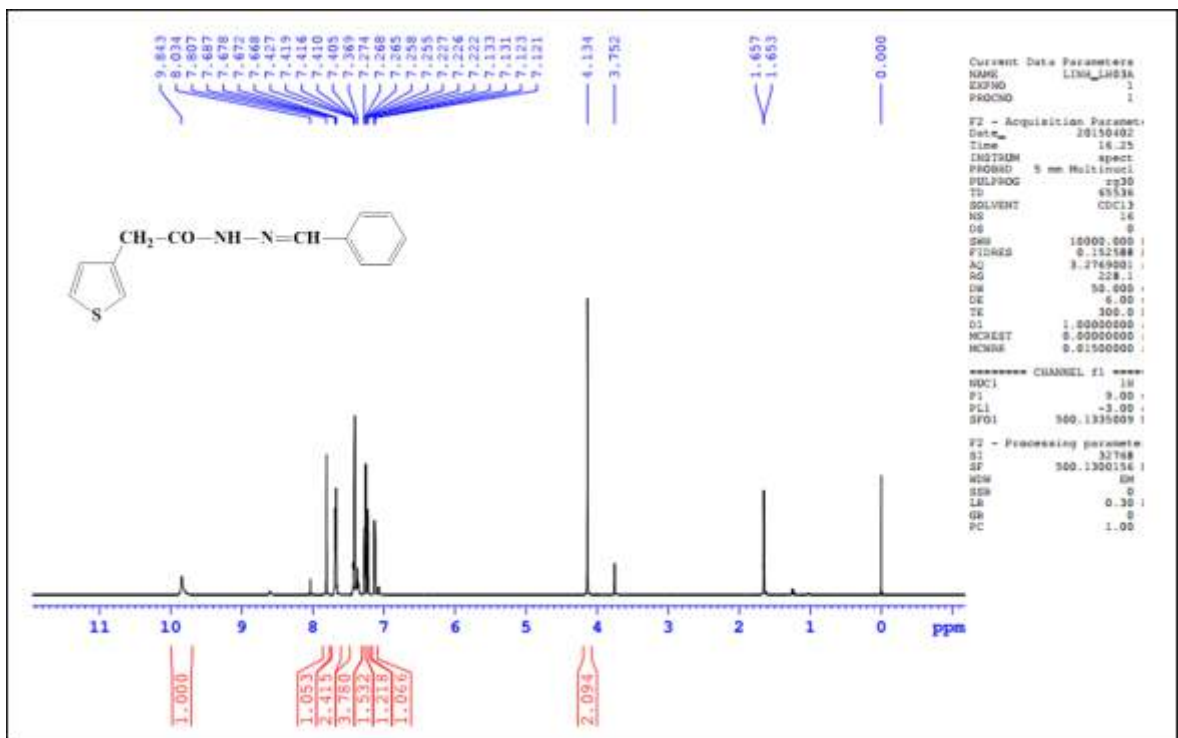
Hình 55. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 85



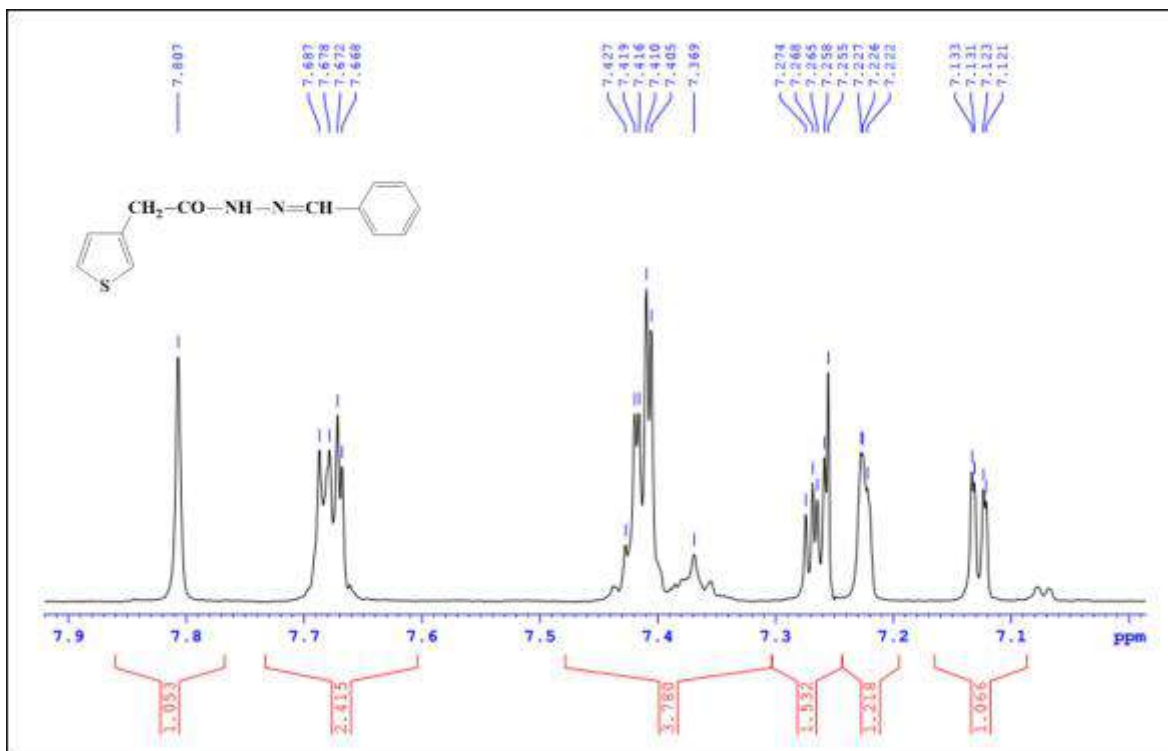
Hình 56. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 85



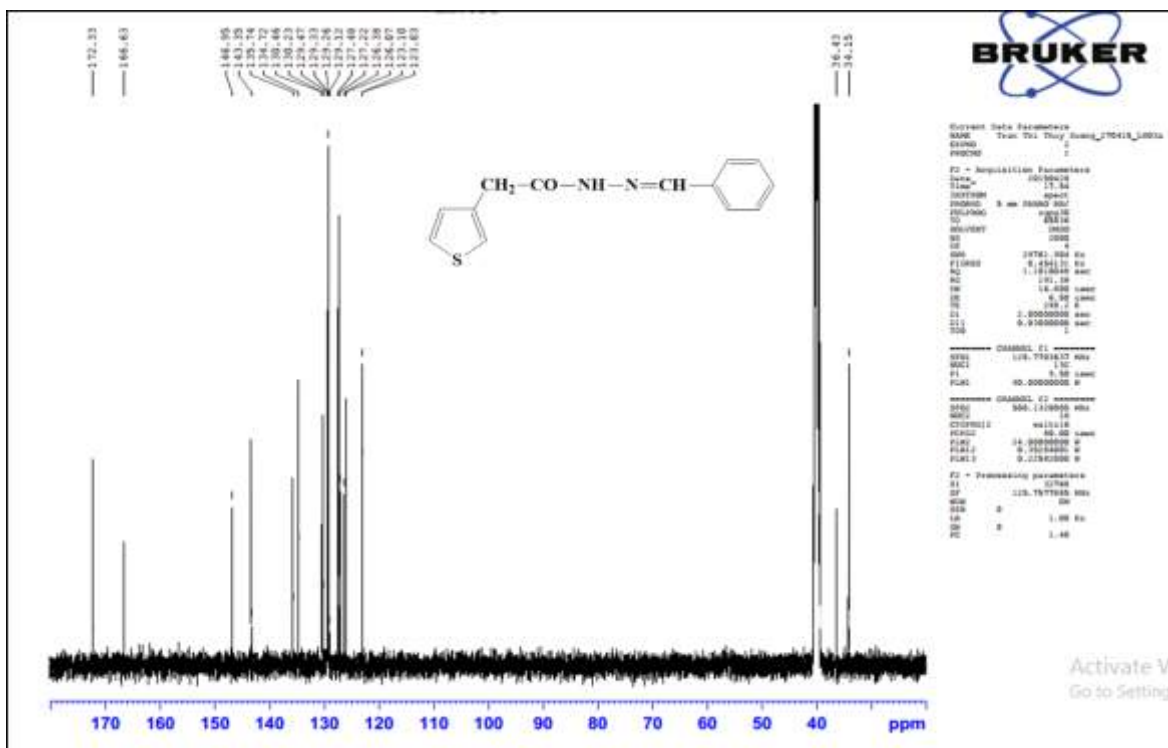
Hình 57. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 85



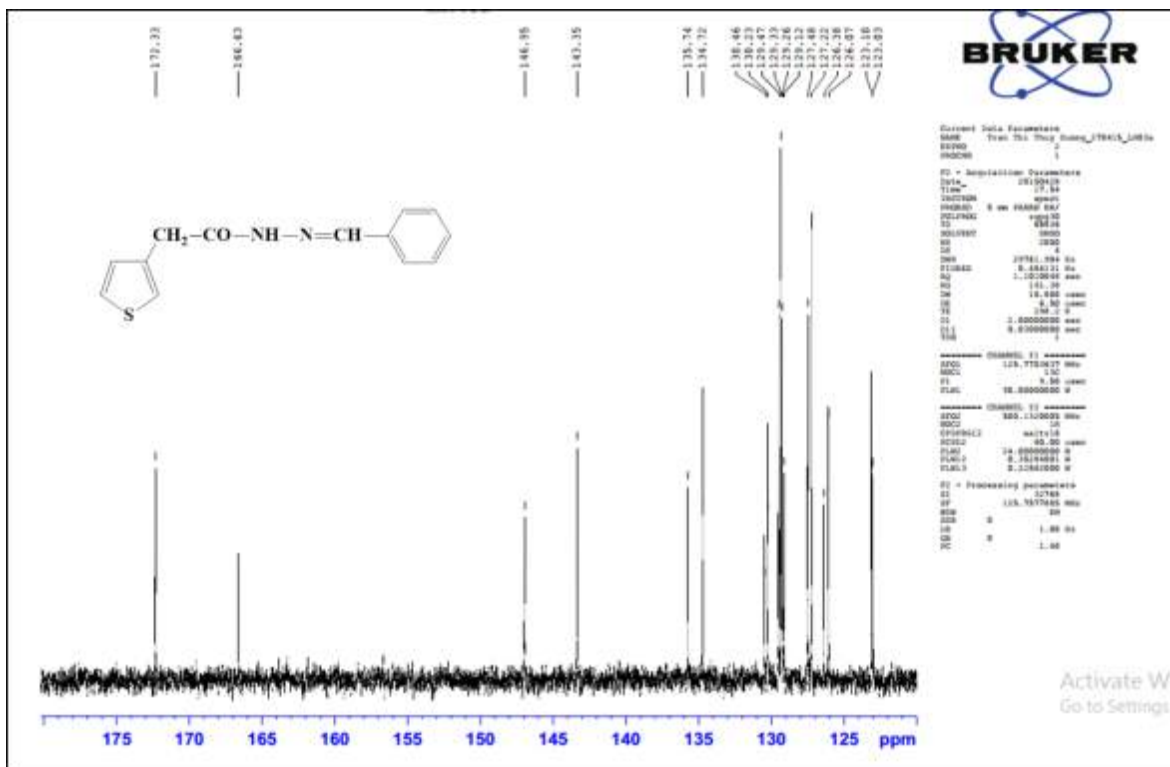
Hình 58. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 86



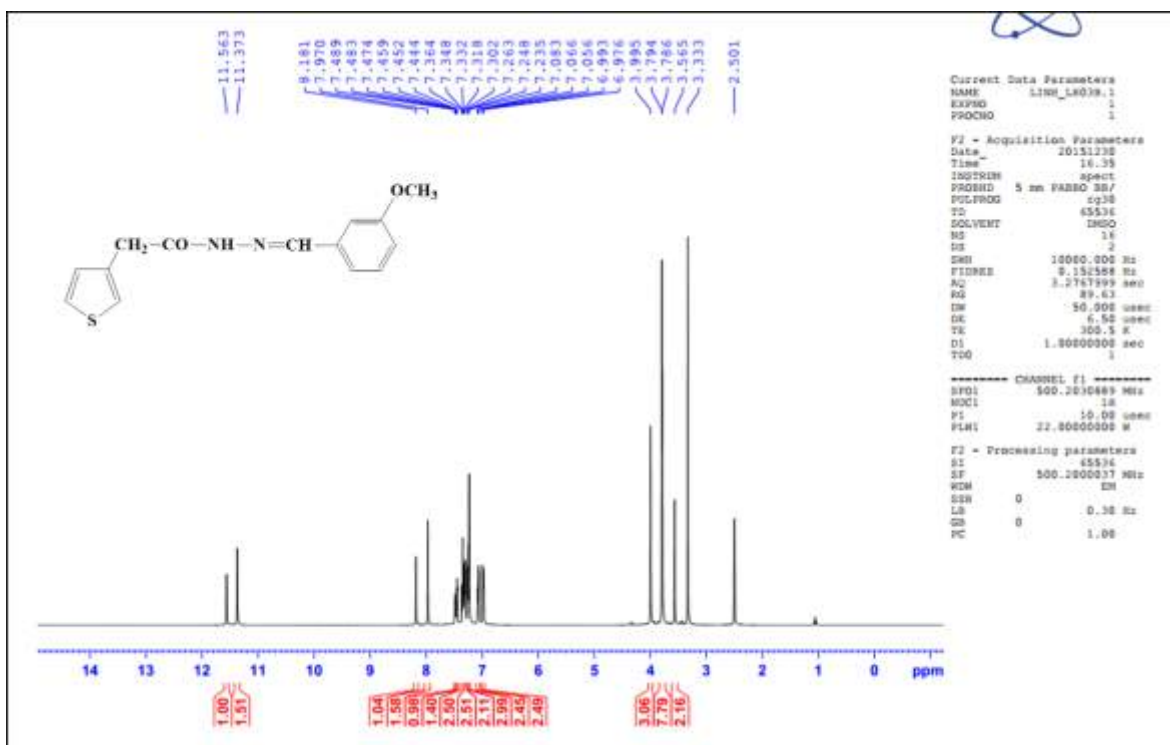
Hình 59. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 86



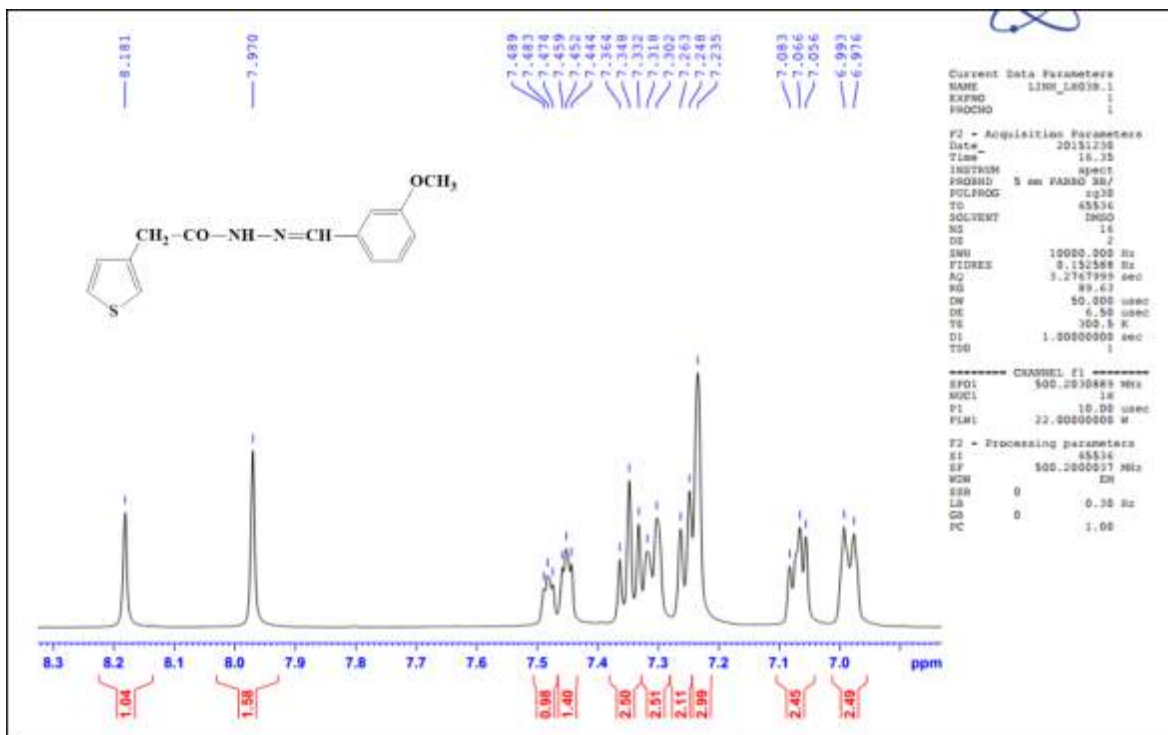
Hình 60. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 86



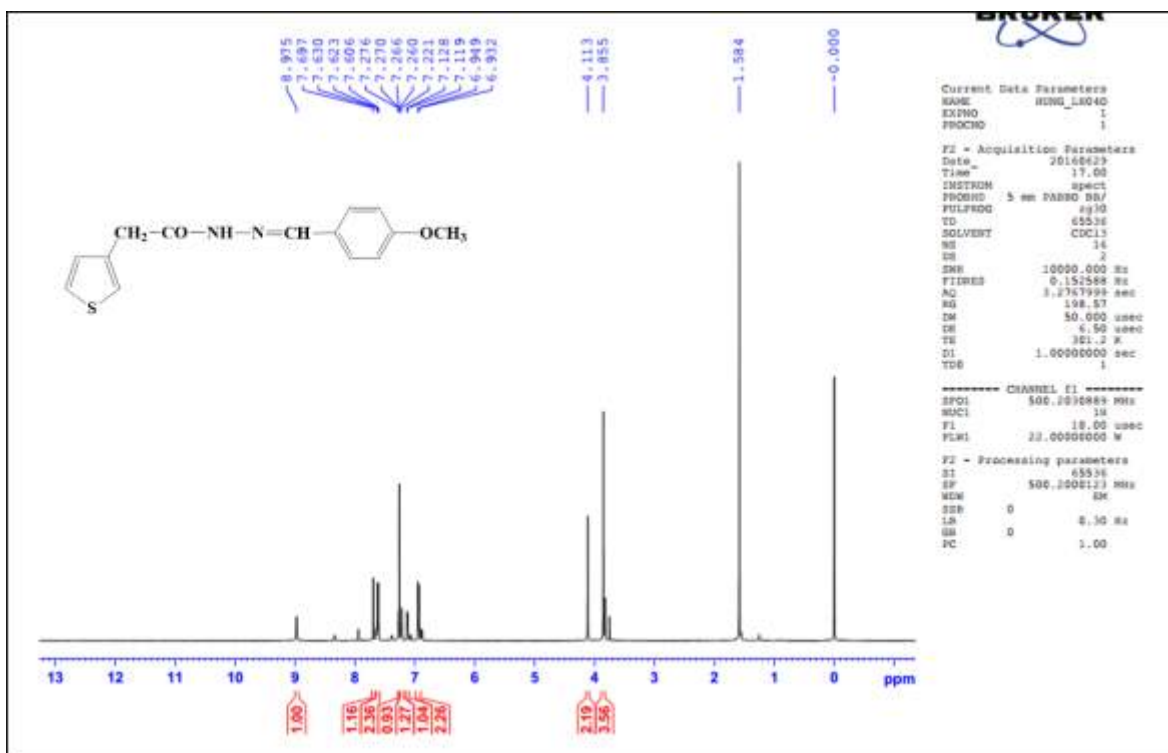
Hình 61. Phổ ^{13}C -NMR của 86



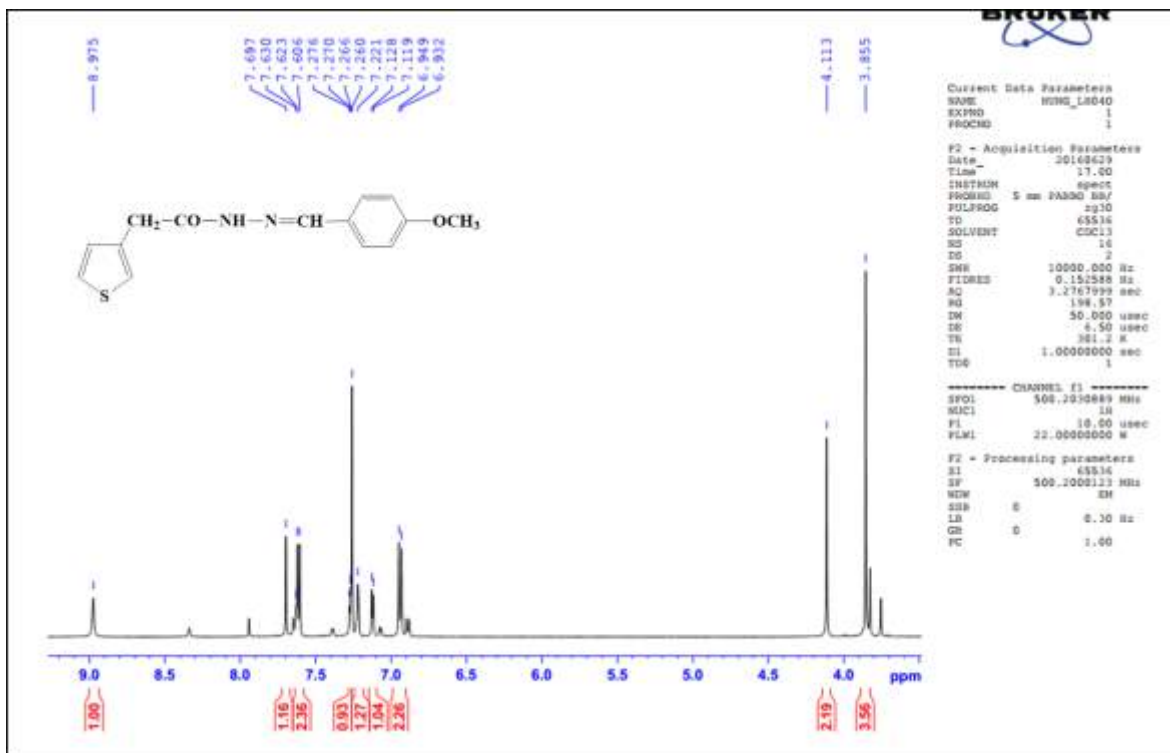
Hình 62. Phổ ^1H -NMR của 87



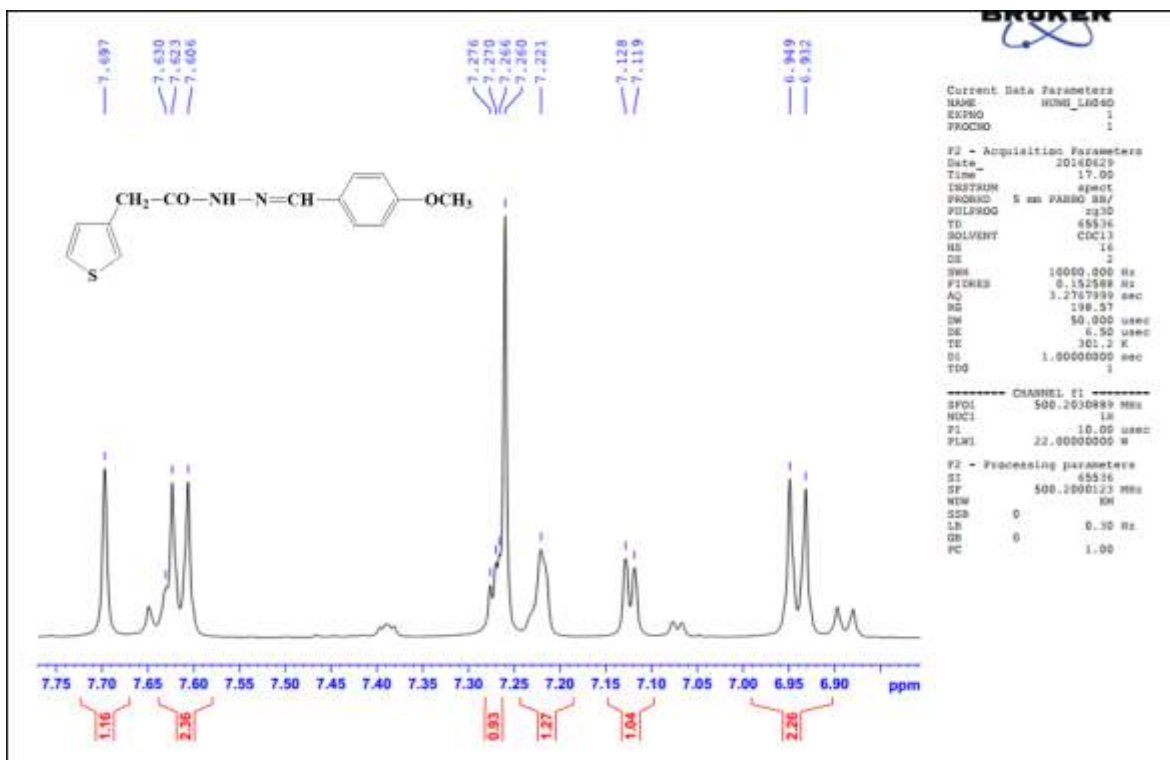
Hình 63. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 87



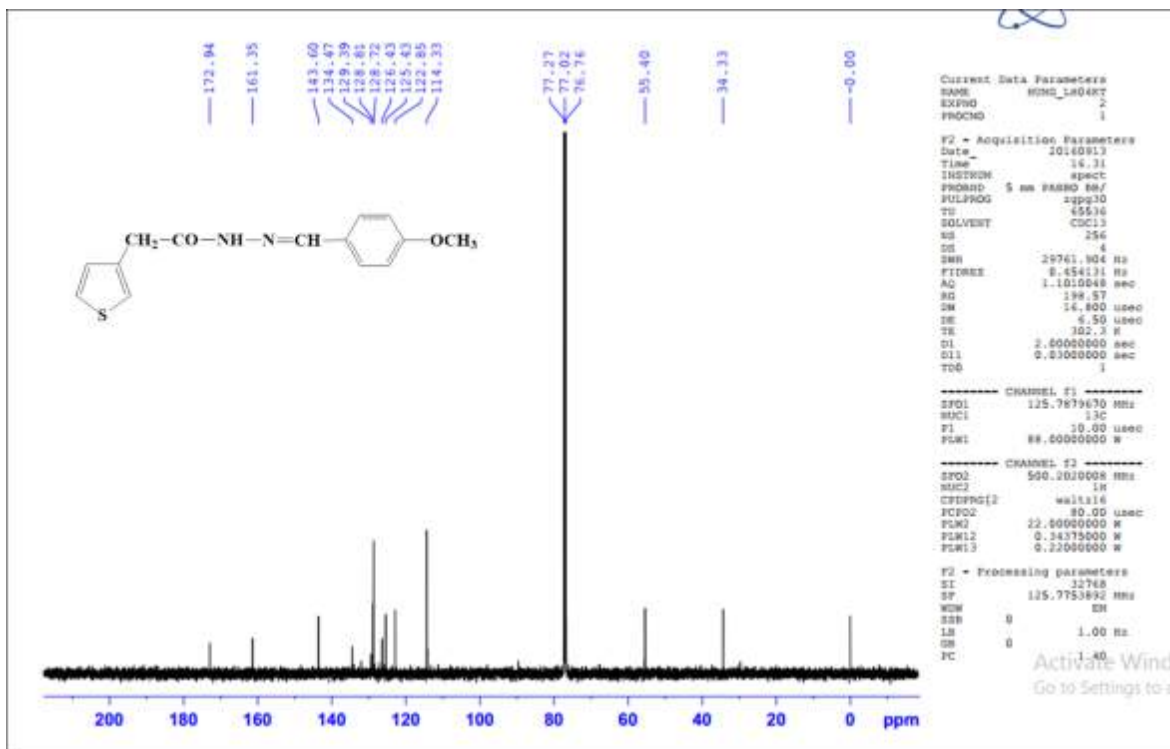
Hình 64. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 88



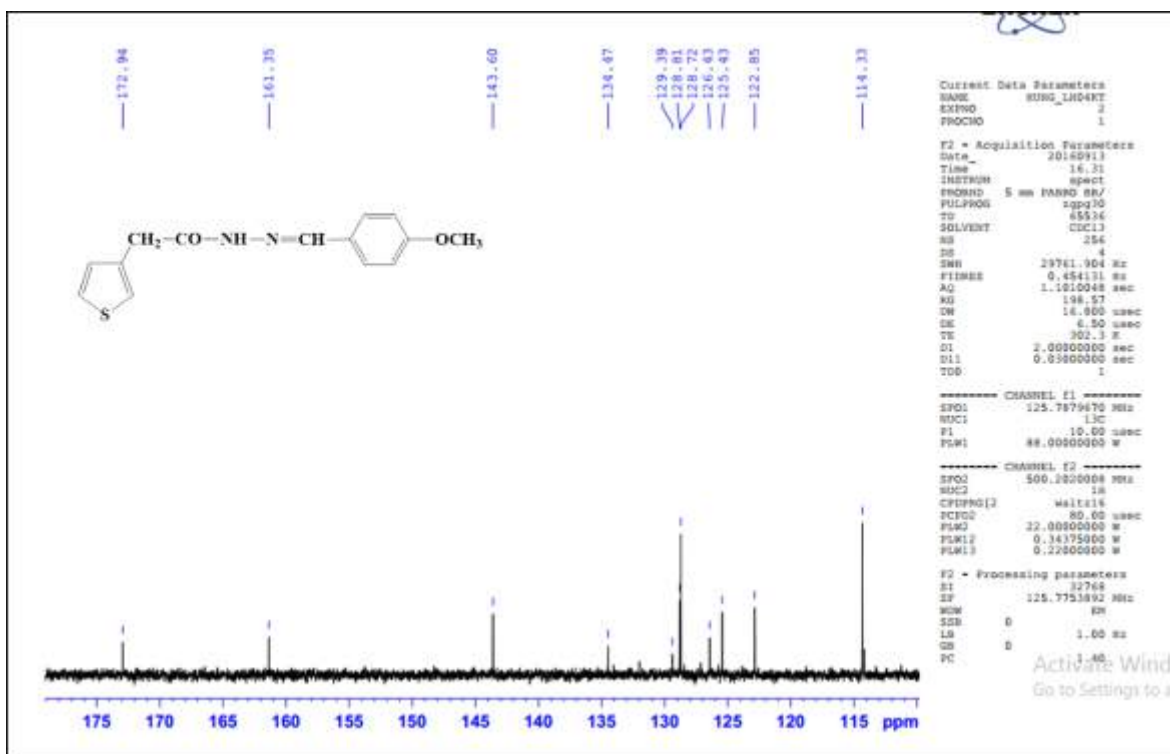
Hình 65. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 88



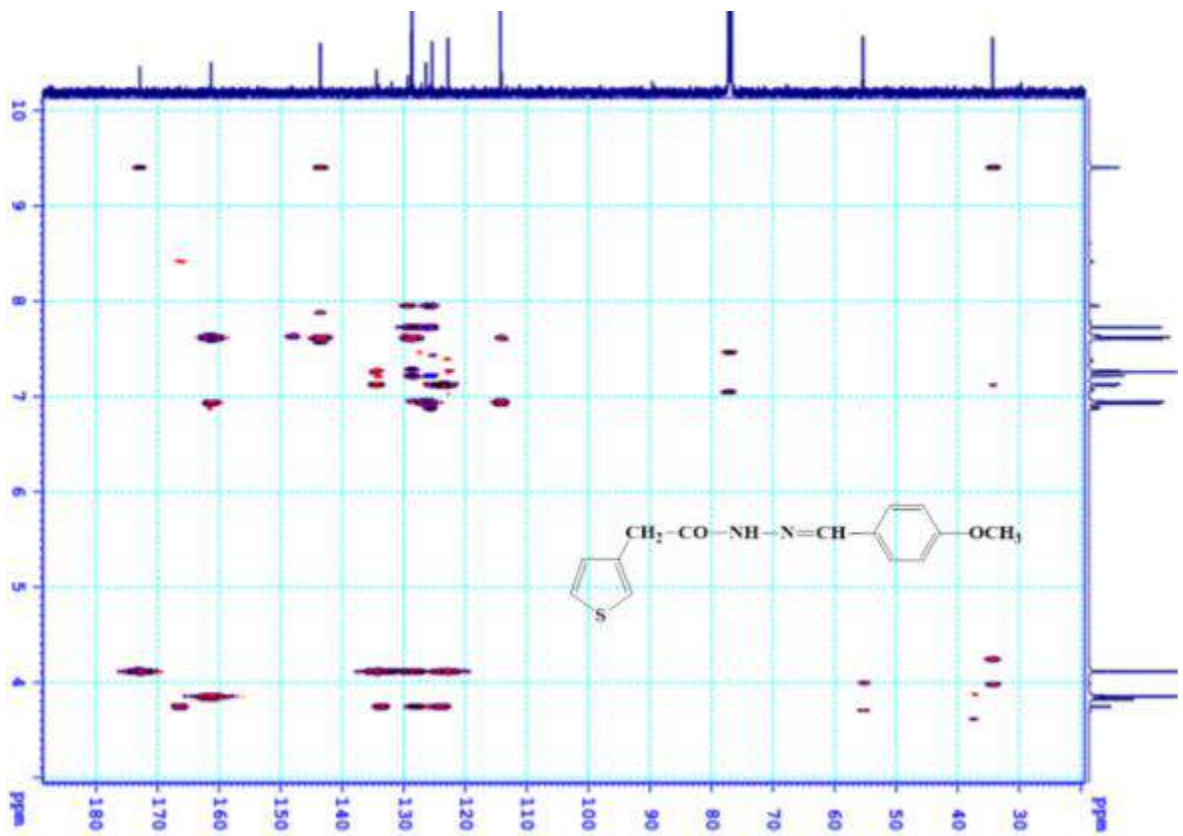
Hình 66. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 88



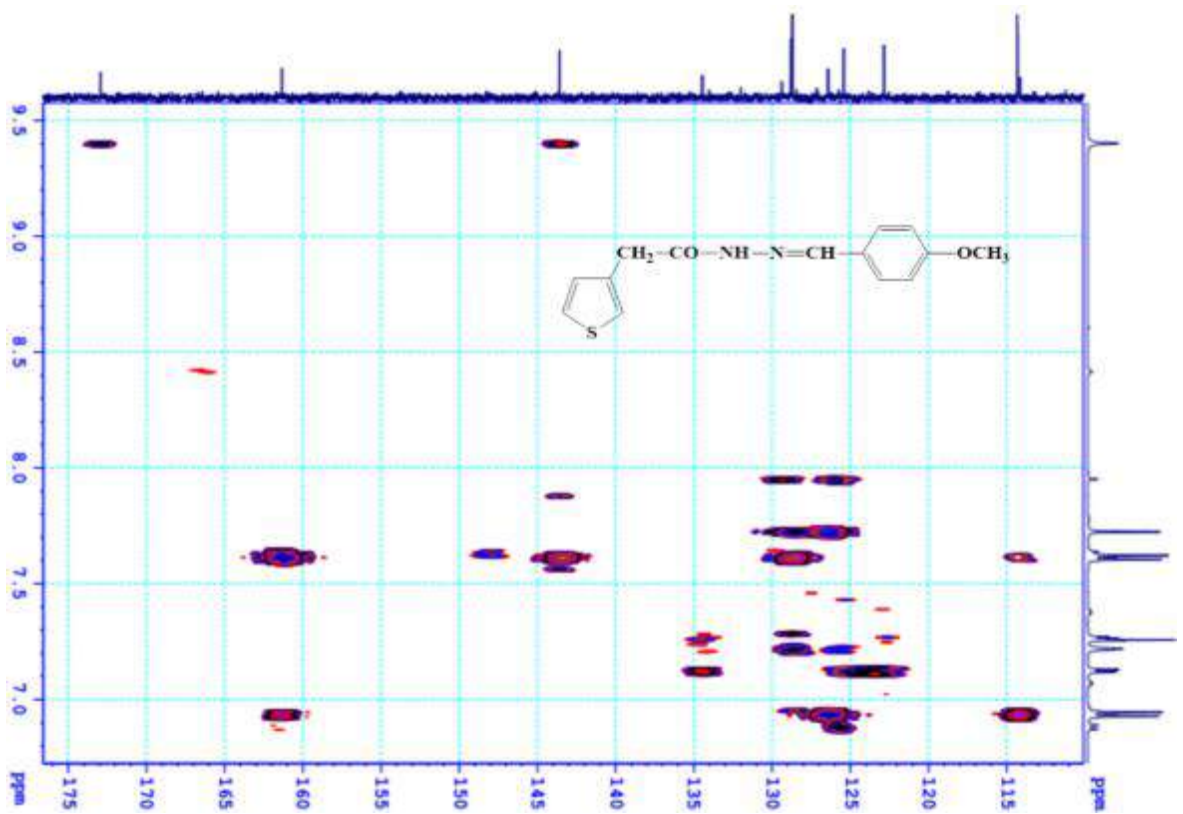
Hình 67. Phổ ^{13}C -NMR của 88



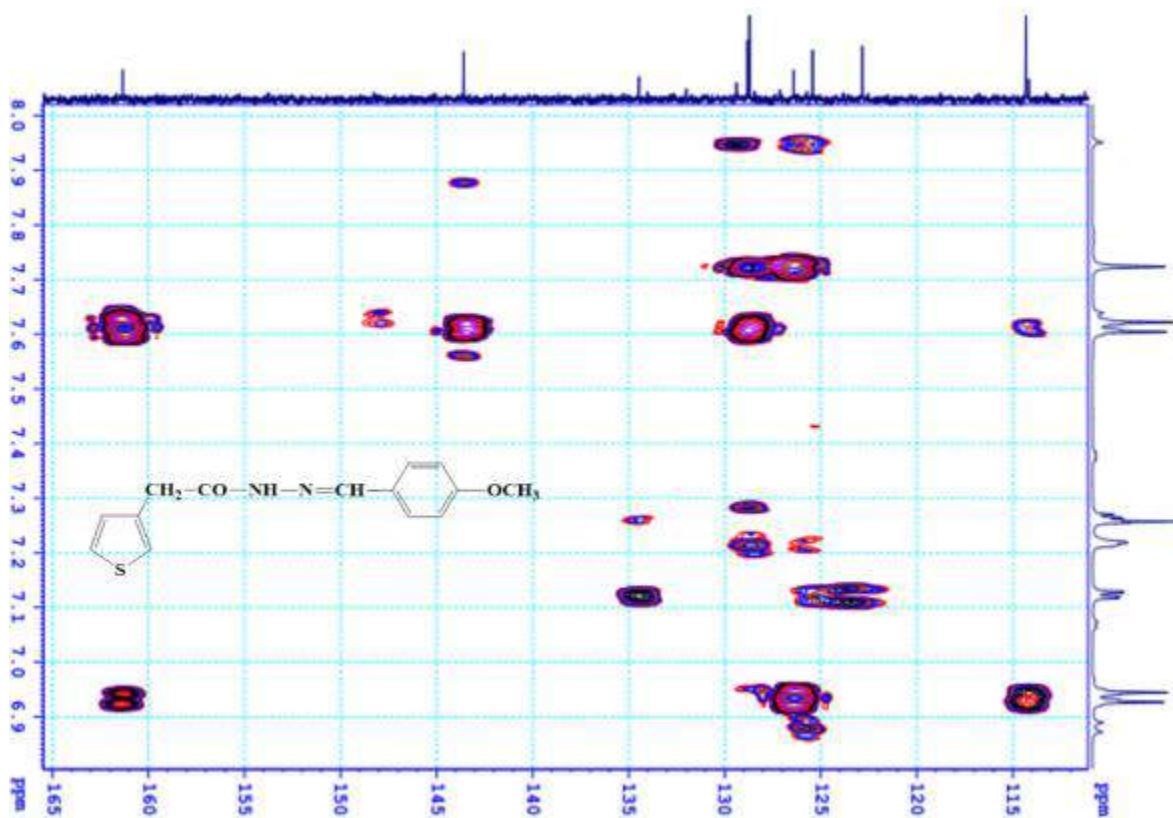
Hình 68. Phổ ^{13}C -NMR của 88



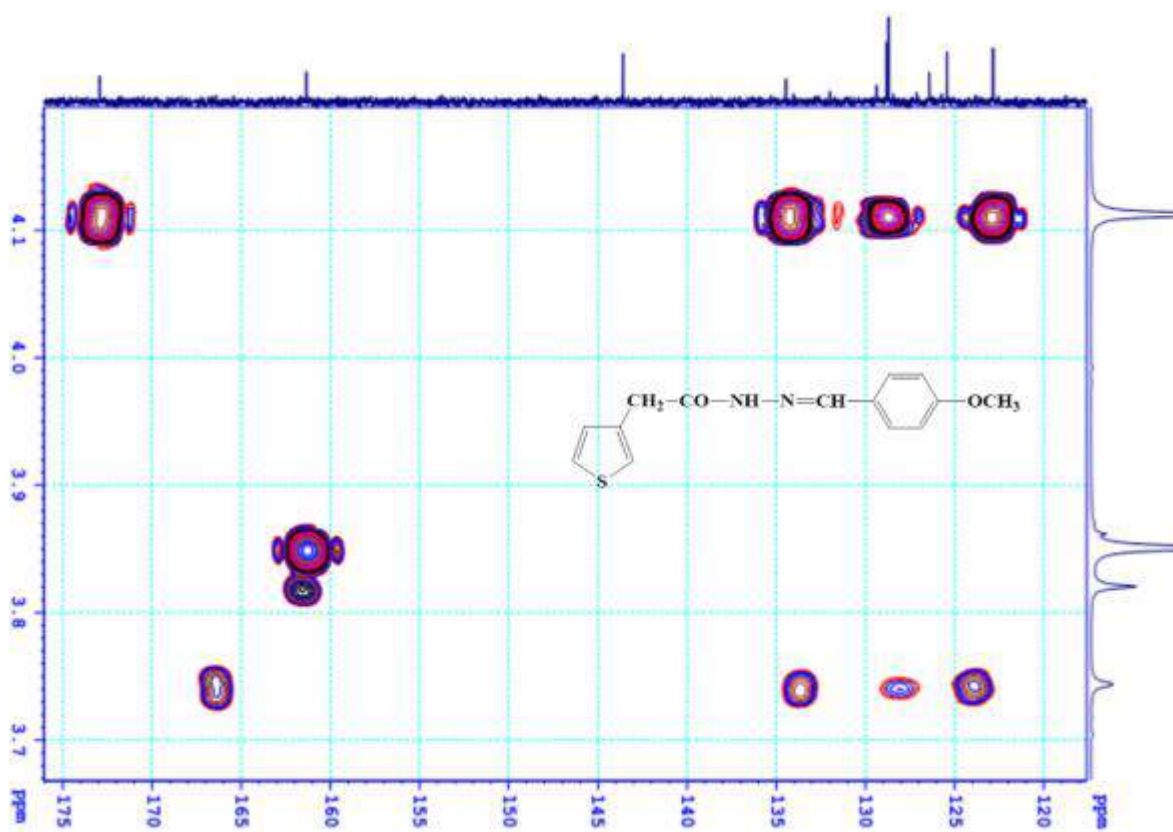
Hình 69. Phổ HMBC của 88



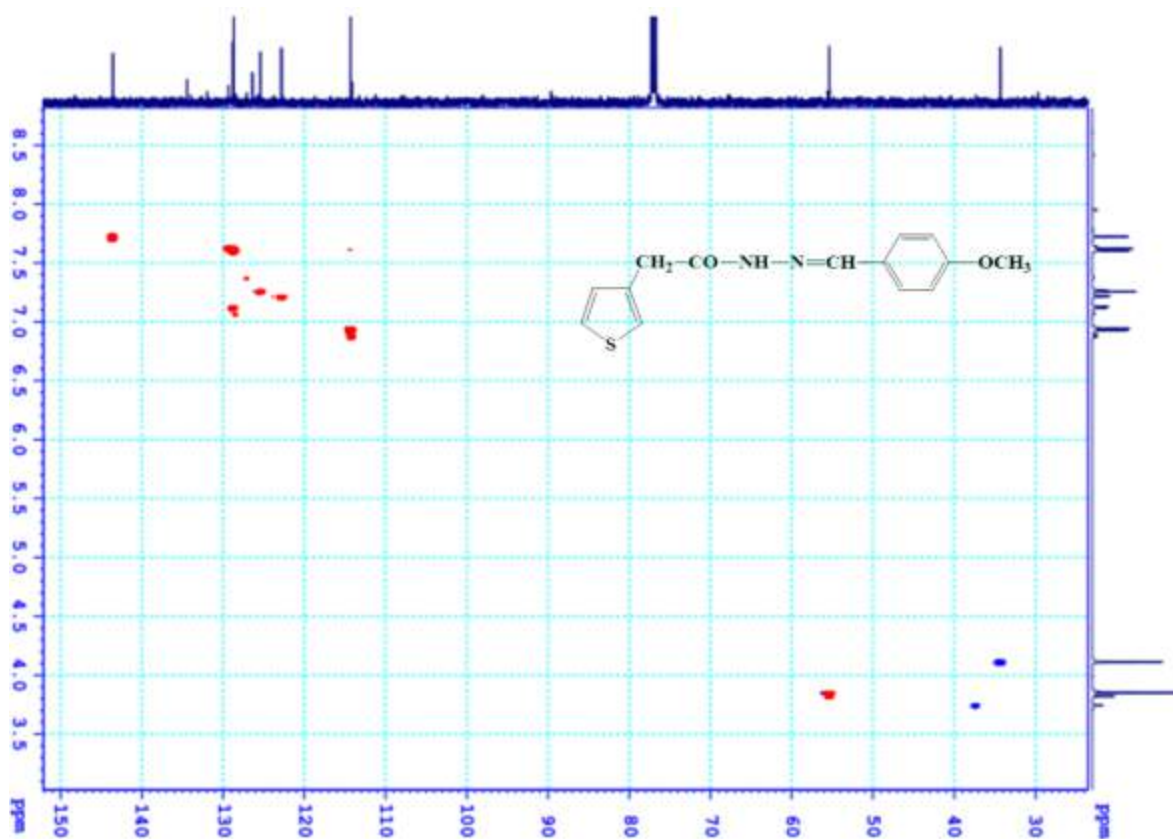
Hình 70. Phổ HMBC của 88



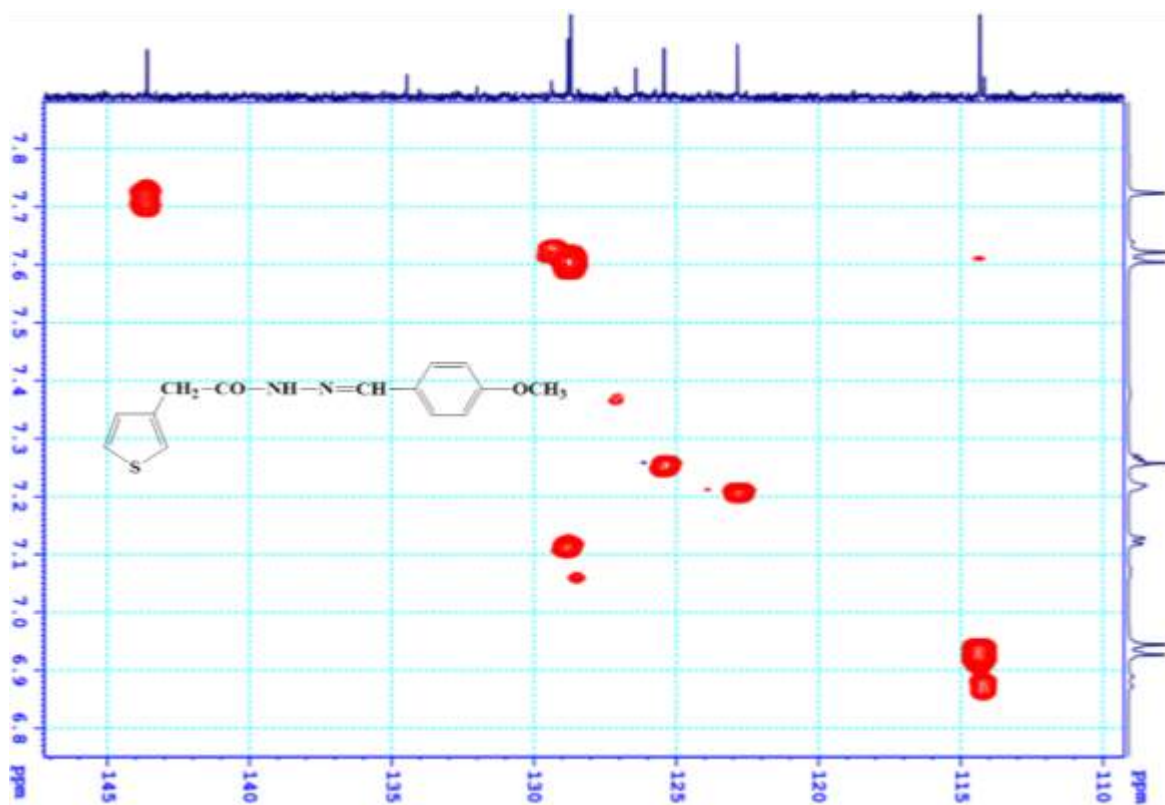
Hình 71. Phổ HMBC của 88



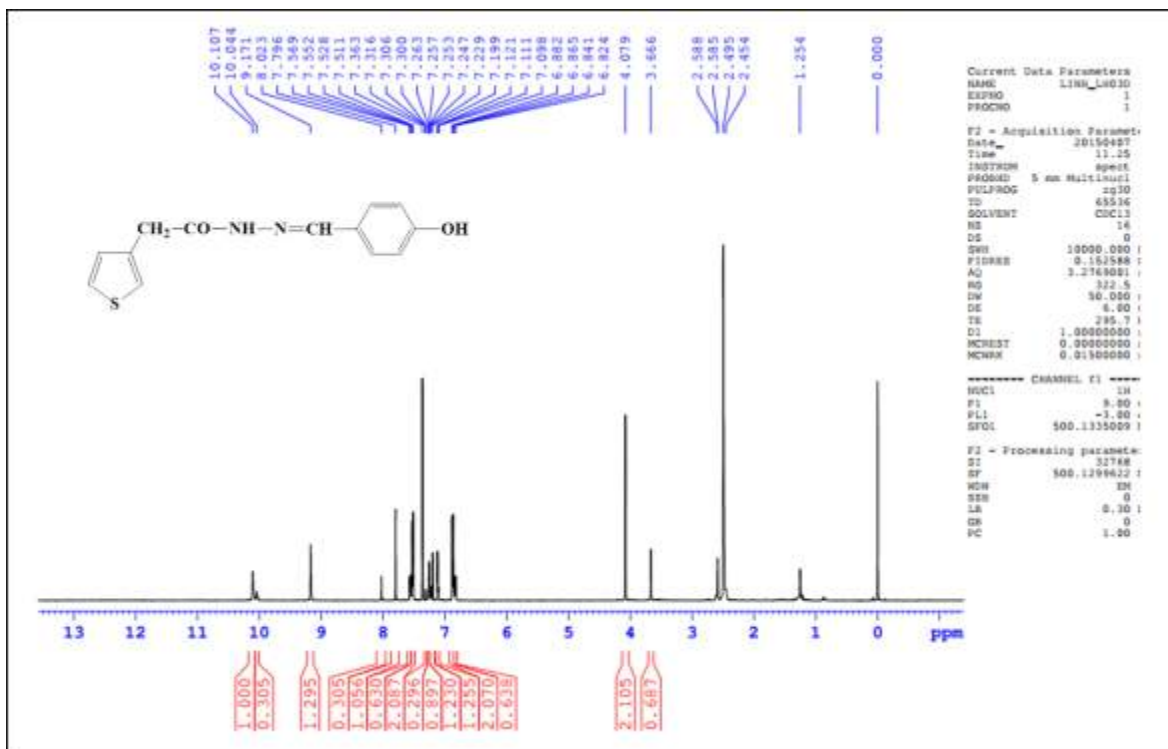
Hình 72. Phổ HMBC của 88



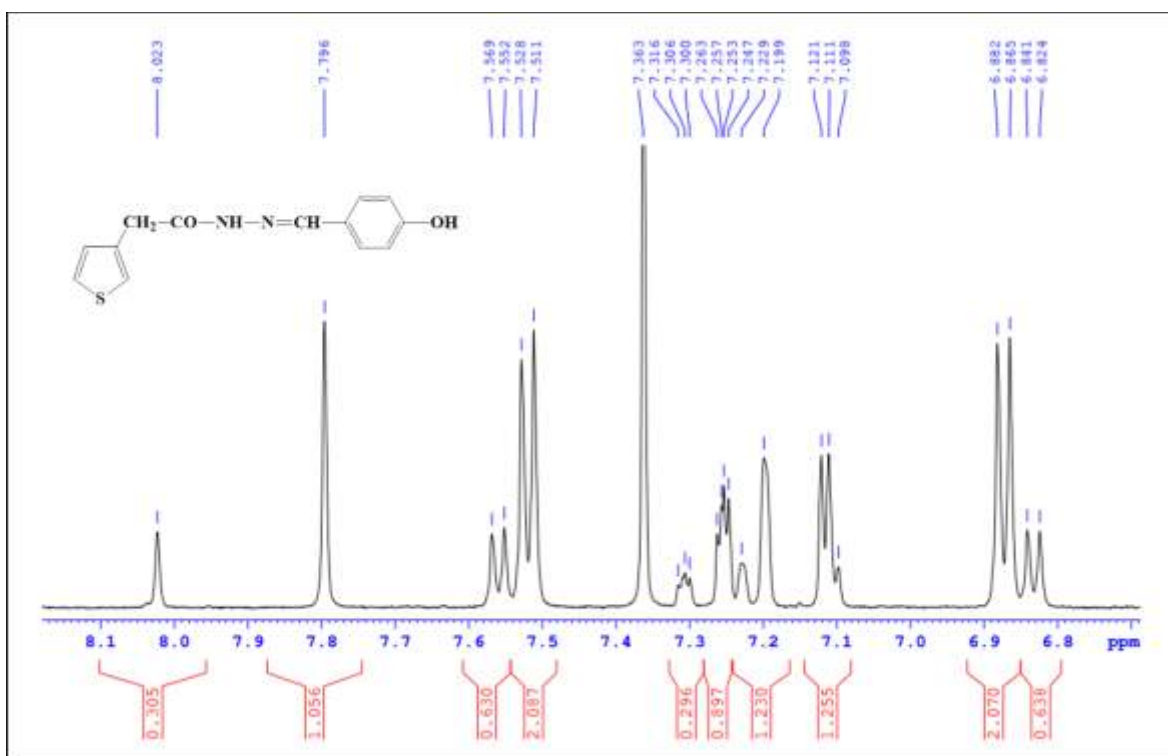
Hình 73. Phổ HSQC của 88



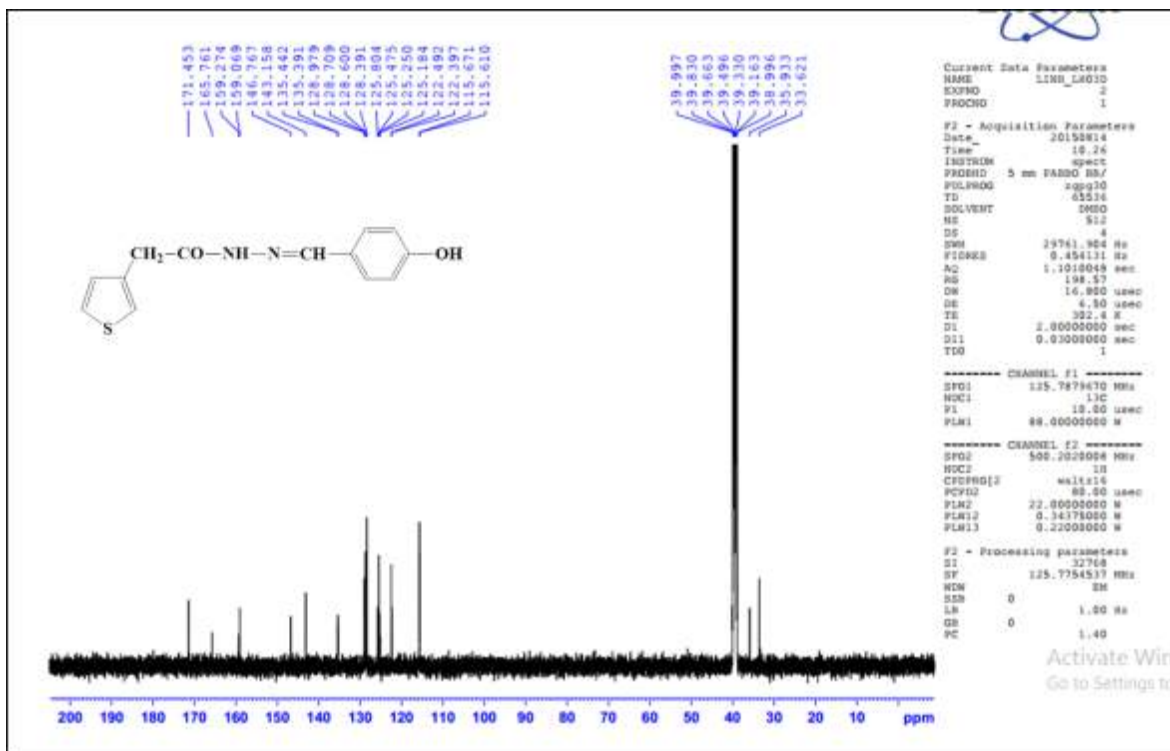
Hình 74. Phổ HSQC của 88



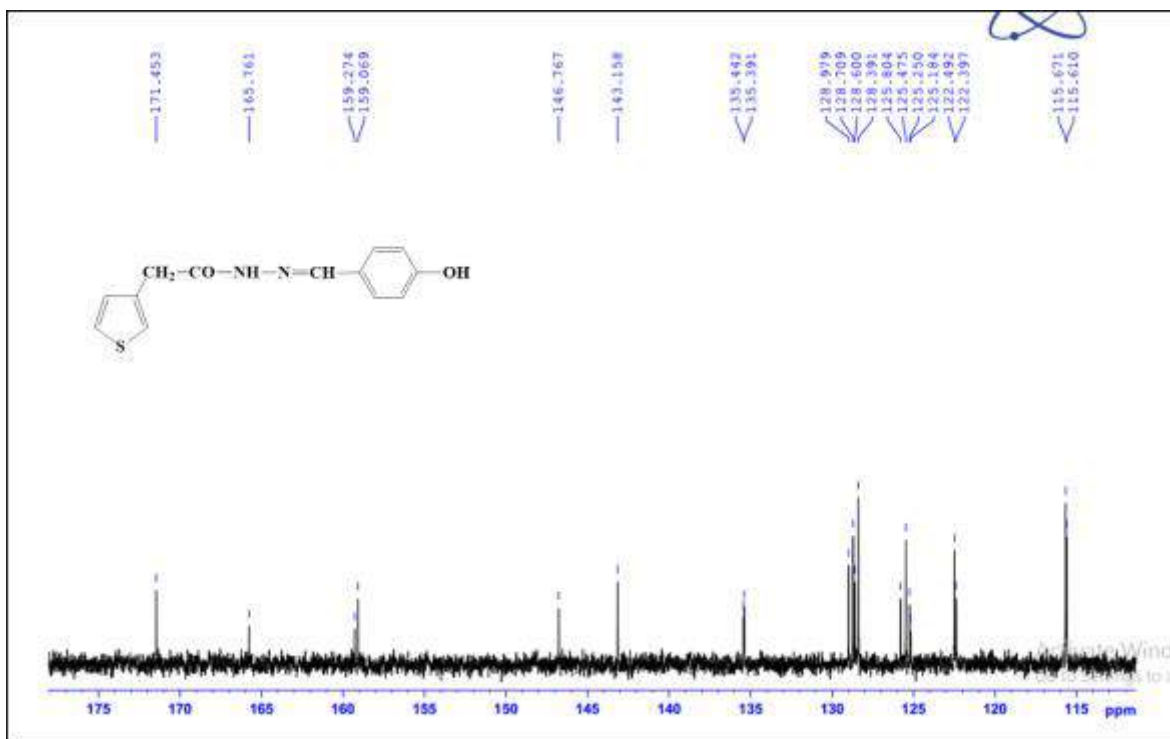
Hình 75. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 89



