

·研究简报·

2-苯基噻吩的电化学聚合*

张志攀 石高全** 吴旭峰 曲良体

(清华大学化学系 北京 100084)

关键词 2-苯基噻吩, 聚(2-苯基噻吩), 电化学聚合

聚噻吩及其衍生物是一类重要的导电高分子材料,它们具有良好的导电性、高度稳定性以及易于调控的分子链结构.因此,自从人们发现聚噻吩以来,噻吩类化合物,尤其是3-取代噻吩的聚合和表征一直受到人们的广泛关注^[1,2].相对而言,关于2-取代噻吩的聚合几乎还是空白,以往人们对其进行电化学聚合的尝试是不成功的^[3].

三氟化硼乙醚溶液(BFEE)是芳香族化合物(如噻吩、苯等)电化学聚合时使用的一种优良电解质,单体在这一介质中氧化聚合电位降低,得到的导电高分子膜具有良好的机械力学性能^[4,5].本文将报道2-苯基噻吩在纯BFEE及BFEE与三氟乙酸(TFA)形成的混合电解质中的电化学聚合反应,用这一方法合成得到了能发出蓝绿色荧光的可溶性聚苯基噻吩.

1 主要原料

2-溴噻吩(纯度 $\geq 97\%$, Fluka公司);顺-(1,3-二苯基膦基丙烷)氯化镍($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$)(纯度 $\geq 95\%$, Fluka公司);四氟化硼四丁基胺(TBATFB, 纯度 $\geq 98\%$, Fluka公司);三氟乙酸(纯度98%, 天津市耀华化工厂);BFEE(CP, 北京长阳化工厂);溴苯(纯度 $\geq 97\%$, 托尔化工厂).上述原料被直接使用.

2 2-苯基噻吩的合成

将0.576 g 镁屑悬浮于Na处理过的乙醚中,在搅拌条件下缓缓加入2.5 mL 溴苯,滴加时保持溶液微沸.滴加结束后,继续加热回流1 h.随后加入含有1.9 g 2-溴噻吩和20 mg $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ 的8 mL 乙醚溶液,室温下反应2 h.用1 mol/L HCl 水解反应体系,将有机层萃取后分别以饱和碳酸钠溶液和蒸馏水反复洗涤.干燥后,以石油醚为流动相

进行层析柱分离,得到白色晶体2.0 g,产率为63%.

3 聚(2-苯基噻吩)的制备

电化学聚合是在Model 283 电化学综合分析仪(EG&G Princeton Applied Research)上进行的;红外光谱用Perkin Elmer公司生产的GX FT 红外光谱仪测得(分辨率为 4 cm^{-1} , KBr 压片);荧光光谱用Ls50B 荧光光谱仪(Perkin Elmer)测得;紫外光谱用Ultra-spec 4000(Biotech)紫外光谱仪测得,拉曼光谱是用RM 2000(Renishaw PLC)显微共焦拉曼光谱仪测得.采用传统的三电极体系进行电解聚合.工作电极和对电极均为不锈钢电极(AISI 304),尺寸为 $1\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$,参比电极为饱和甘汞电极.所有电极在使用前用6号金相砂纸抛光打磨成镜面,依次用去离子水、甲醇、丙酮超声清洗干净,冷风吹干备用.

用含0.03 mol/L 2-苯基噻吩的BFEE溶液或BFEE与TFA的混合溶液作为电解液.实验前,电解液用干燥 N_2 鼓泡除去空气,整个电解聚合实验是在氮气保护下进行的.在一定的聚合电位下,聚合物很快沉积在电极表面,得到蓝绿色的粉末状不溶聚合物.为了进行结构表征,该聚合物用25%的氨水浸泡3天去掺杂,然后迅速用去离子水和丙酮洗涤数次至滤液无色,置于60℃真空烘箱干燥24 h.去掺杂后的聚合物为棕黑色固体粉末,能够溶解在一般的有机溶剂中,如THF,氯仿等.

电流效率(聚合物成膜所消耗的电量占总电量的比值)是通过称量电极板上聚合物的质量(去掺杂状态)(W_p)后按下式进行计算:

$$\text{电流效率 } \eta = [(nFW_p/M)/Q] \times 100\% \quad (1)$$

* 2003-06-02 收稿, 2003-07-02 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50225311;50133010);** 通讯联系人

式中 F 为法拉第常数(96500 C/mol); Q 为成膜过程中通过电化学系统的电量(总电量), n 为反应一个单体分子所消耗的电子的个数(这里为 2), M 是单体的分子量. 薄膜的电导率是将粉末状聚合物压片, 利用常规的二探针方法测定.