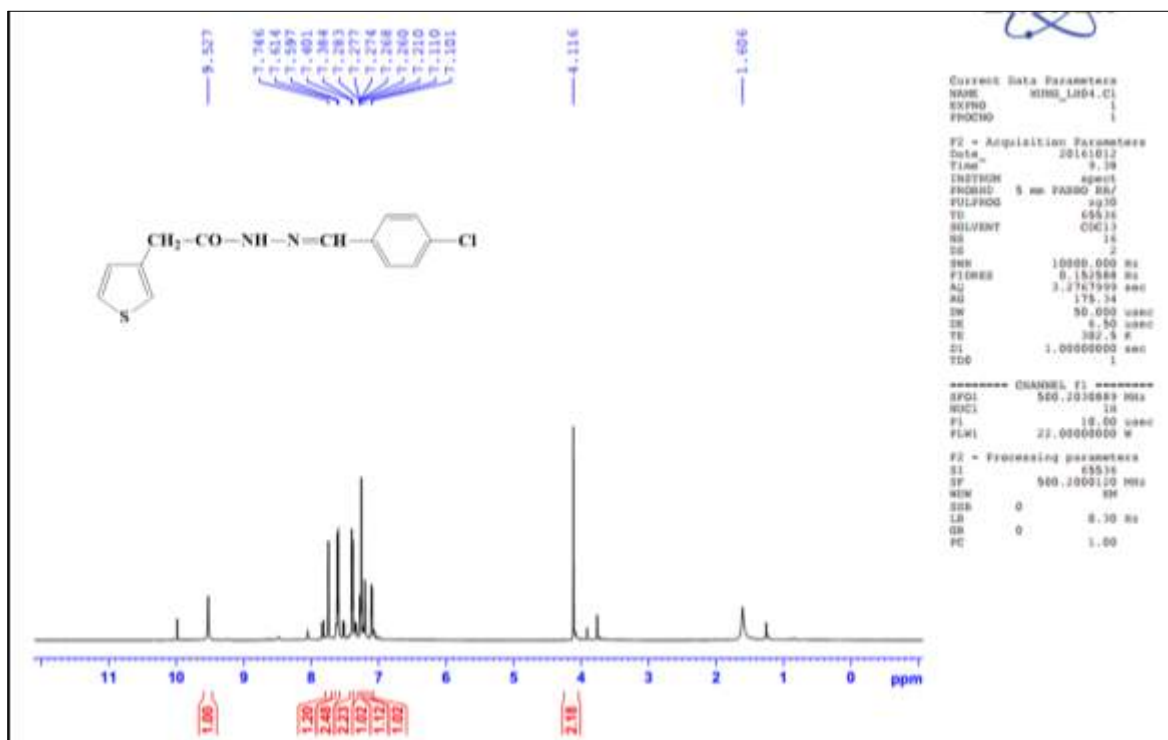
Hình 76. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 89



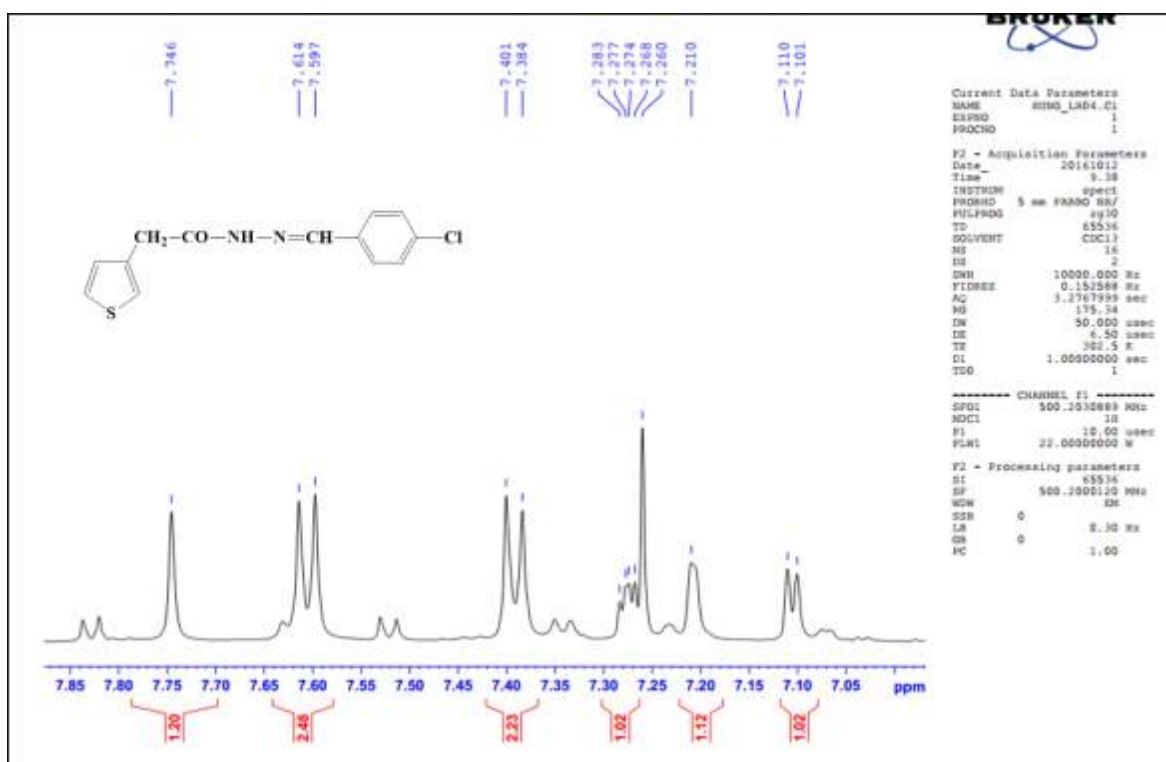
Hình 77. Phổ ^{13}C -NMR của 89



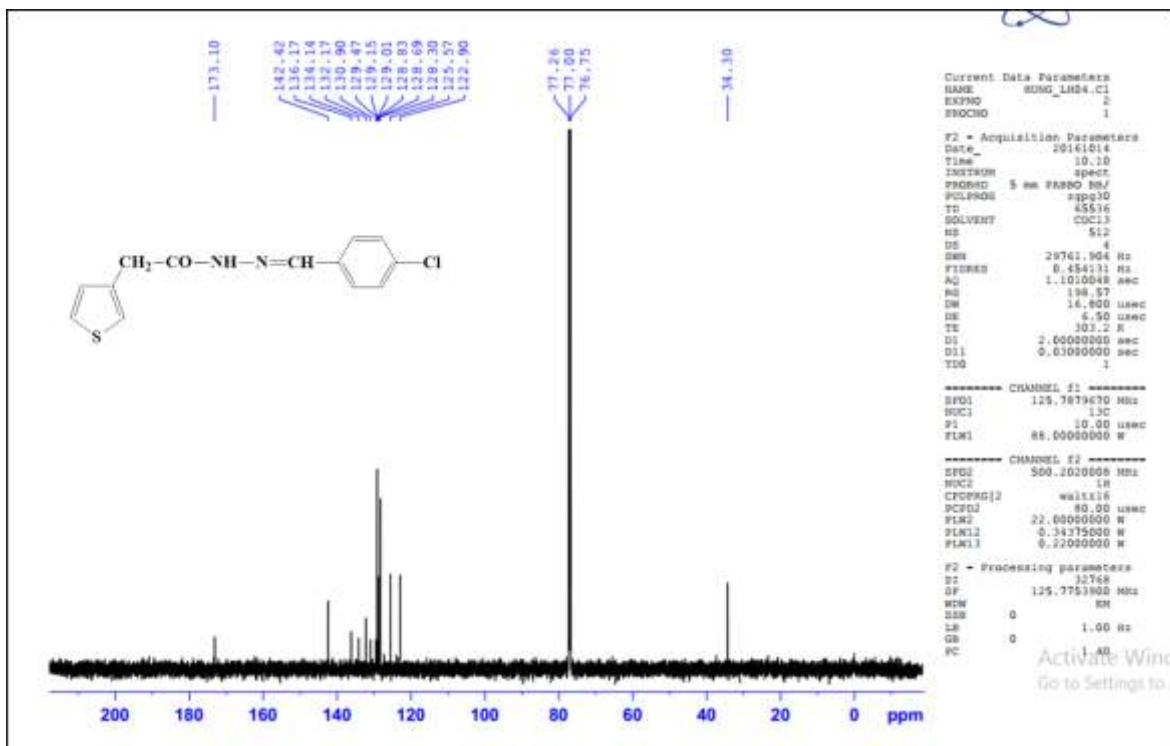
Hình 78. Phổ ^{13}C -NMR của 89



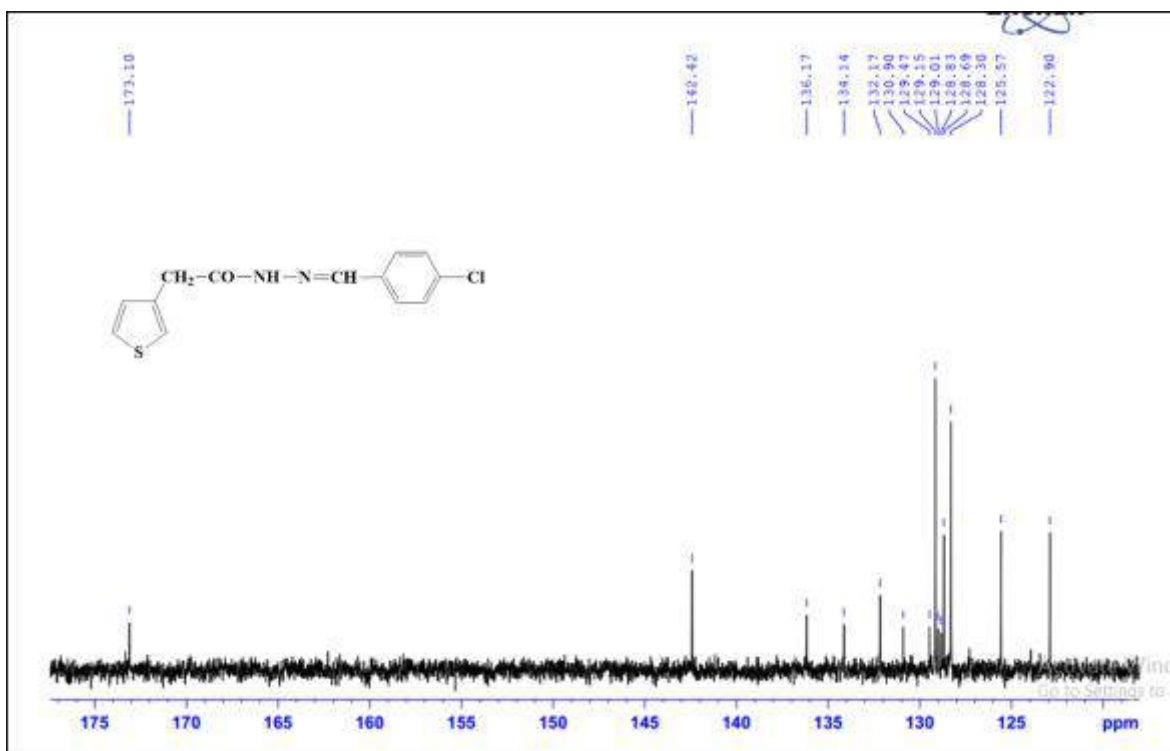
Hình 79. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 90



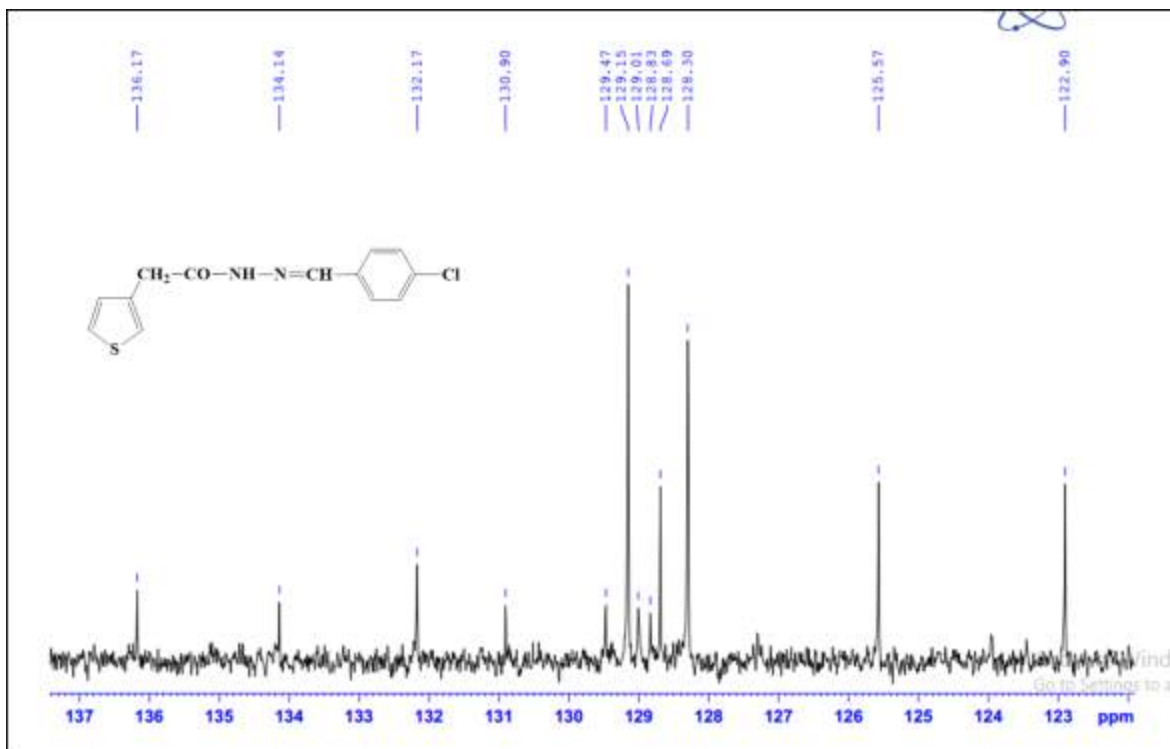
Hình 80. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 90



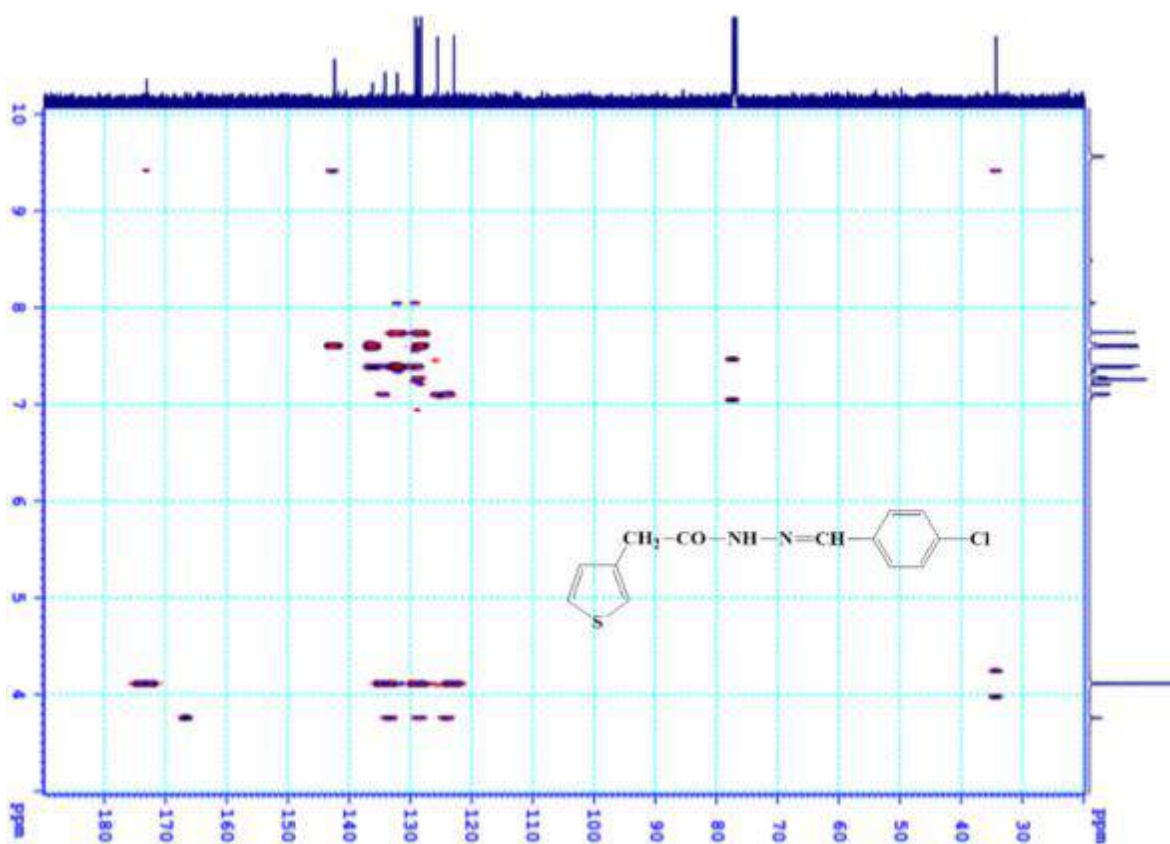
Hình 81. Phổ ^{13}C -NMR của 90



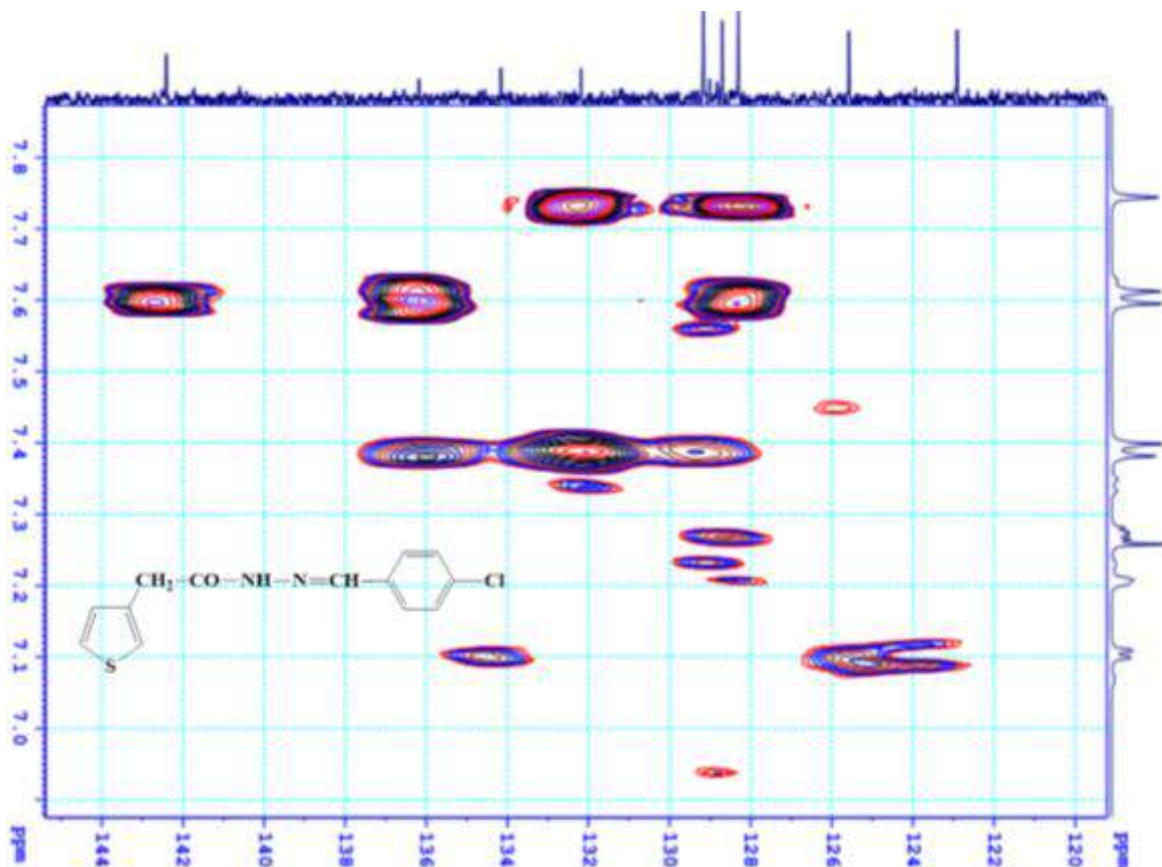
Hình 82. Phổ ^{13}C -NMR của 90



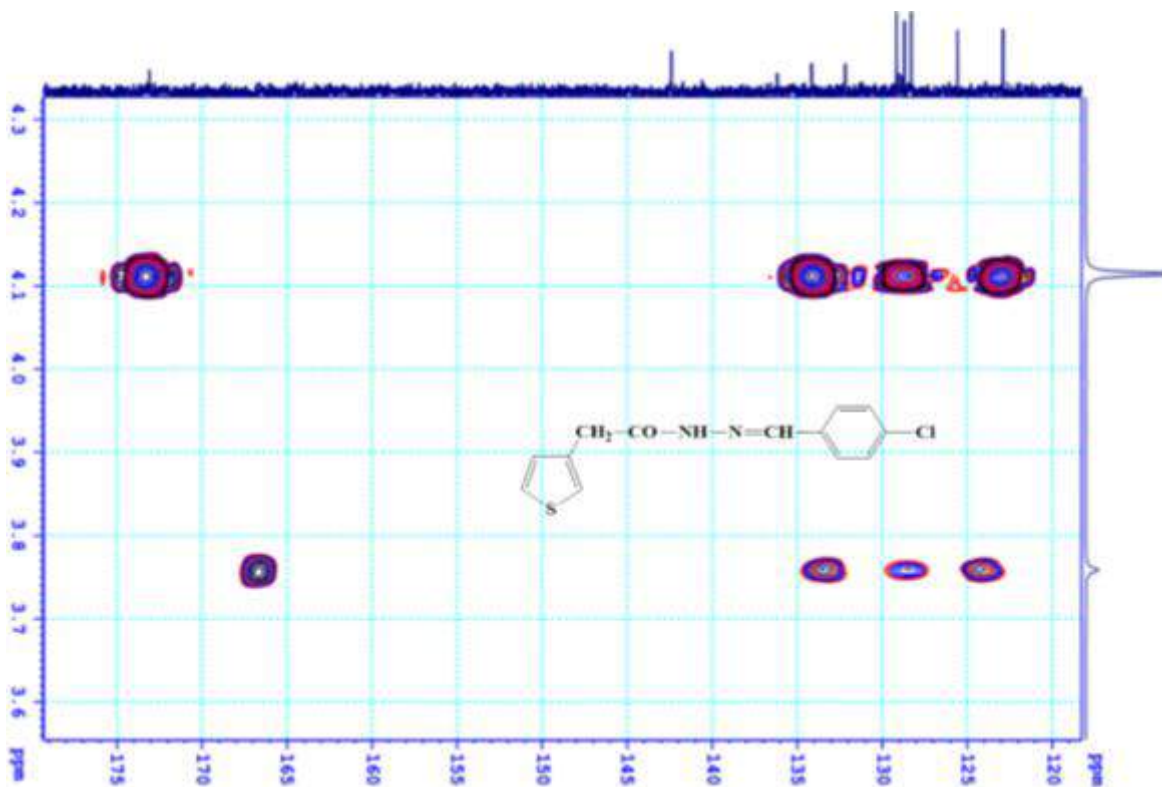
Hình 83. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 90



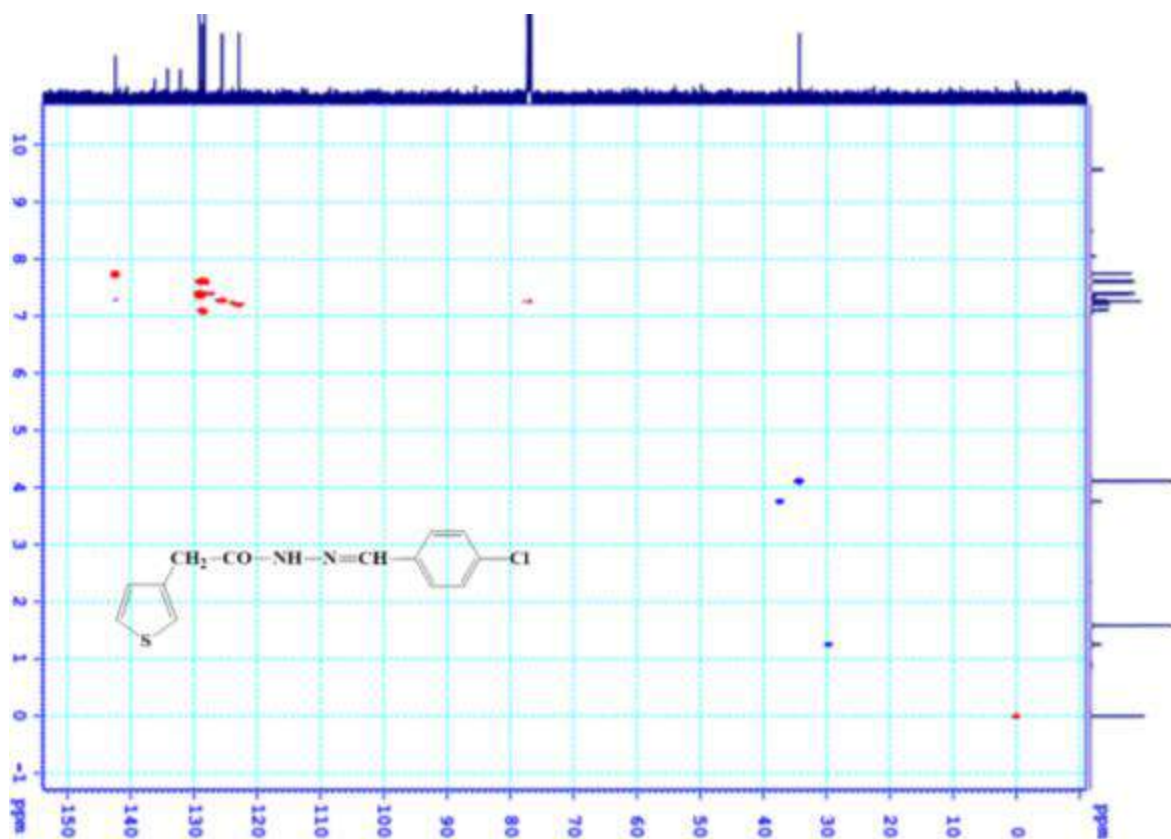
Hình 84. Phổ HMBC của 90



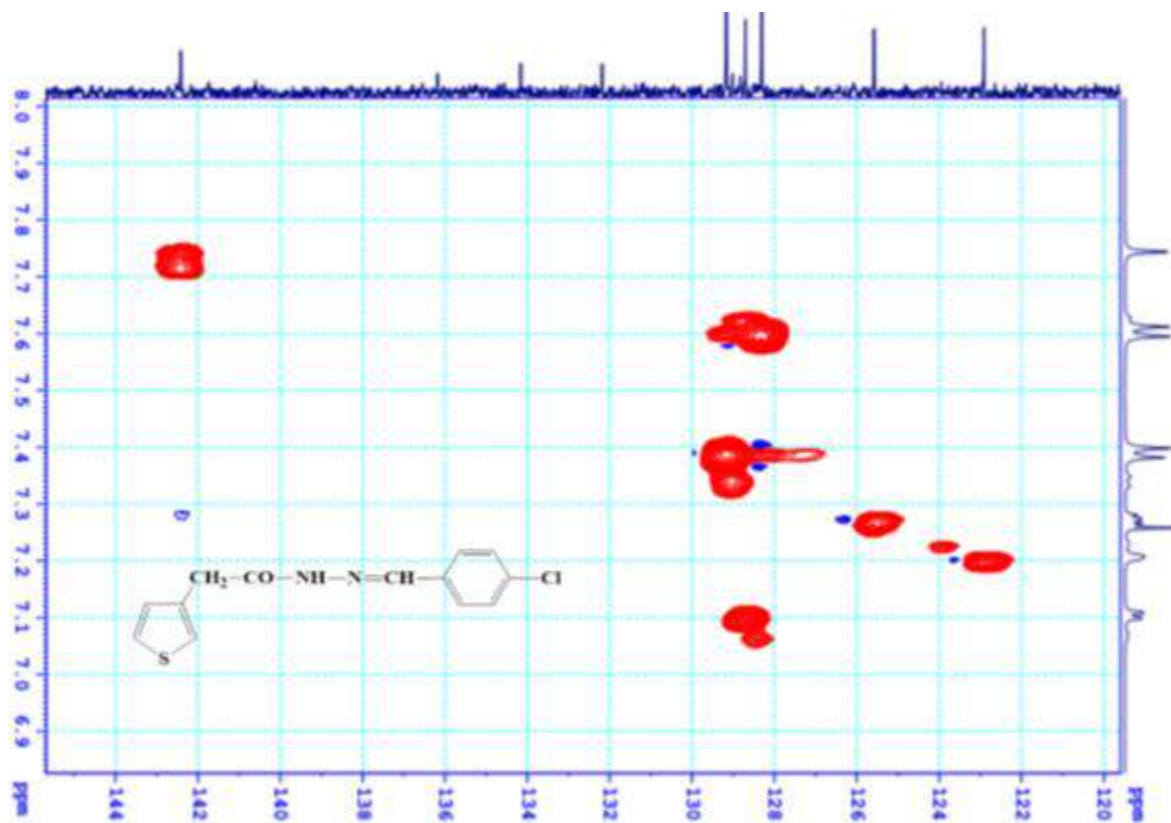
Hình 85. Phổ HMBC của 90



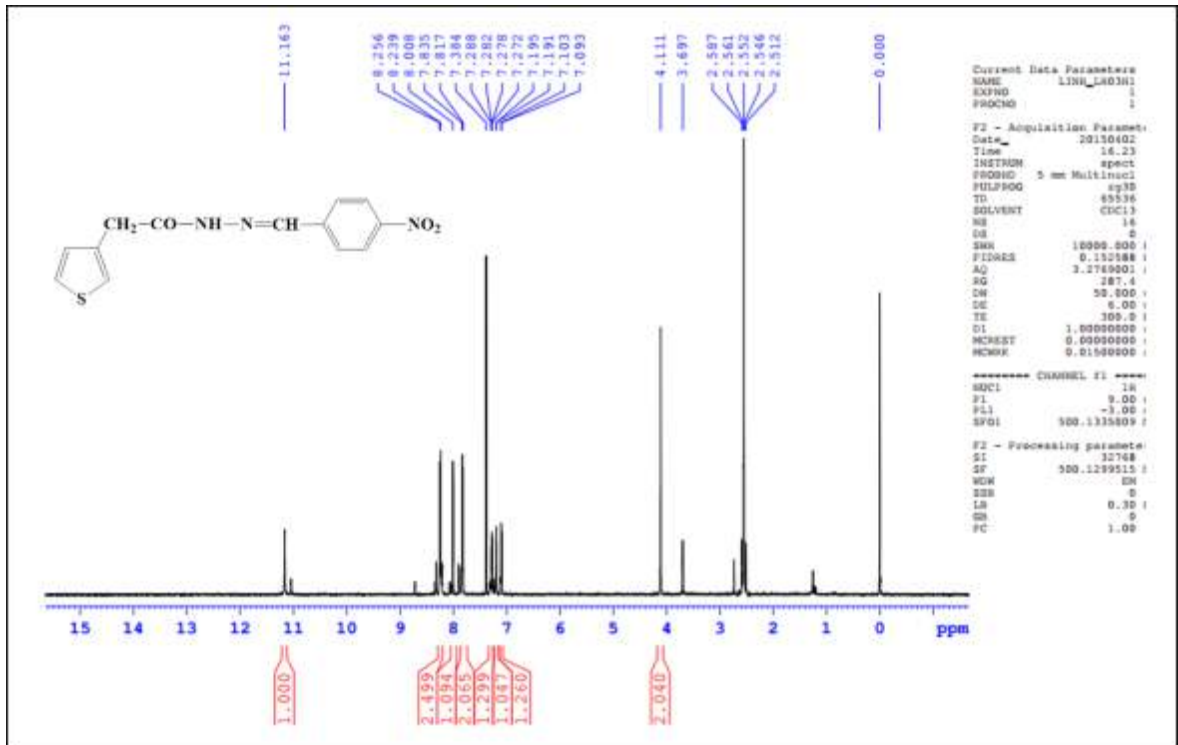
Hình 86. Phổ HMBC của 90



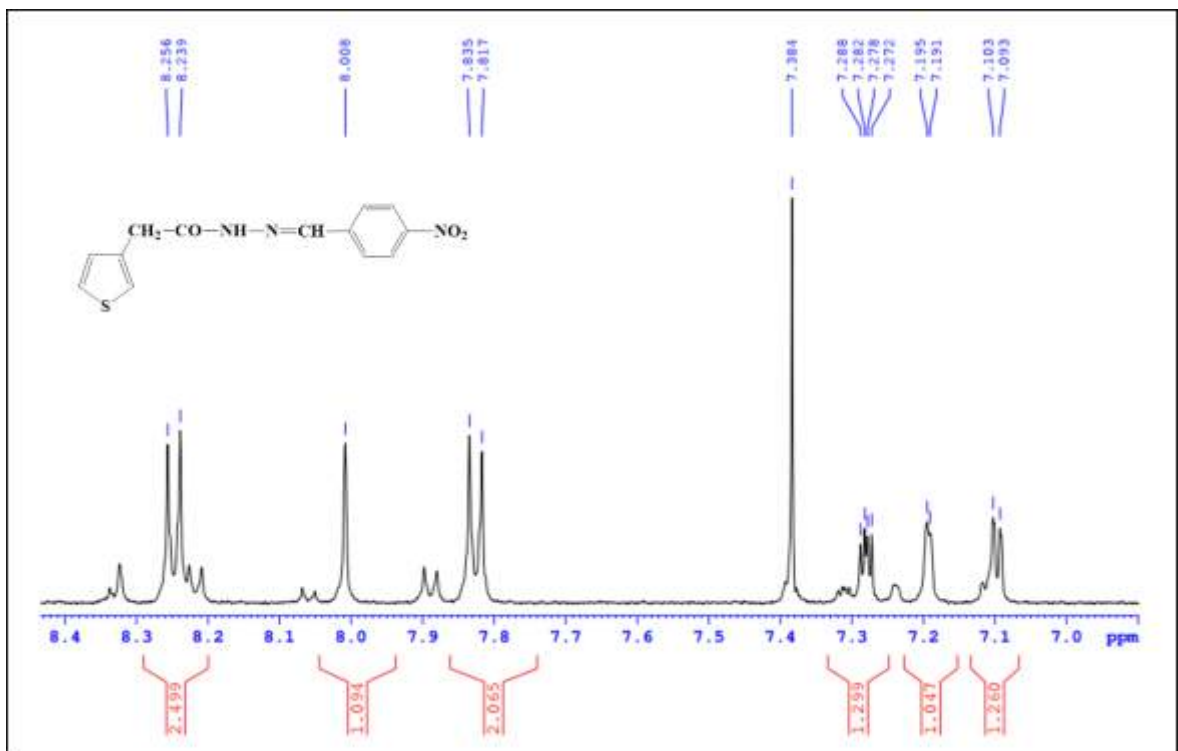
Hình 87. Phổ HSQC của 90



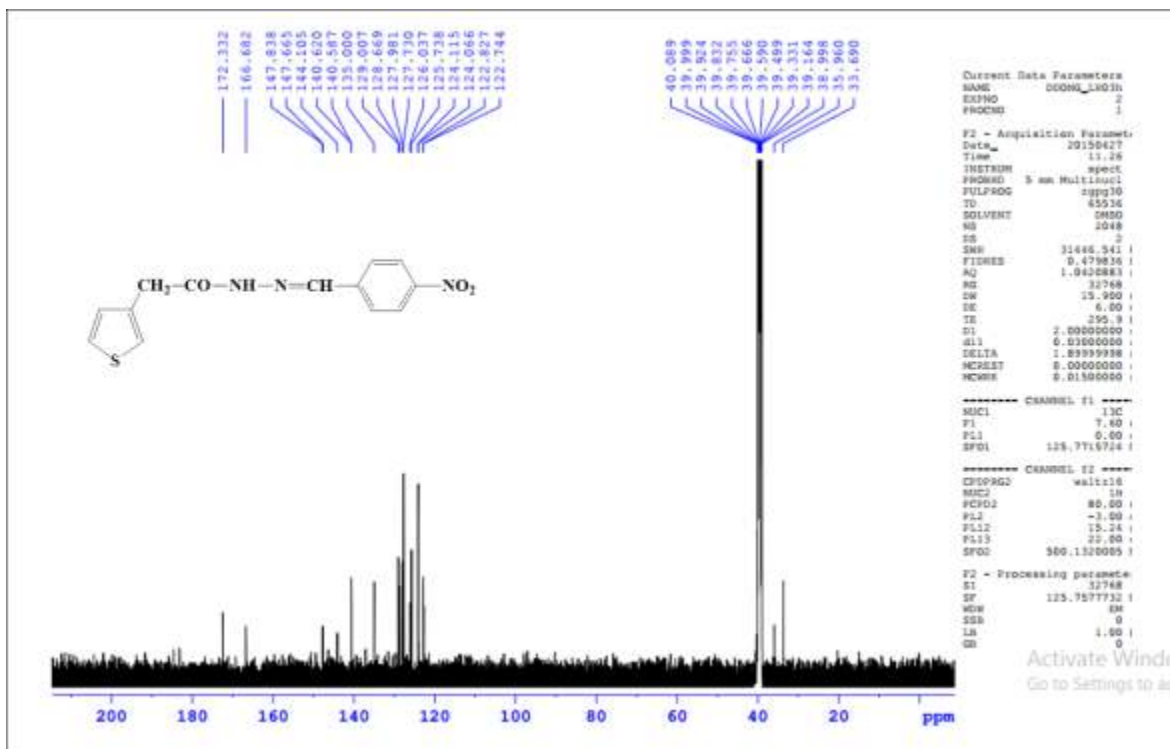
Hình 88. Phổ HSQC của 90



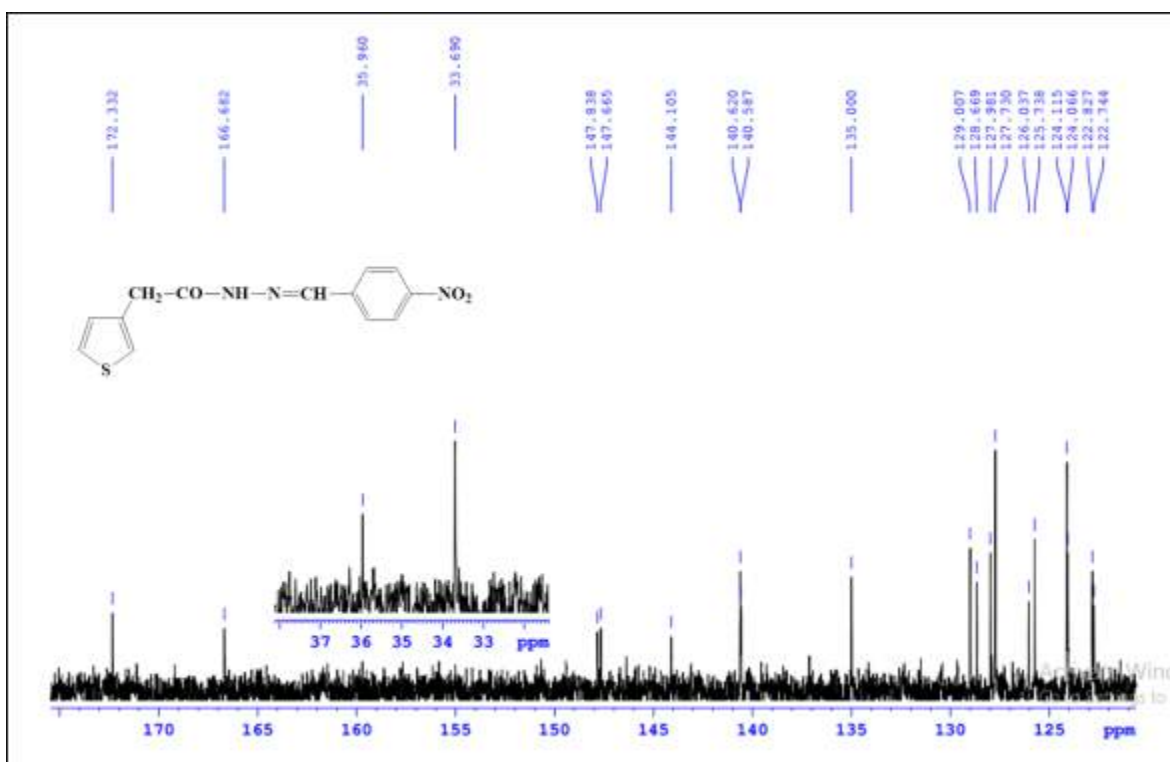
Hình 89. Phổ ¹H-NMR của 91



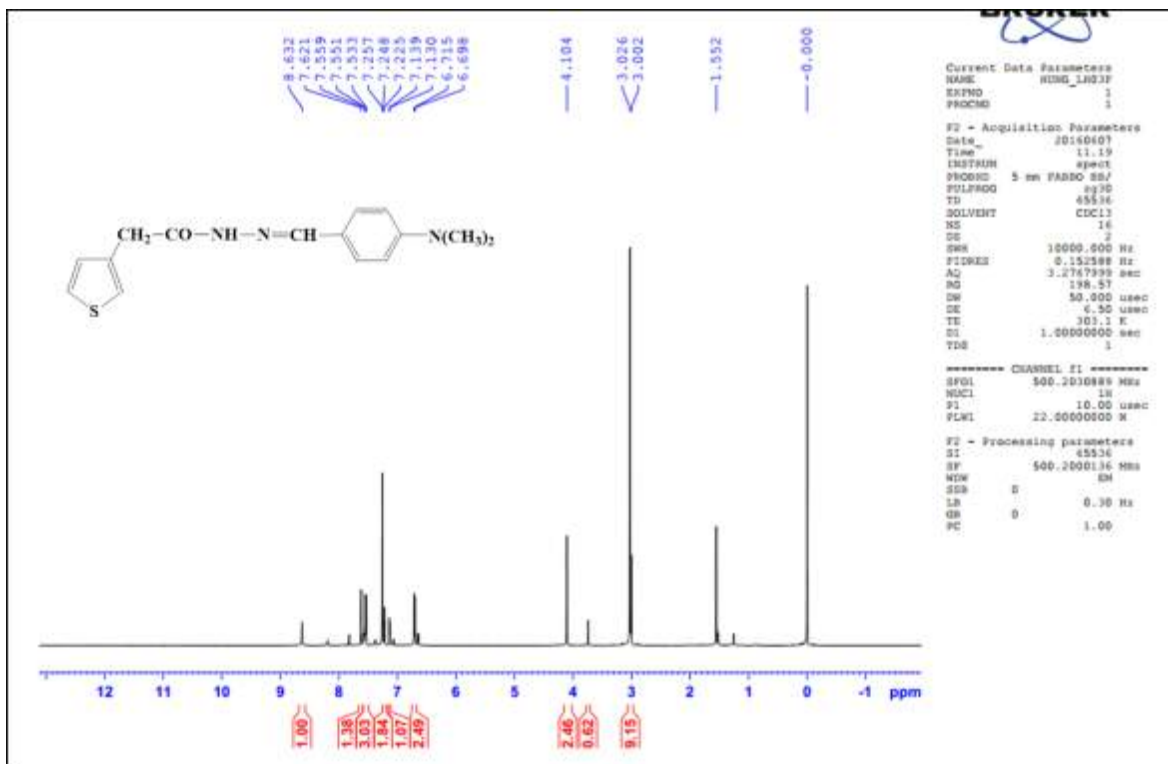
Hình 90. Phổ ¹H-NMR của 91



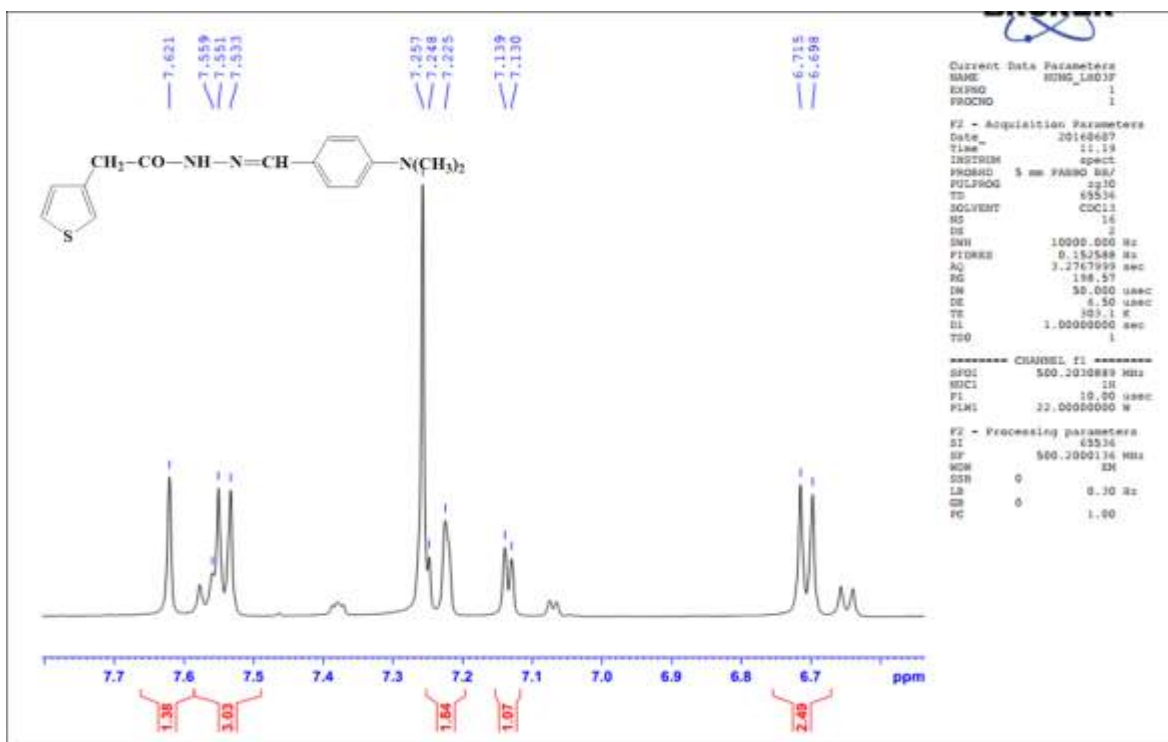
Hình 91. Phổ ^{13}C -NMR của 91



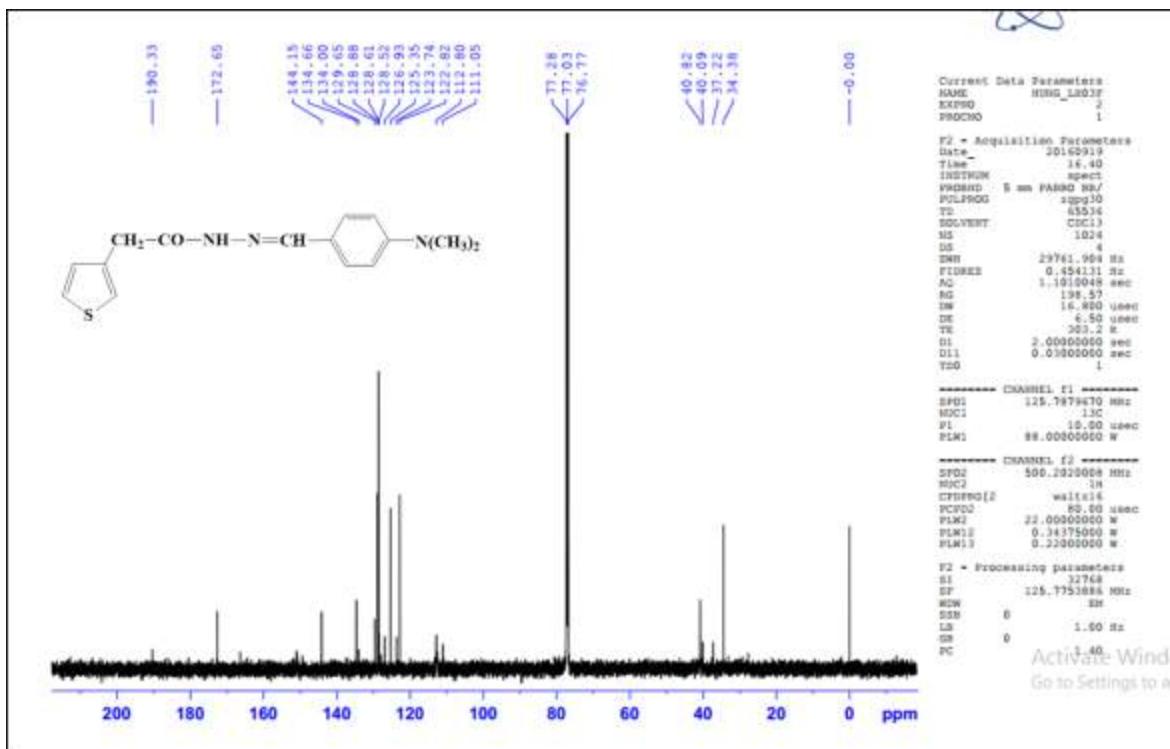
Hình 92. Phổ ^{13}C -NMR của 91



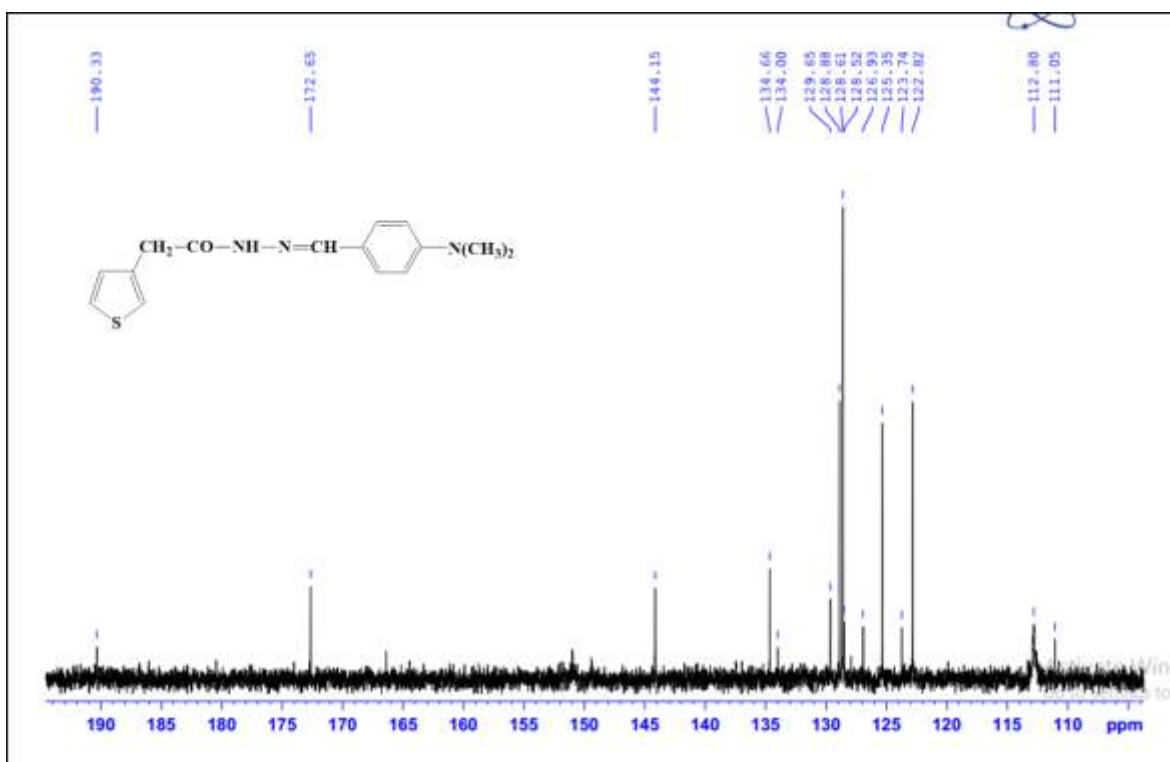
Hình 93. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 92



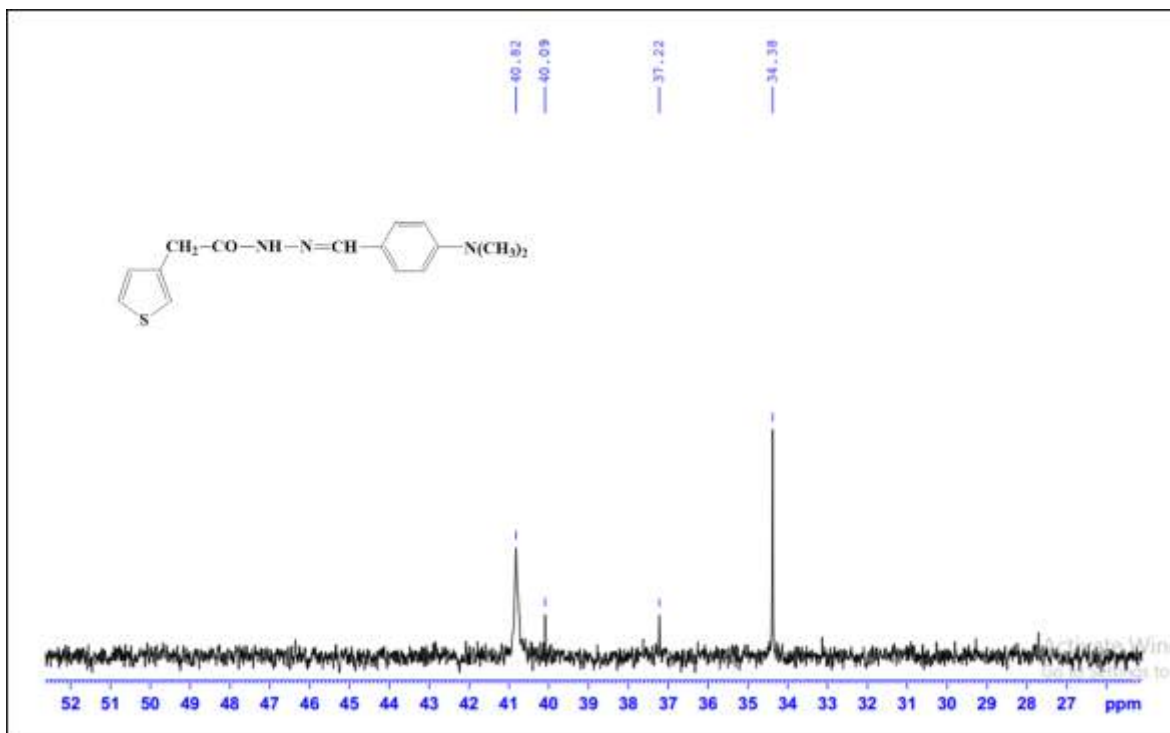
Hình 94. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 92



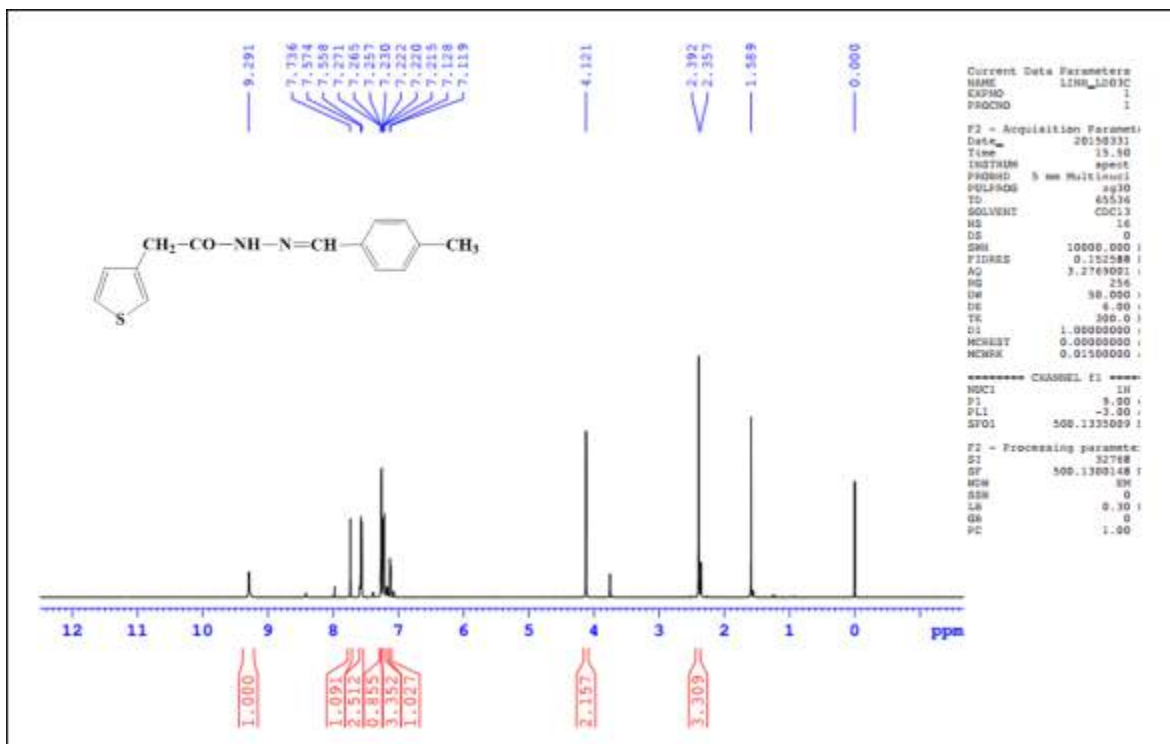
Hình 95. Phổ ^{13}C -NMR của 92



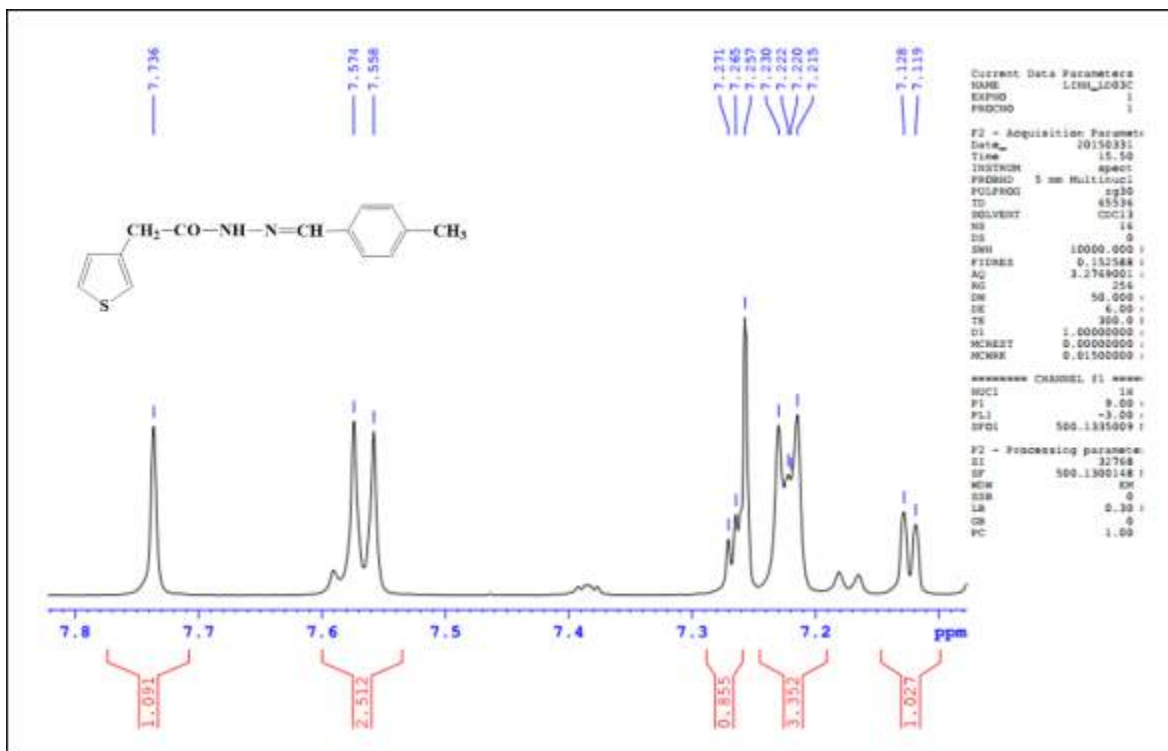
Hình 96. Phổ ^{13}C -NMR của 92



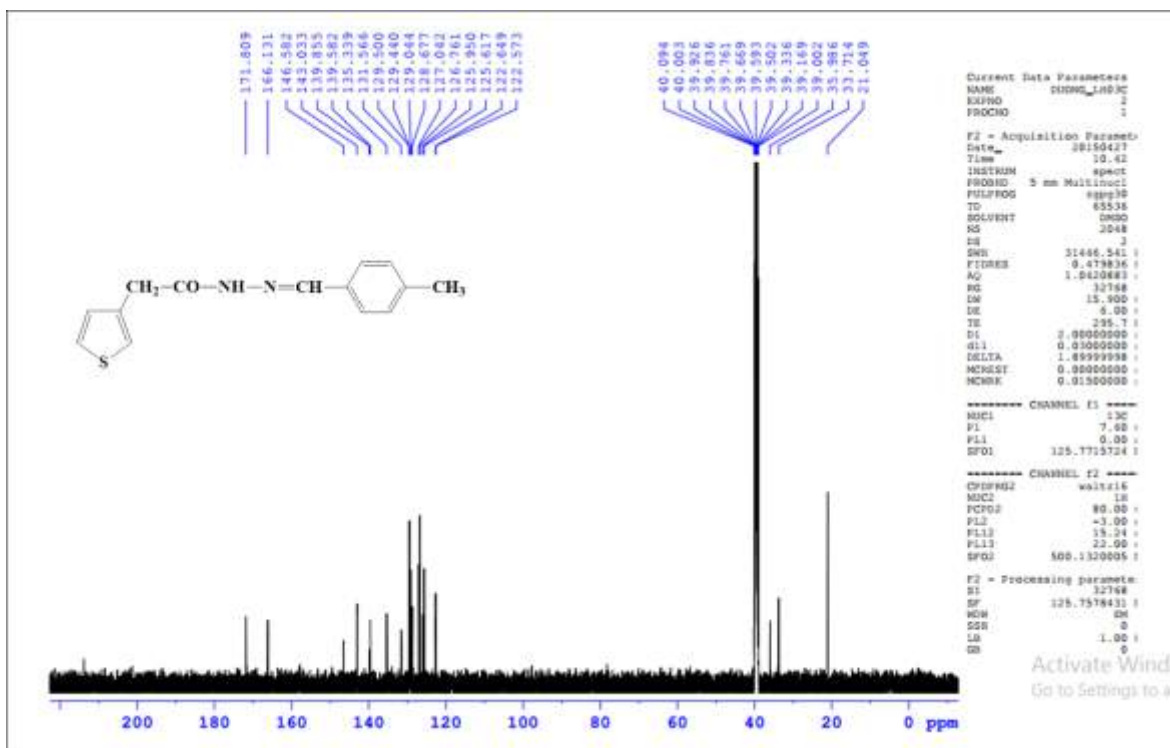
Hình 97. Phổ ¹³C-NMR của 92



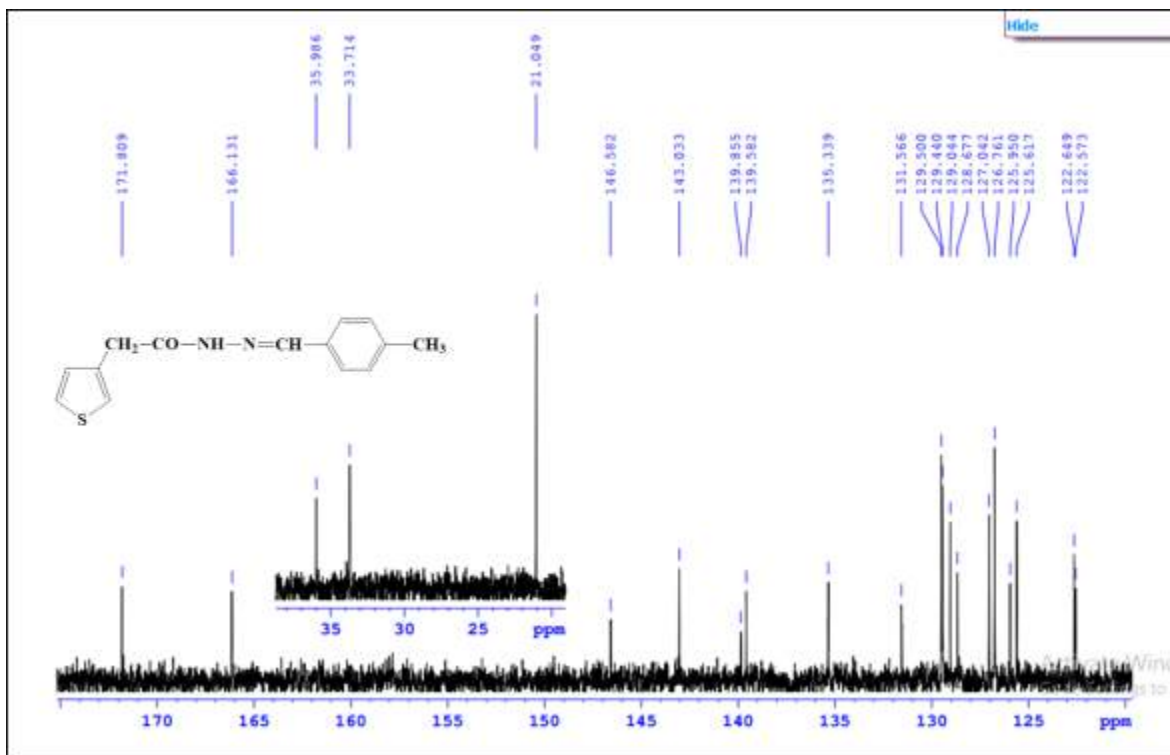
Hình 98. Phổ ¹H-NMR của 93



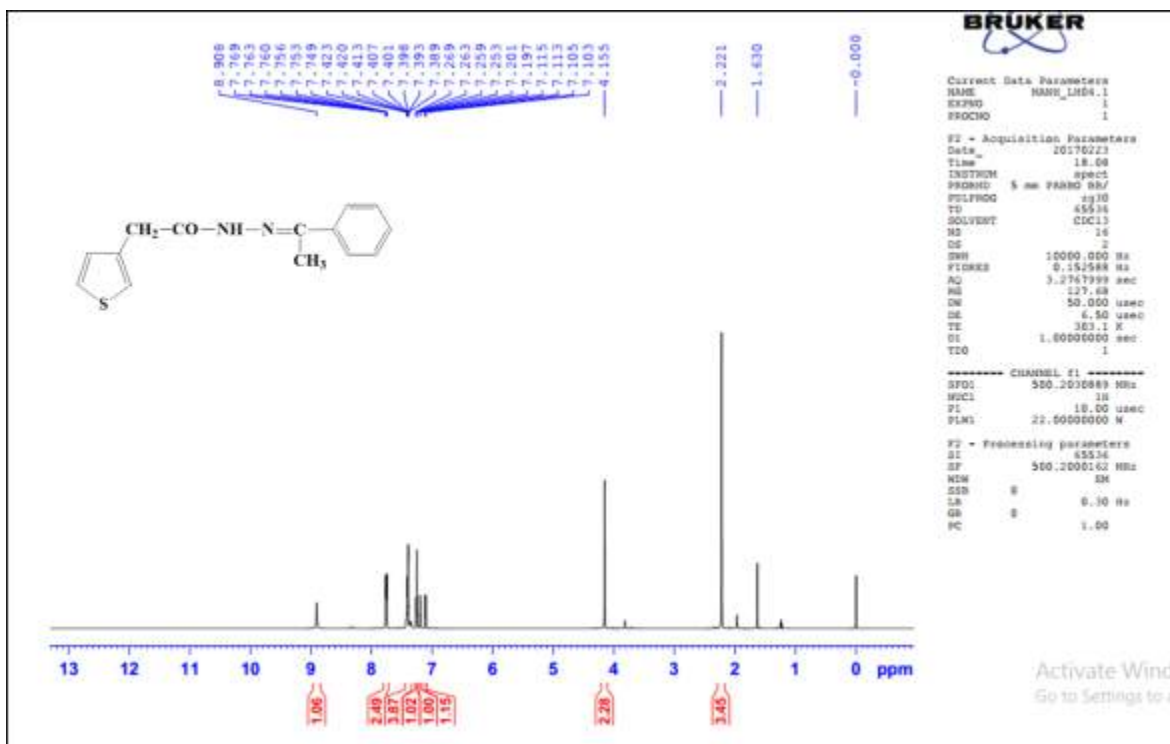
Hình 99. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 93



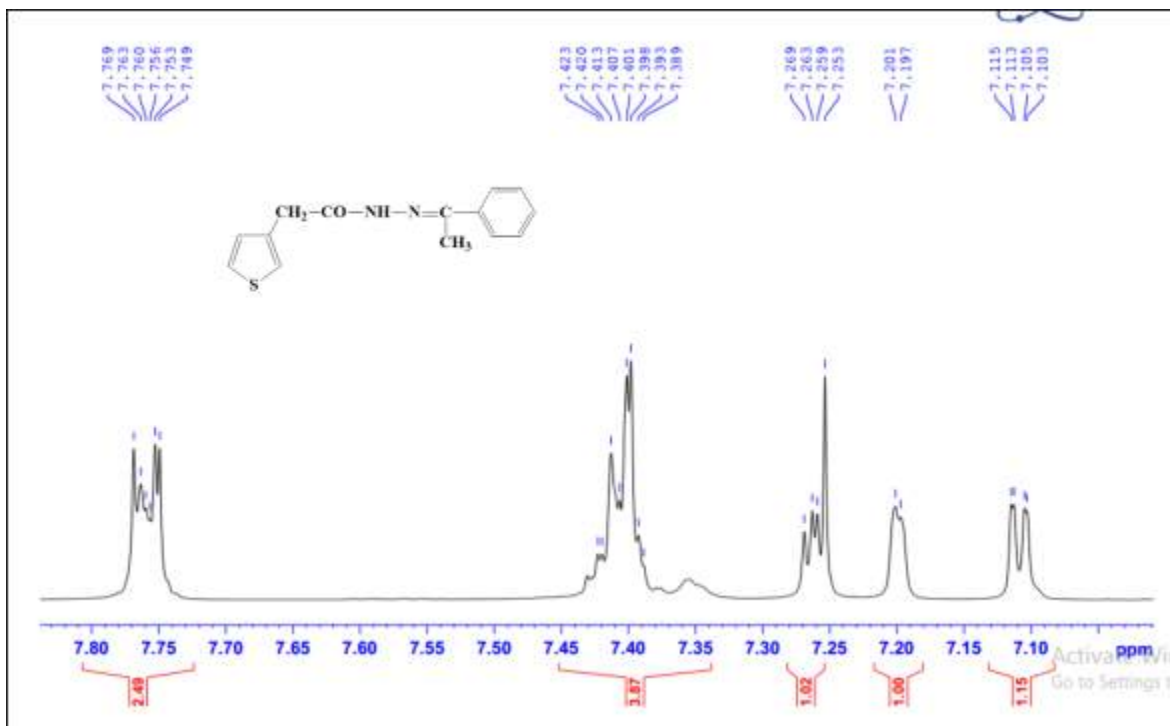
Hình 100. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 93