4 2-苯基噻吩的电化学

图 1 是 2-苯基噻吩在纯的 BFEE 中和混合不同含量 TFA 的 BFEE 中的线性扫描伏安图. 2-苯基噻吩在纯的 BFEE 中起始氧化电位为 1.17 V (图 1a). 加入 10% TFA(体积比)后, 聚合电位下降为 1.10 V(图 1b), 这主要是因为 TFA 增加了电解液电导率. 三氟化硼乙醚溶液是以极性分子 $[(C_2H_5)_3O^+]BF_4^-$ 的形式存在的, 但是纯的 BFEE 电导率很低 ($\sim 960 \mu S cm^{-1}$), 加入 10% 的 TFA 后, 溶液电导率显著增加($4600 \mu S cm^{-1}$); 同时由于 TFA 的加入, 单体会与强酸之间形成 π 络合物, 这也进一步降低了单体的氧化电位, 增加了聚合速度^[6]. 随着 TFA 浓度的不断增加, 聚合电位不断下降, 在 TFA 浓度为 70% 时, 聚合电位已下降至 0.99 V(图 1e).

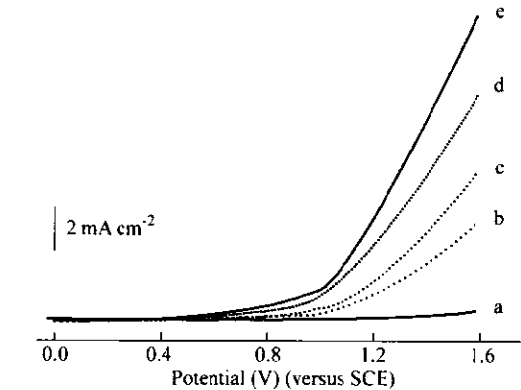


Fig. 1 Anodic polymerization curves of 0.03 mol/L 2-phenylthiophene in pure BFEE (a), or in the composite electrolytes with TFA concentrations (by volume) of 10% (b), 20% (c), 50% (d) and 70% (e)
Potential scan rate: 100 mV/s

图 2 是 2-苯基噻吩在纯的 BFEE 或在 BFEE 含有不同含量 TFA 的混合电解质中的循环伏安图. 电位的循环扫描导致了聚合物在电极表面的生长. 在纯的 BFEE 中, 从循环伏安曲线上仅能观察到微弱的聚合物氧化还原峰; 同时, 生成的聚合物与电极表面的附着力不强, 电极上几乎没有聚合物沉积出来, 大部分都脱离电极, 沉积到电解池底部, 电流效率低于 5%. 在电解液中添加 20% TFA(体积比)后, 聚合反应速度加快, 电流密度增

加(如图 2b). 此外, 聚合物的氧还反应过程也较为可逆, 合成的聚合物在电极上的附着能力强, 电流效率提高到 70% 左右. 而在含有 50% TFA 的 BFEE 中, 则可以清晰的看到在循环伏安的第一圈上约 0.7 V 左右处出现了一个宽的聚合物还原峰(图 2c), 其氧化峰由于太宽而显得不太明显. 还原峰电流的增加表明了电极上聚合物量的增加, 从峰值电位的漂移提供了聚合物膜电阻随着膜厚