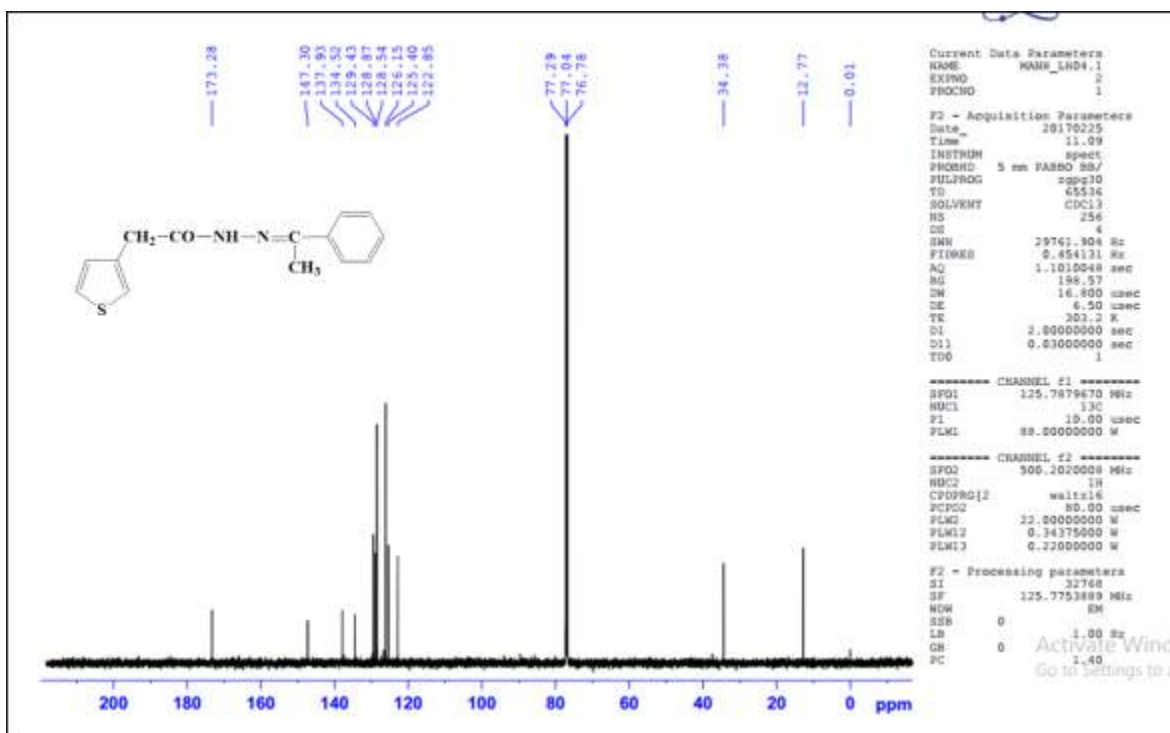
Hình 101. Phổ ¹³C-NMR của 93



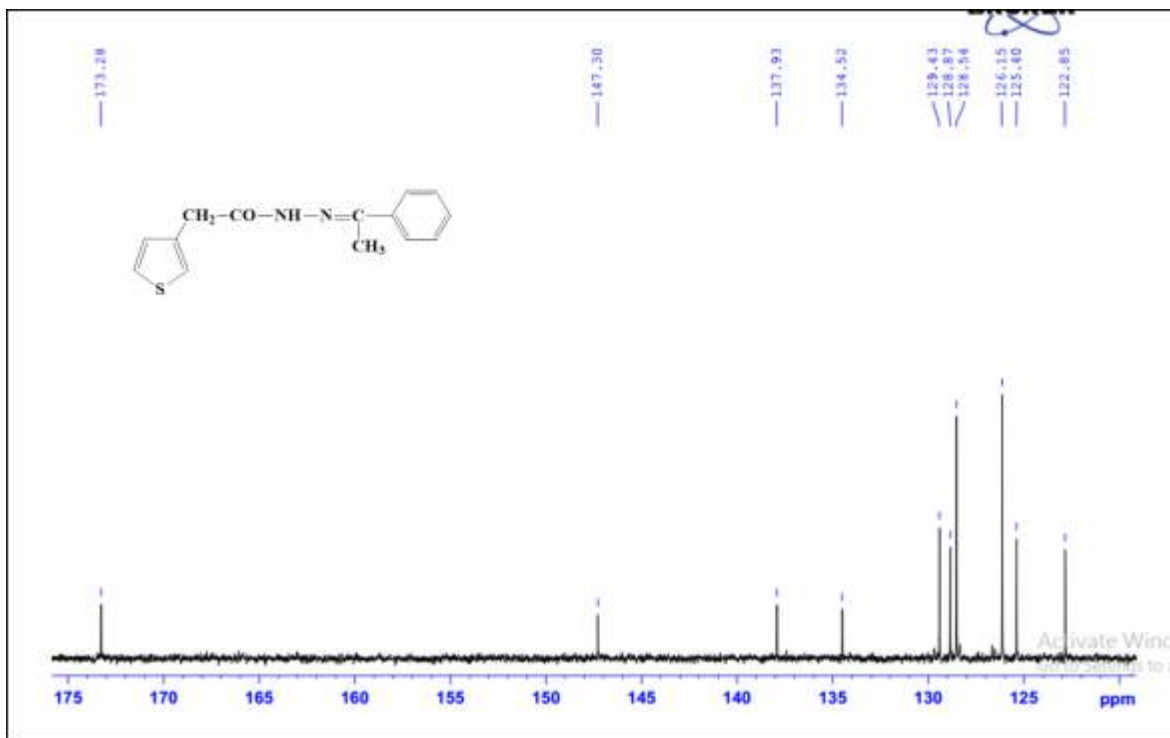
Hình 102. Phổ ¹H-NMR của 94



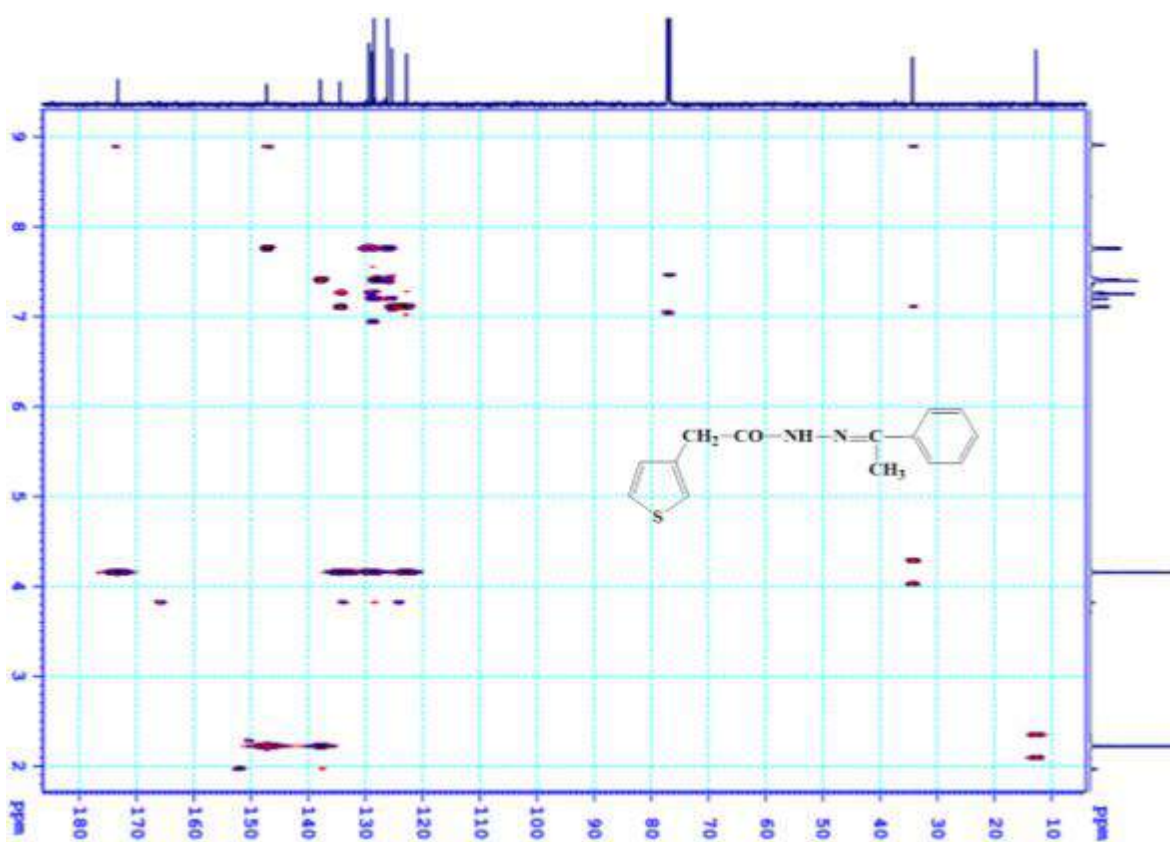
Hình 103. Phổ ¹H-NMR của 94



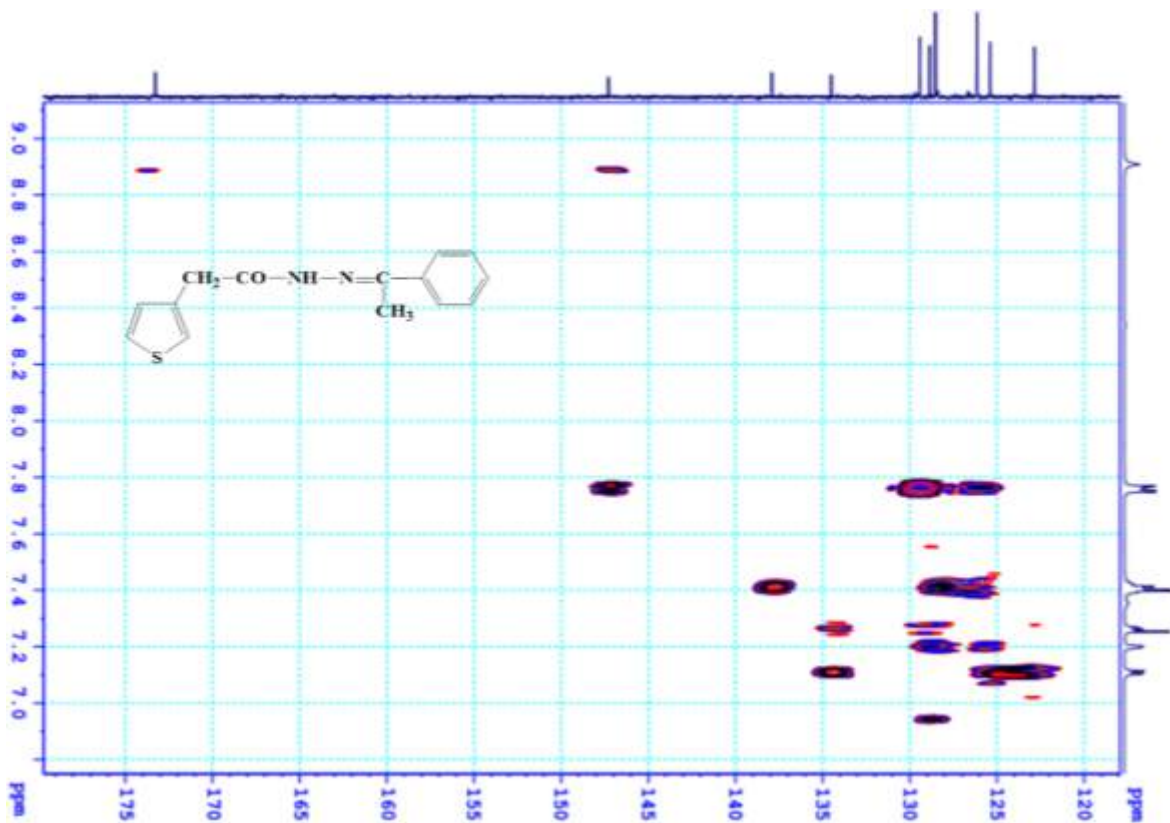
Hình 104. Phổ ¹³C-NMR của 94



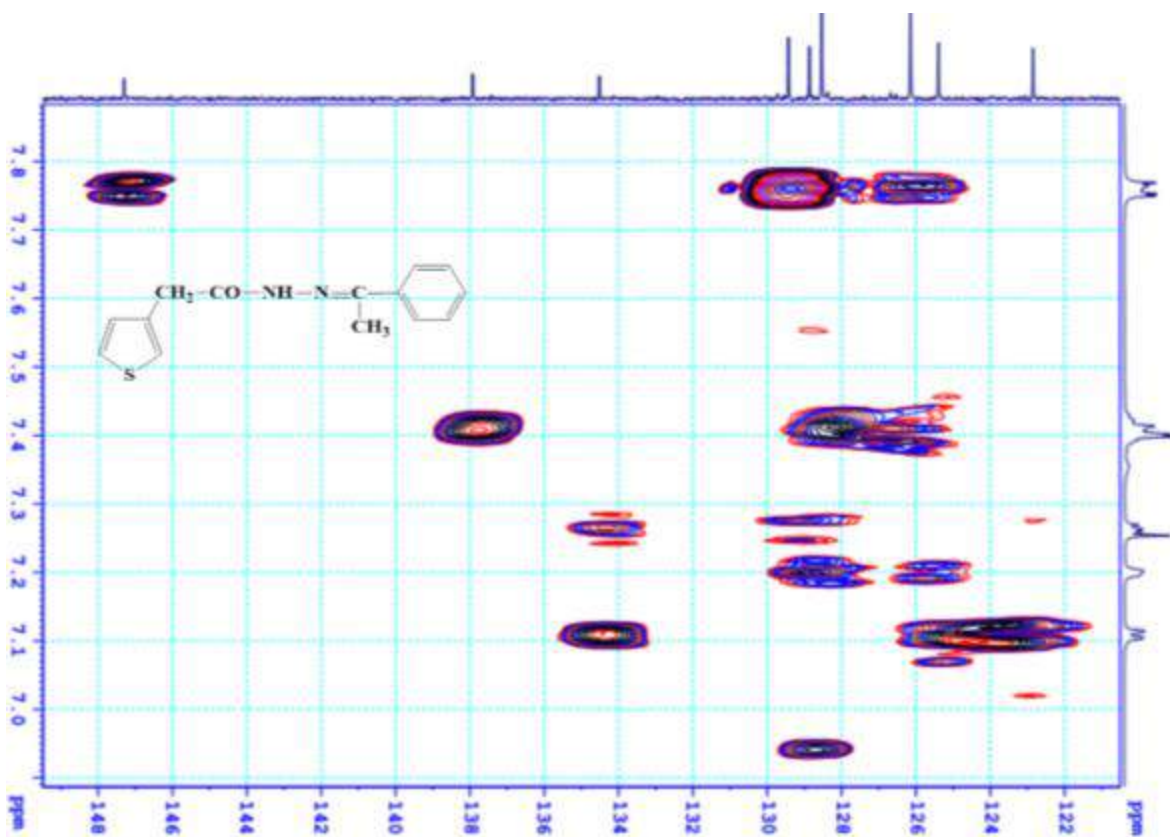
Hình 105. Phổ ^{13}C -NMR của 94



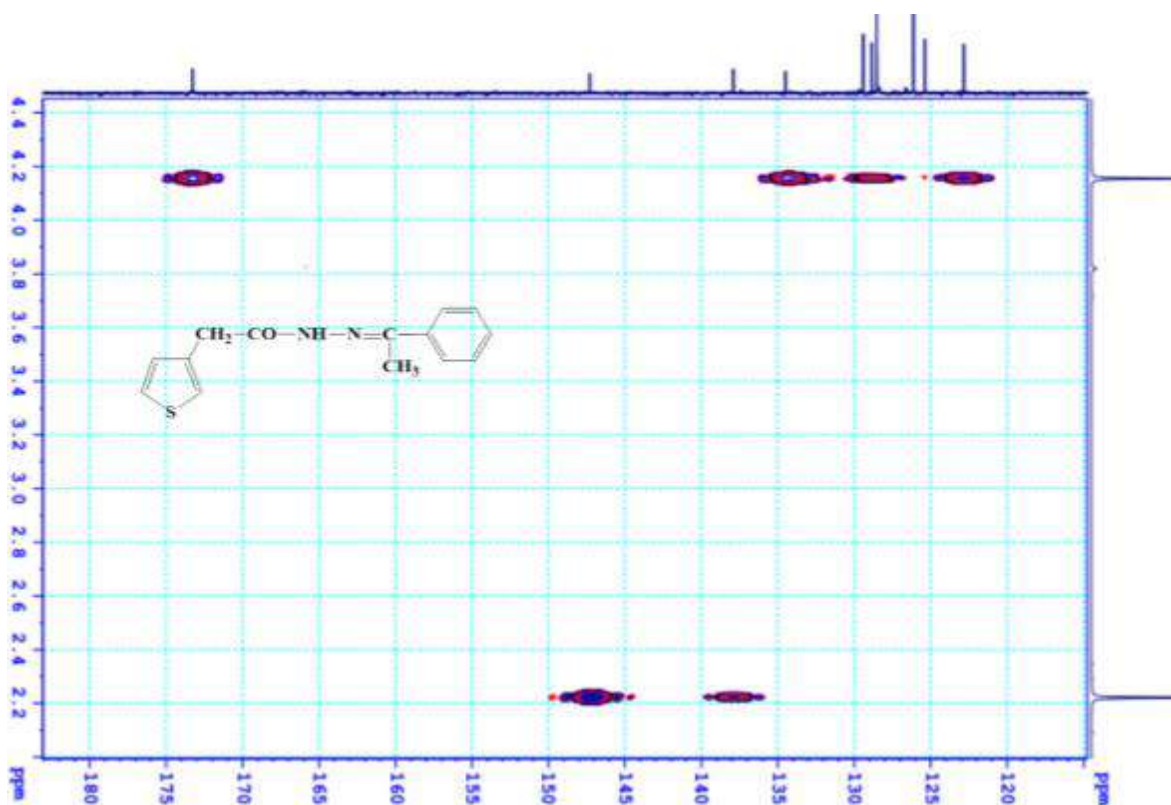
Hình 106. Phổ HMBC của 94



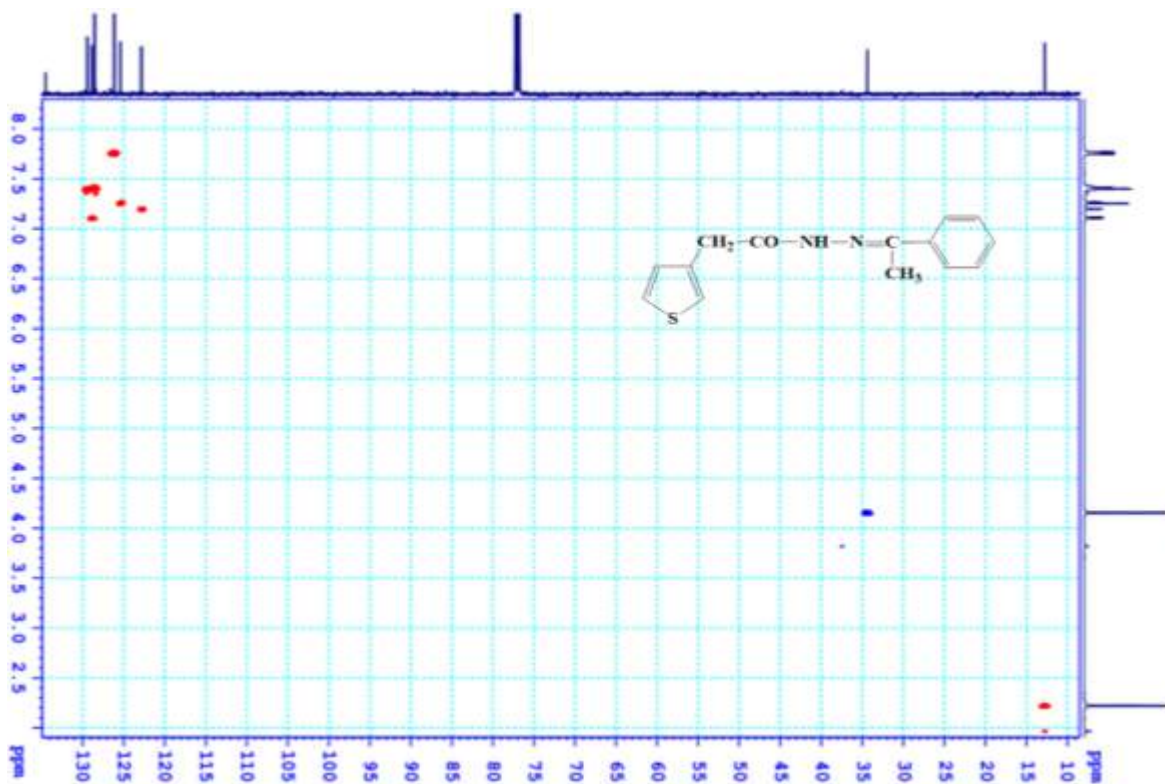
Hình 107. Phổ HMBC của 94



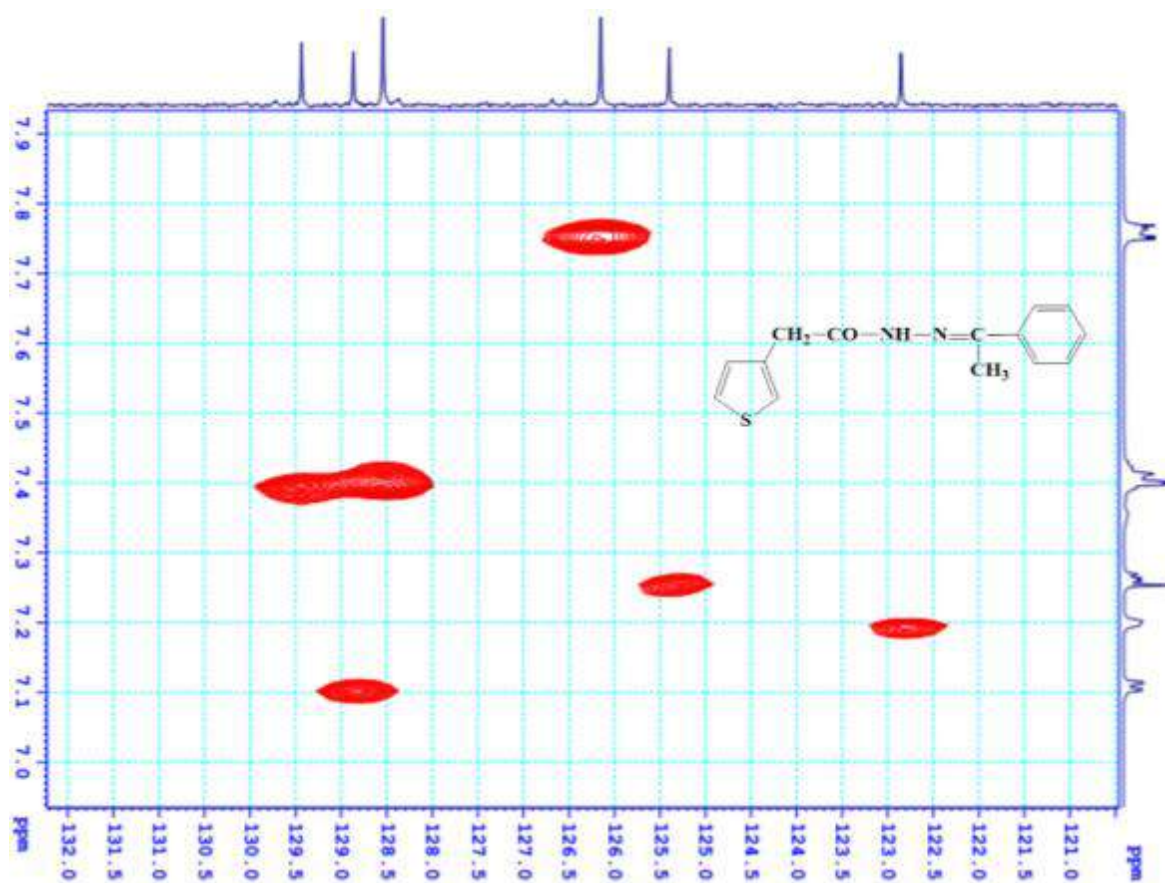
Hình 108. Phổ HMBC của 94



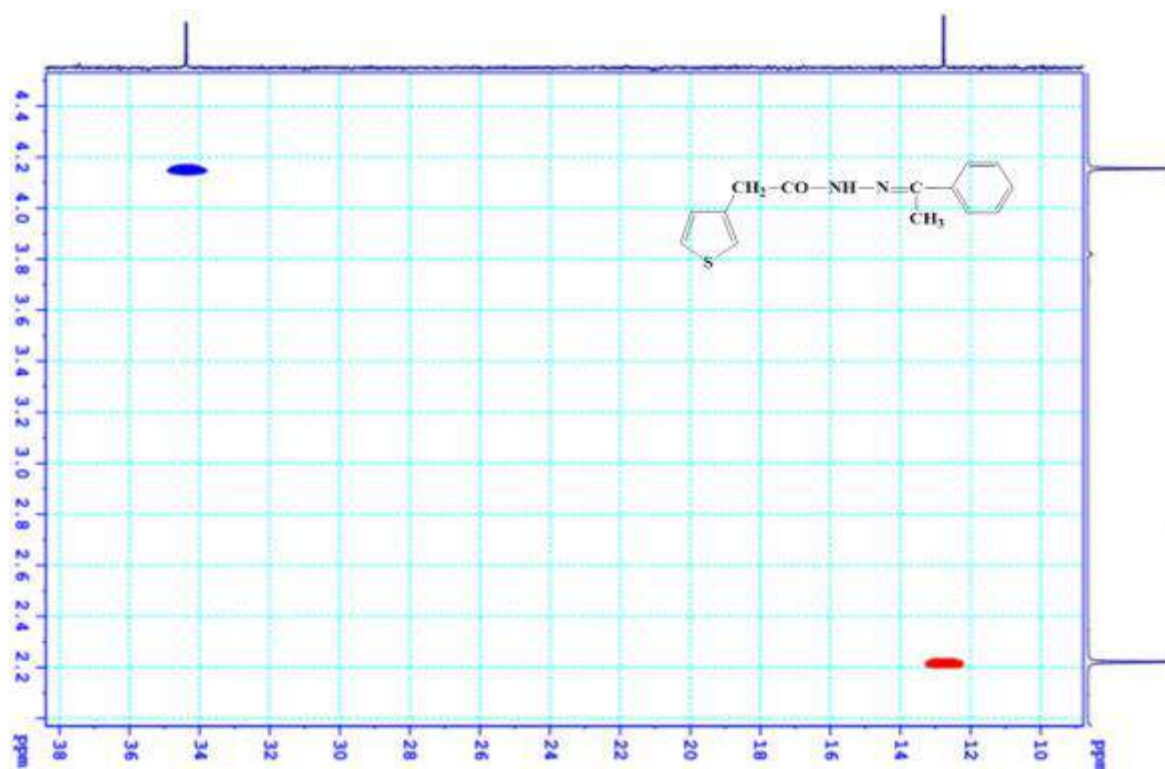
Hình 109. Phổ HMBC của 94



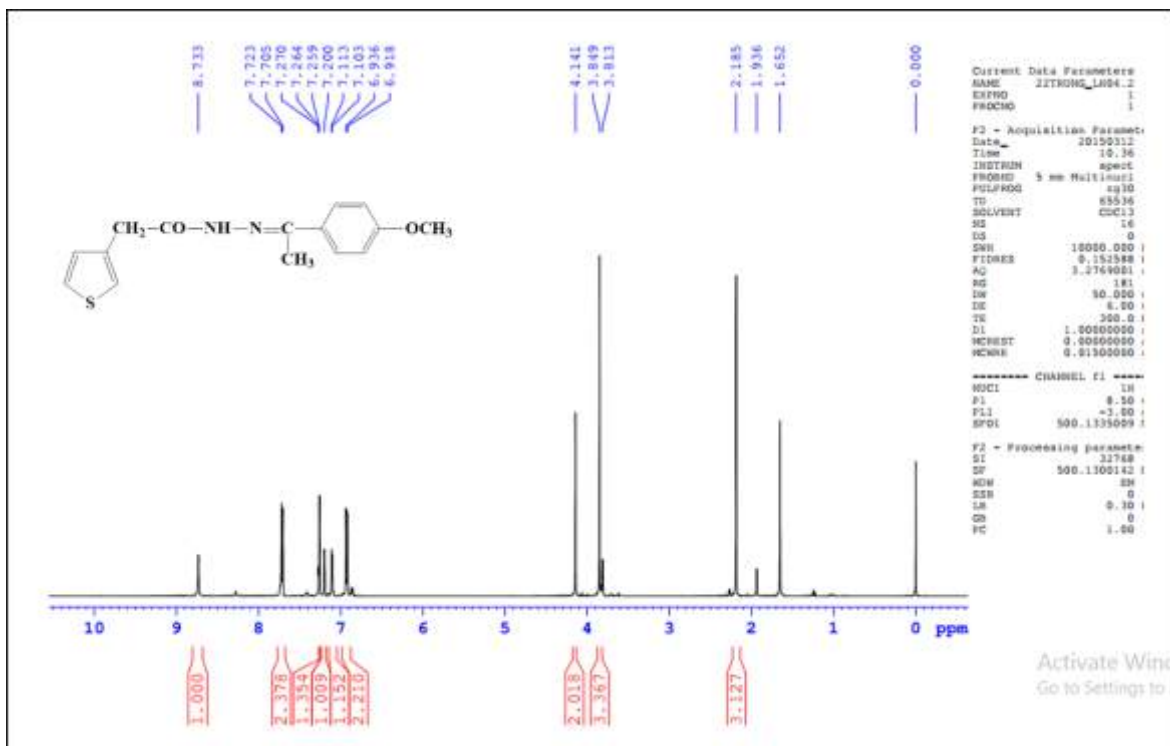
Hình 110. Phổ HSQC của 94



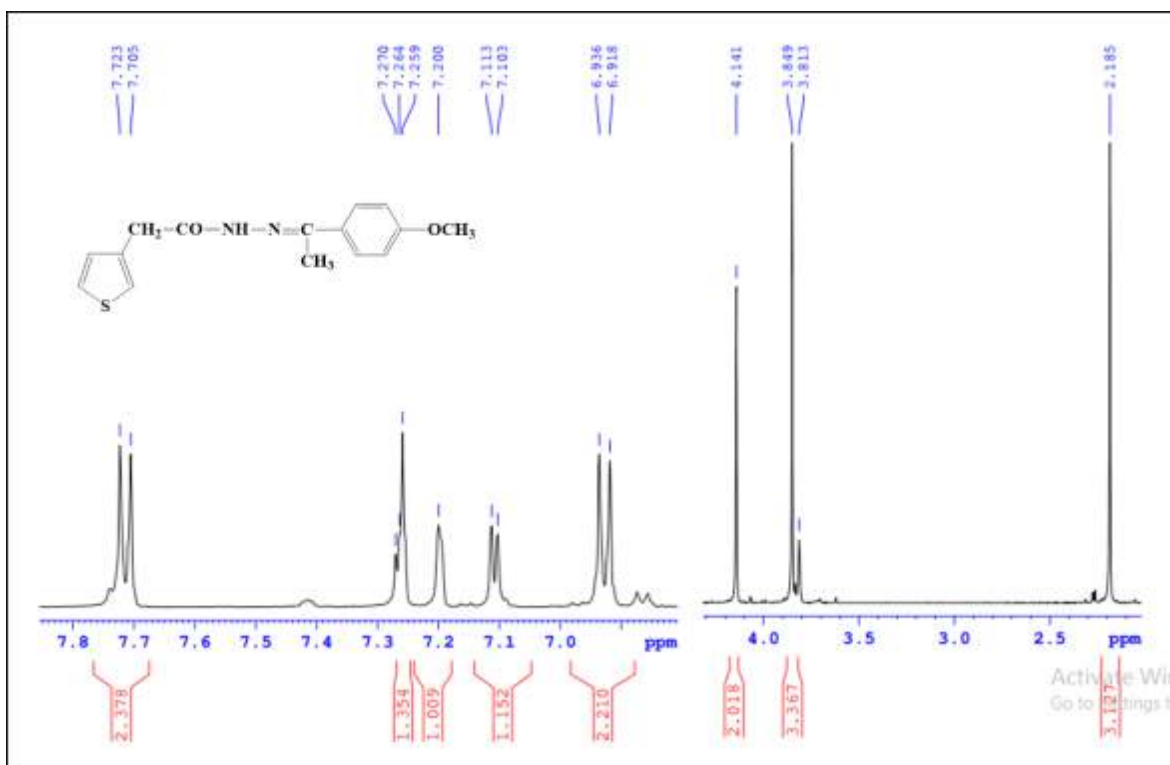
Hình 111. Phổ HSQC của 94



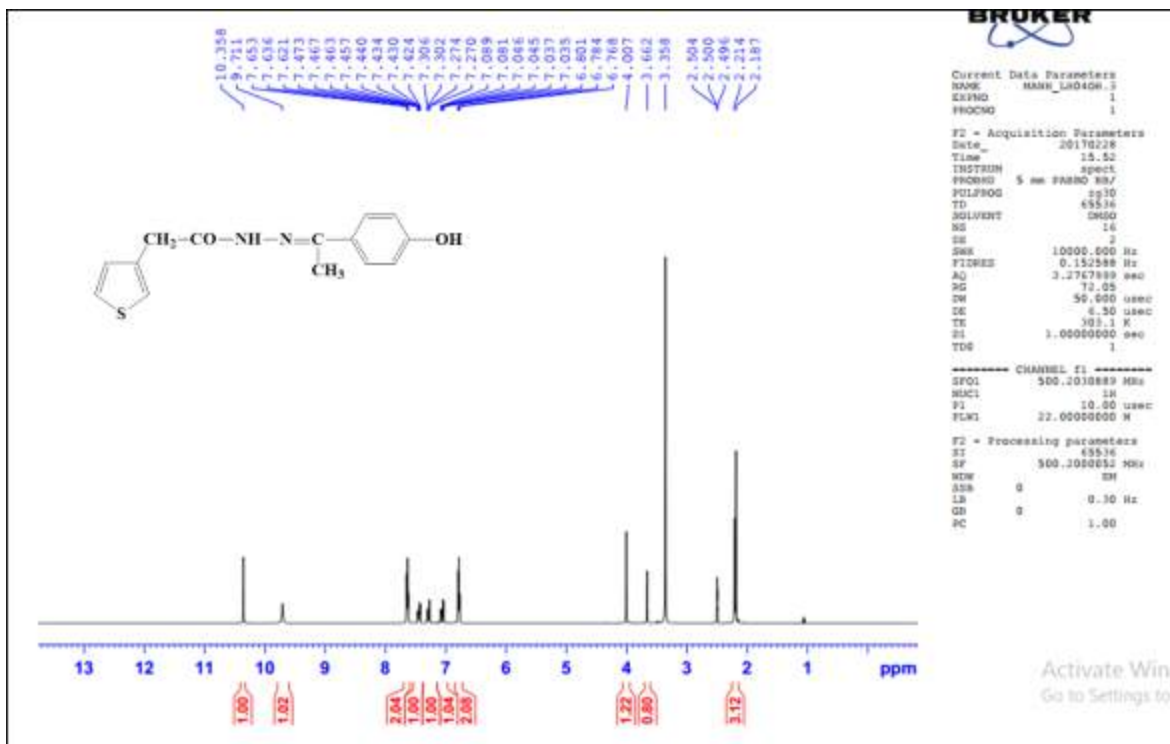
Hình 112. Phổ HSQC của 94



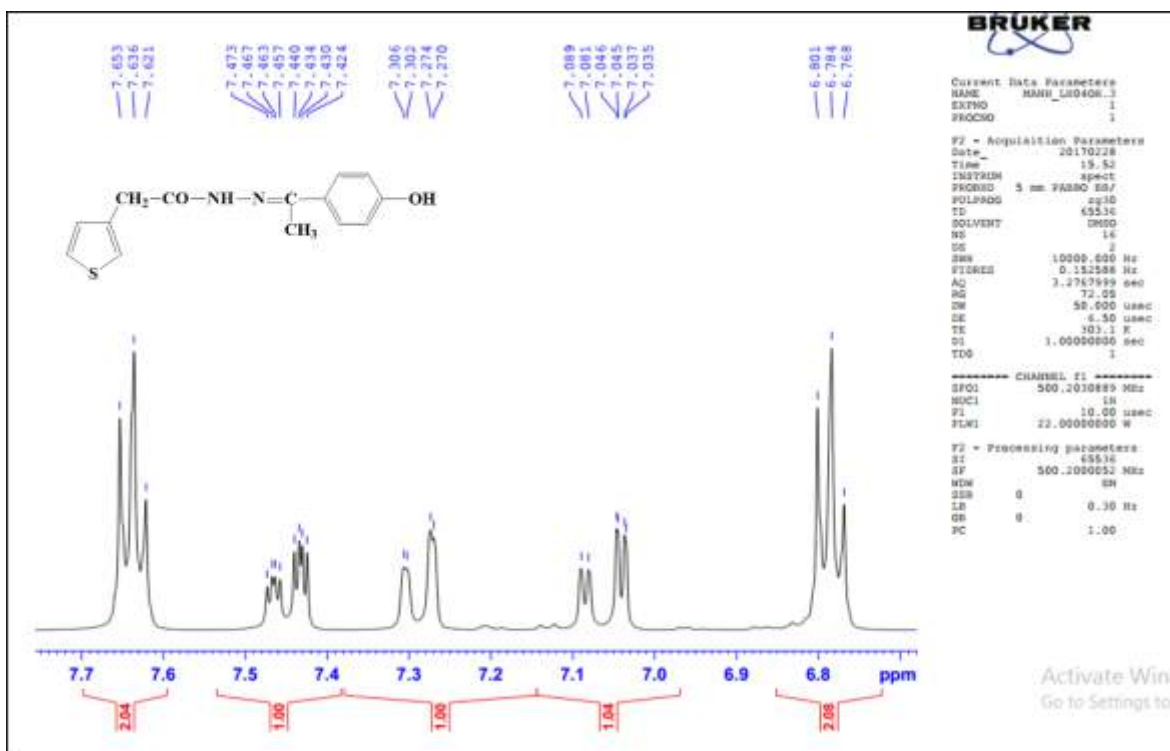
Hình 113. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 95



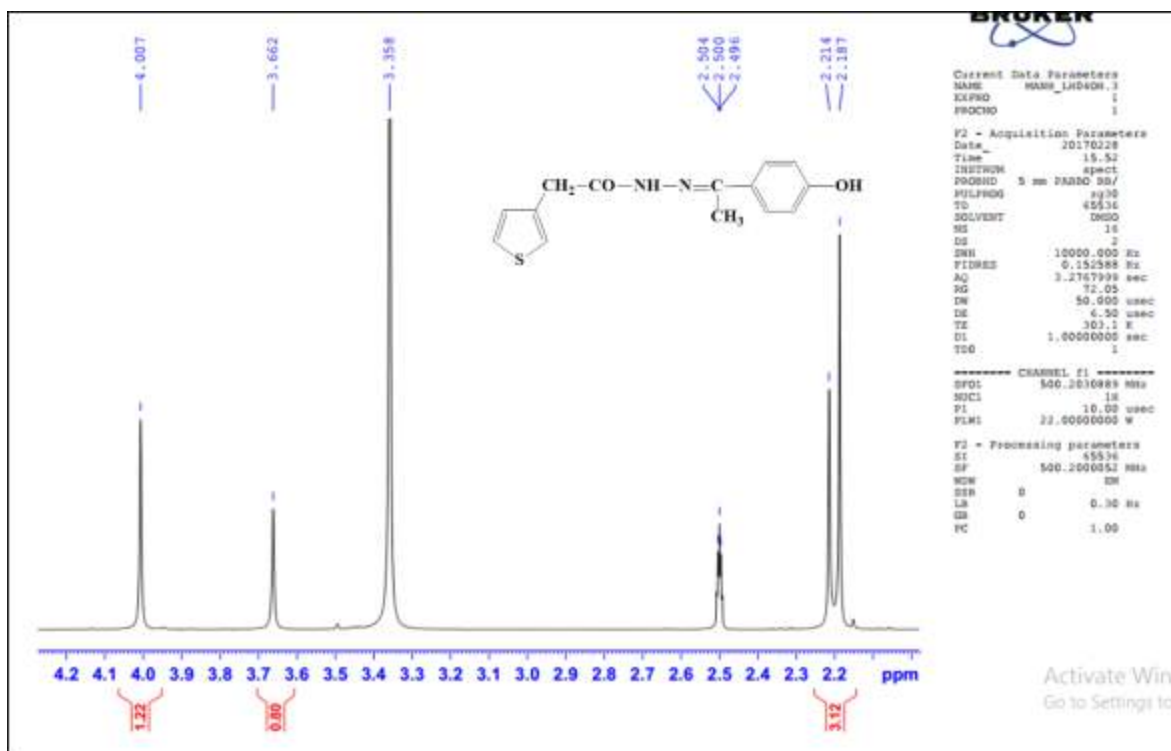
Hình 114. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 95



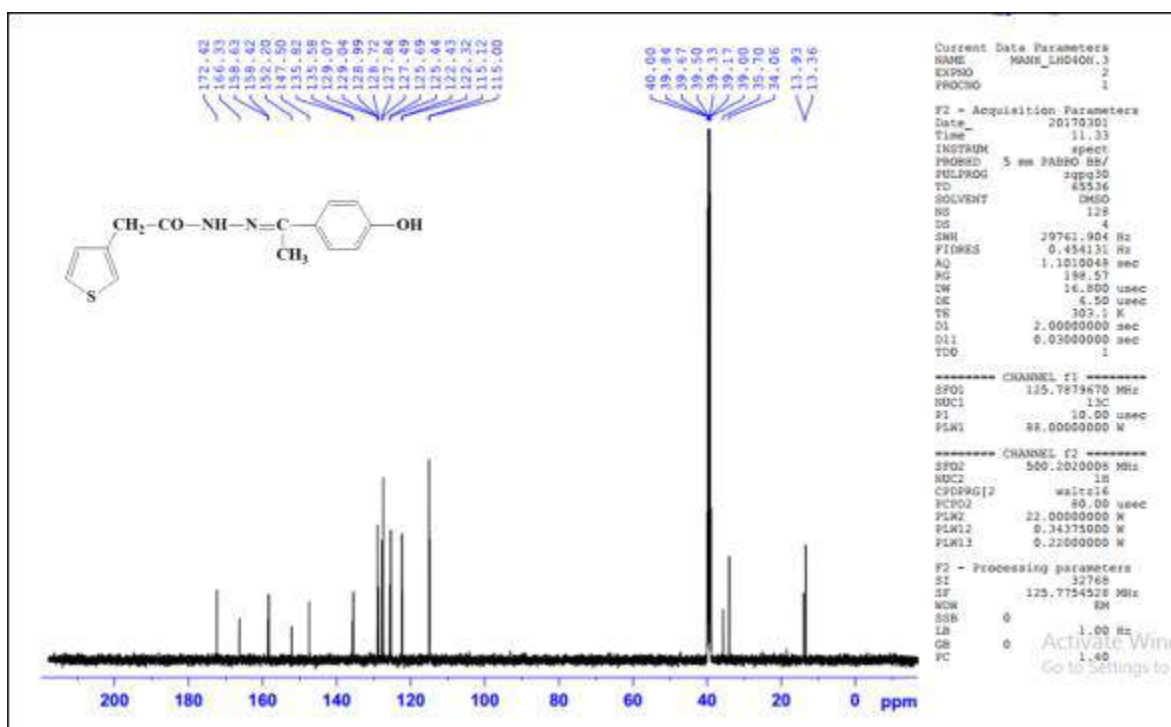
Hình 115. Phổ $^1\text{H-NMR}$ 96



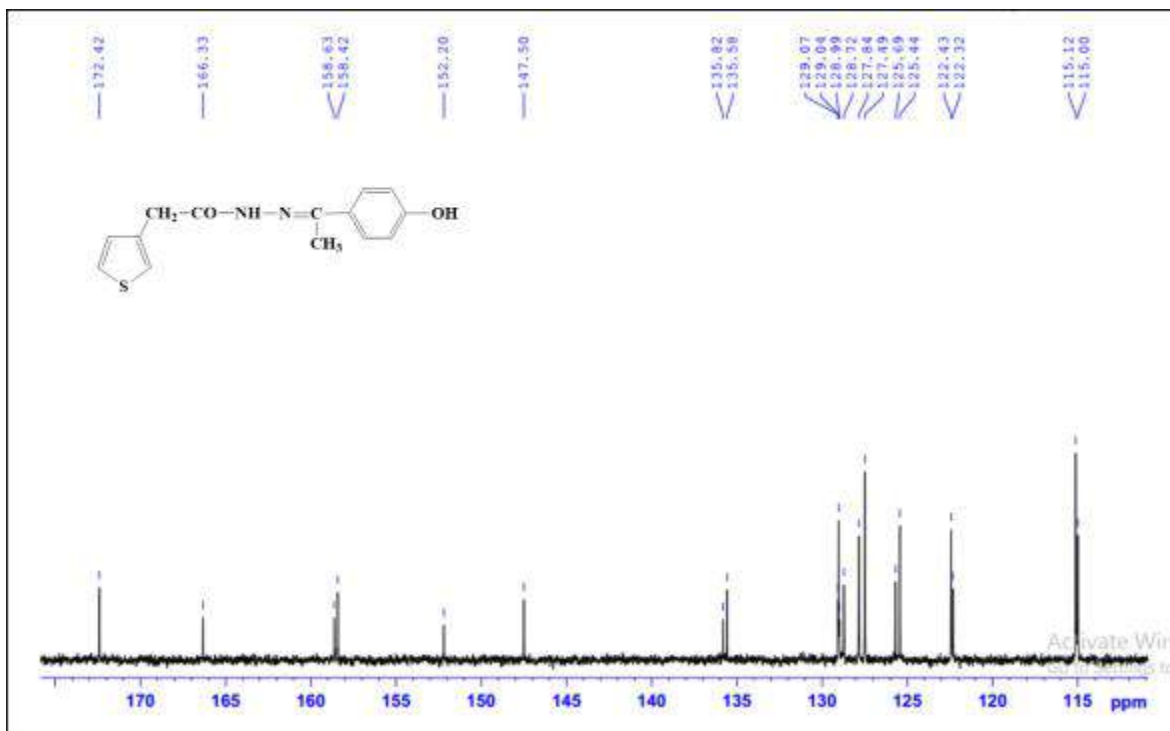
Hình 116. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 96



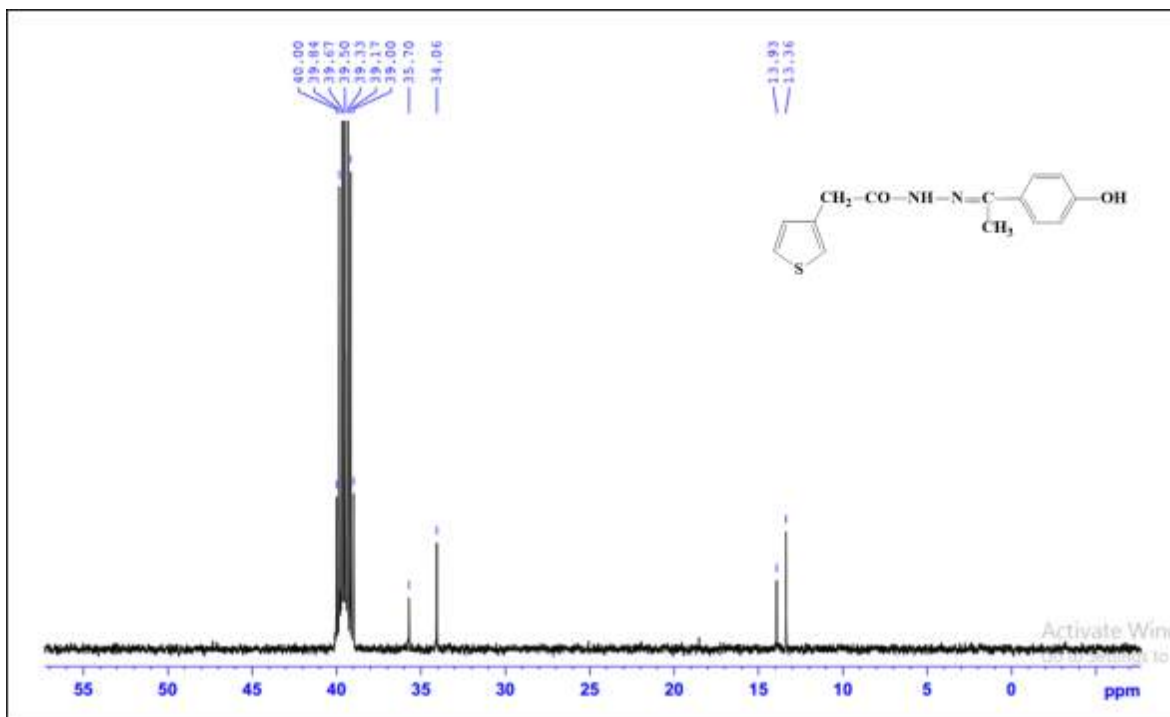
Hình 117. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 96



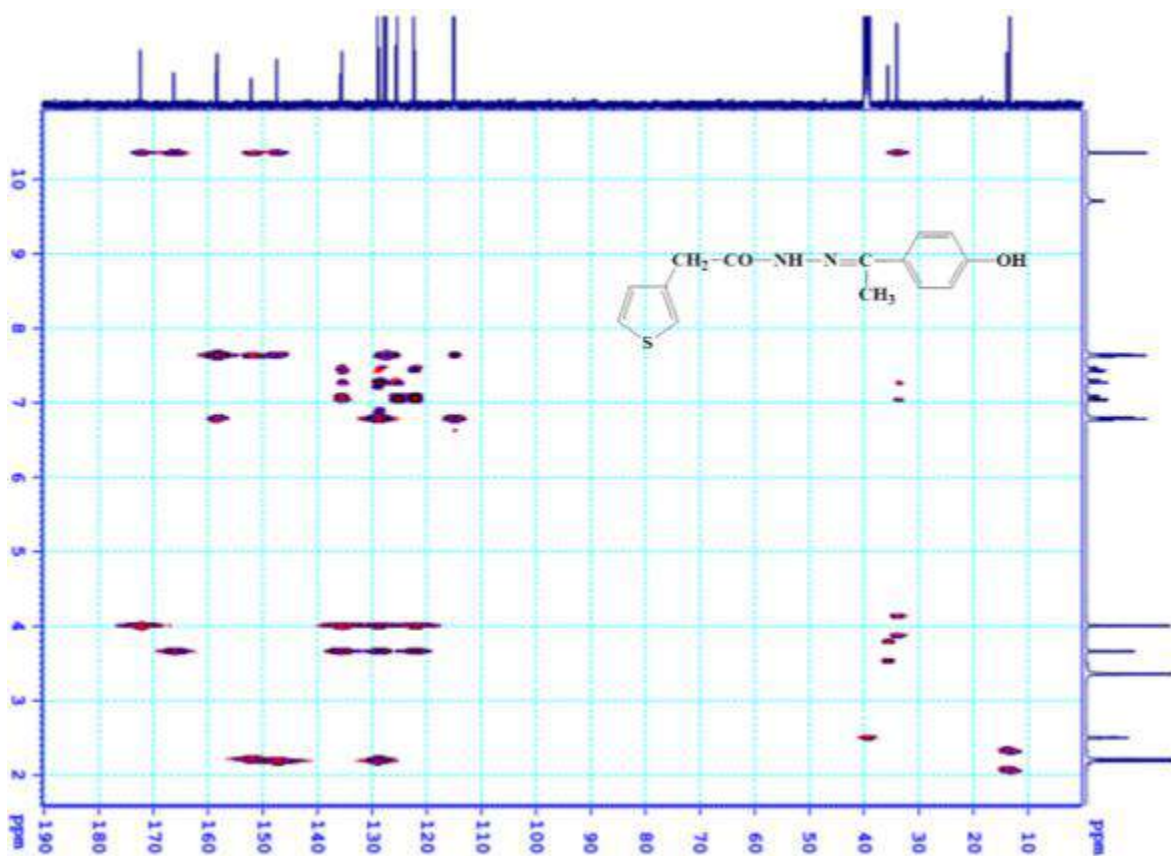
Hình 118. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 96



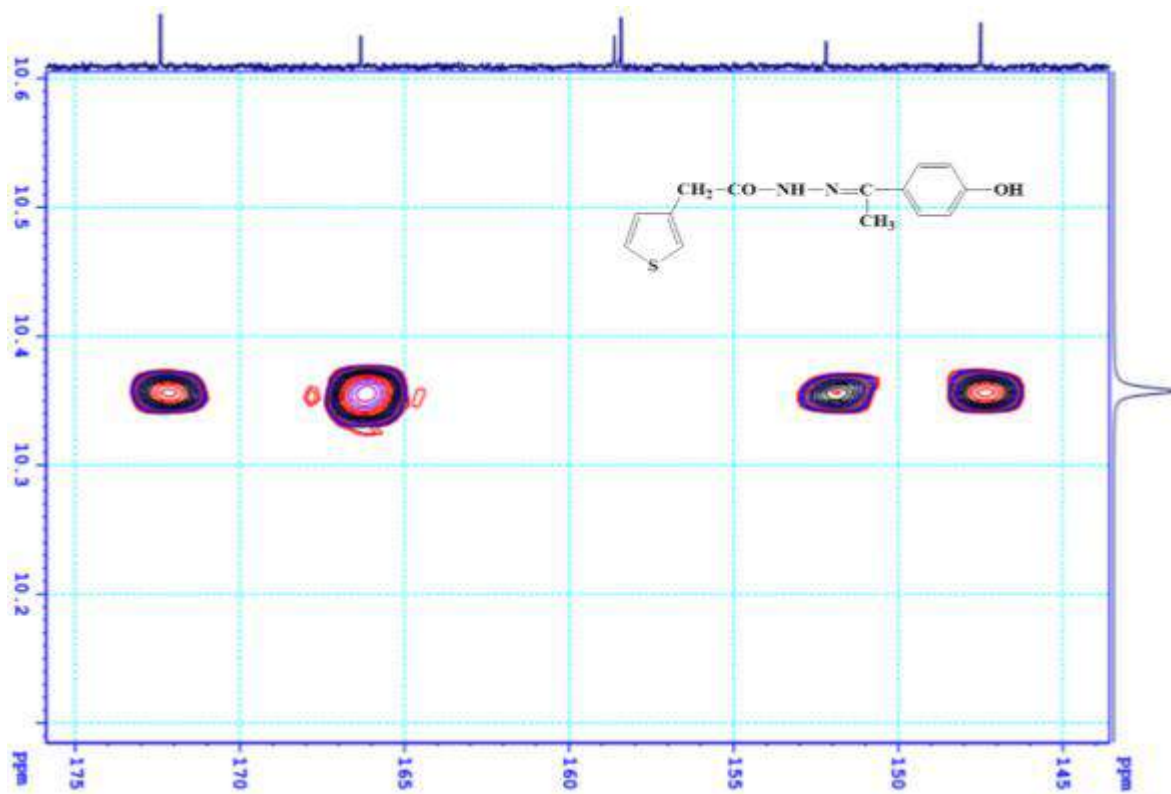
Hình 119. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 96



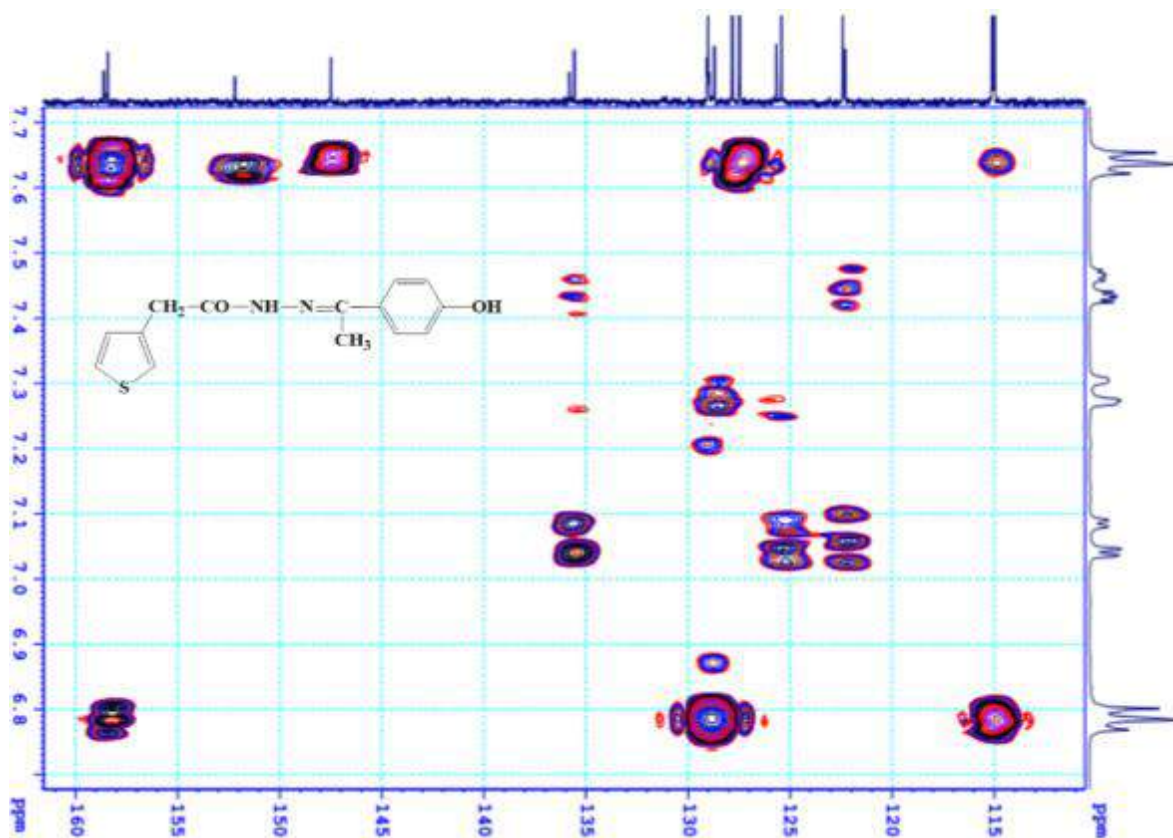
Hình 120. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 96



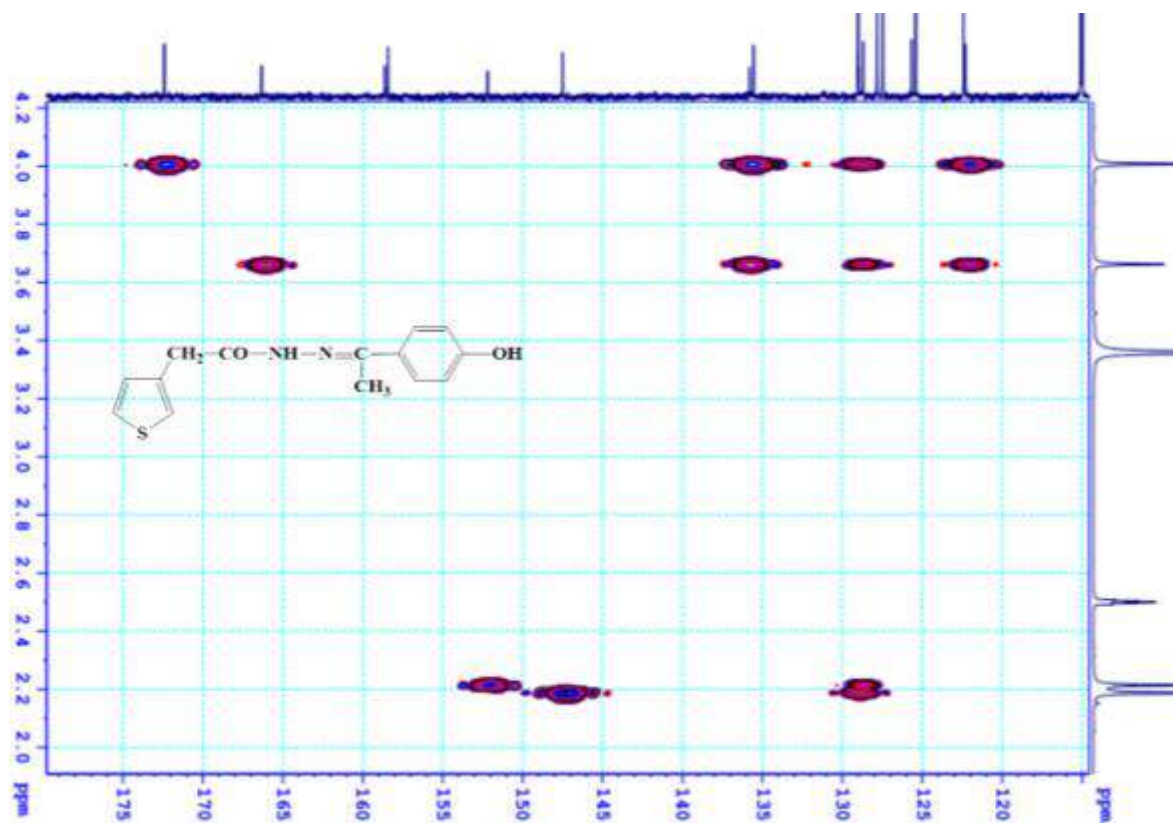
Hình 121. Phổ HMBC của 96



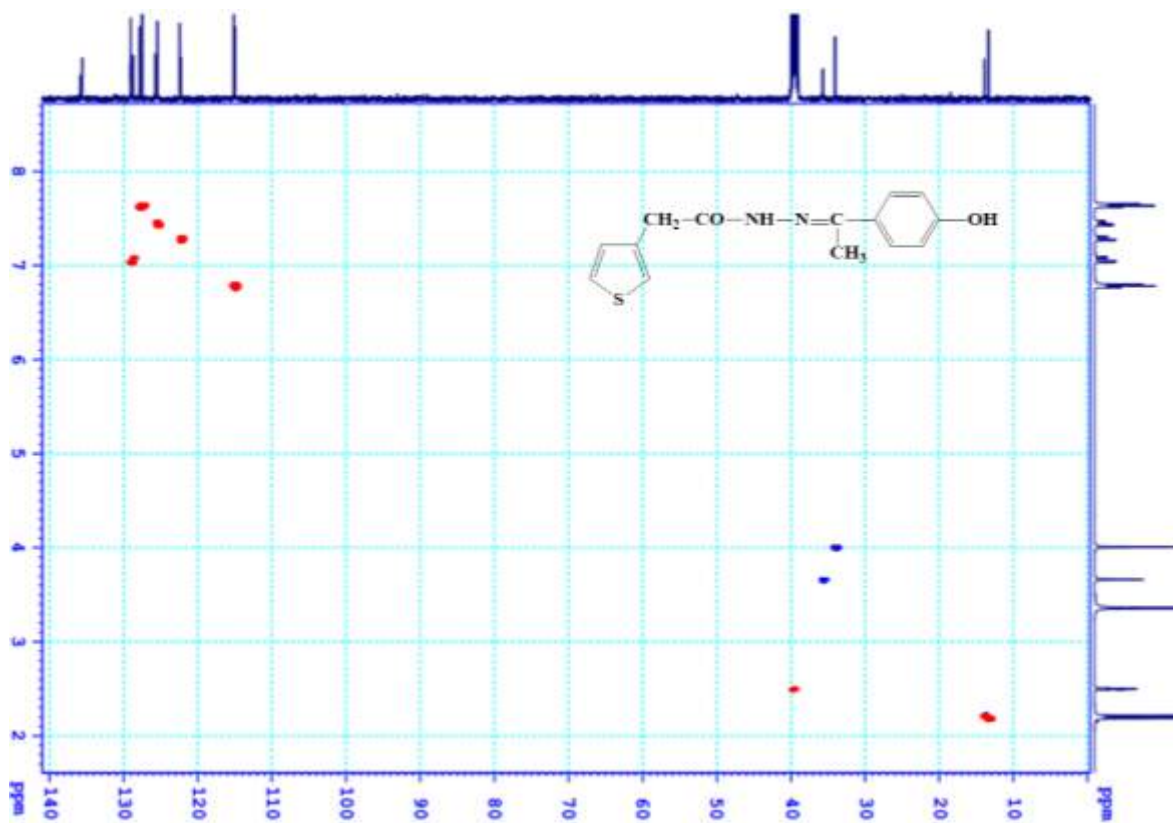
Hình 122. Phổ HMBC của 96



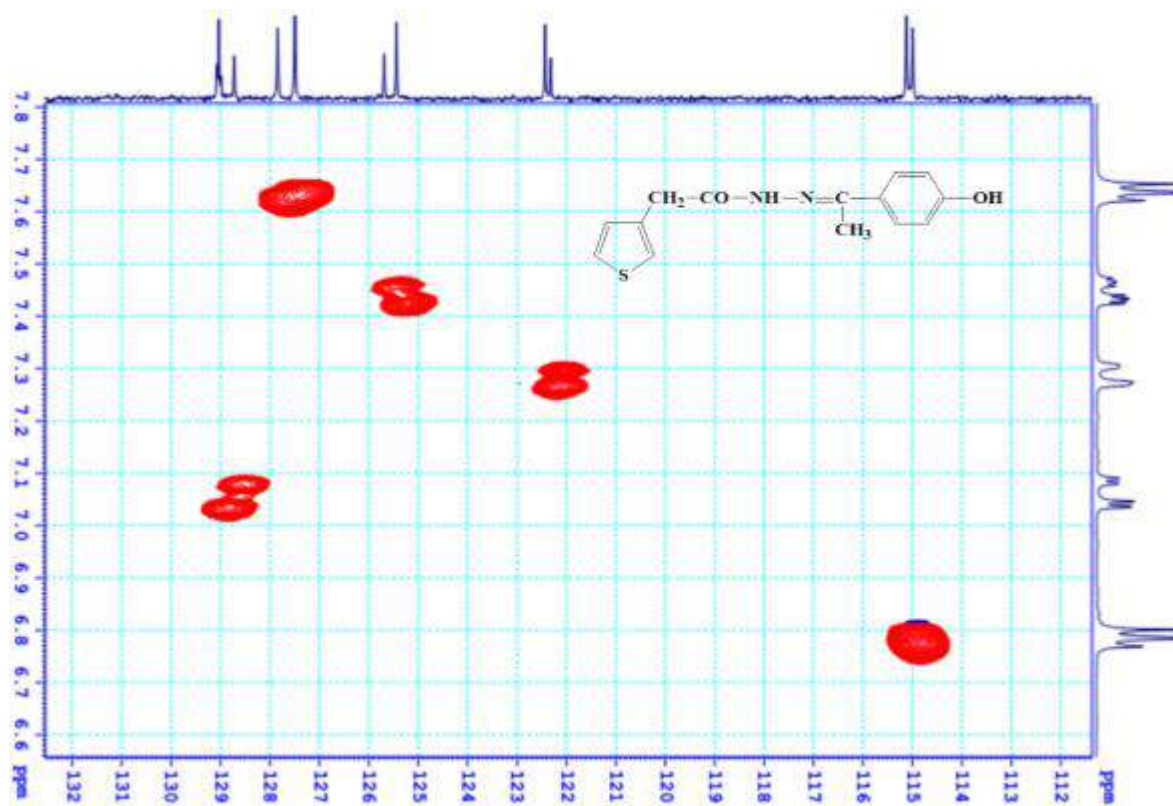
Hình 123. Phổ HMBC của 96



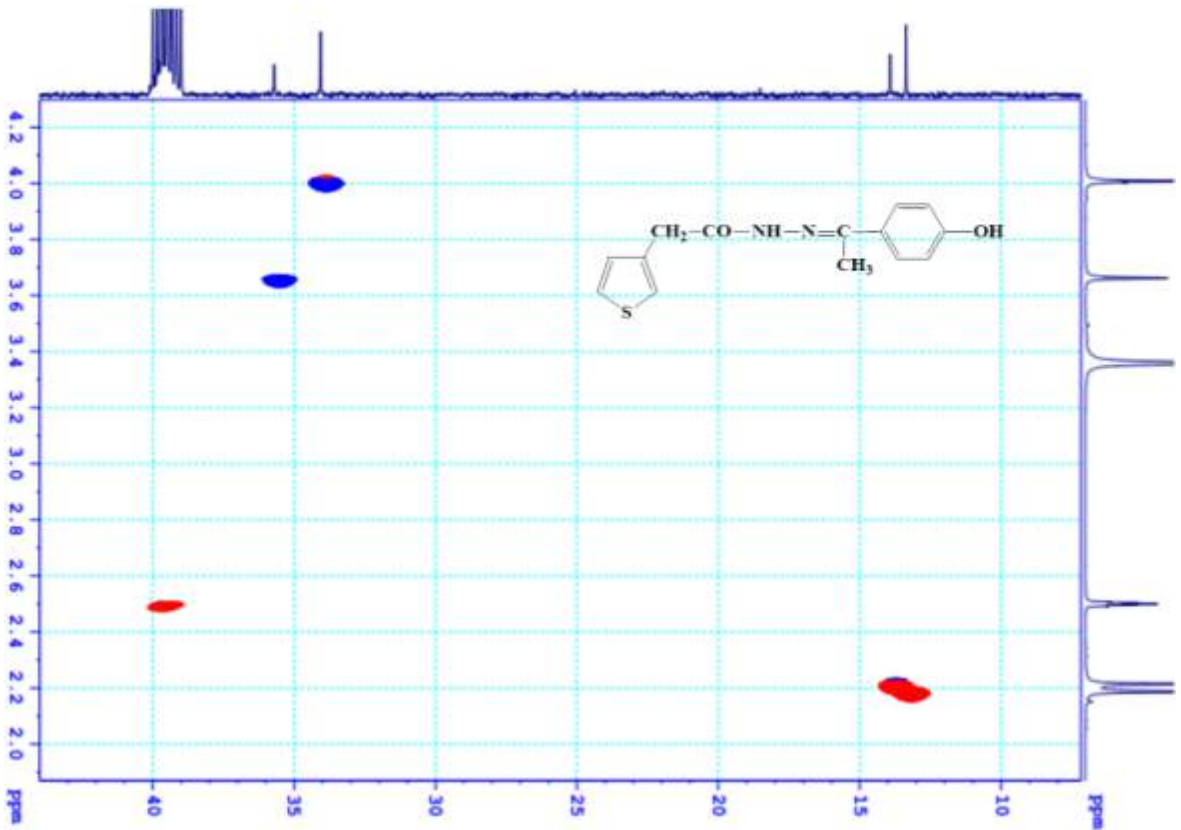
Hình 124. Phổ HMBC của 96



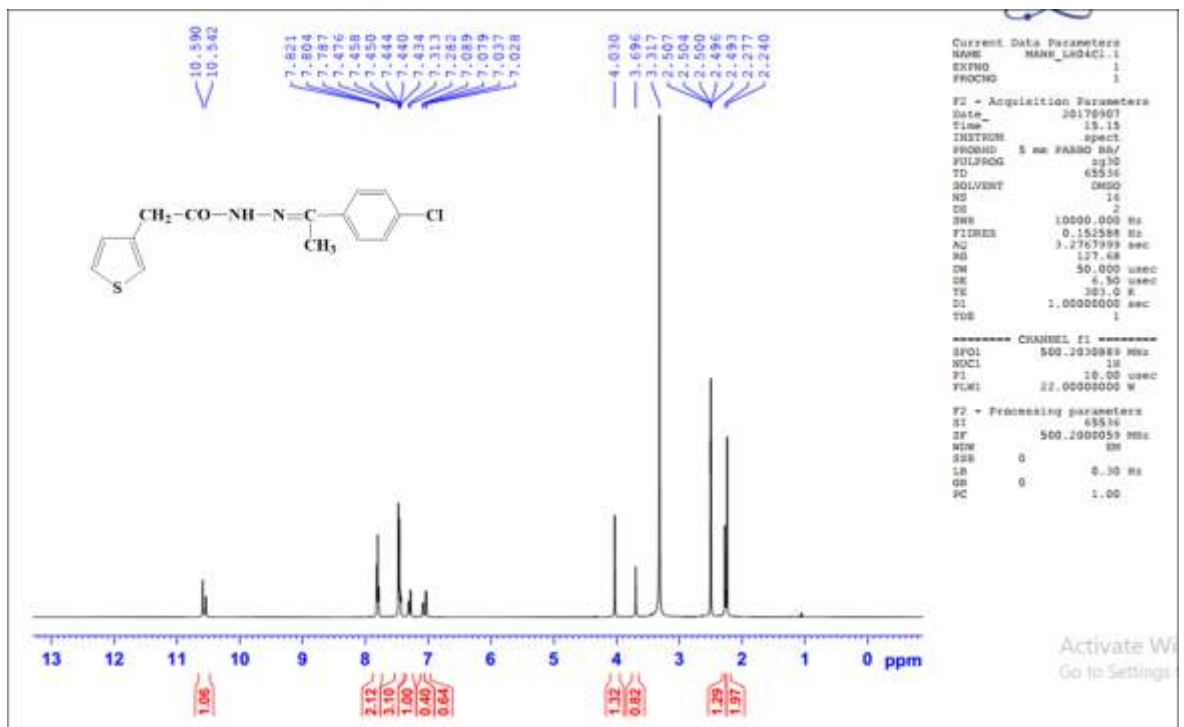
Hình 125. Phổ HSQC của 96



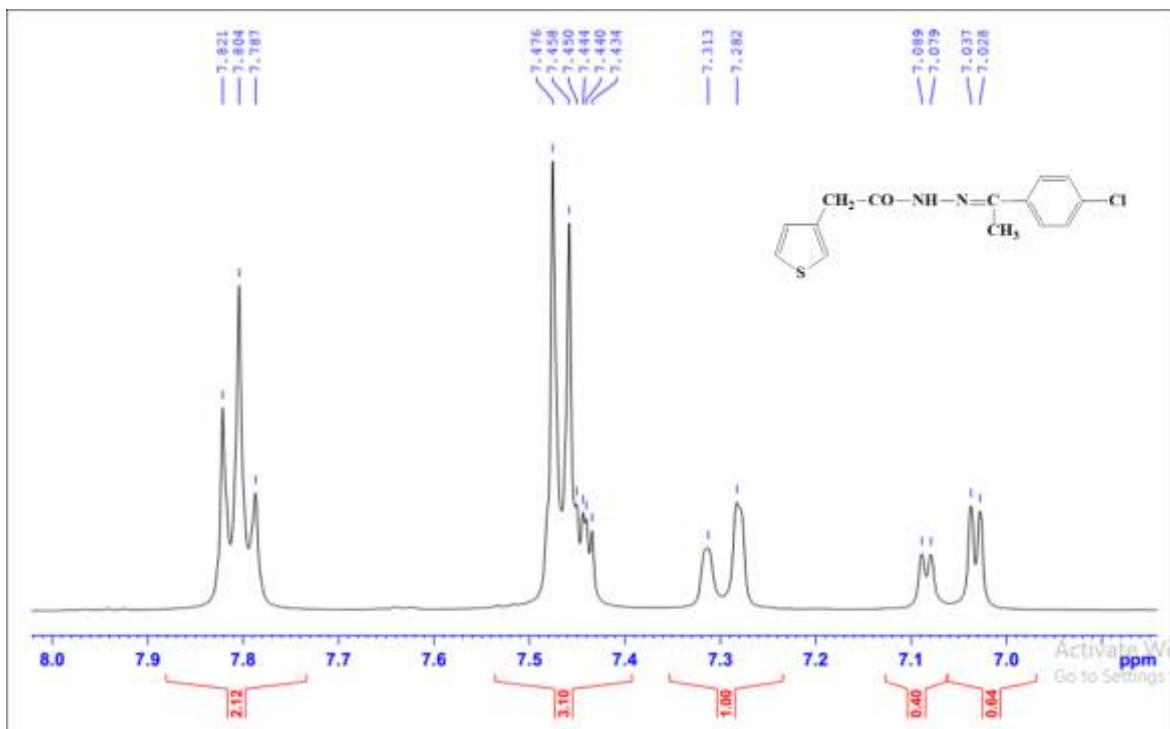
Hình 126. Phổ HSQC của 96



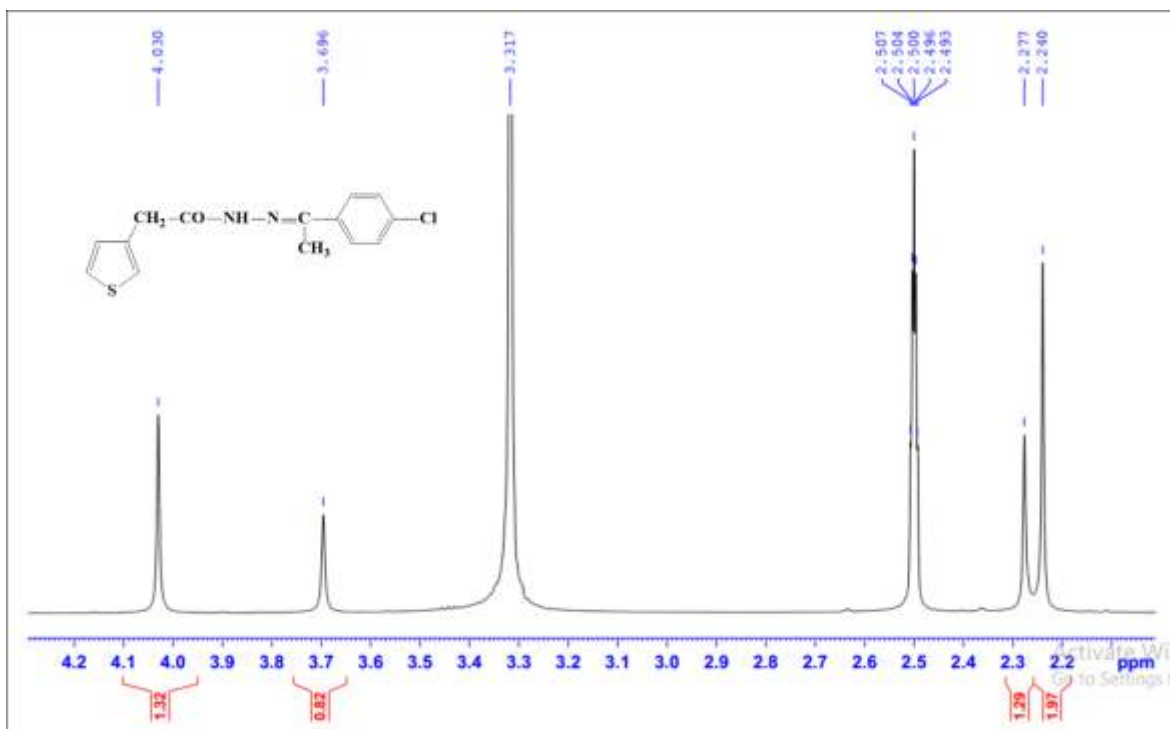
Hình 127. Phổ HSQC của 96



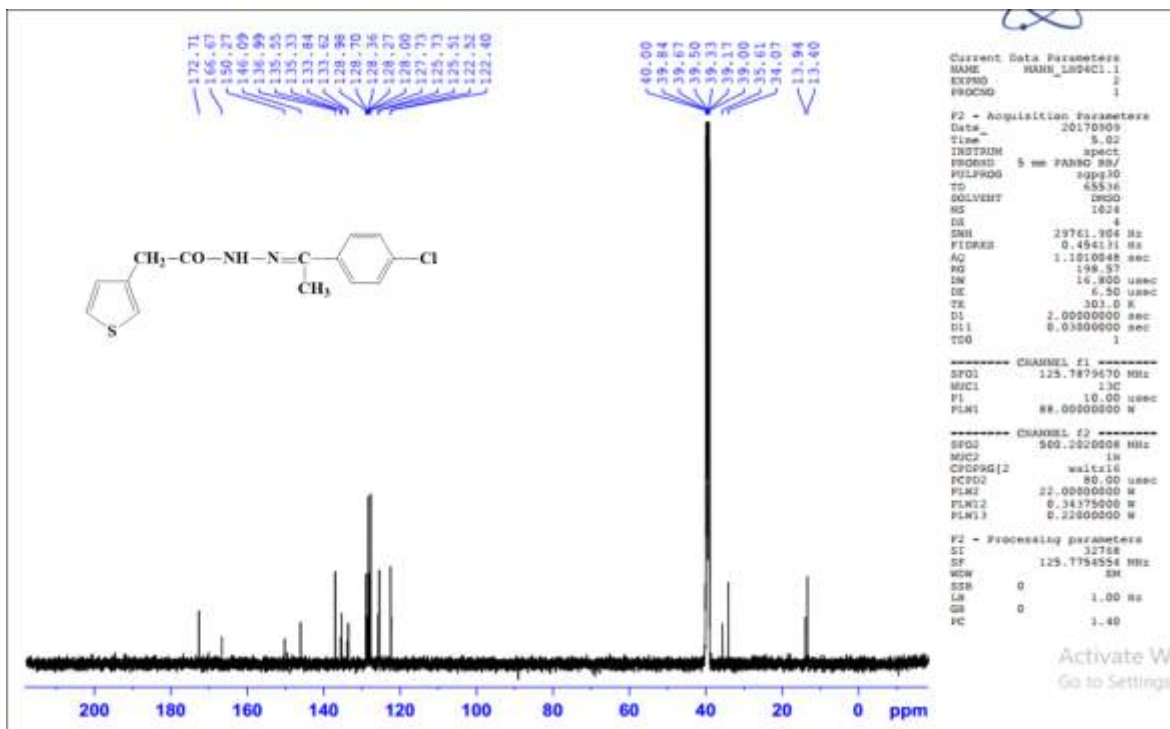
Hình 128. Phổ ¹H-NMR của 97



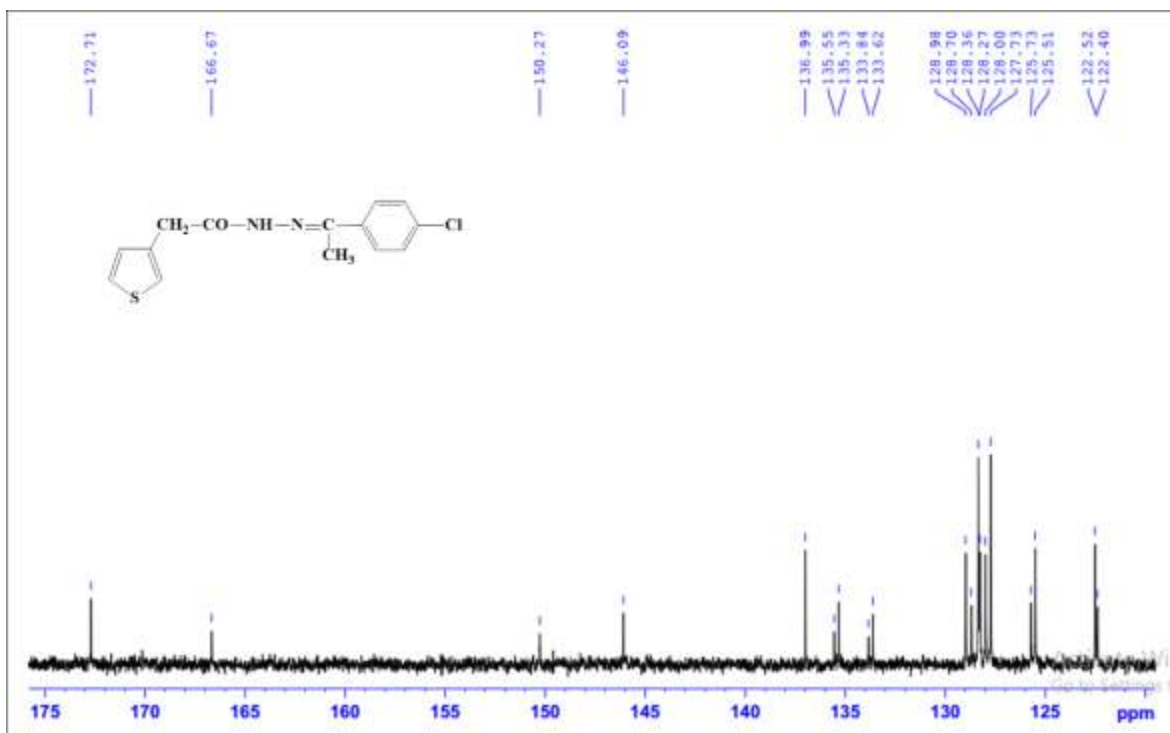
Hình 129. Phổ ¹H-NMR của 97



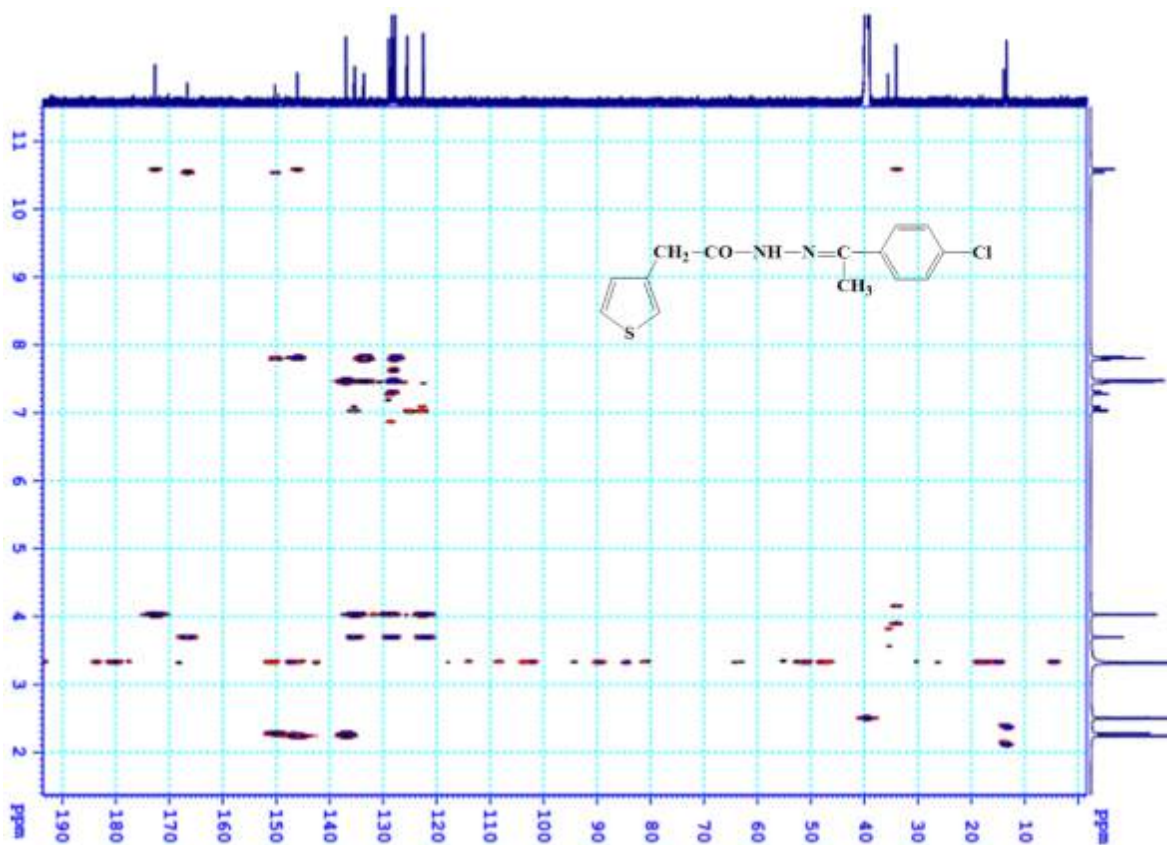
Hình 130. Phổ ¹H-NMR của 97



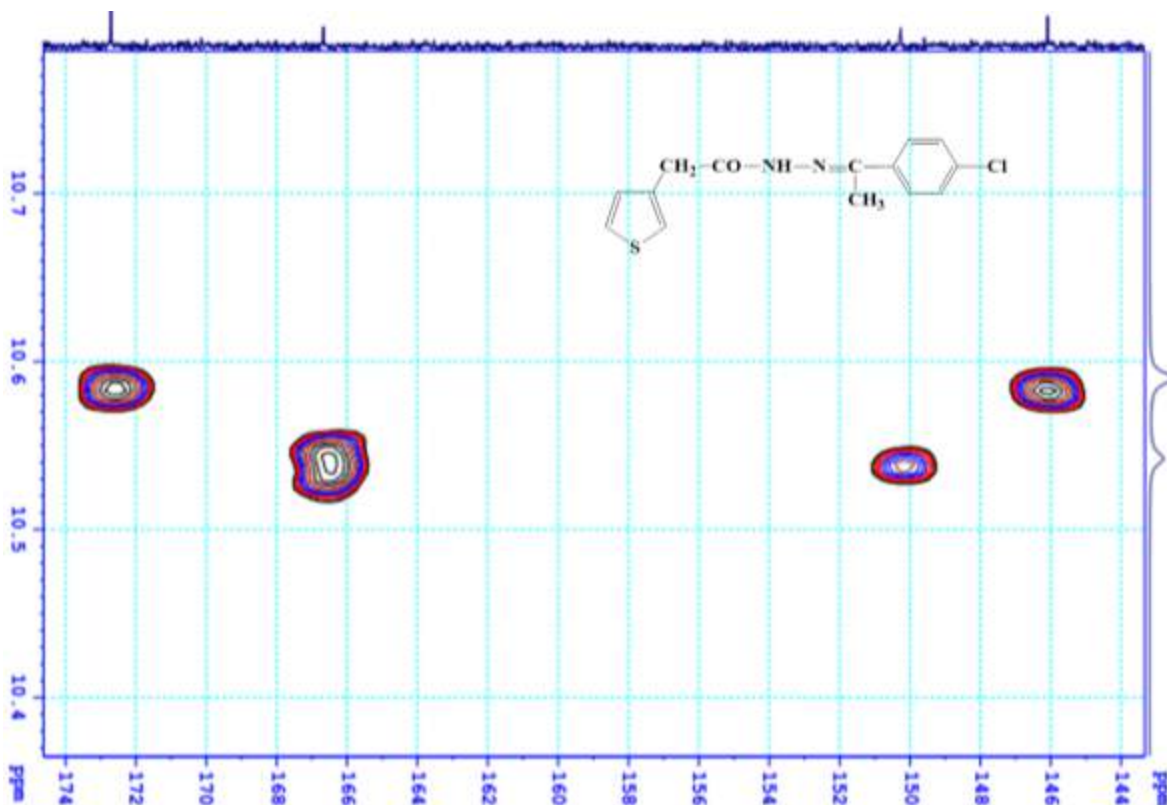
Hình 131. Phổ ^{13}C -NMR của 97



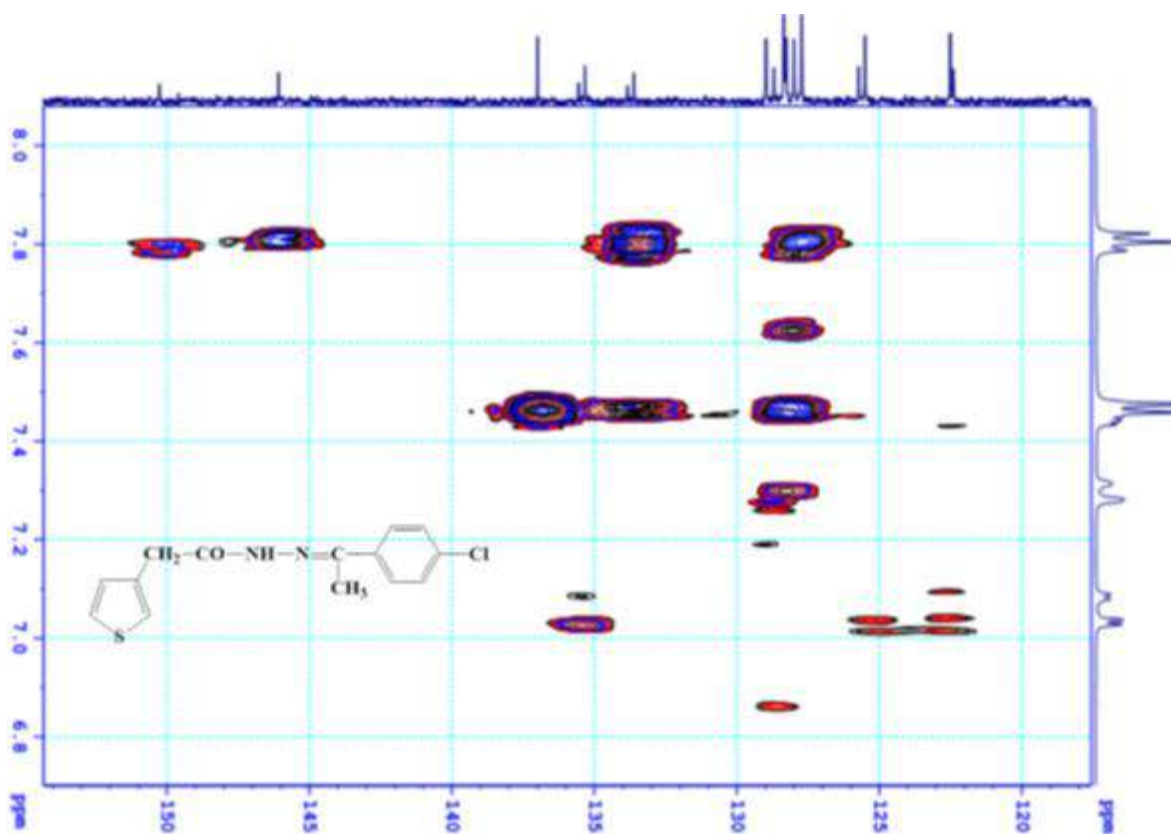
Hình 132. Phổ ^{13}C -NMR của 97



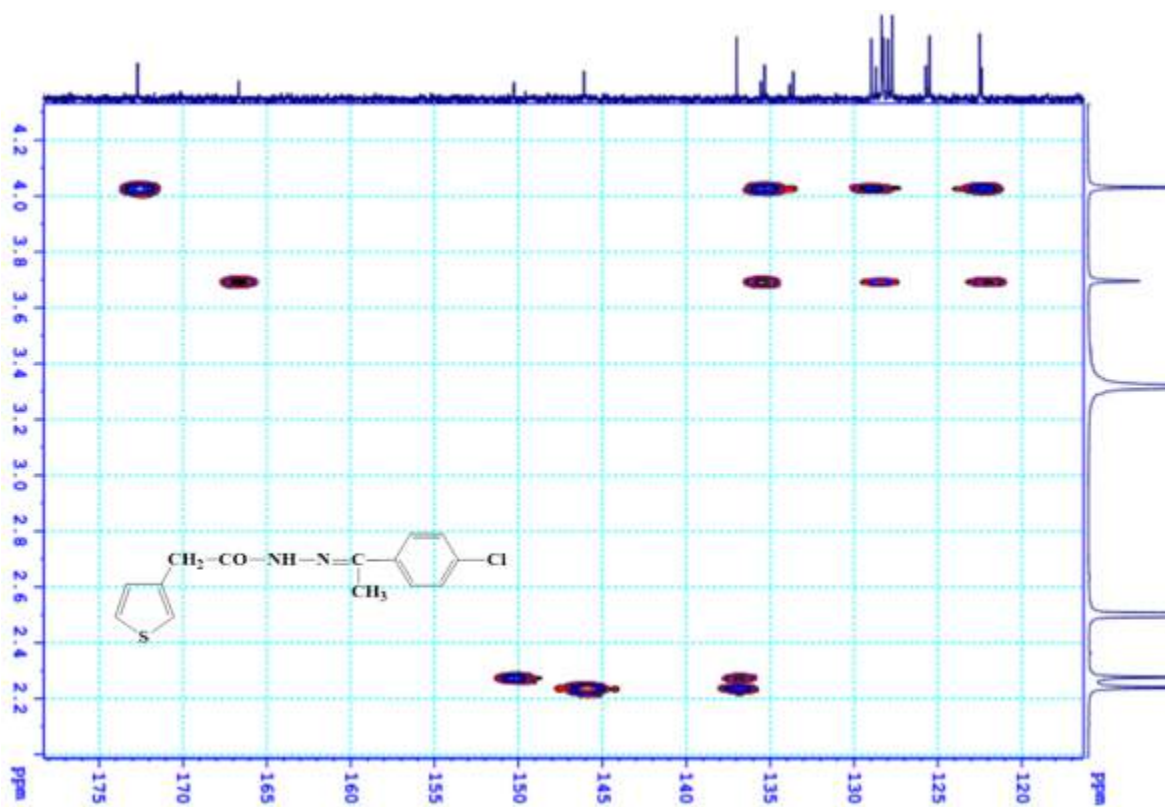
Hình 133. Phổ HMBC của 97



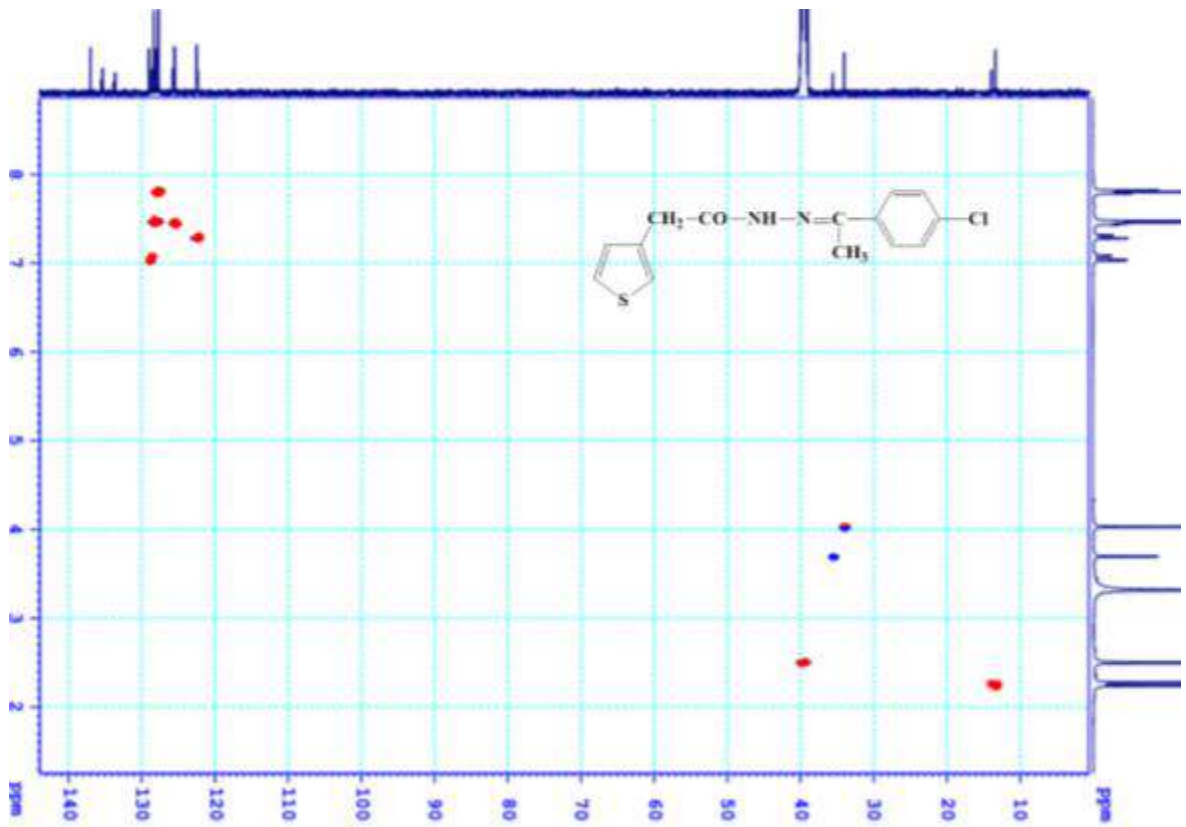
Hình 134. Phổ HMBC của 97



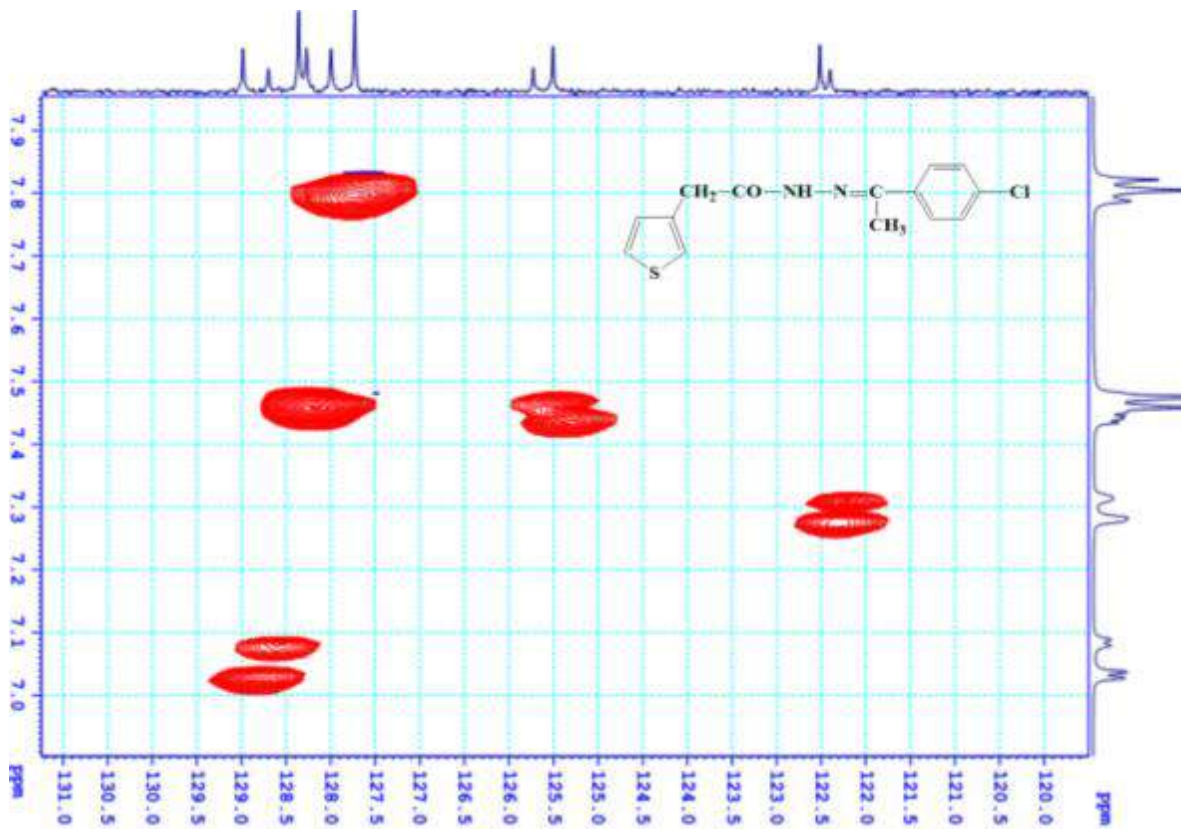
Hình 135. Phổ HMBC của 97



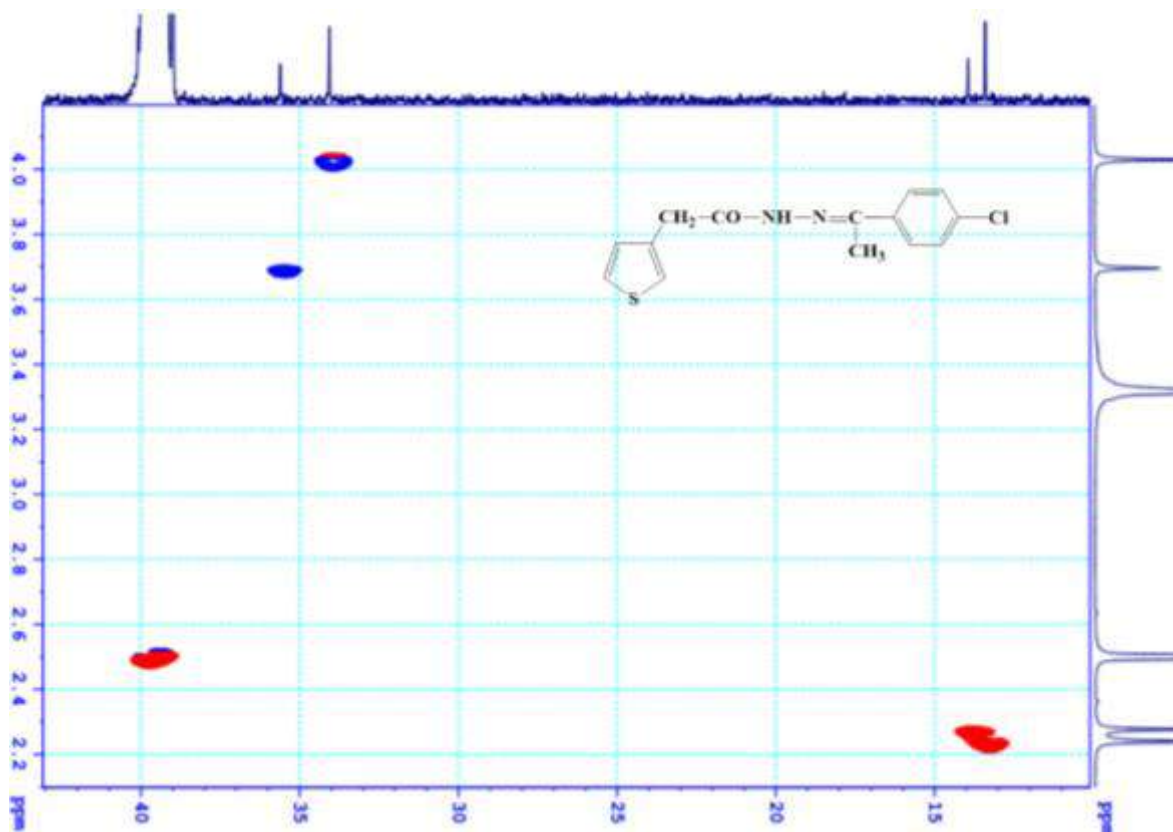
Hình 136. Phổ HMBC của 97



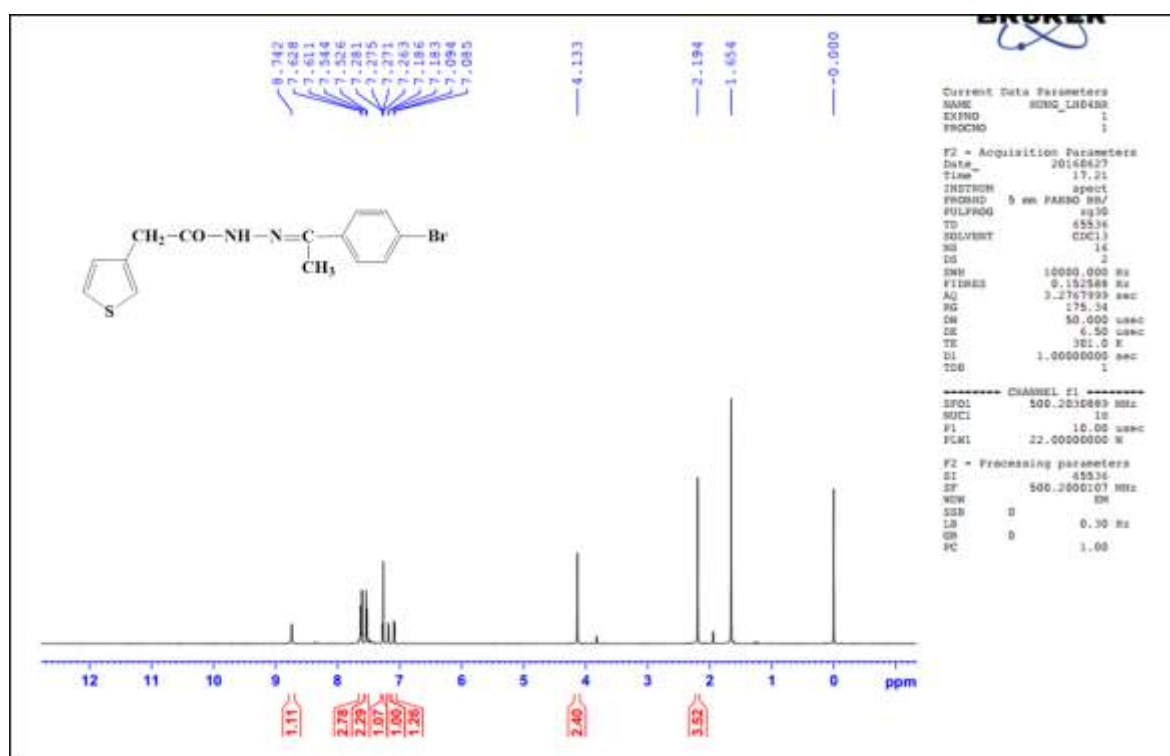
Hình 137. Phổ HSQC của 97



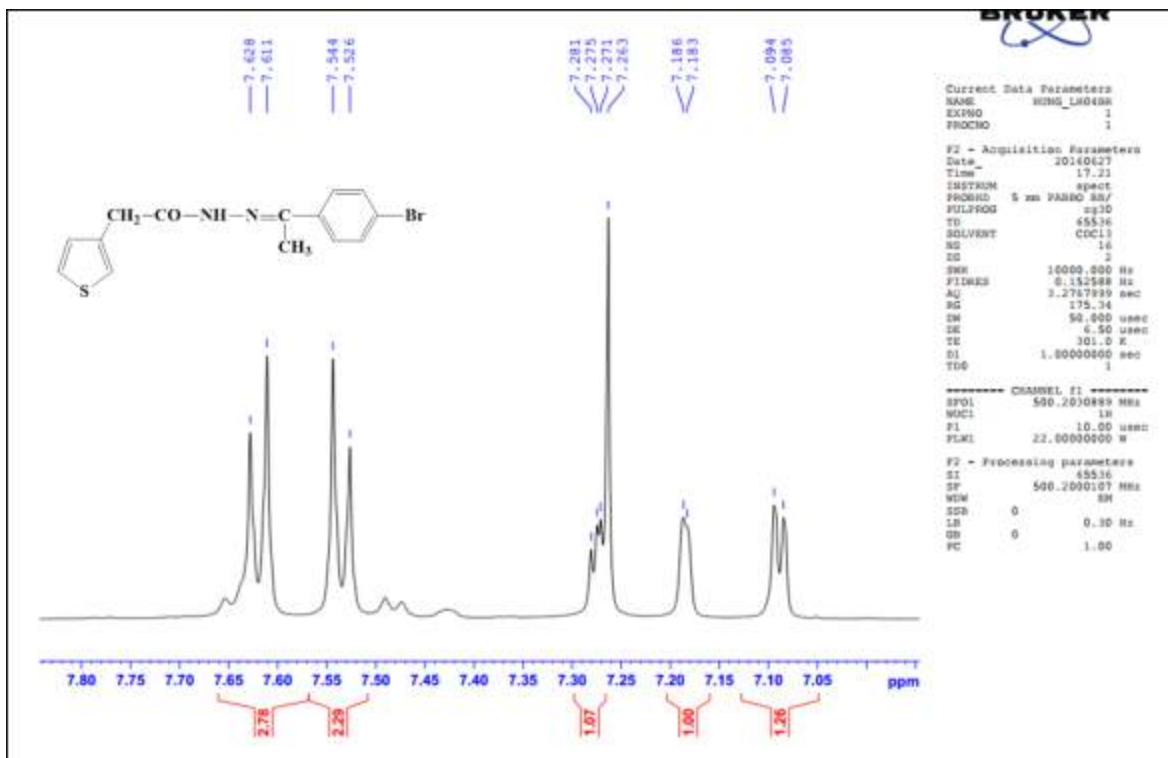
Hình 138. Phổ HSQC của 97



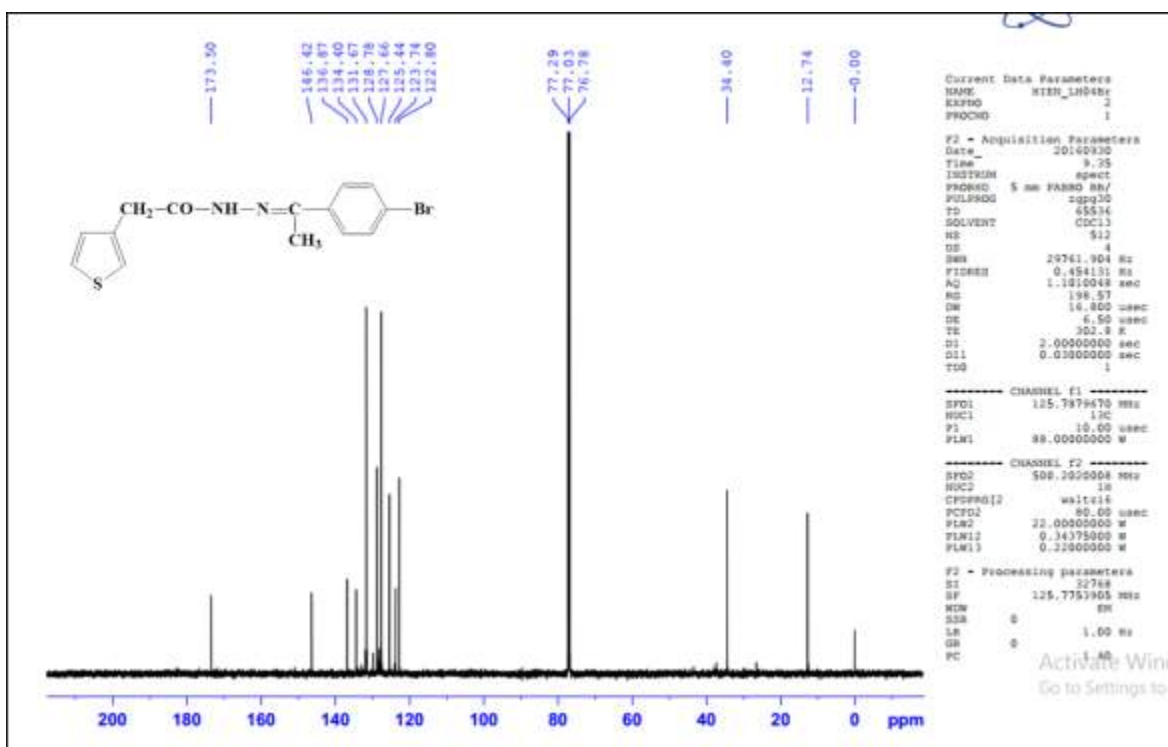
Hình 139. Phổ HSQC của 97



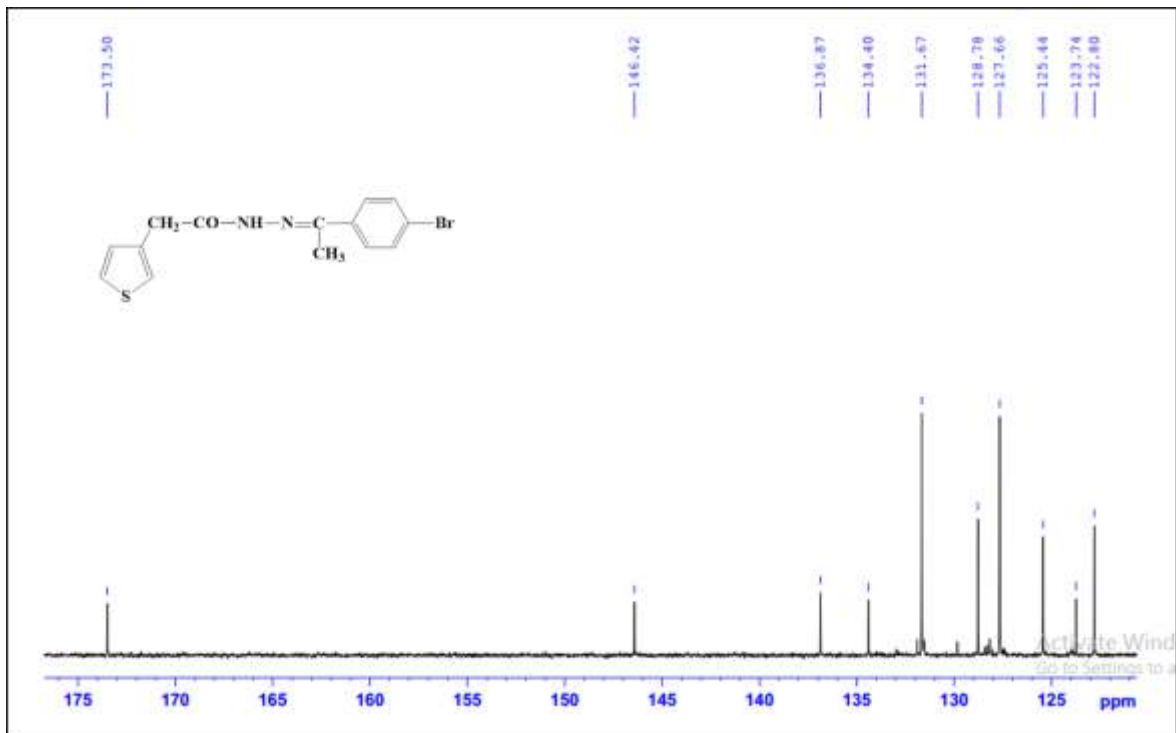
Hình 140. Phổ ^1H -NMR của 98



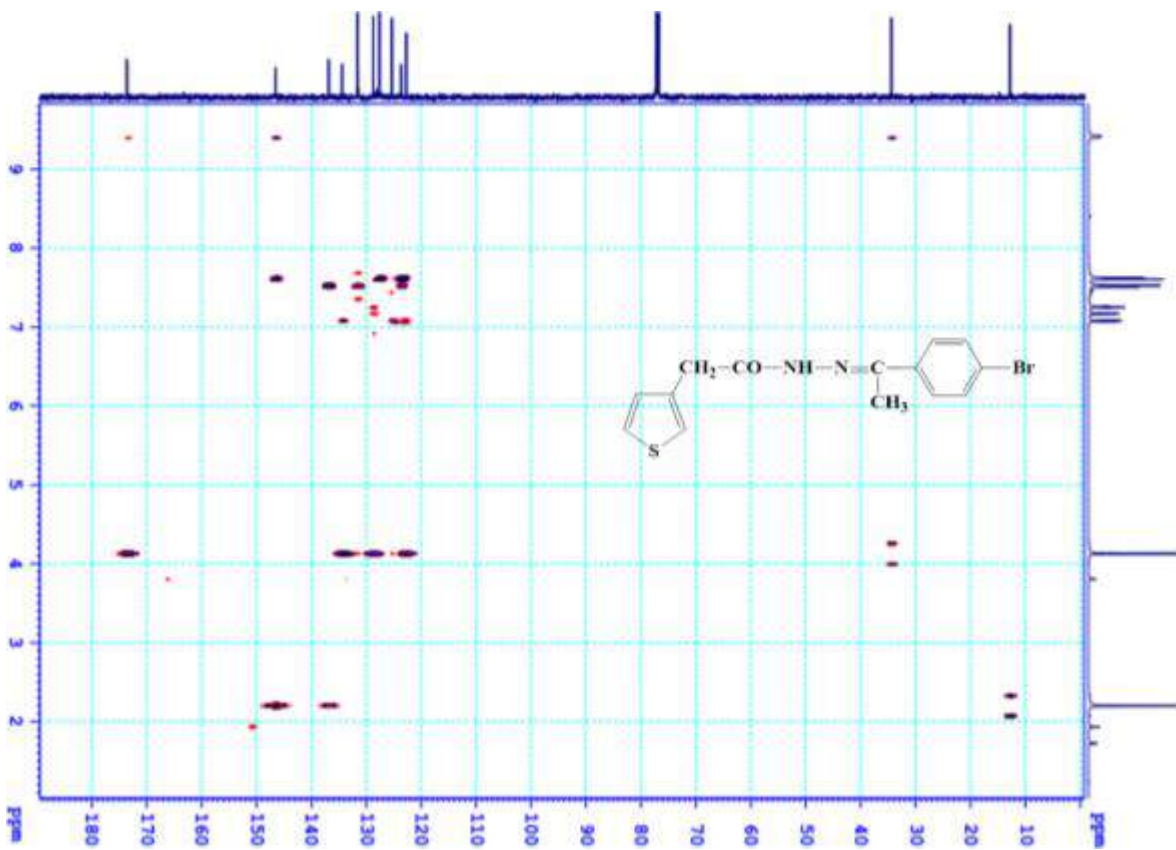
Hình 141. Phổ ¹H-NMR của 98



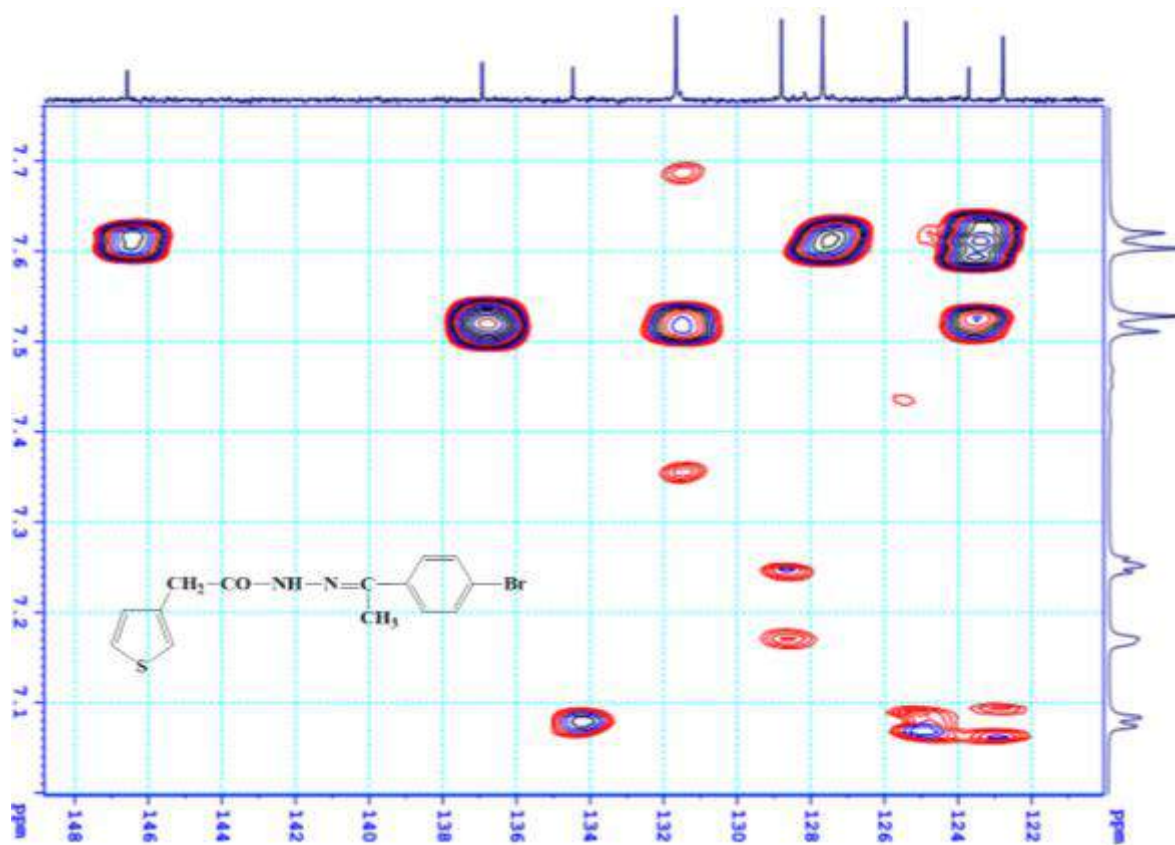
Hình 142. Phổ ¹³C-NMR của 98



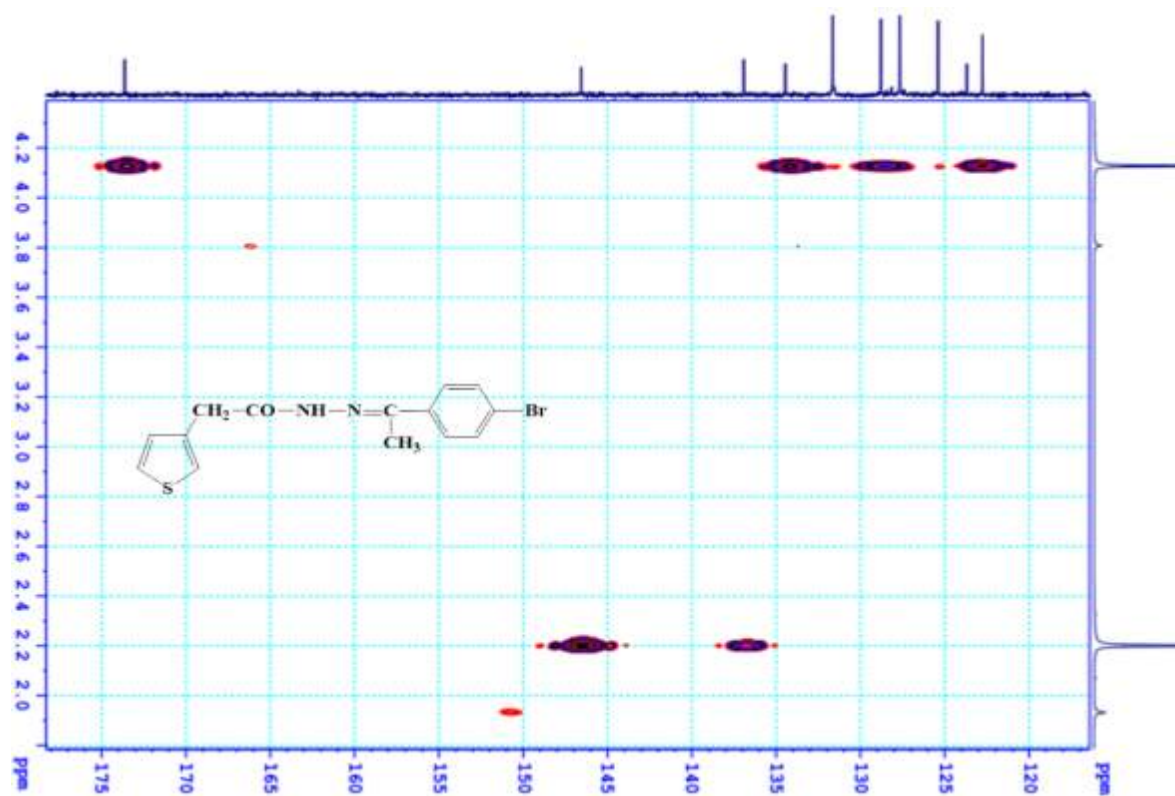
Hình 143. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 98



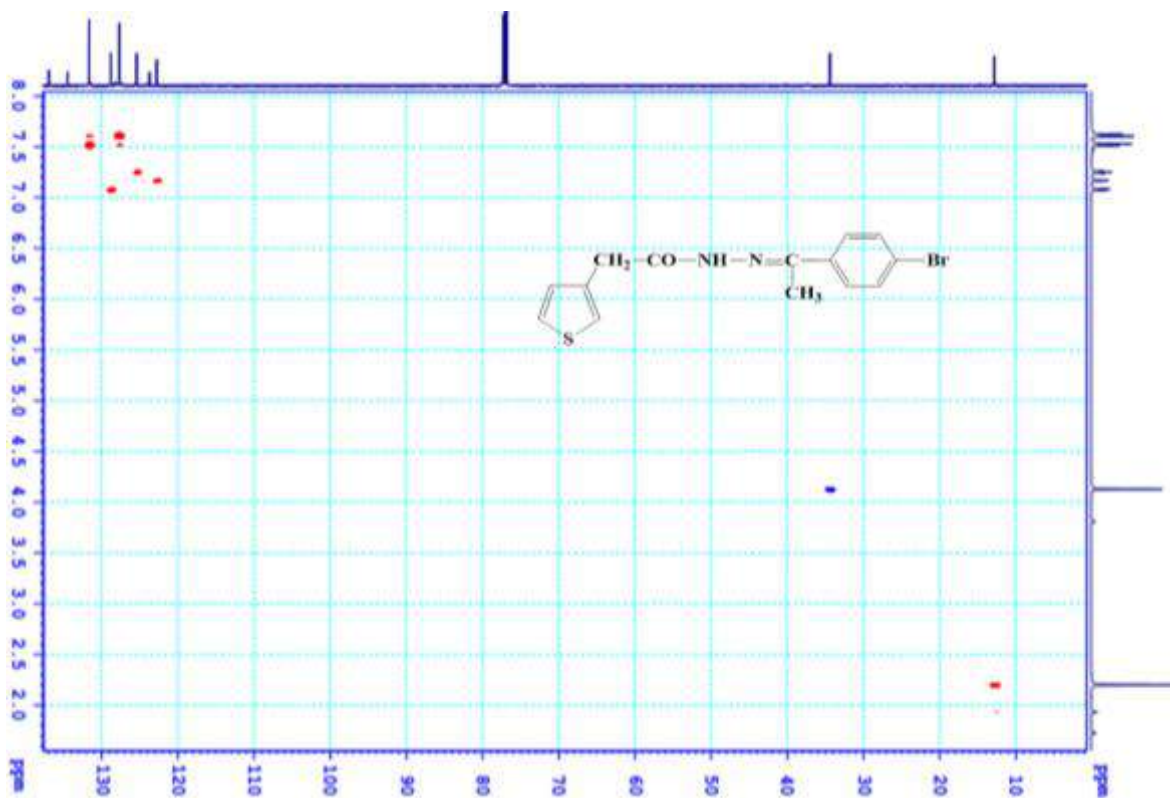
Hình 144. Phổ HMBC của 98



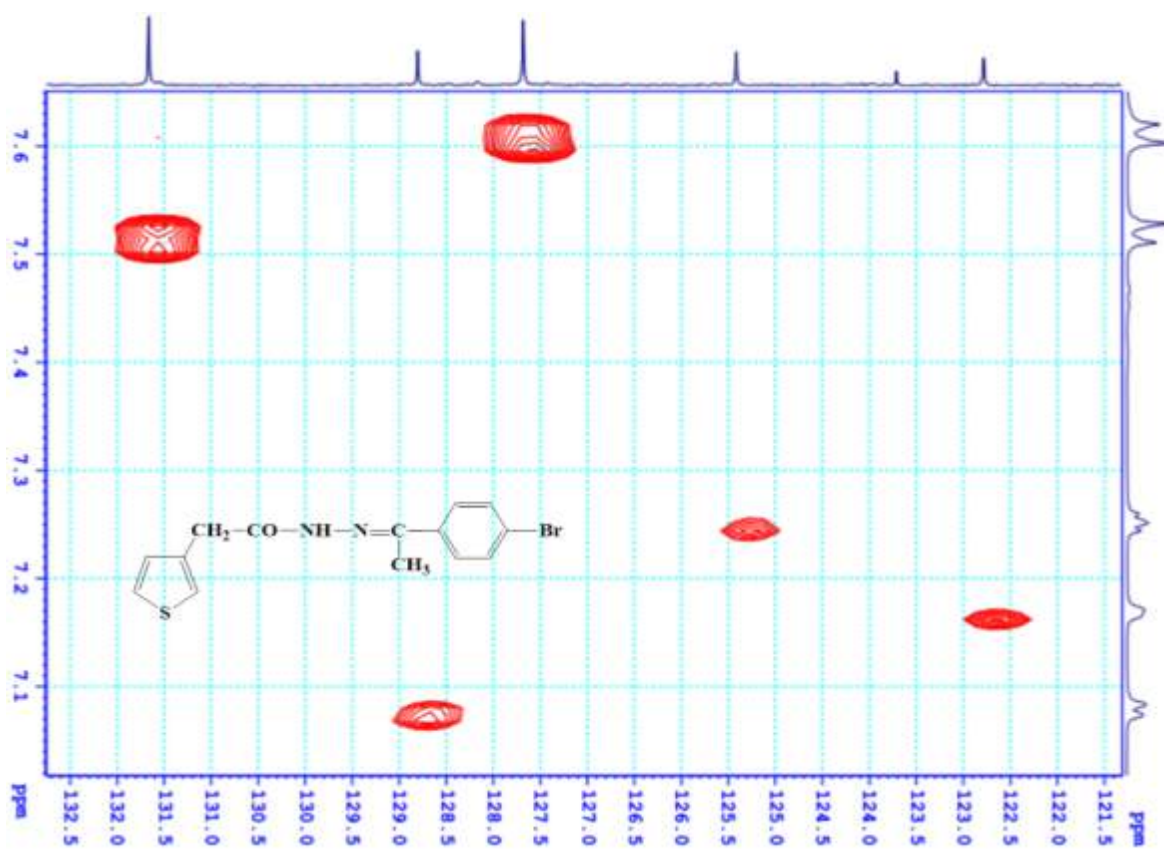
Hình 145. Phổ HMBC của 98



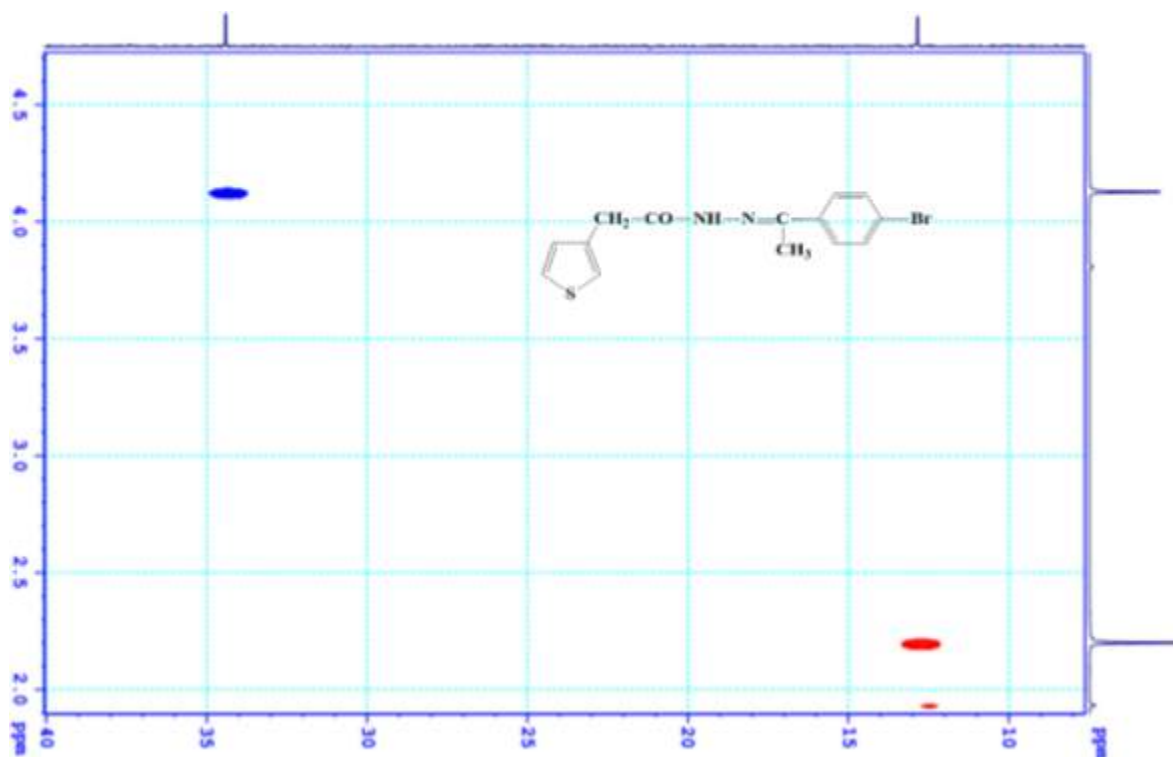
Hình 146. Phổ HMBC của 98



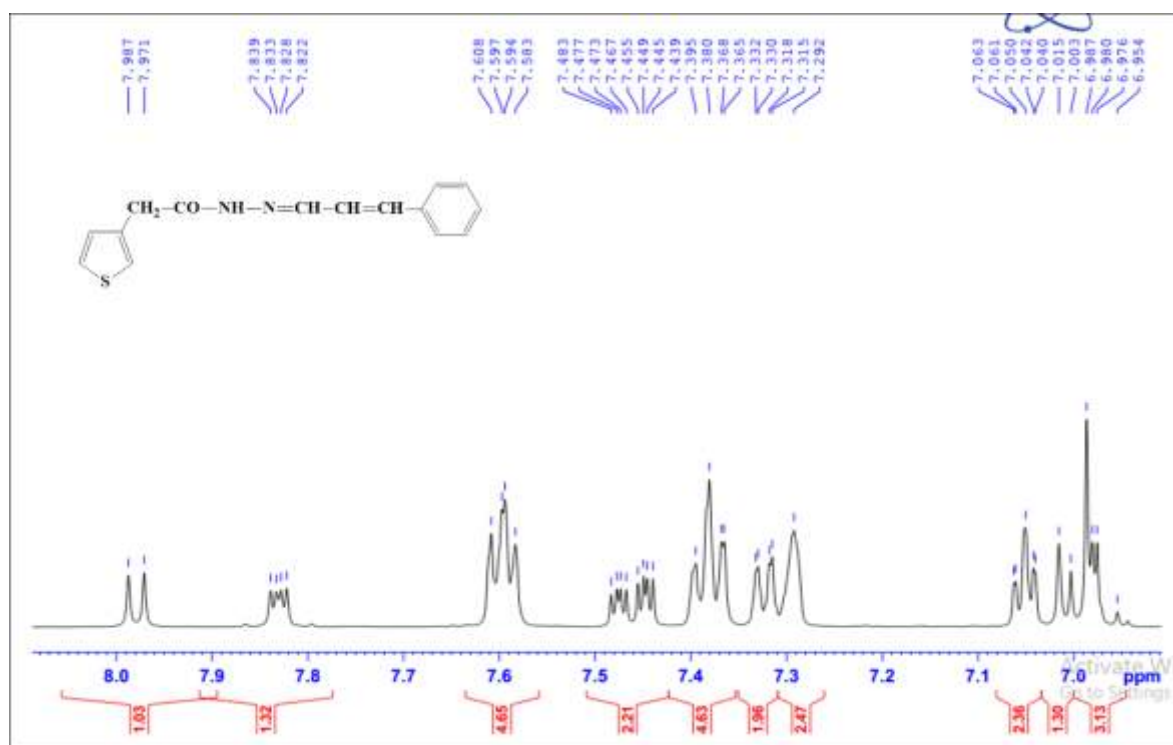
Hình 147. Phổ HSQC của 98



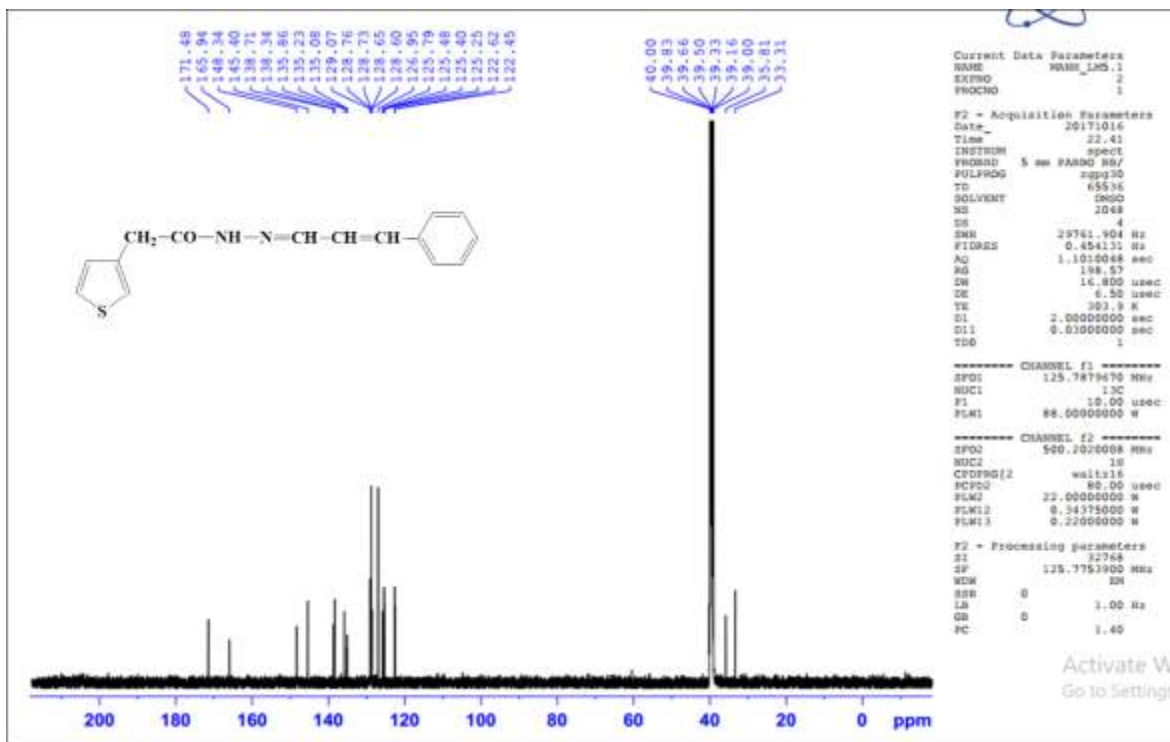
Hình 148. Phổ HSQC của 98



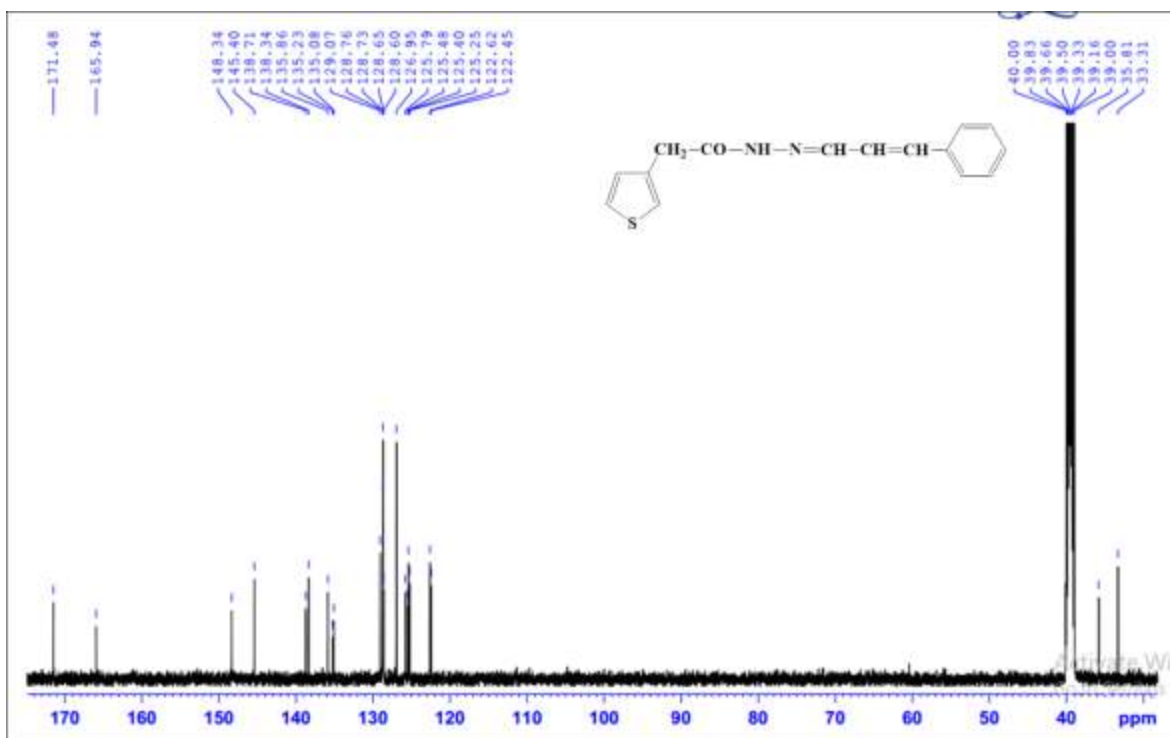
Hình 149. Phổ HSQC của 98



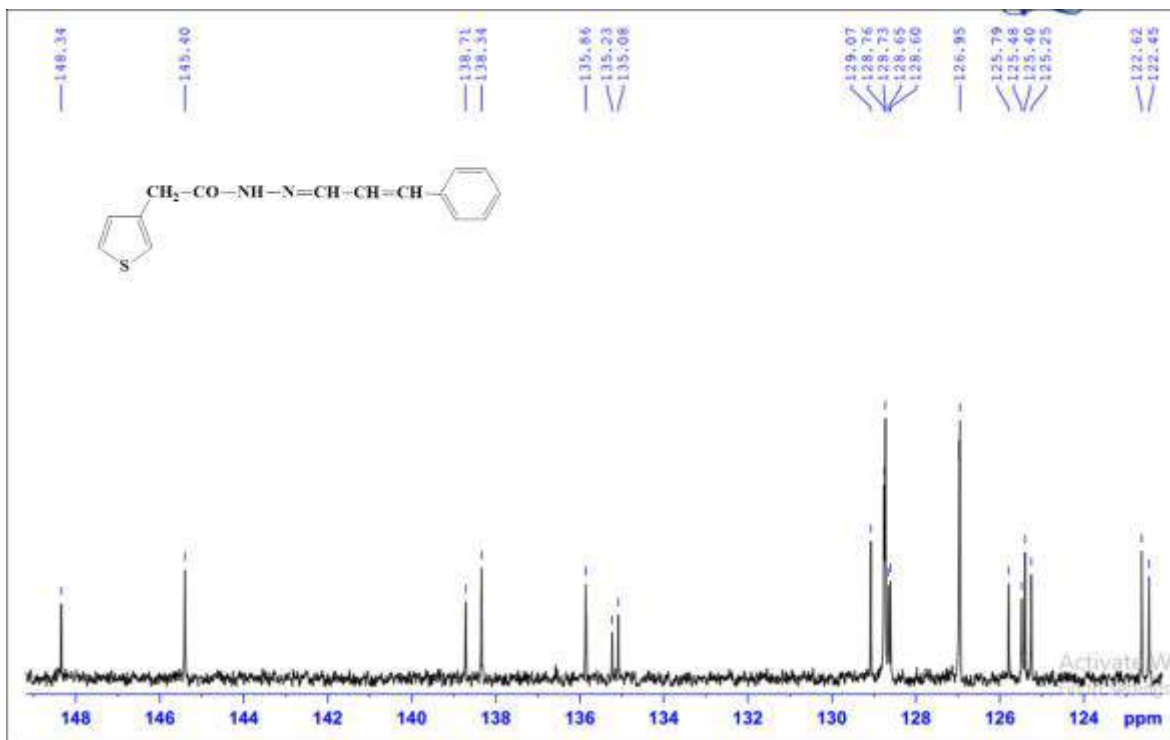
Hình 150. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 99



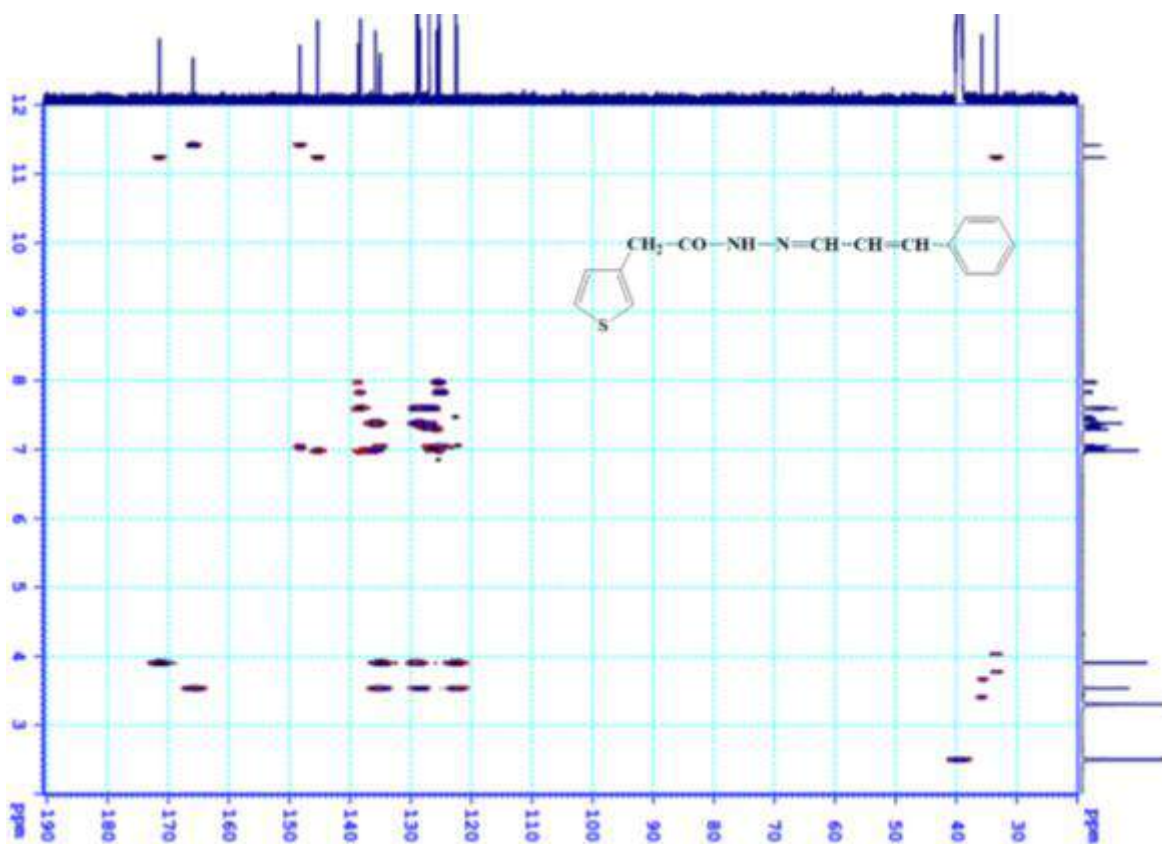
Hình 151. Phổ ^{13}C -NMR của 99



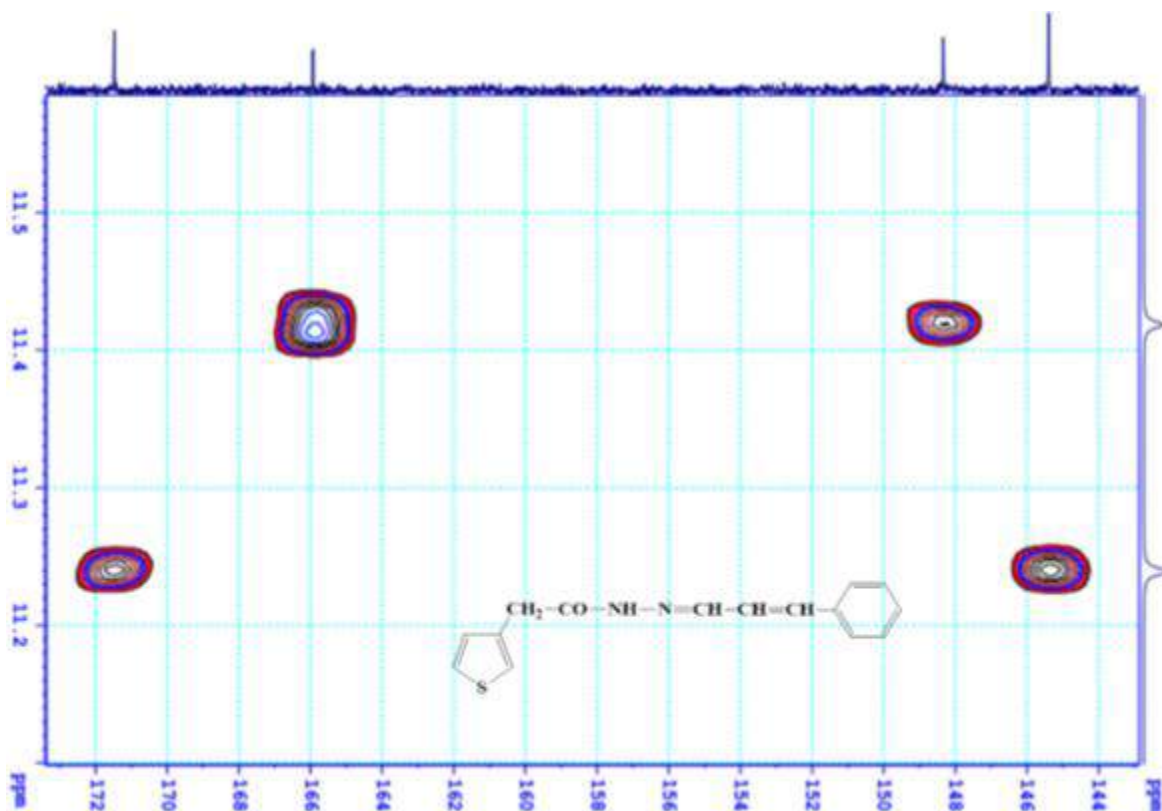
Hình 152. Phổ ^{13}C -NMR của 99



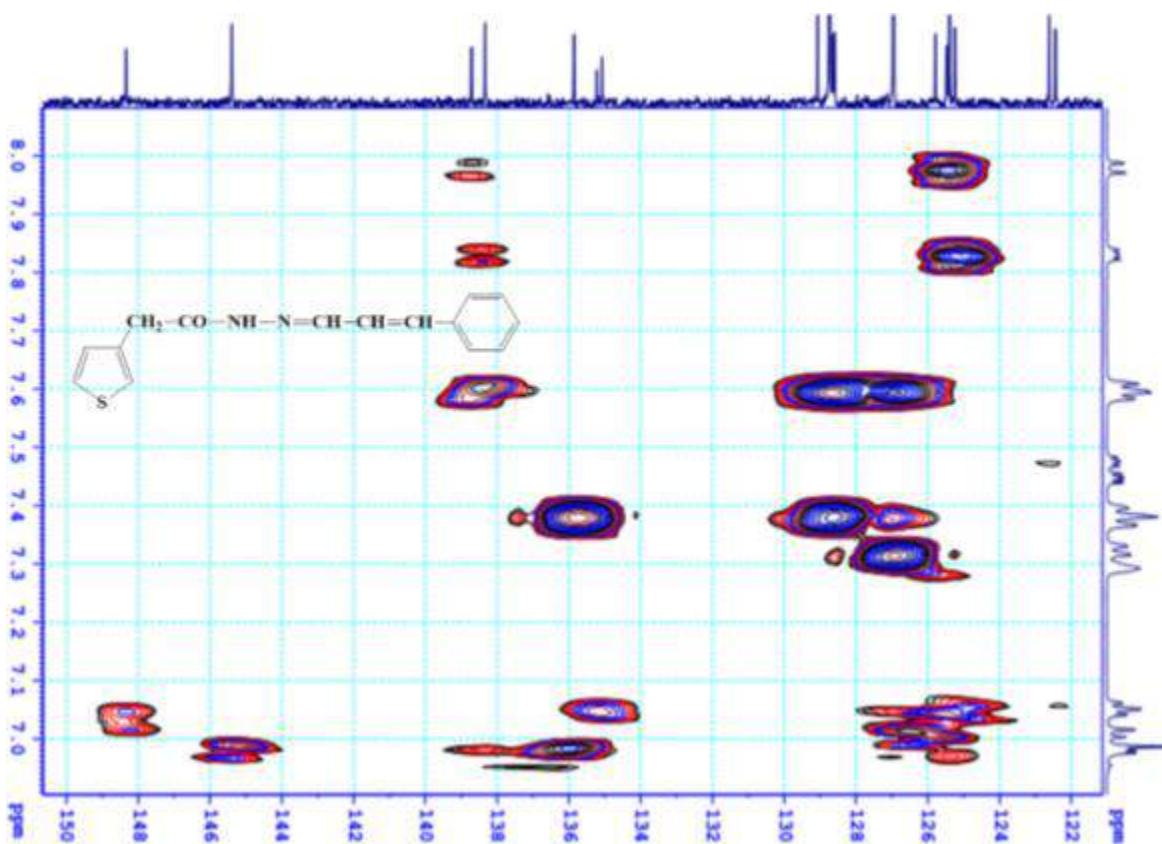
Hình 153. Phổ ^{13}C -NMR của 99



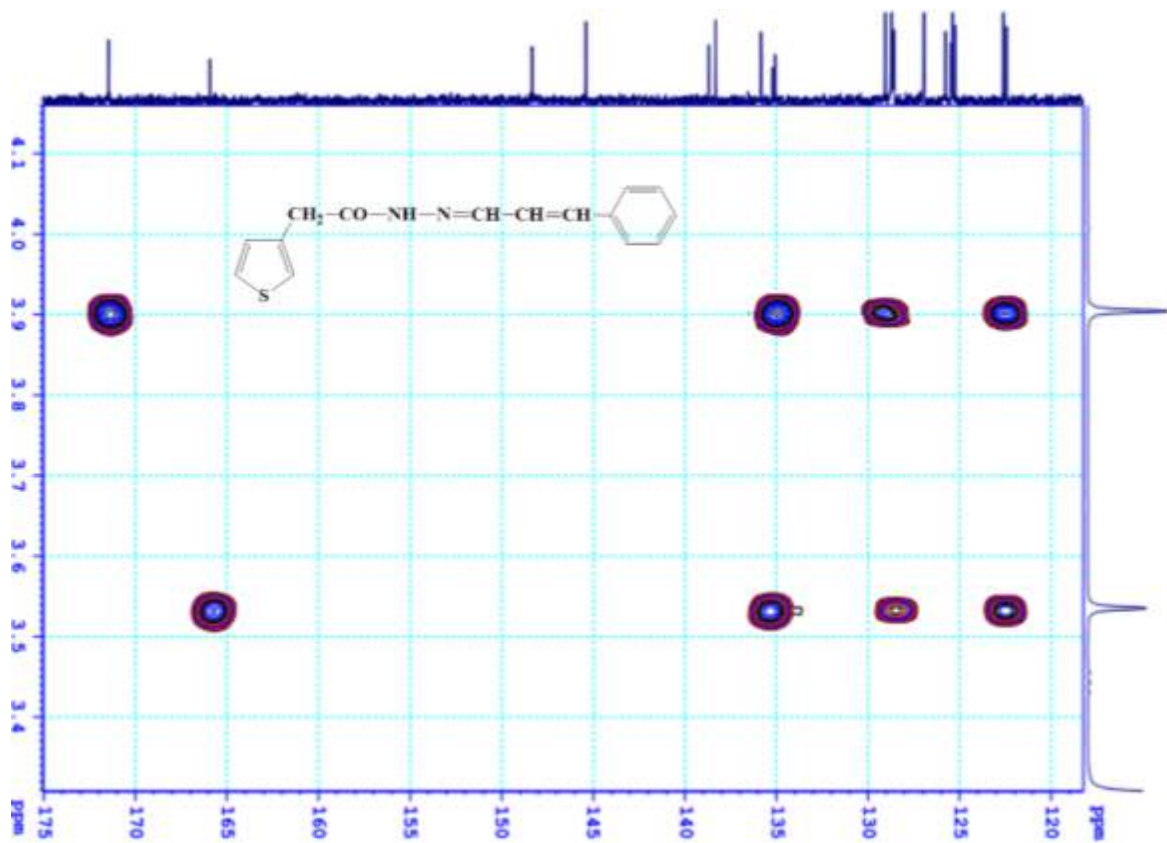
Hình 154. Phổ HMBC của 99



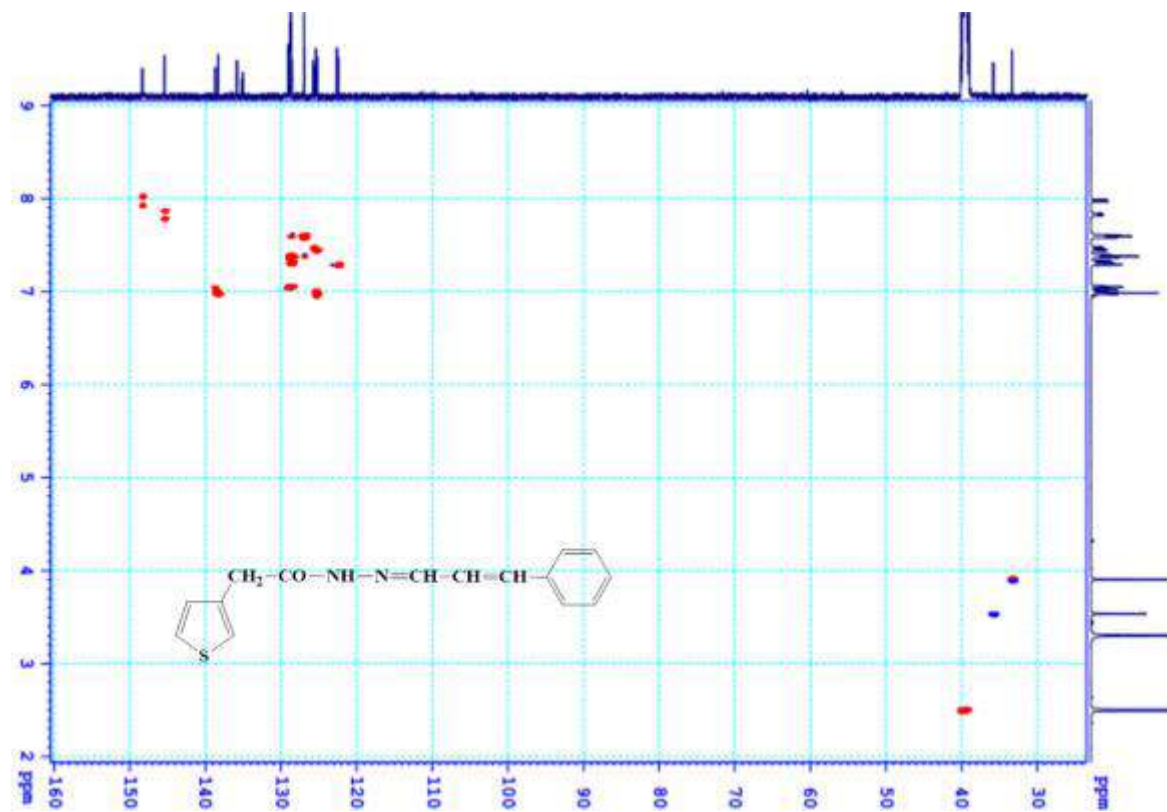
Hình 155. Phổ HMBC của 99



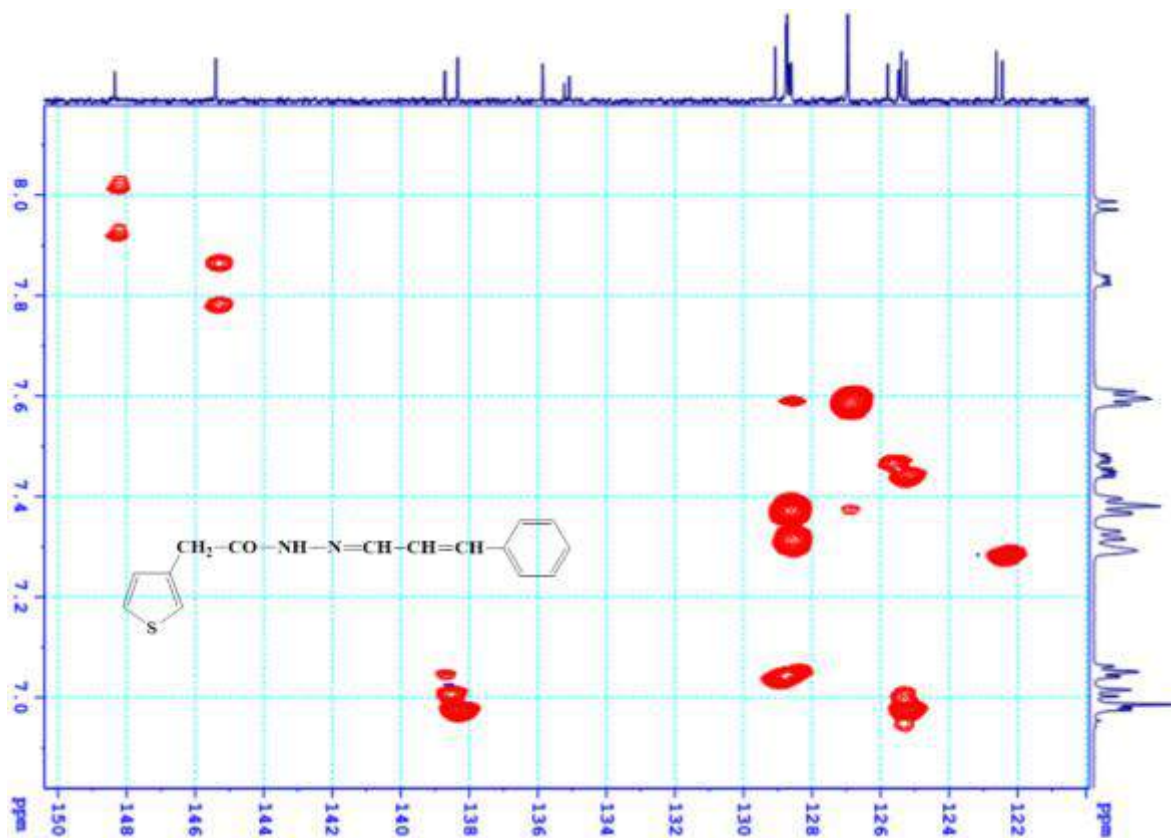
Hình 156. Phổ HMBC của 99



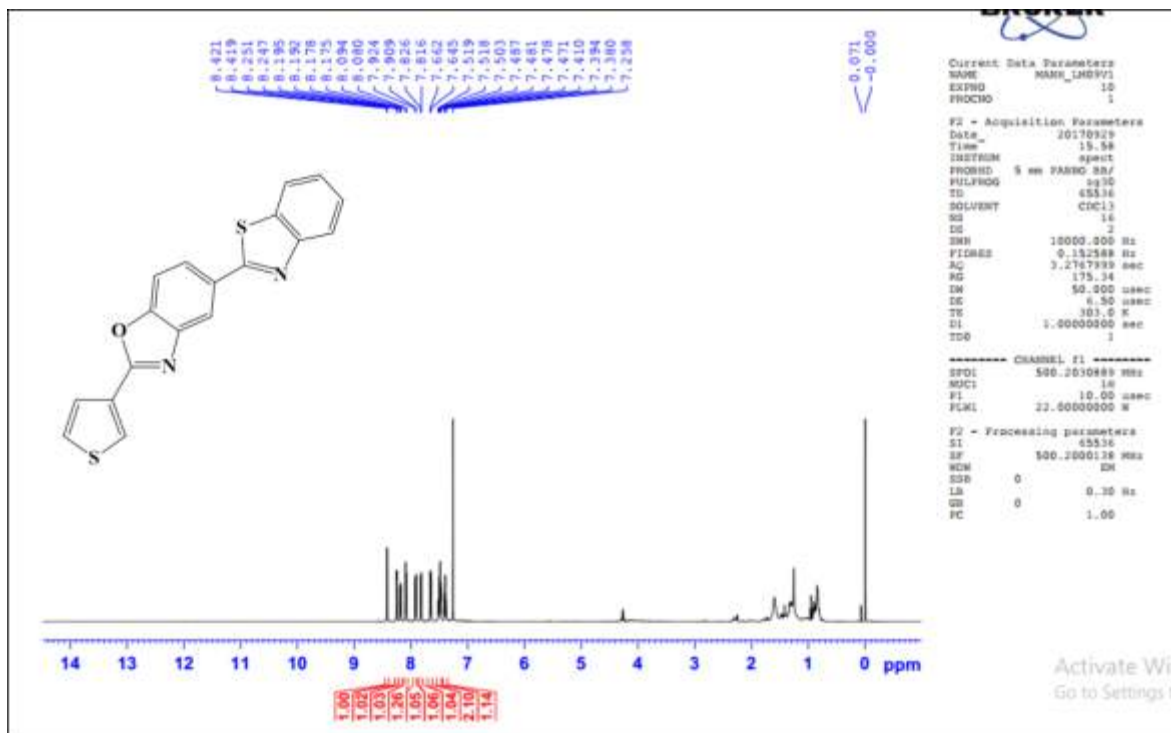
Hình 157. Phổ HMBC của 99



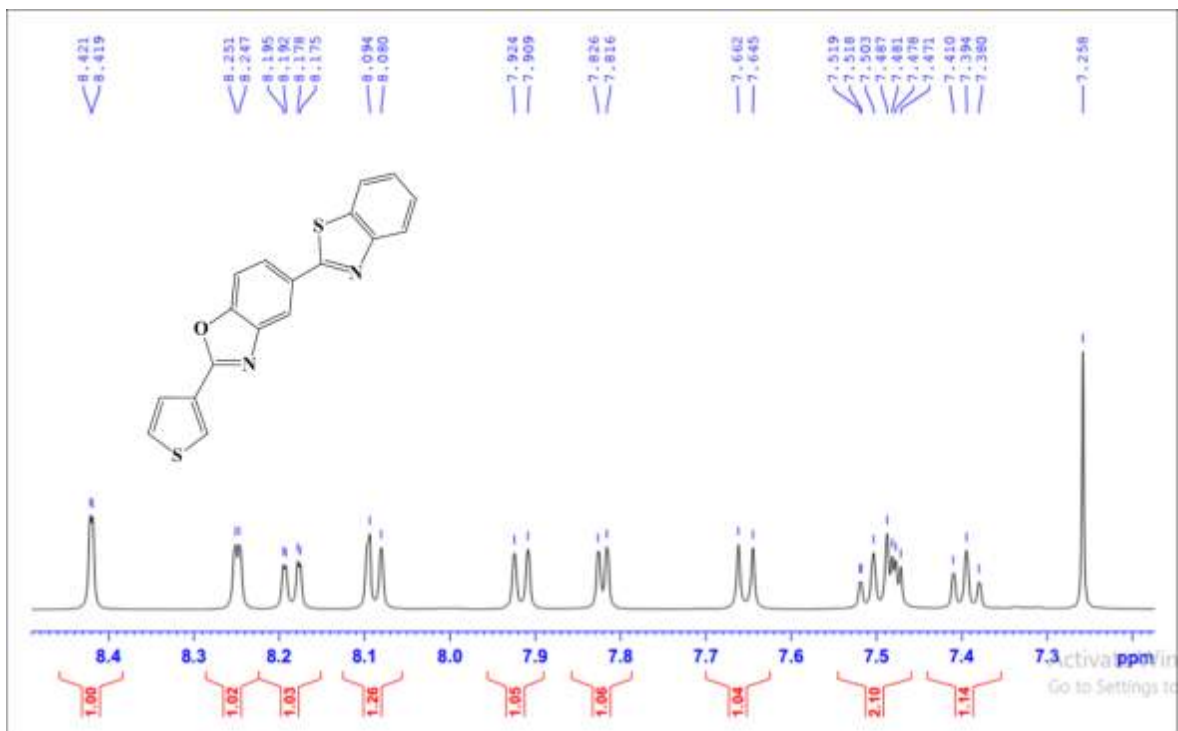
Hình 158. Phổ HSQC của 99



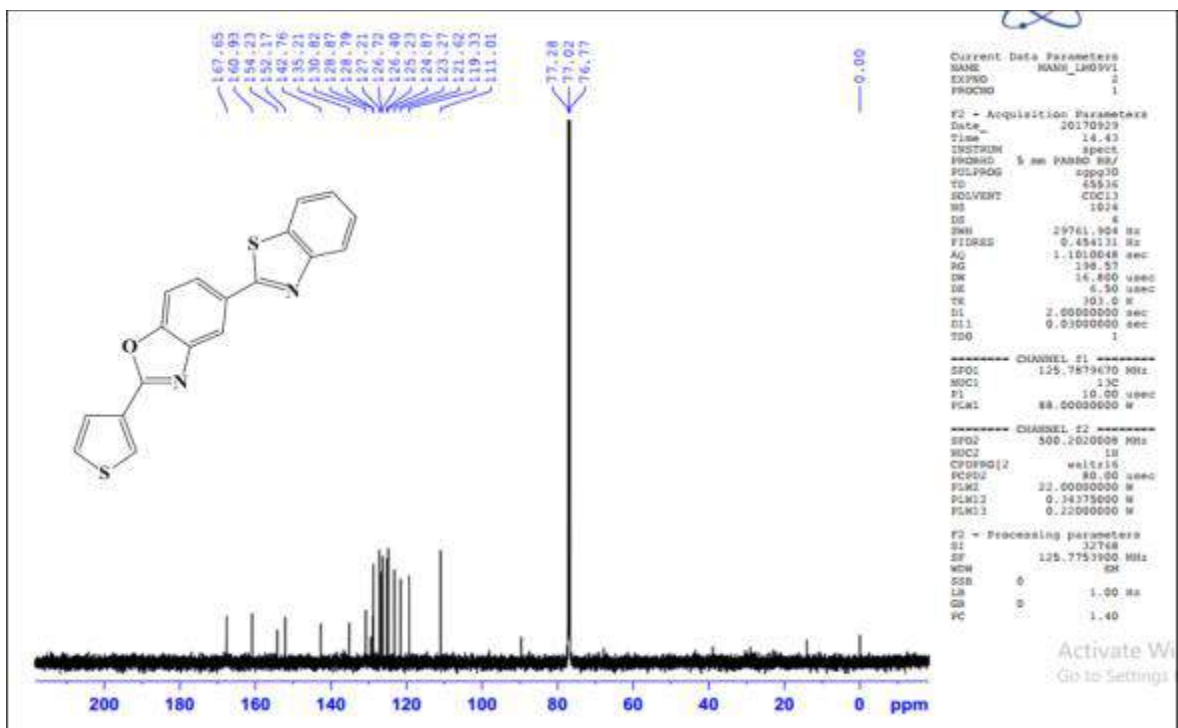
Hình 159. Phổ HSQC của 99



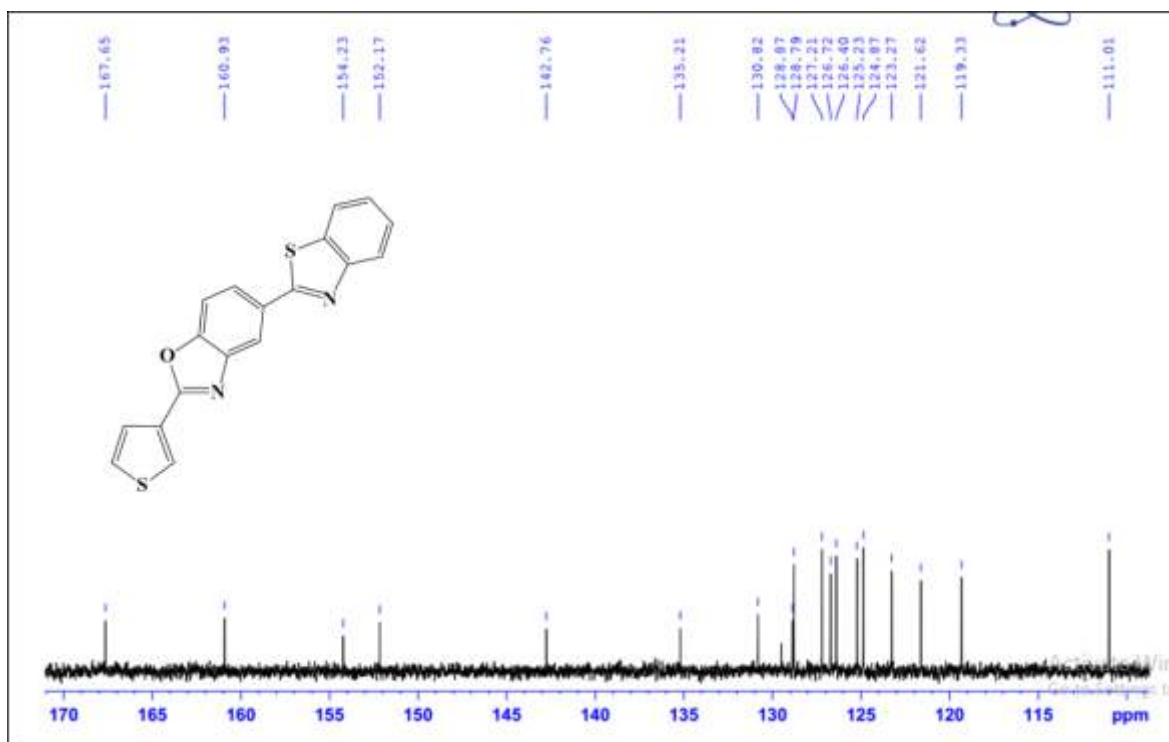
Hình 160. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 100



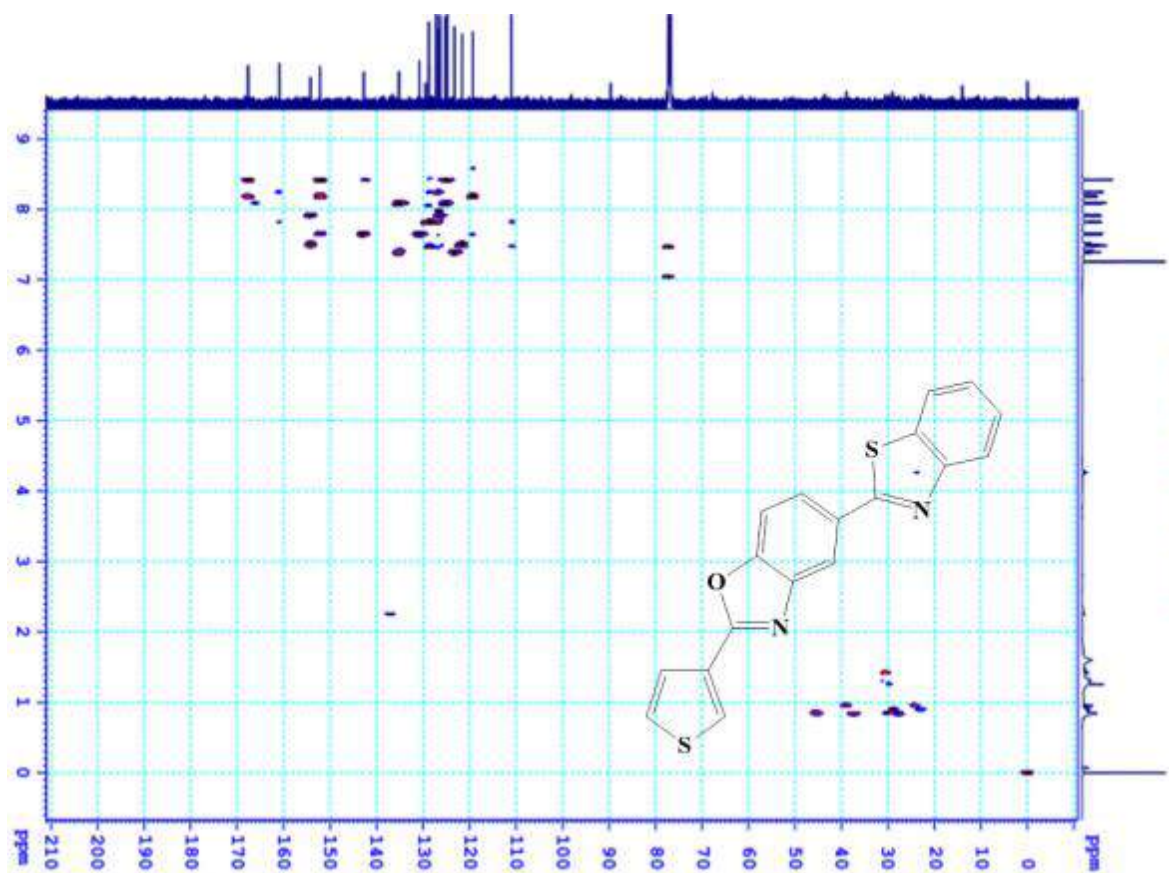
Hình 161. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của 100



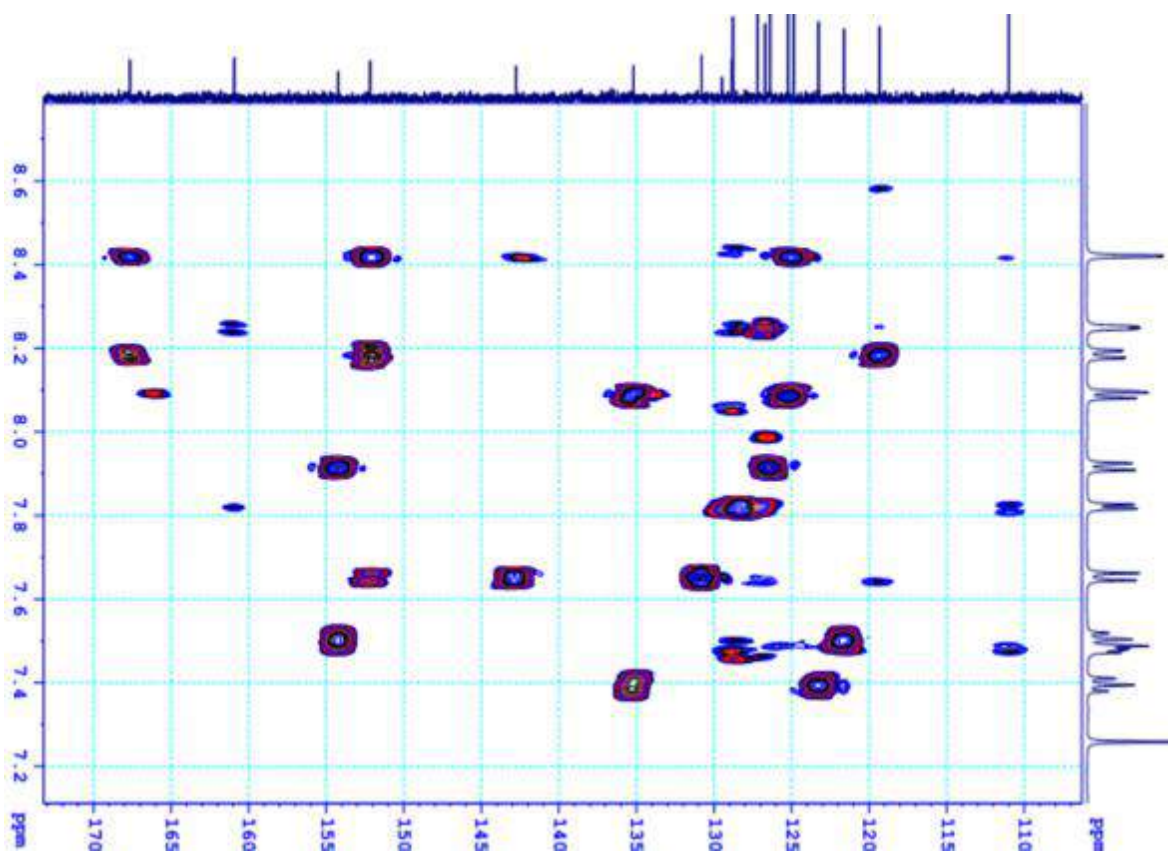
Hình 162. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 100



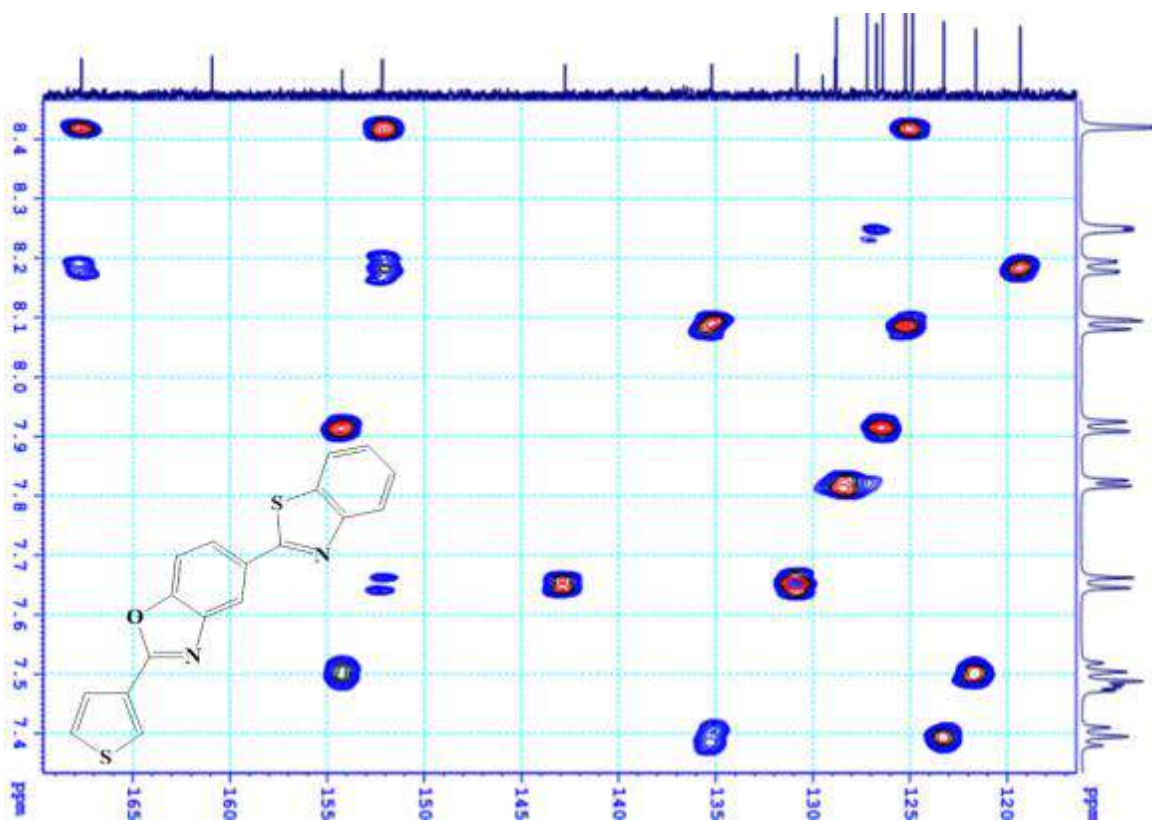
Hình 163. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 100



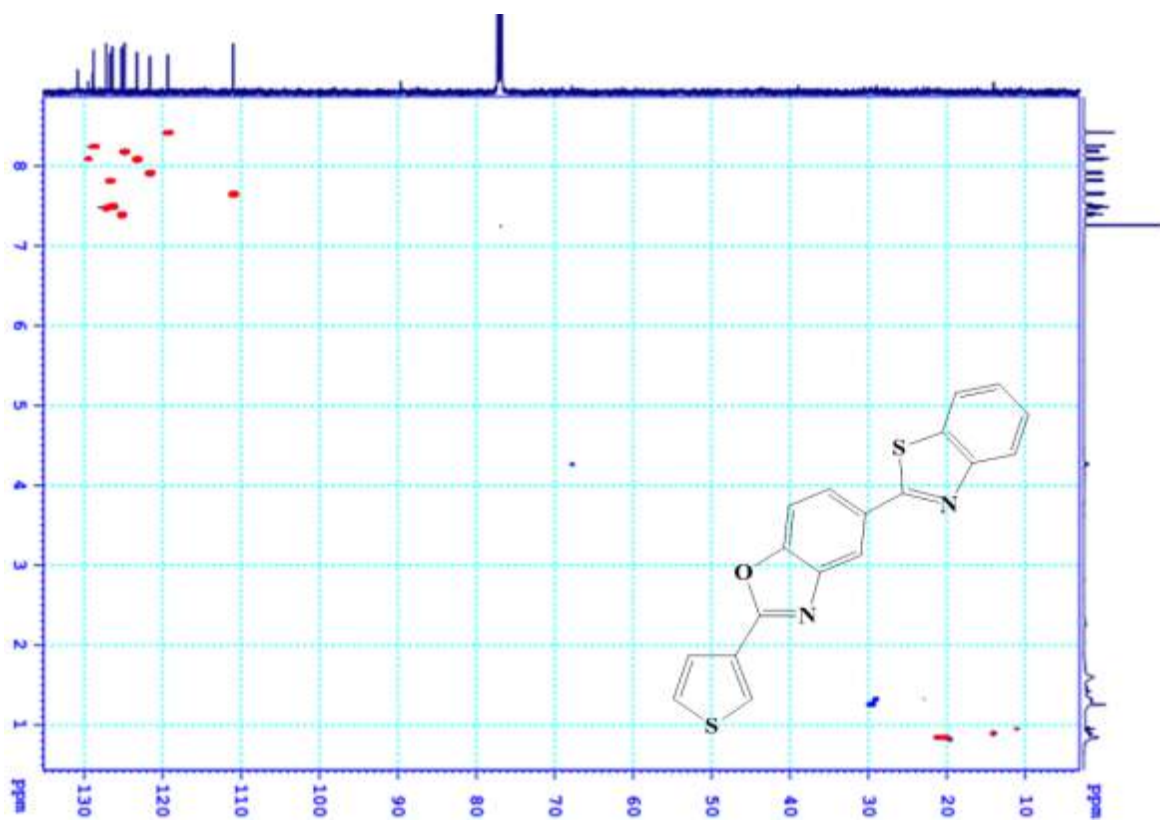
Hình 164. Phổ HMBC của 100



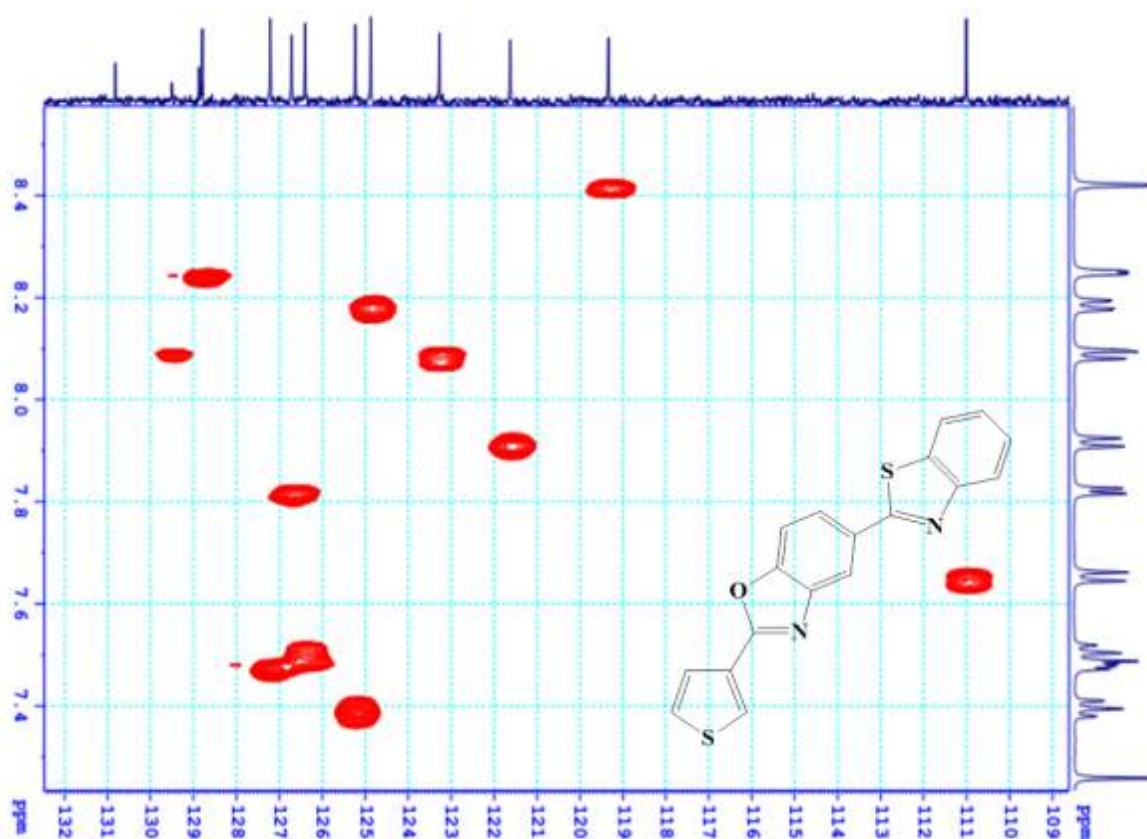
Hình 165. Phổ HMBC của 100



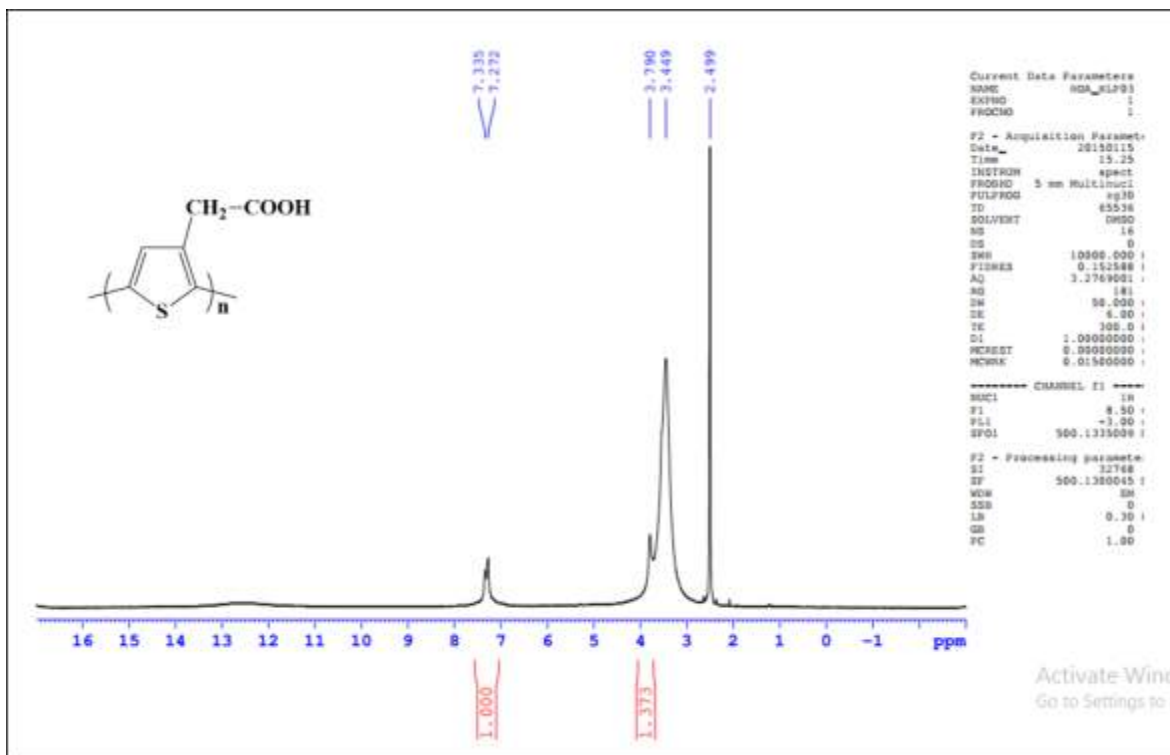
Hình 166. Phổ HMBC của 100



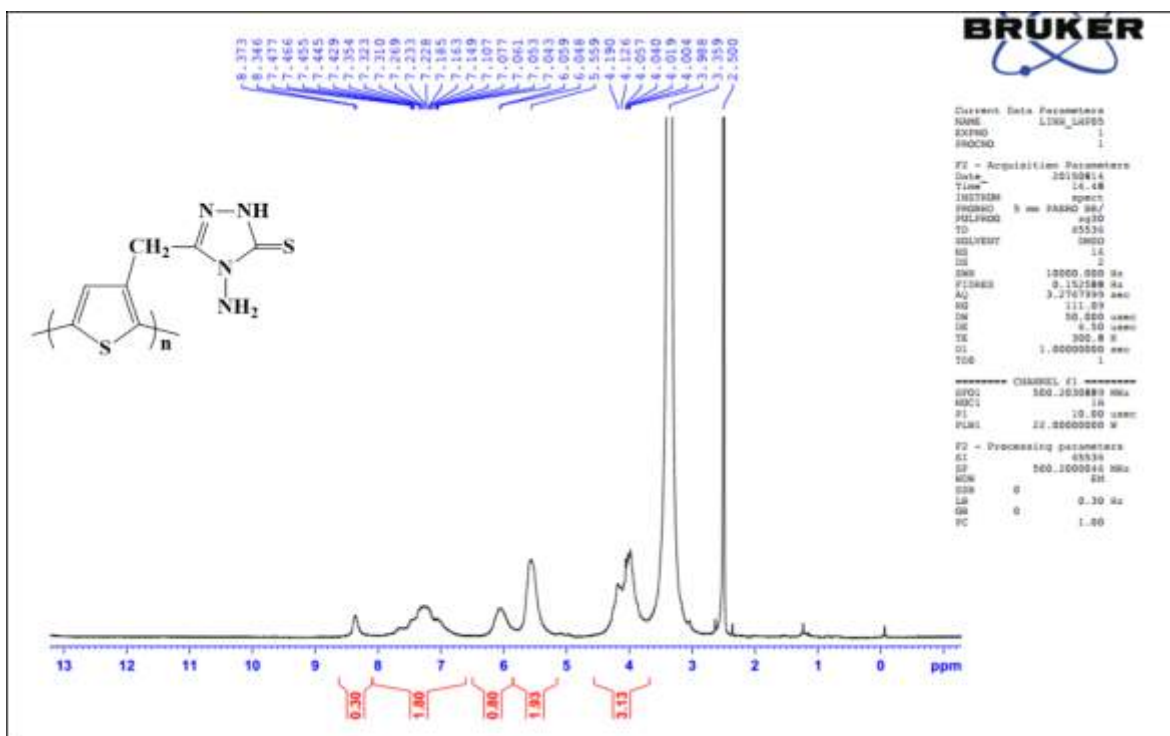
Hình 167. Phổ HSQCC của 100



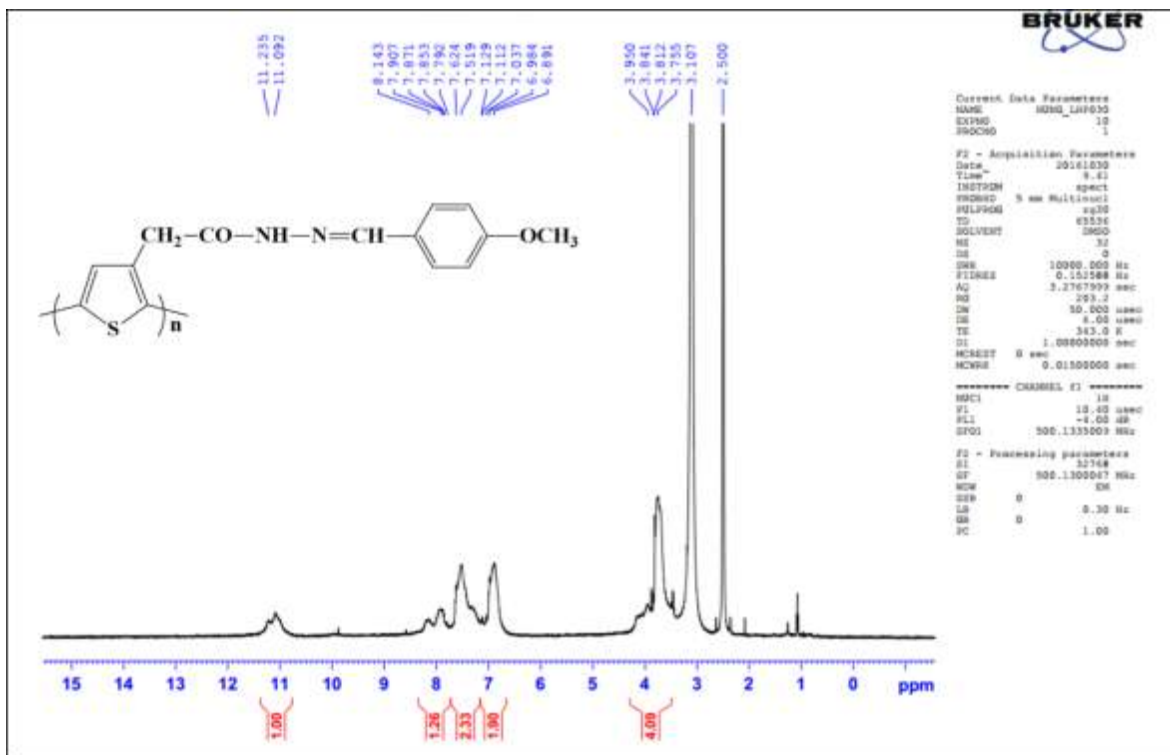
Hình 168. Phổ HSQC của 100



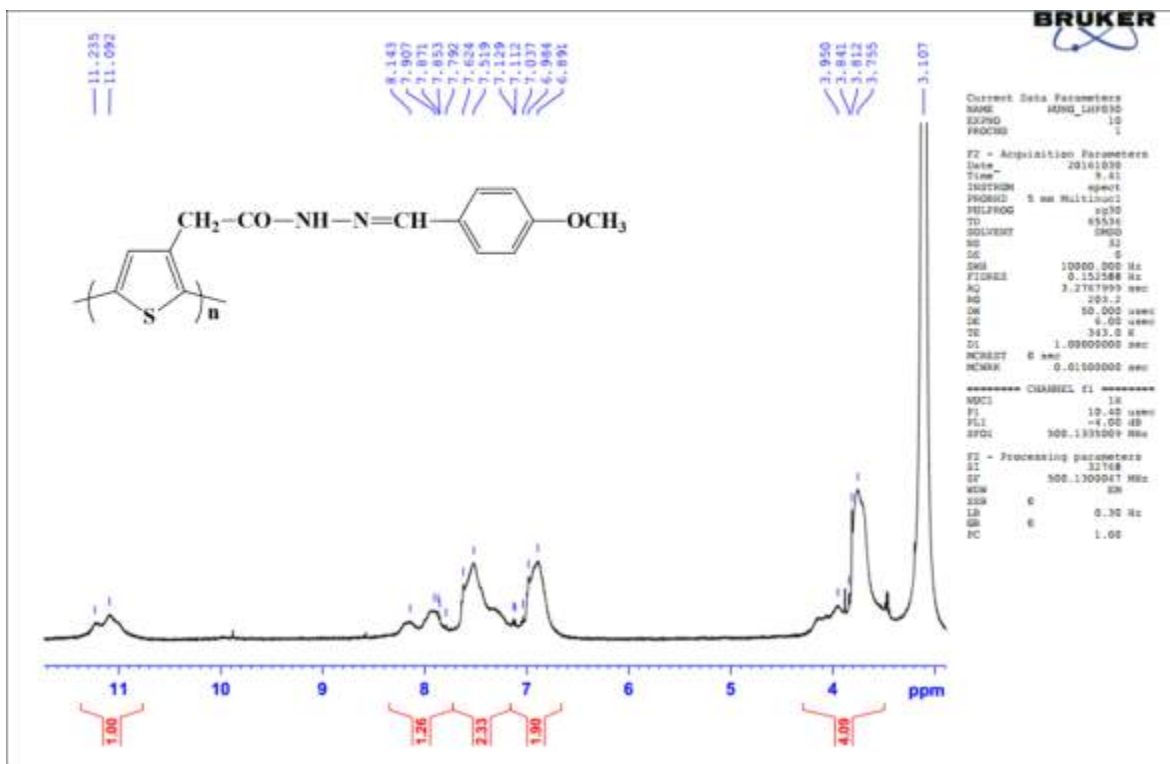
Hình 169. Phổ ¹H-NMR của PTAA



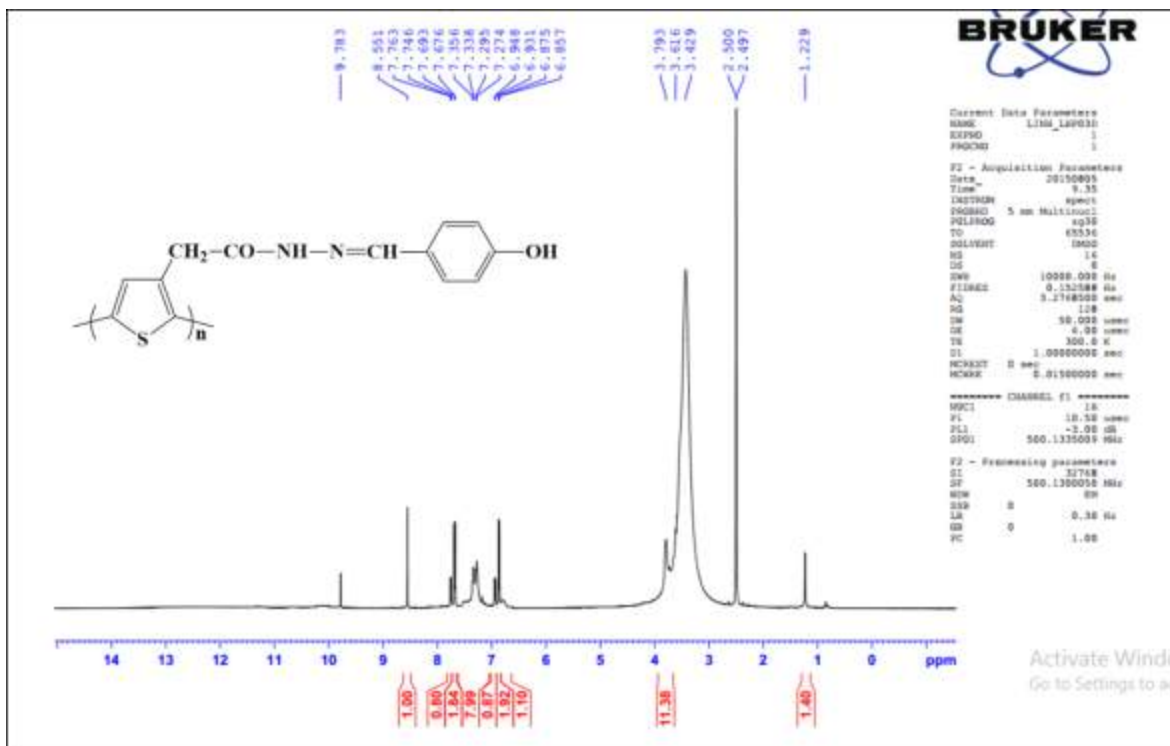
Hình 170. Phổ ¹H-NMR của P84



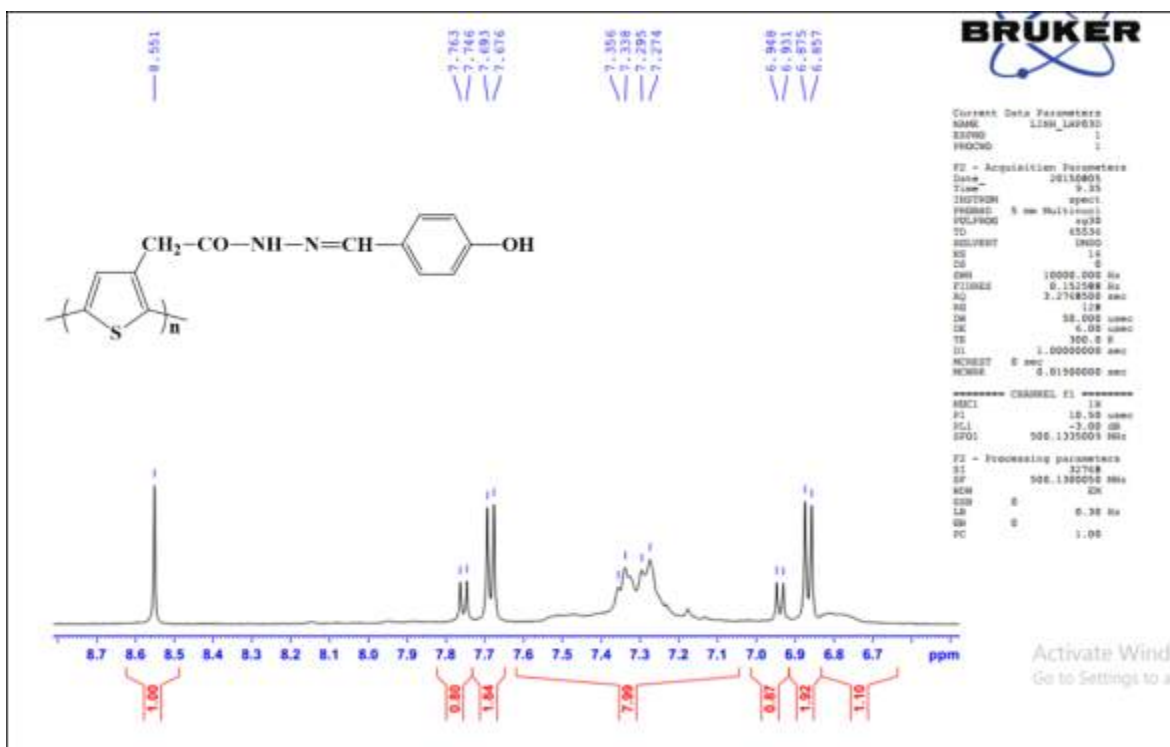
Hình 173. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P88



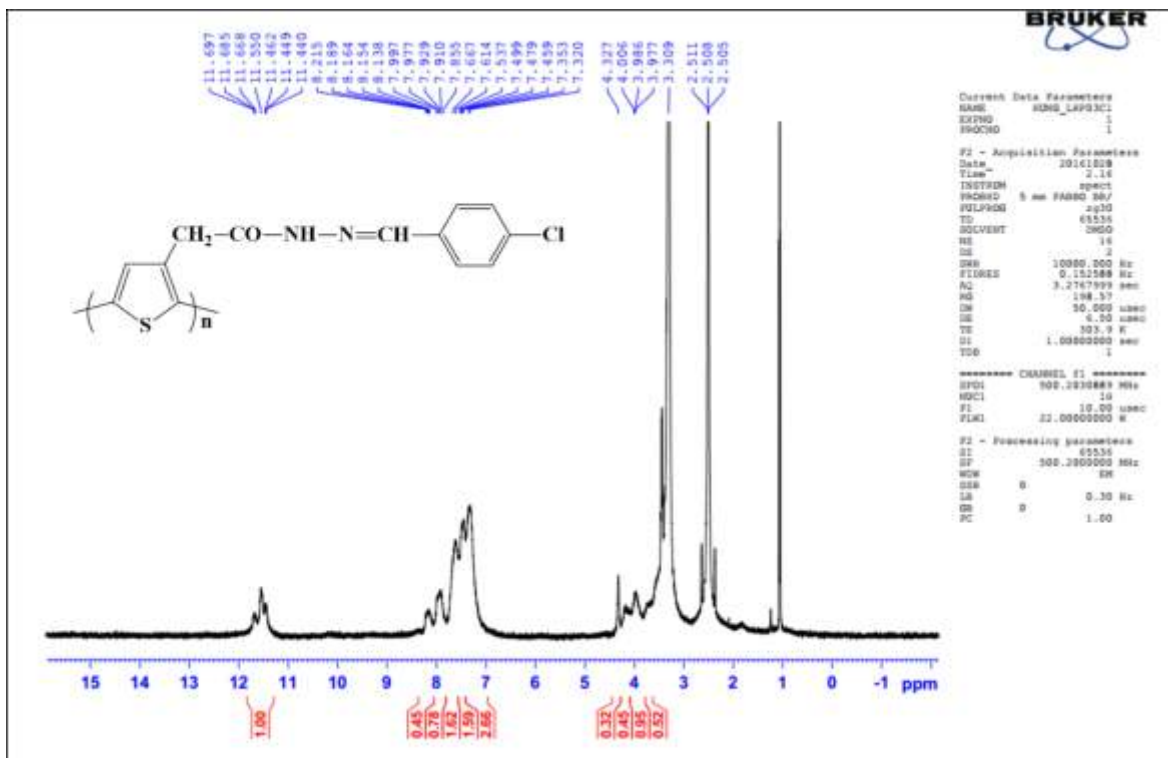
Hình 174. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P88



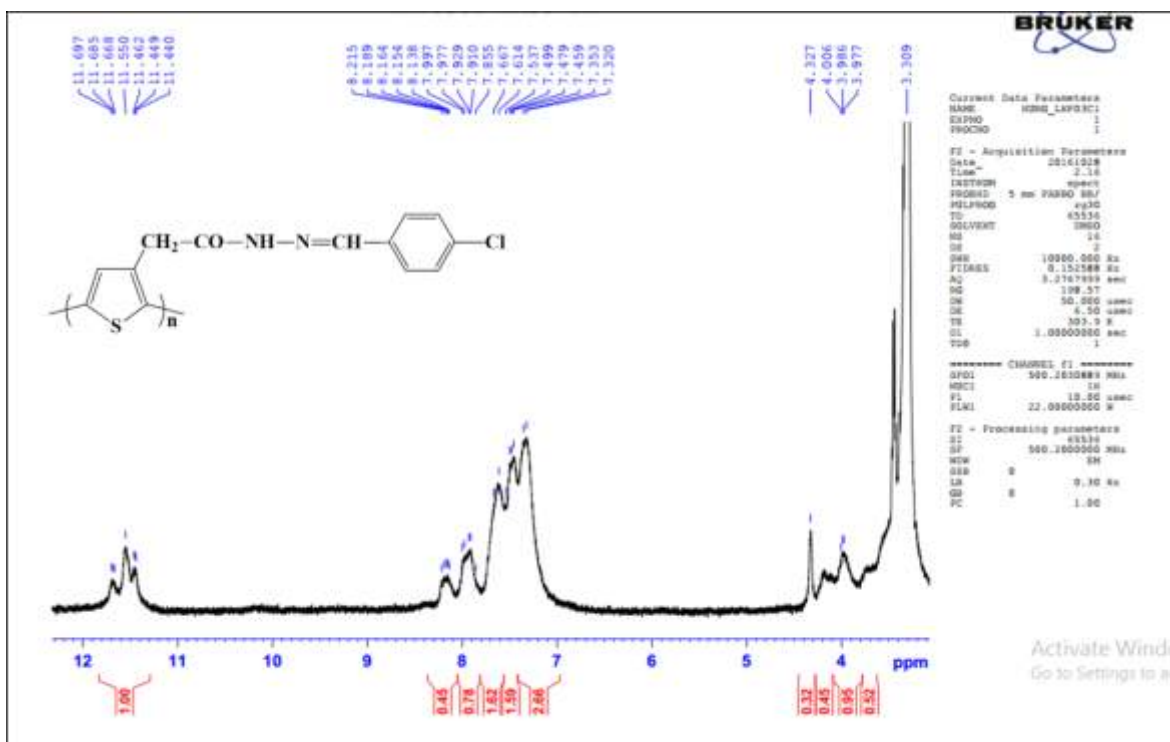
Hình 175. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P89



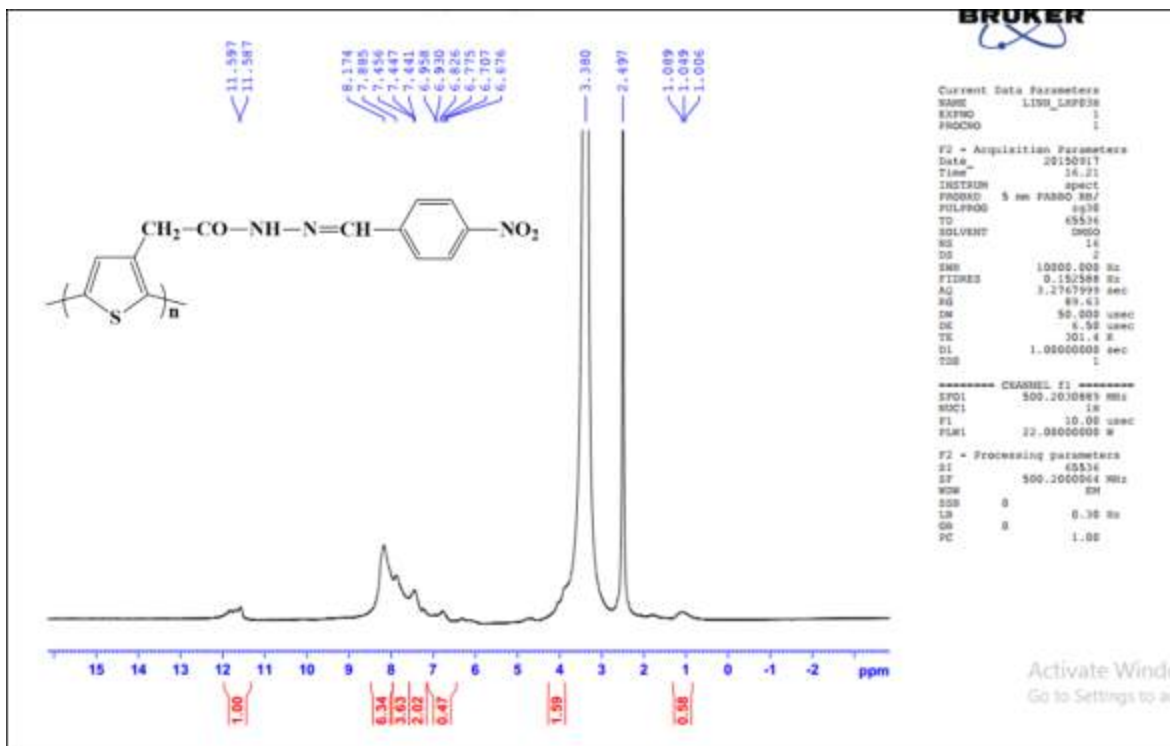
Hình 176. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P89



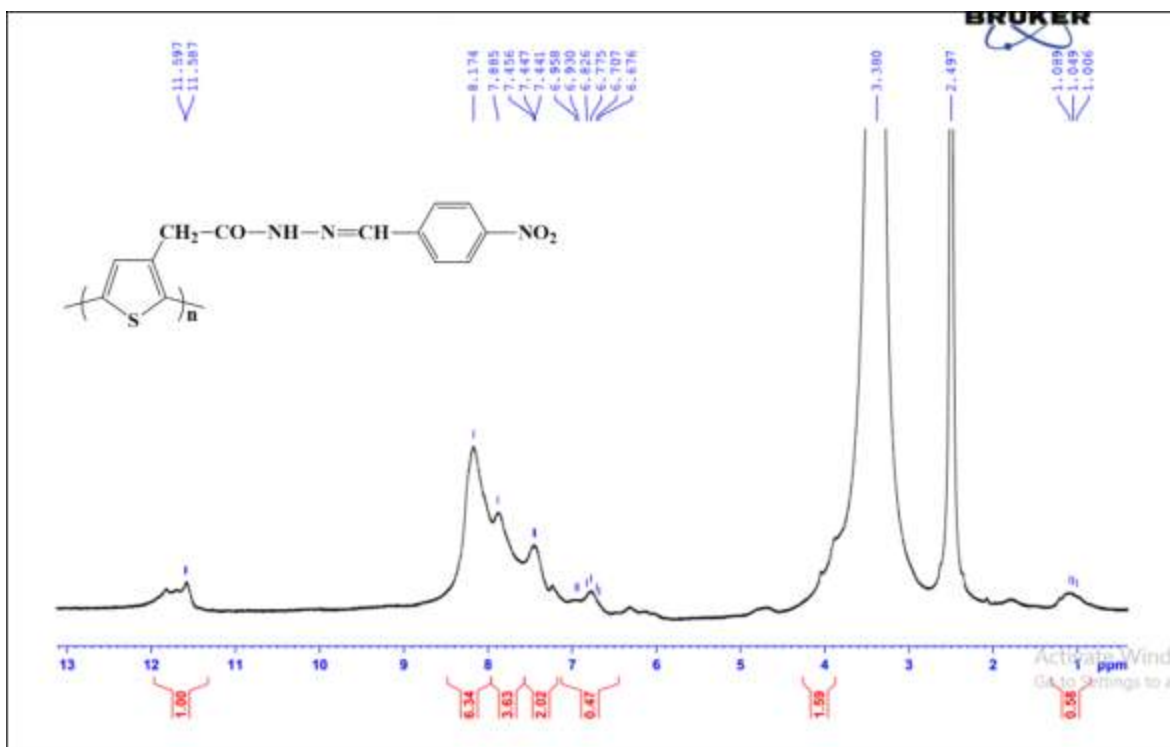
Hình 177. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P90



Hình 178. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P90

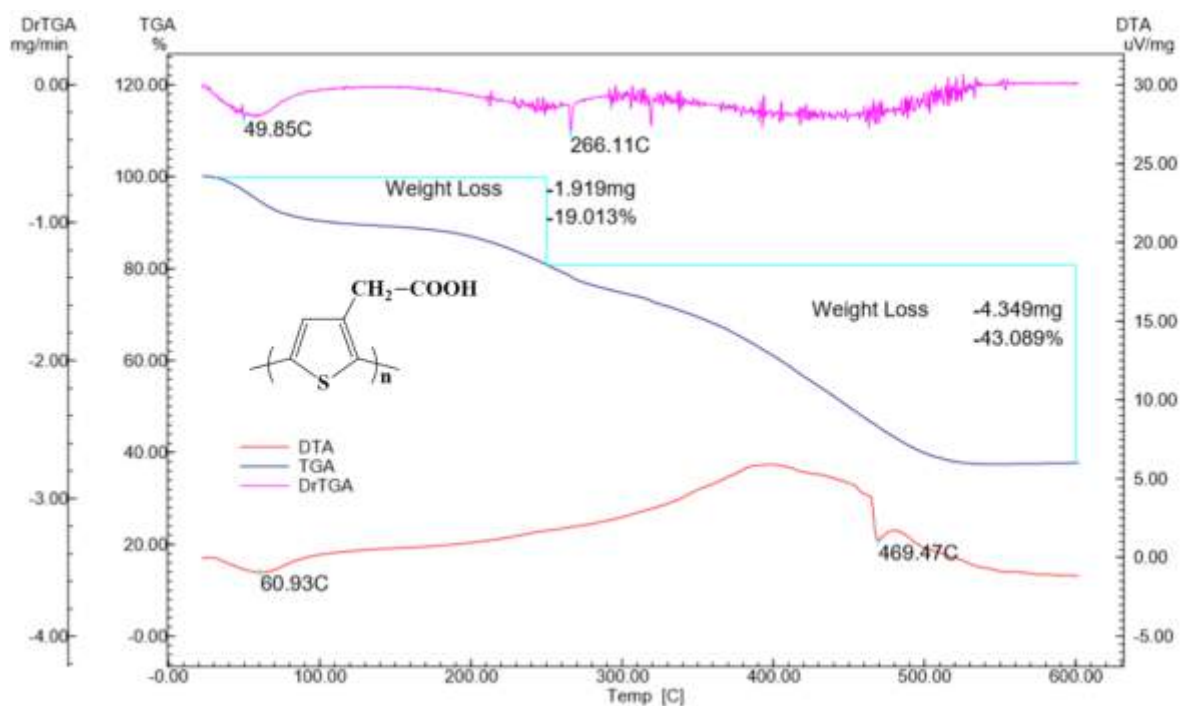


Hình 179. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P91

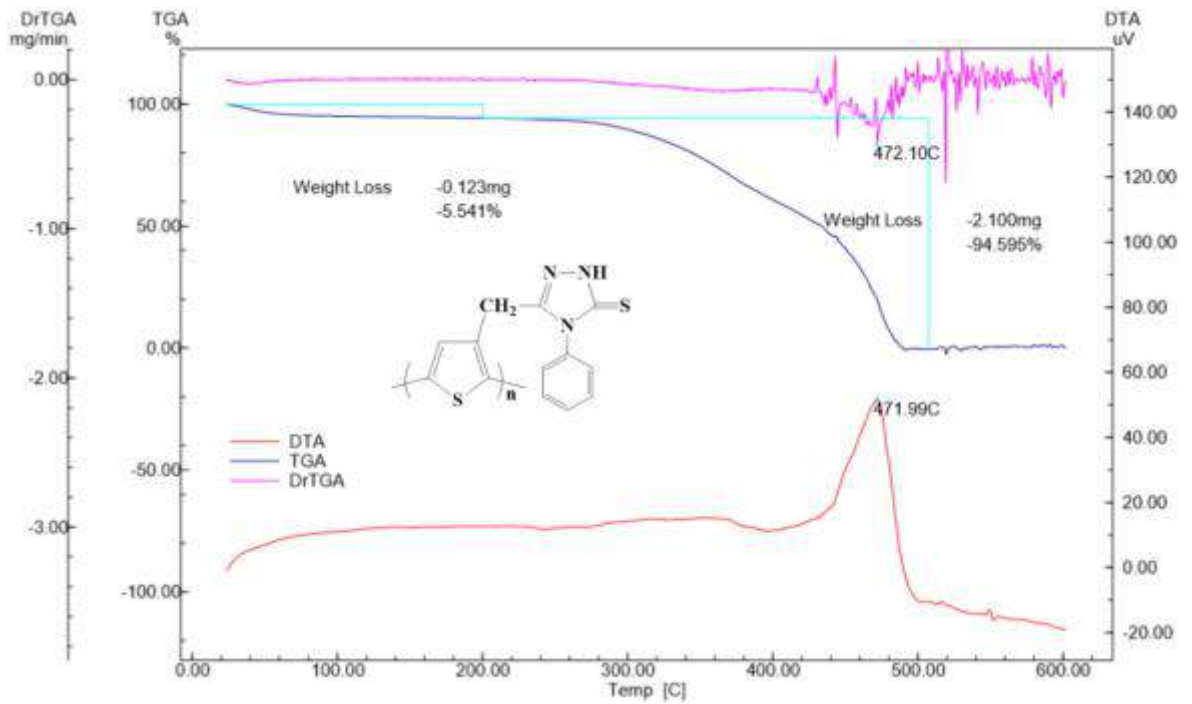


Hình 180. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của P91

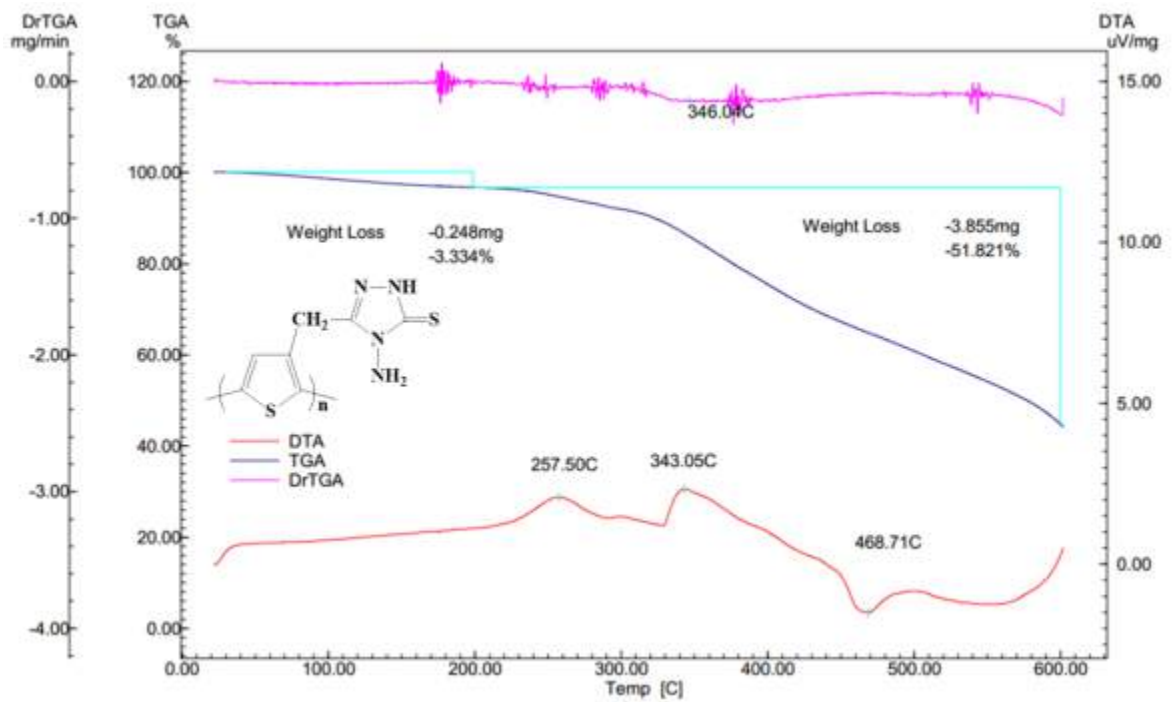
PHỤ LỤC 3. TGA CÁC CHẤT



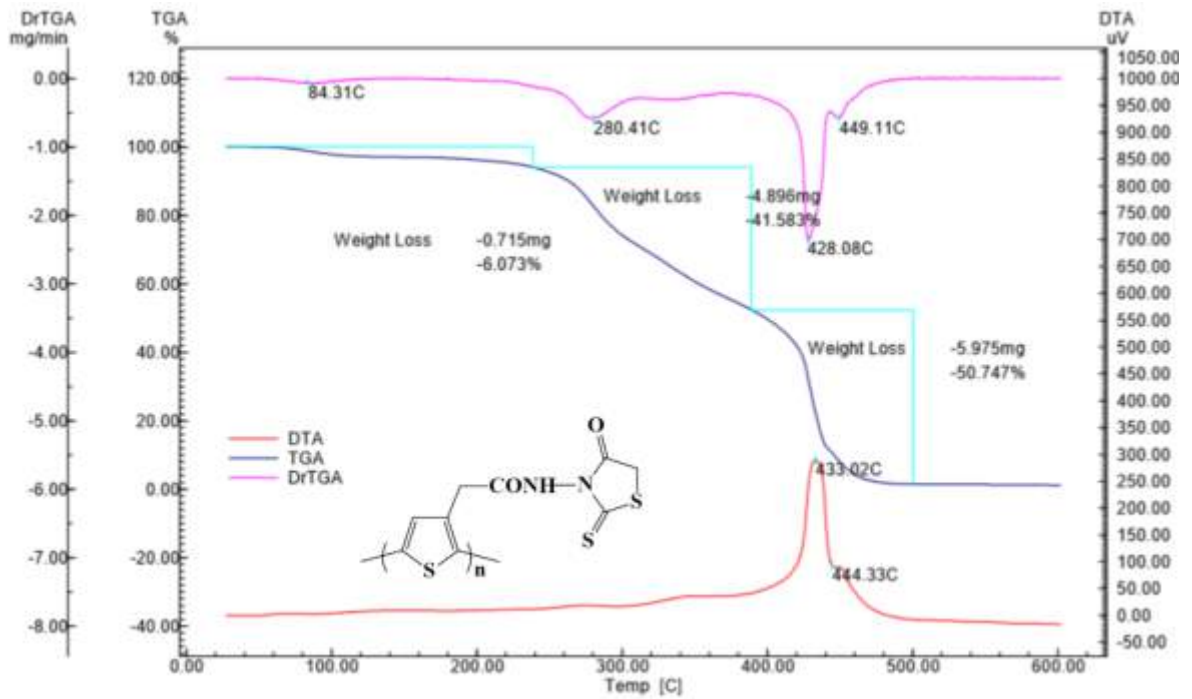
Hình 181. TGA của PTAA



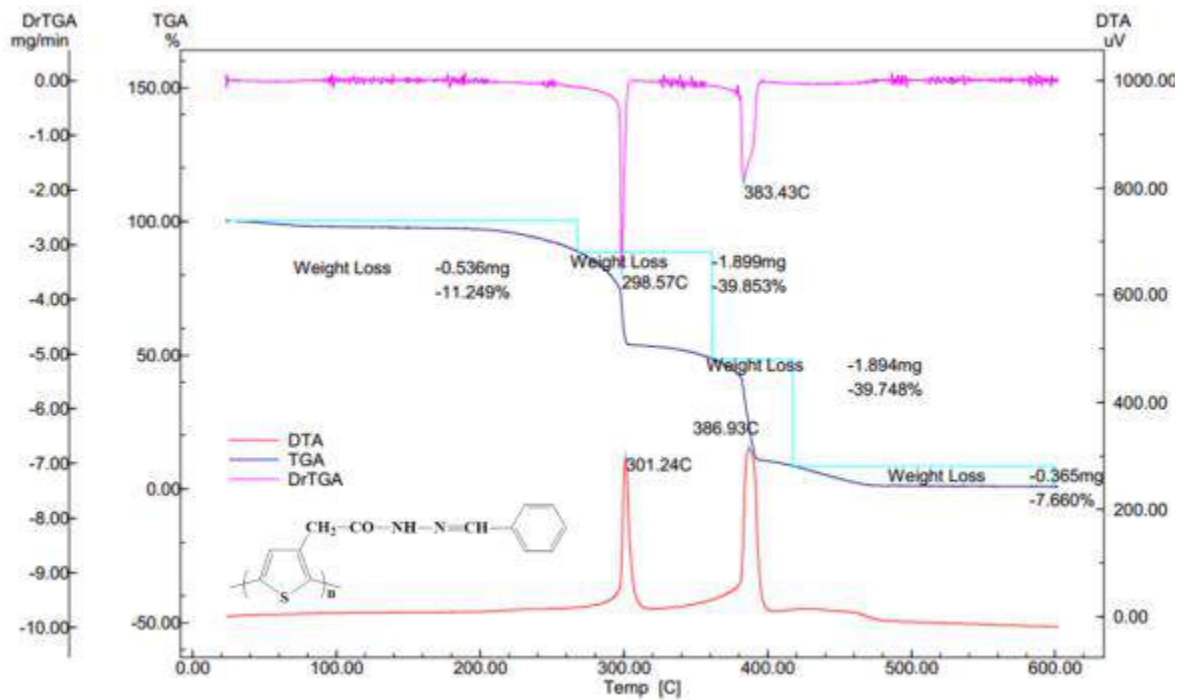
Hình 182. TGA của P83



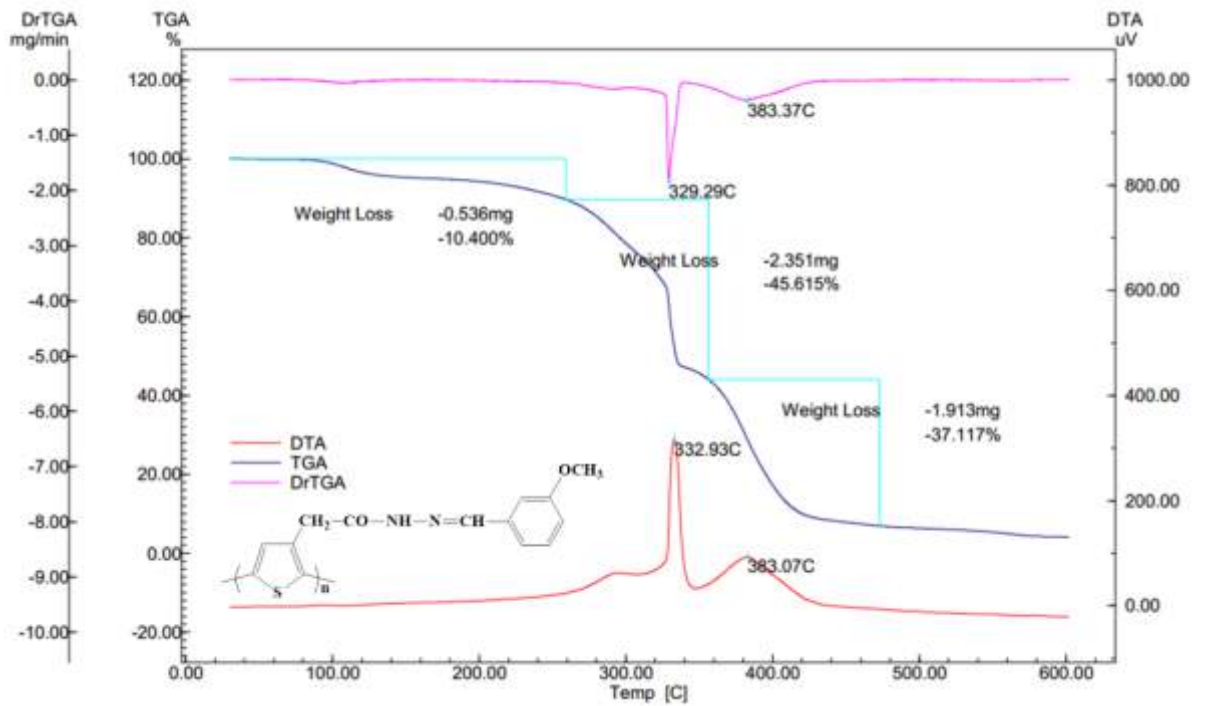
Hình 183. TGA của P84



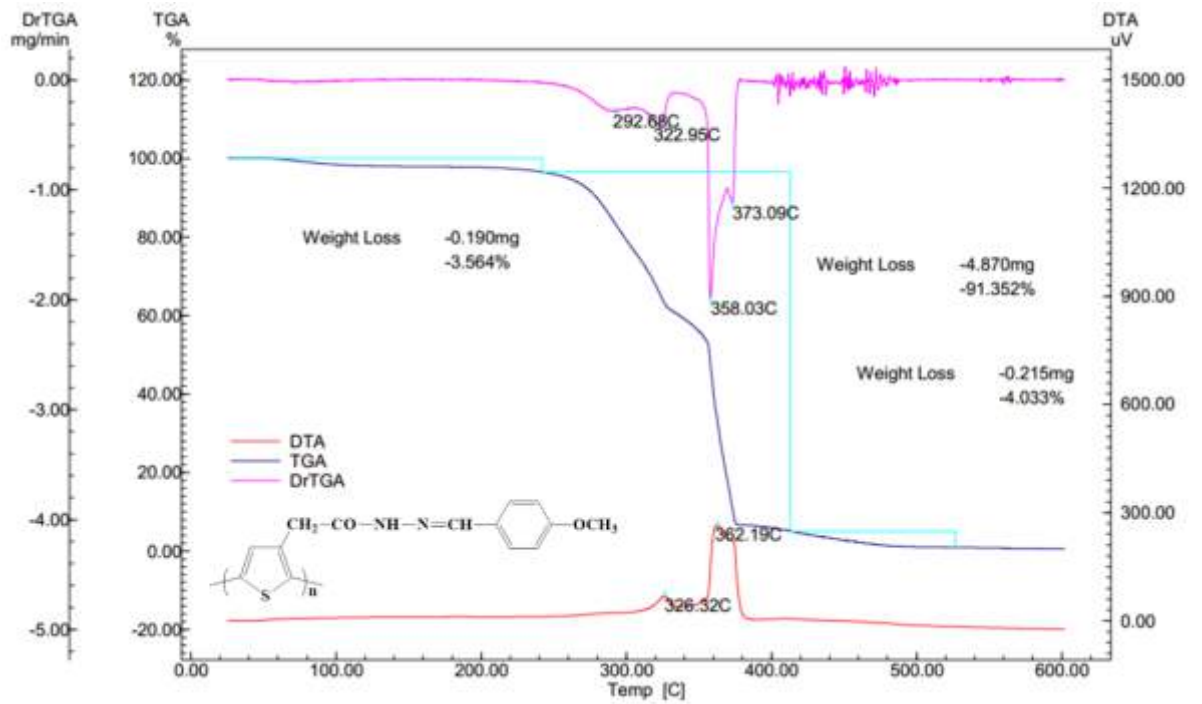
Hình 184. TGA của P85



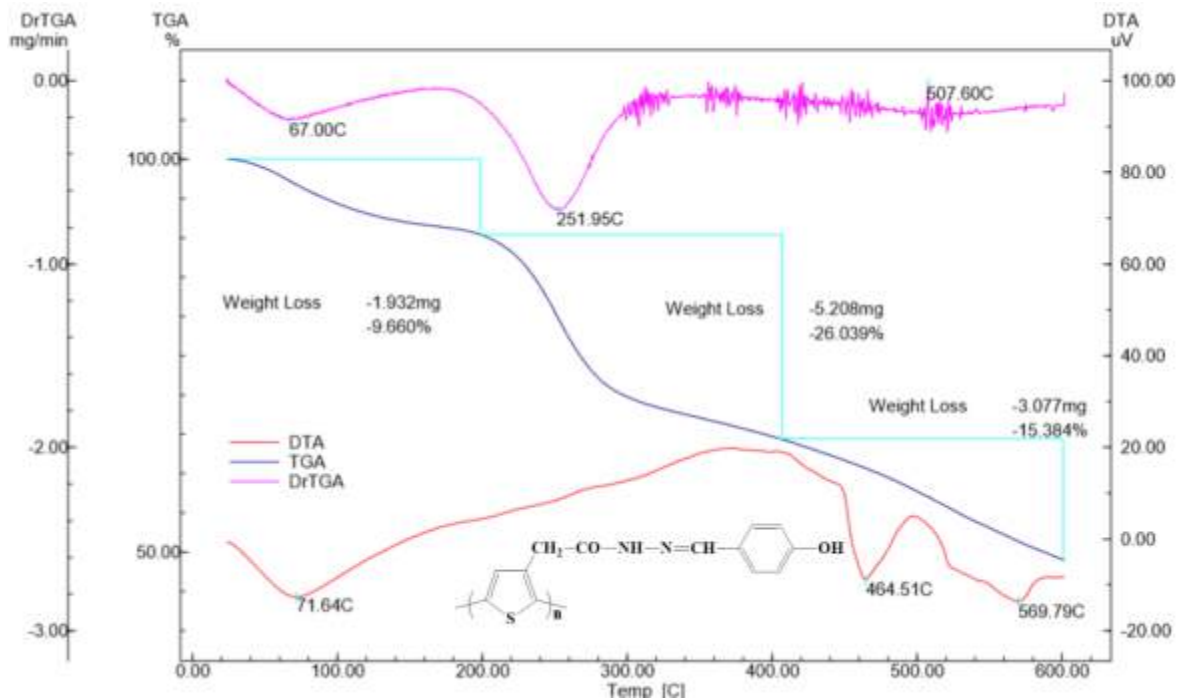
Hình 185. TGA của P86



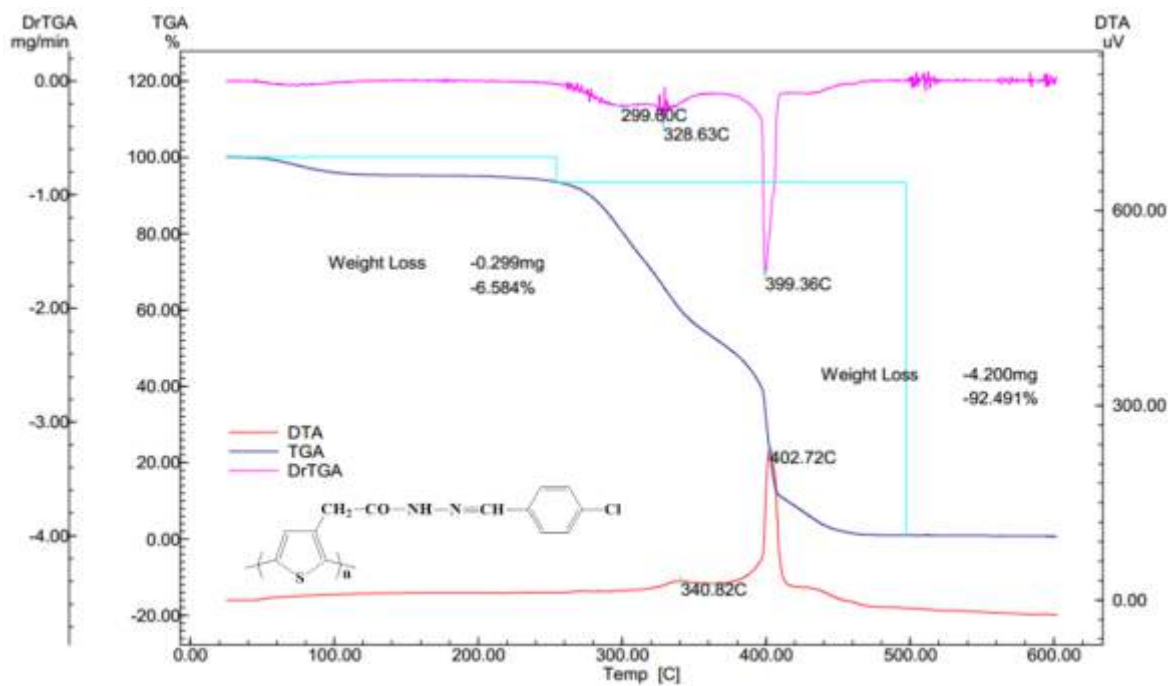
Hình 186. TGA của P87



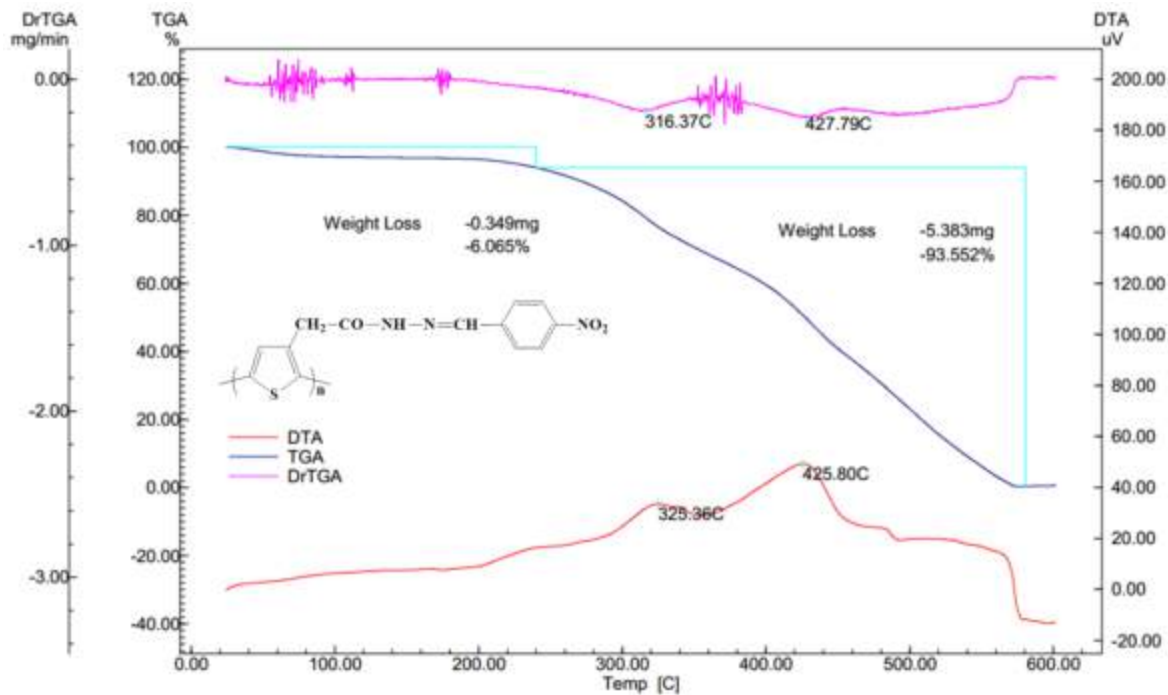
Hình 187. TGA của P88



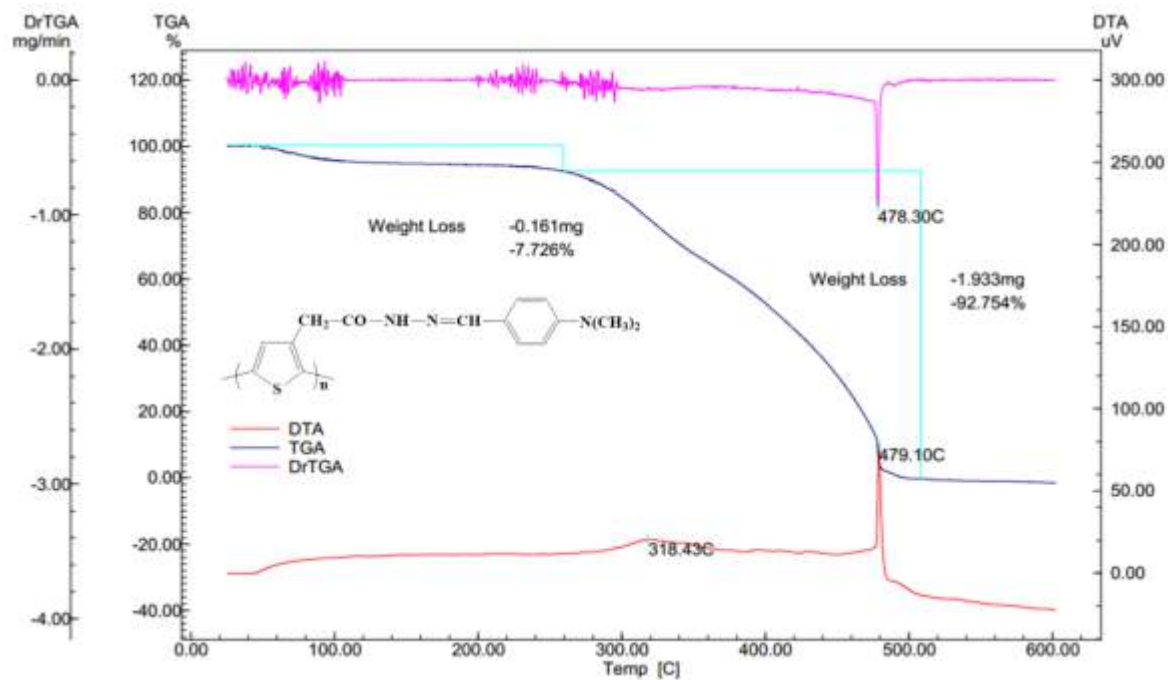
Hình 188. TGA của P89



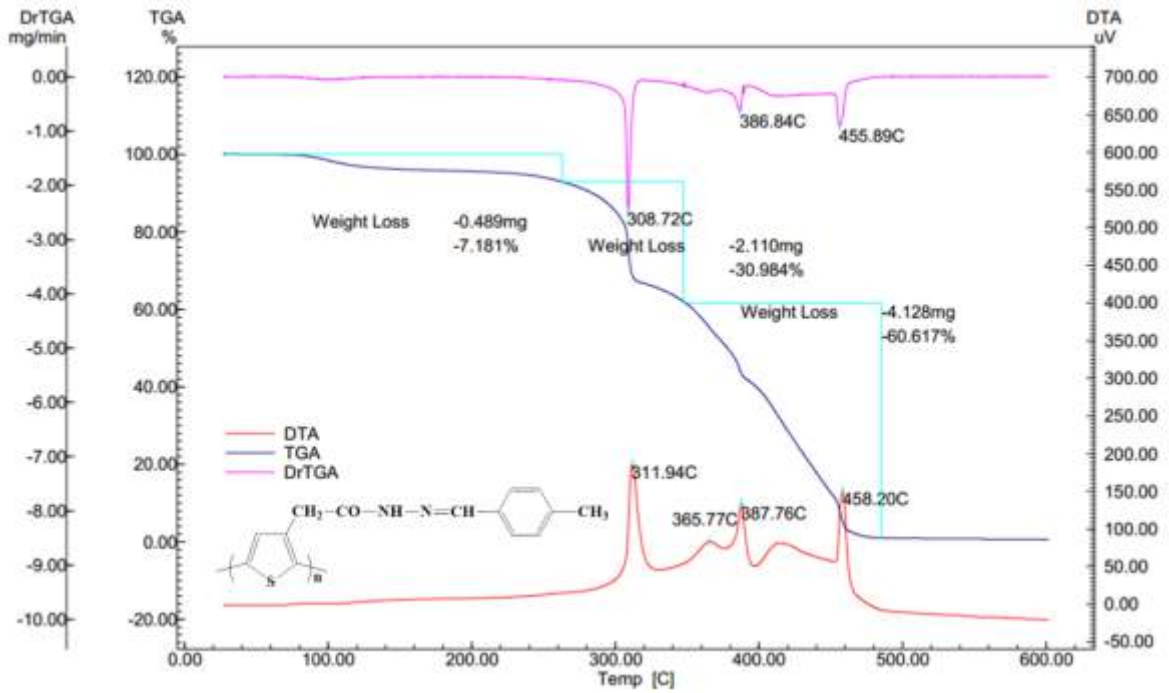
Hình 189. TGA của P90



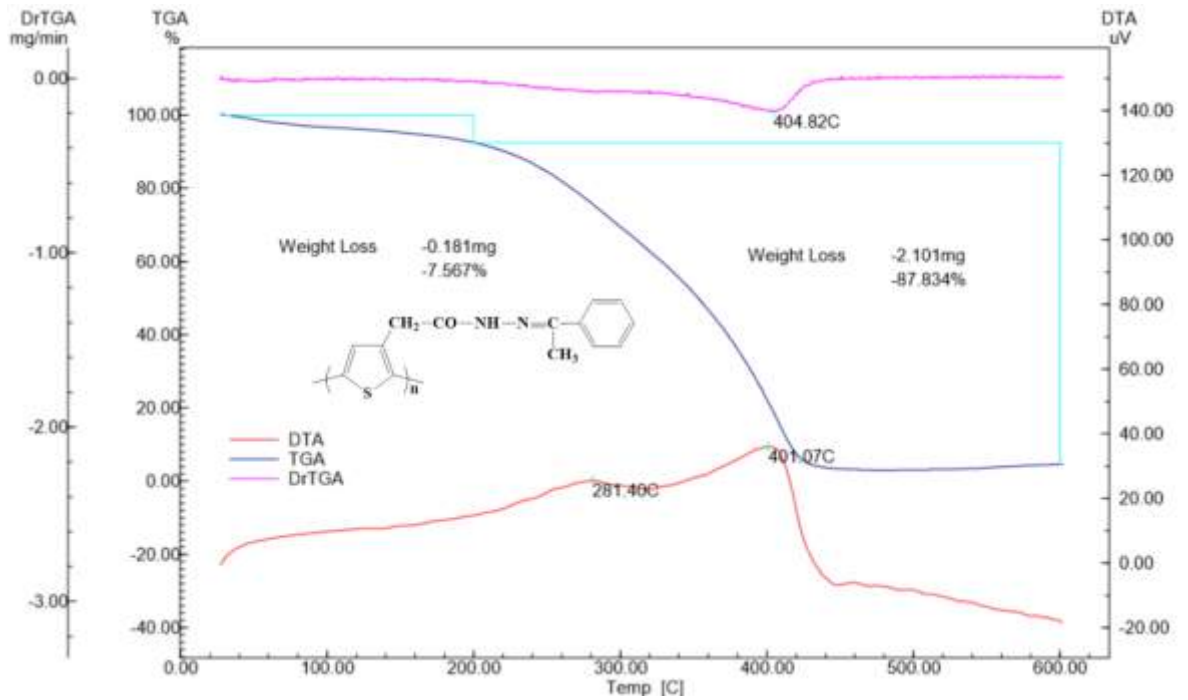
Hình 190. TGA của P91



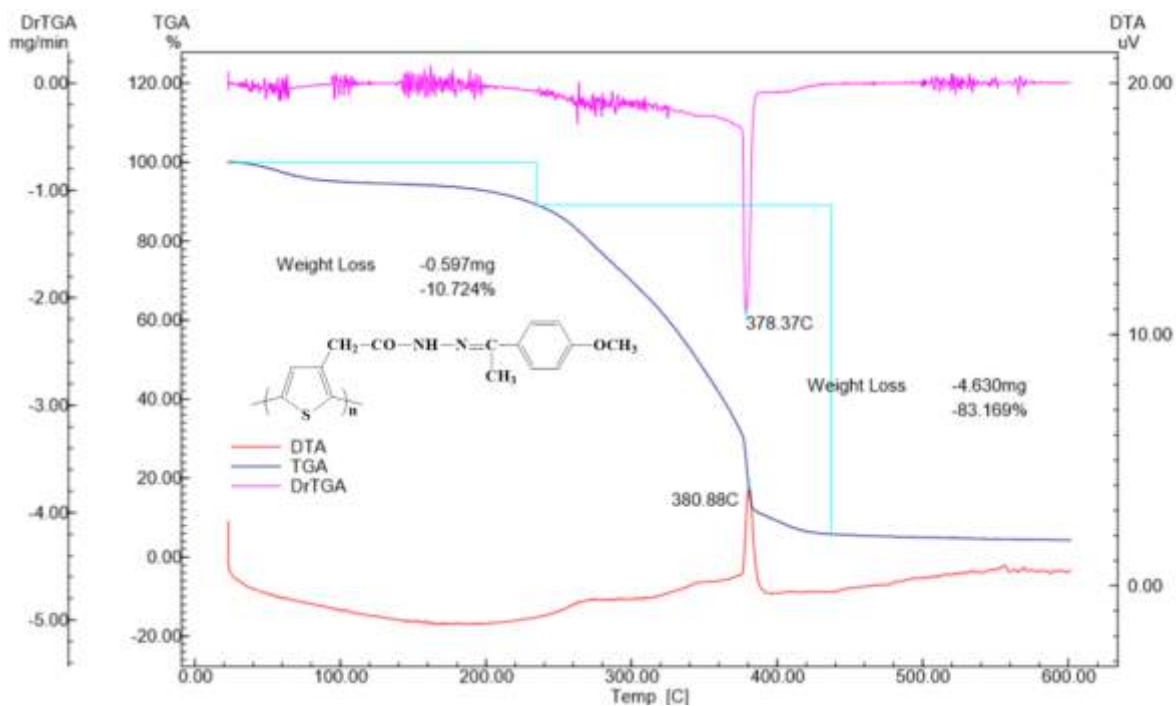
Hình 191. TGA của P92



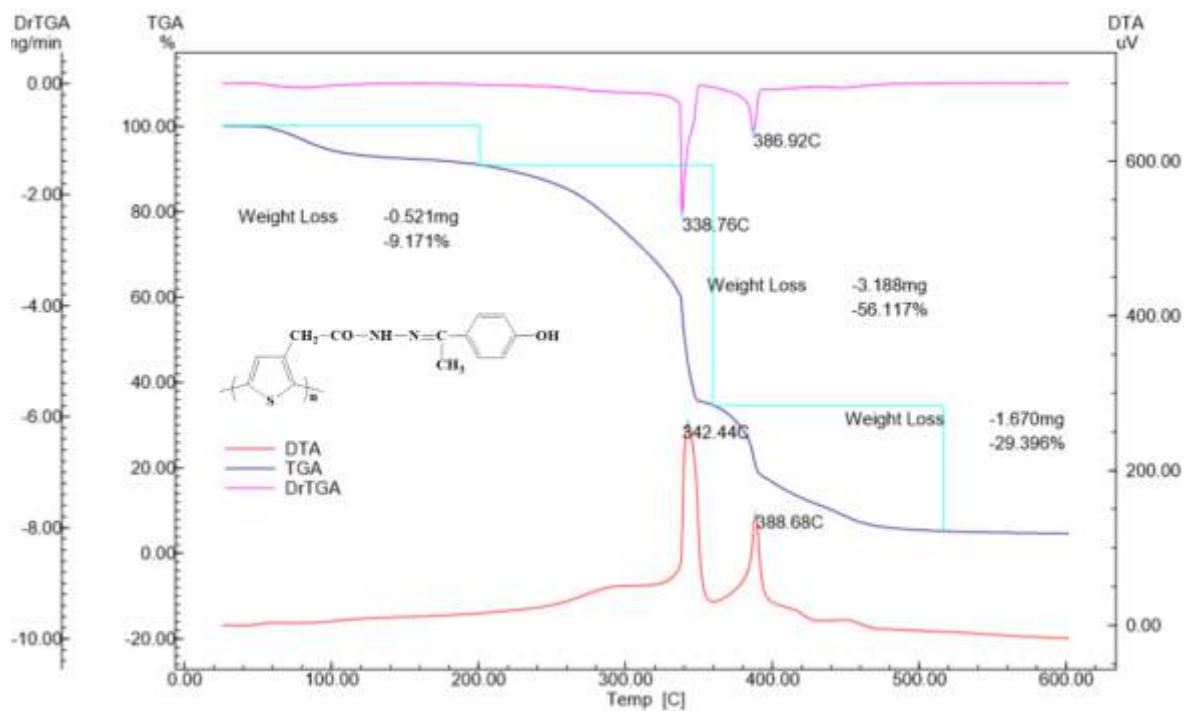
Hình 192. TGA của P93



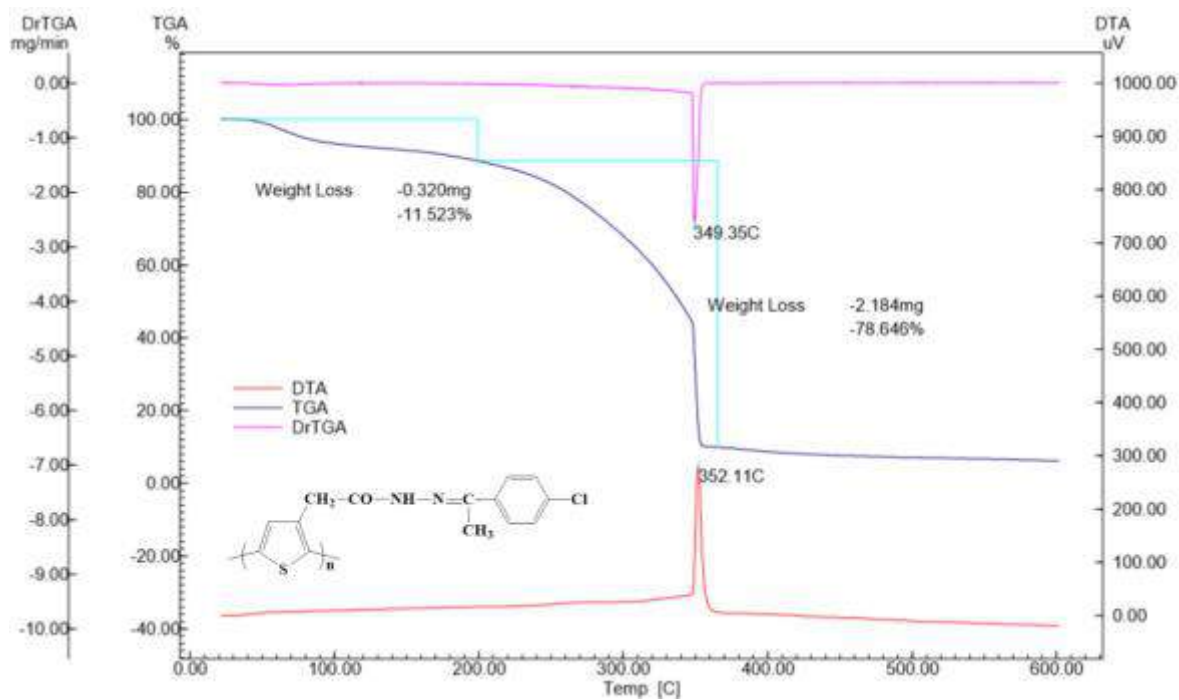
Hình 193. TGA của P94



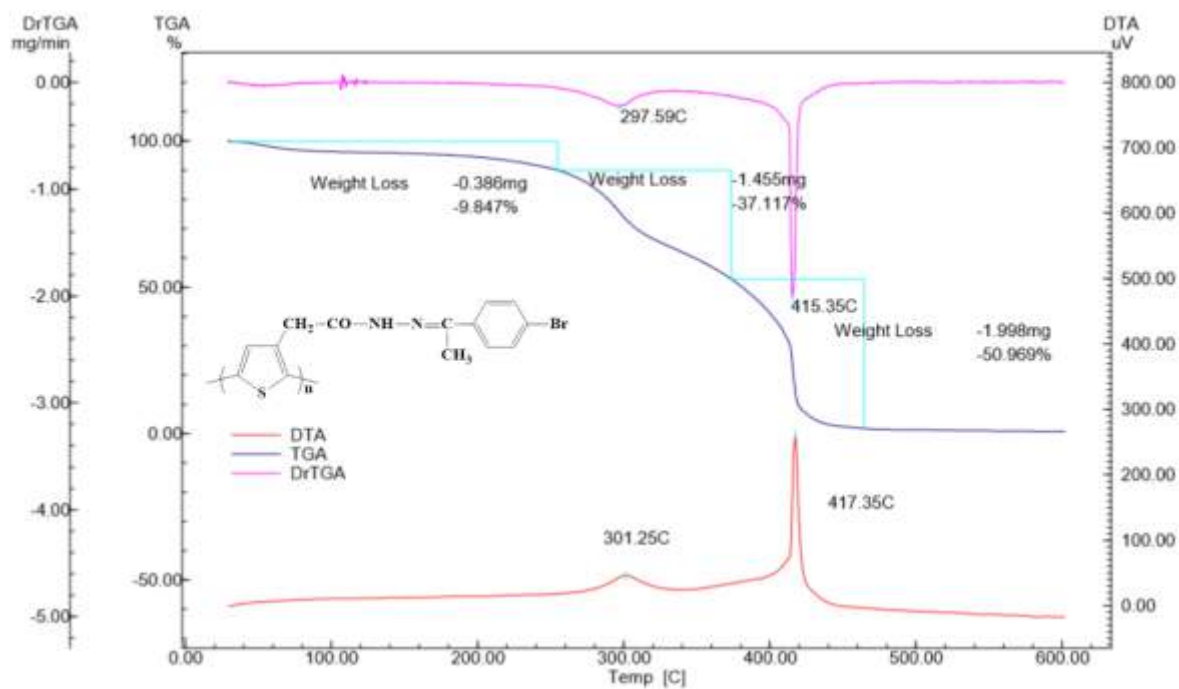
Hình 194. TGA của P95



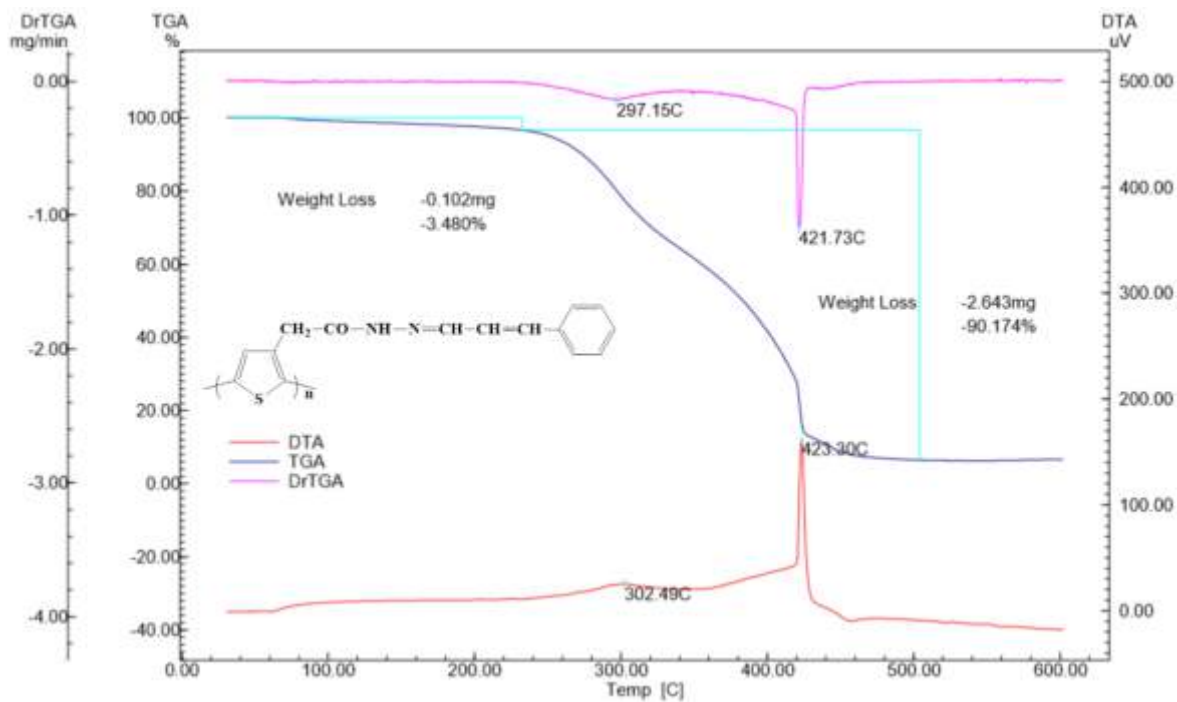
Hình 195. TGA của P96



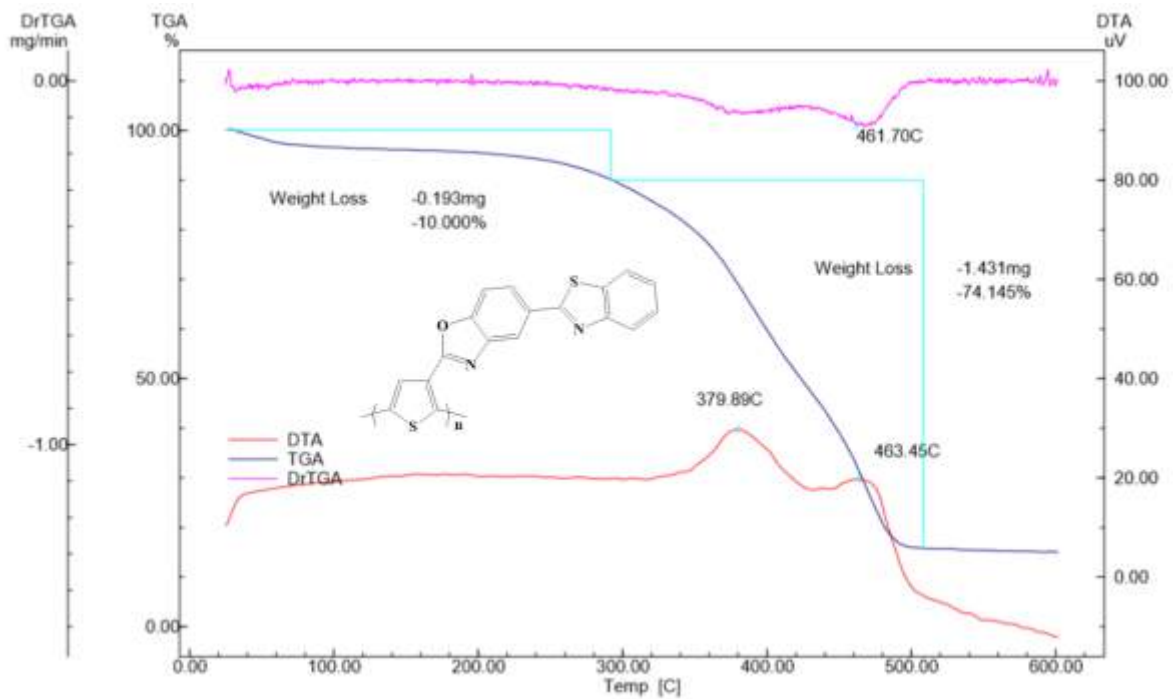
Hình 196. TGA của P97



Hình 197. TGA của P98



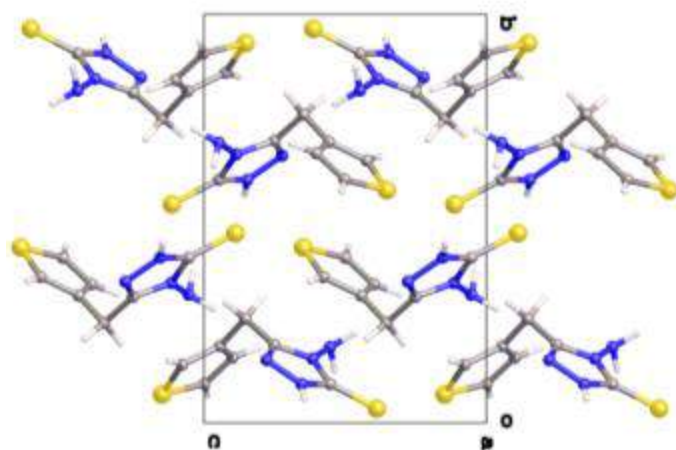
Hình 198. TGA của P99



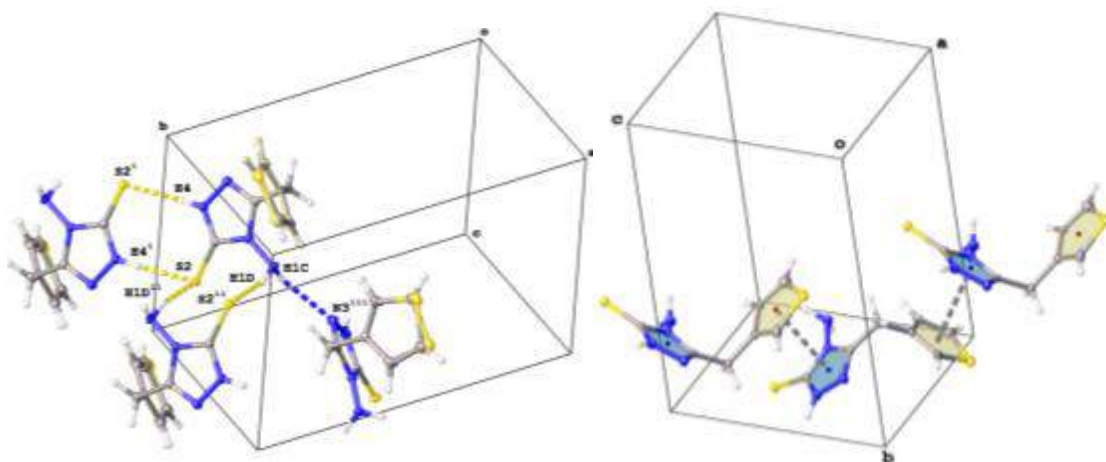
Hình 199. TGA của P100

PHỤ LỤC 4. NHIỀU XẠ TIA X ĐƠN TINH THỂ

Phụ lục 4.1. Cấu trúc của 84 xác định bằng nhiễu xạ tia X đơn tinh thể

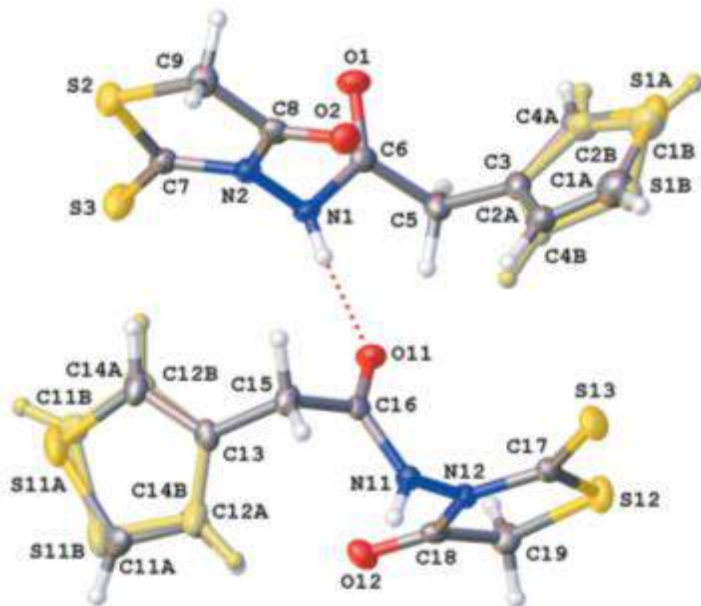


Hình 200. Cấu trúc tinh thể của 84 theo trục thẳng đứng a

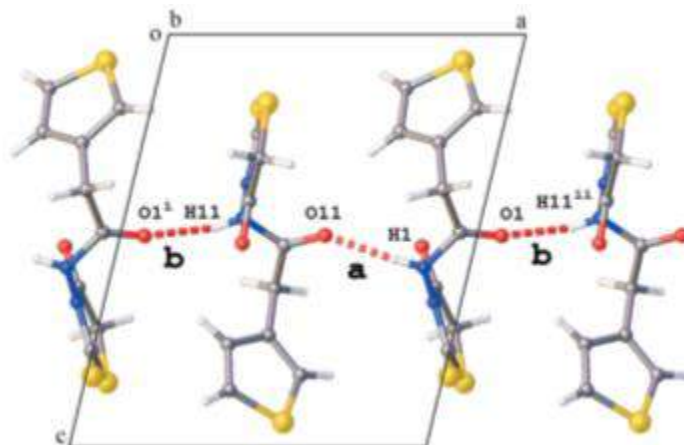


Hình 201. Cấu trúc tinh thể của 84 thể hiện liên kết hydro N–H...S và tương tác giữa vòng thiophene (vàng) and vòng 1,2,4-triazole (xanh).

Phụ lục 4.2. Cấu trúc tinh thể của 85 xác định bằng nhiễu xạ tia X đơn tinh thể



Hình 202. Cấu trúc tinh thể của 85



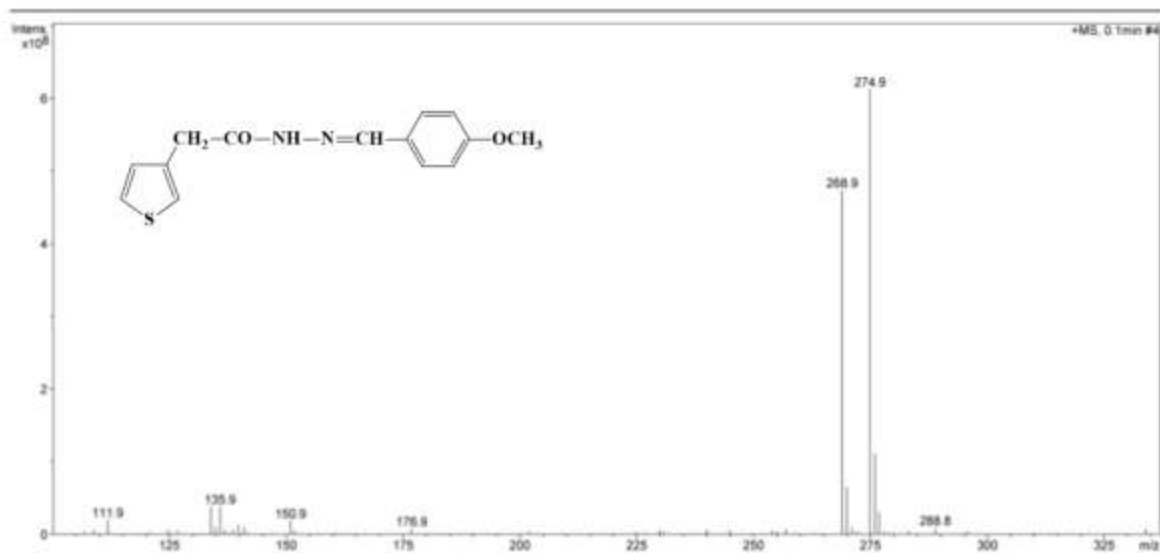
Hình 203. Liên kết hydro N–H...O của chuỗi phân tử 85 dọc trục a

PHỤ LỤC 5. PHỔ KHỐI MS

Analysis Name: LH030CH3.d
Method: Cot.150x3mm.m
Sample Name: LH030CH3
Analysis Info: Dung môi MeOH

Instrument: LC-MSD-Trip-SL
Operator: 2195410AE0000514

Print Date: 10/31/2018 10:00:05 AM
Acq. Date: 10/31/2018 9:58:36 AM

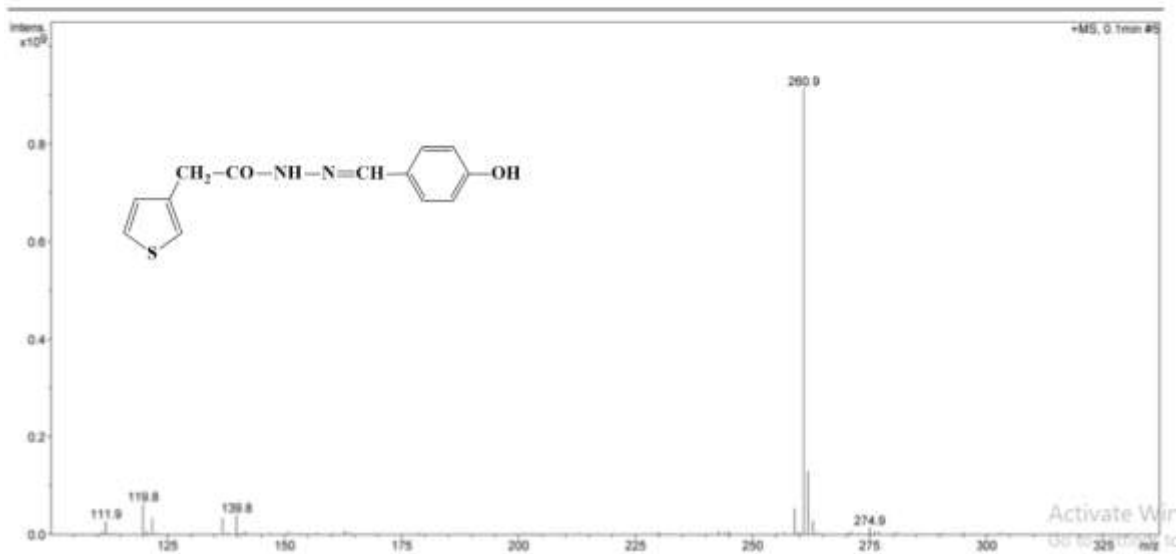


Hình 204. Phổ MS của 88

Analysis Name: LH030H.d
Method: Cot150x3mm.m
Sample Name: LH030H
Analysis Info: Dung mol MeOH

Instrument: LC-MSD-Trip-SL
Operator: 2195410AE0000514

Print Date: 10/31/2018 10:11:43 AM
Acq. Date: 10/31/2018 10:10:15 AM

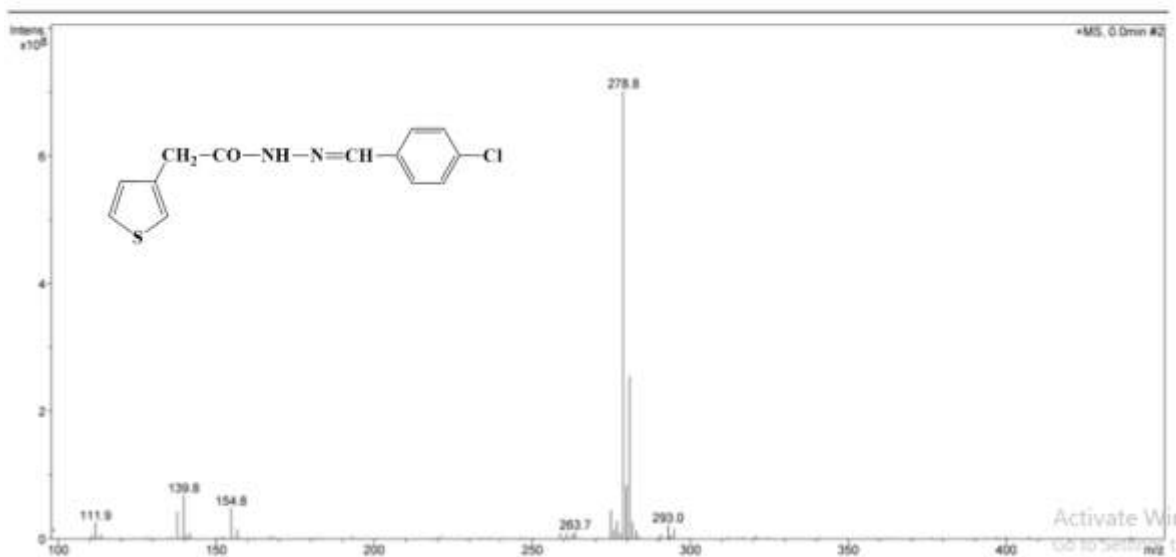


Hình 205. Phổ MS của 89

Analysis Name: LH03Cl.d
Method: Cot150x3mm.m
Sample Name: LH03Cl
Analysis Info: Dung mol MeOH

Instrument: LC-MSD-Trip-SL
Operator: 2195410AE0000514

Print Date: 10/31/2018 10:24:18 AM
Acq. Date: 10/31/2018 10:22:38 AM

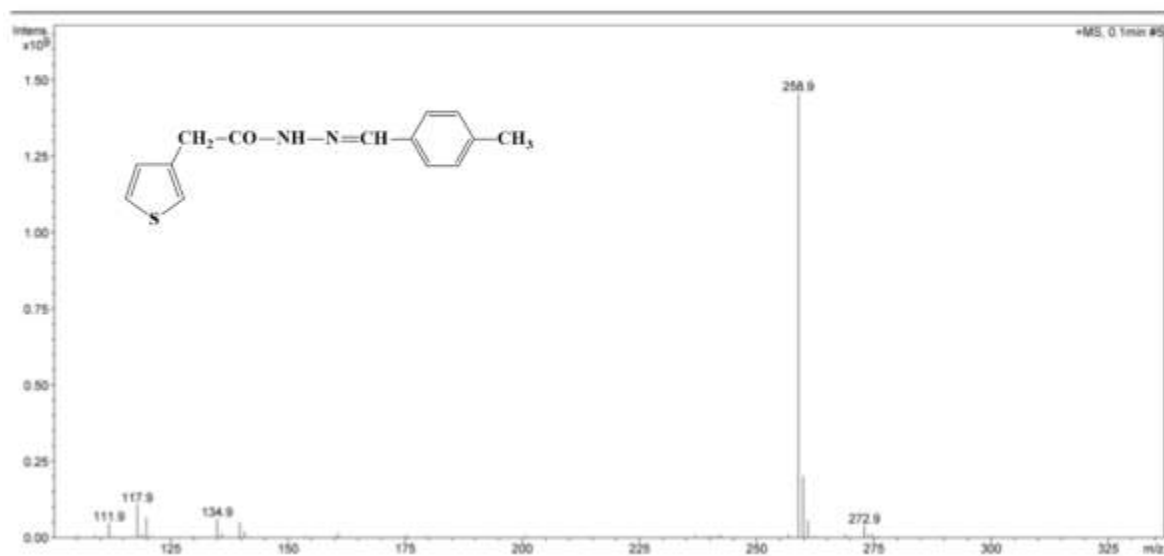


Hình 206. Phổ MS của 90

Analysis Name: LH03CH3.d
Method: Cot150x3mm.m
Sample Name: LH03CH3
Analysis Info: Dung moi MeOH

Instrument: LC-MSD-Trap-SL
Operator: 2195410AE0000514

Print Date: 10/31/2018 10:07:29 AM
Acq. Date: 10/31/2018 10:06:05 AM



Hình 207. Phổ MS của 93

Analysis Name: LH04.d
Method: Cot150x3mm.m
Sample Name: LH04
Analysis Info: Dung moi MeOH

Instrument: LC-MSD-Trap-SL
Operator: 2195410AE0000514

Print Date: 10/31/2018 10:03:46 AM
Acq. Date: 10/31/2018 10:02:24 AM

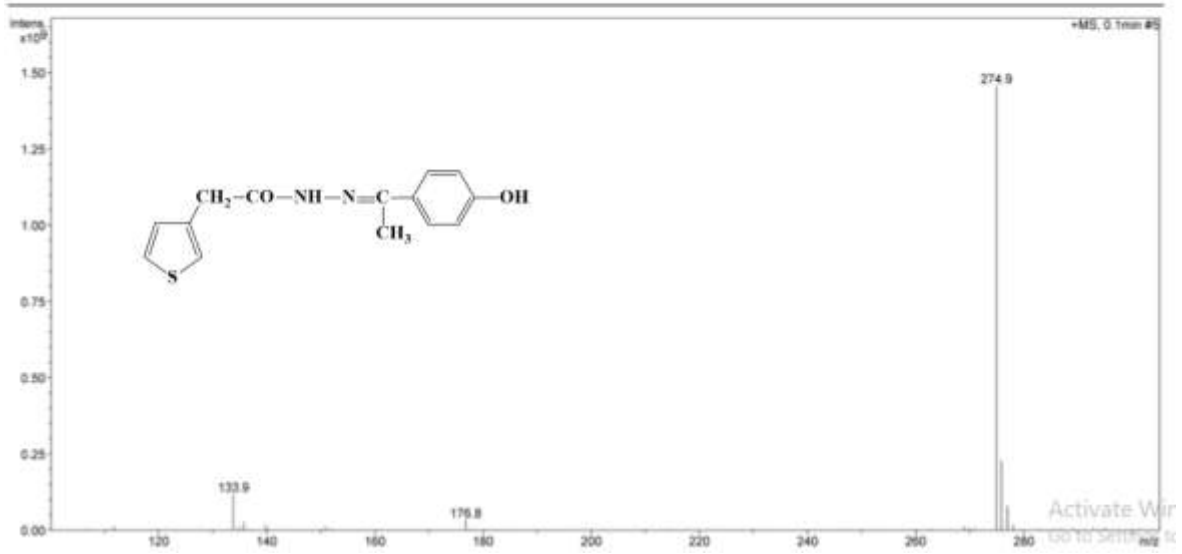


Hình 208. Phổ MS của 94

Analysis Name: LH04OH.d
Method: Cot150x3mm.m
Sample Name: LH04OH
Analysis Info: Dung moi MeOH

Instrument: LC-MSD-Trip-SL
Operator: 2195410AE0000514

Print Date: 10/31/2018 10:20:17 AM
Acq. Date: 10/31/2018 10:18:49 AM

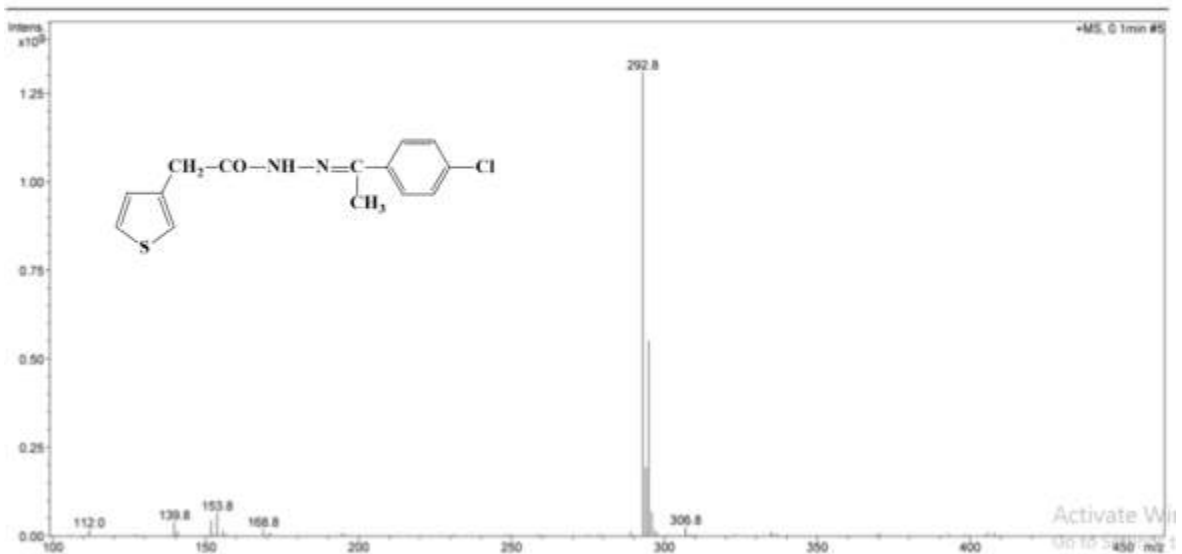


Hình 209. Phổ MS của 96

Analysis Name: LH04Cl.d
Method: Cot150x3mm.m
Sample Name: LH04Cl
Analysis Info: Dung moi MeOH

Instrument: LC-MSD-Trip-SL
Operator: 2195410AE0000514

Print Date: 10/31/2018 10:15:24 AM
Acq. Date: 10/31/2018 10:13:55 AM

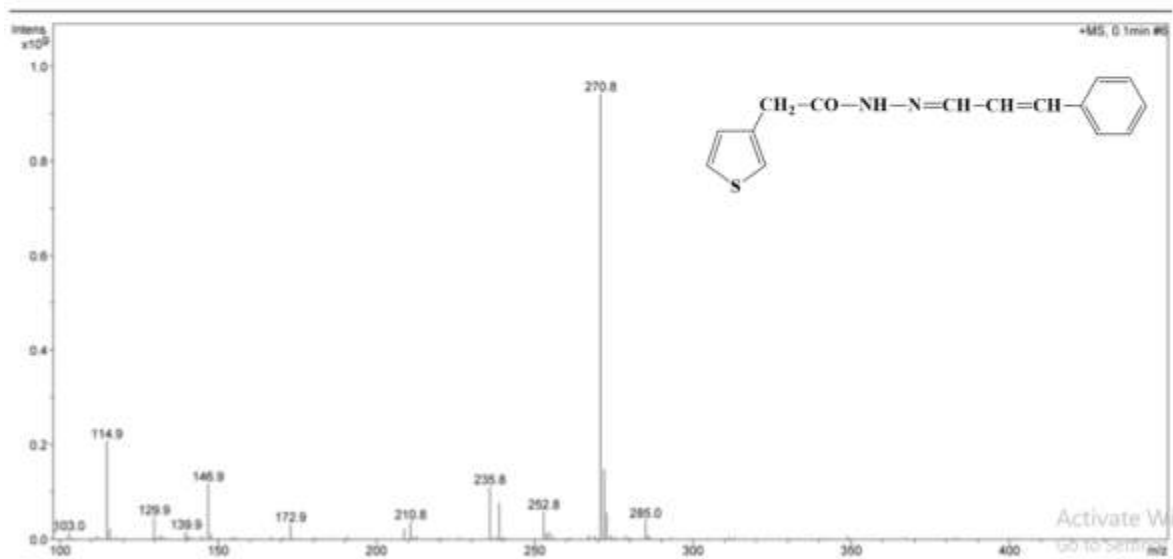


Hình 210. Phổ MS của 97

Analysis Name: LM05.d
Method: Cot150x3mm,m
Sample Name: LM05
Analysis Info: Dung mol MeOH

Instrument: LC-MSD-Trip-SL
Operator: 2195410AE0000514

Print Date: 10/31/2018 10:31:47 AM
Acq. Date: 10/31/2018 10:29:36 AM



Hình 211. Phổ MS của 99