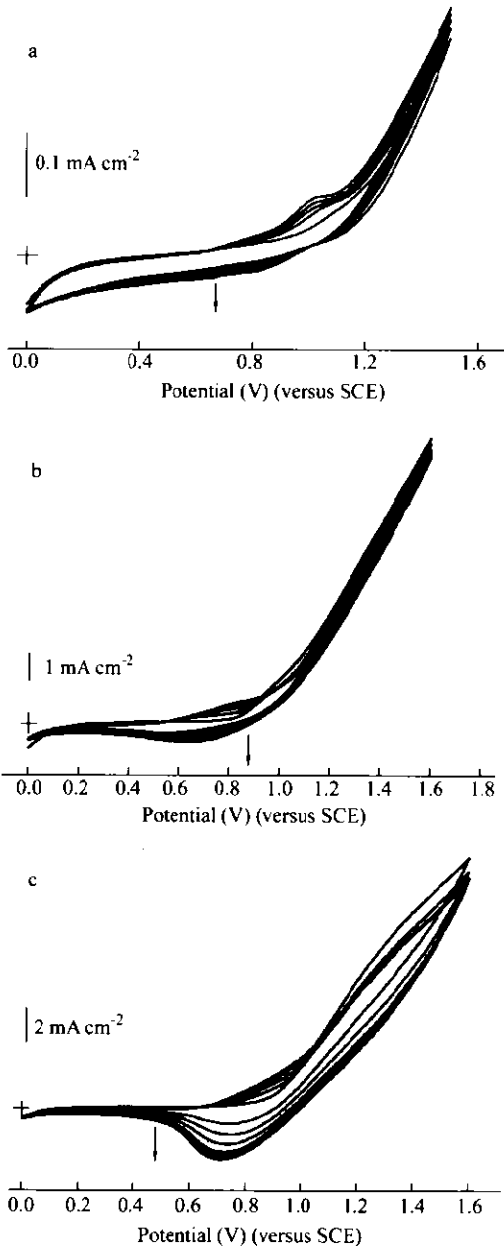


Fig. 2 Cyclic voltammograms of 0.03 mol/L 2-phenylthiophene in pure BFEE (a), or in the composite electrolytes with concentrations of TFA (by volume) of 20% (b) and 50% (c)
Potential scan rate: 100 mV/s

度的增加而增加的信息,同时也说明需要增加过电位去克服这个电阻的增加.实验发现,进一步增加 TFA 含量虽然降低了聚合电位,却不会使电流效率提高,反而有下降的趋势,这可能是由于聚合物链节终止的几率随着酸含量的增加而增大^[7].

5 聚(2-苯基噻吩)的电化学行为

在含有 20% TFA 的 BFEE 中生长的聚合物膜在 0.1 mol/L TBATFB 的乙腈溶液中的电化学性质如图 3(a). 由于还原态的聚合物可以溶于乙腈,

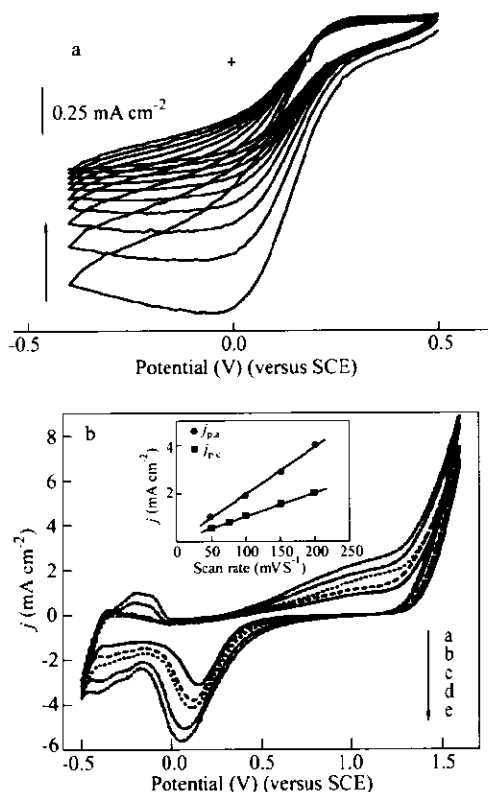


Fig. 3 Cyclic voltammograms of a P2PhT film in acetonitrile + 0.1 mol/L TBATFB (a) at potential scan rate of 100 mV/s or in 0.1 mol/L LiClO_4 aqueous solutions (b) at potential scan rate of 50 (a), 100 (b), 150 (c), 200 (d), 250 (e) mV/s. The P2PhT film was electrochemical synthesized in BFEE + 20% TFA (by volume) containing 0.03 mol/L 2-phenylthiophene at constant applied potential of 1.60 V versus SCE.

所以 0 V 附近的还原峰随着循环伏安次数的增加而不断减弱,第十圈的峰强度只有第一圈的四分之一,无法得到稳定的曲线.同时电解液也由无色变成黄绿色,证实确实有还原态的聚合物脱离了电极而溶于电解液中.由于聚合物不溶于水,在 0.1 mol/L LiClO_4 水溶液中对聚合物膜进行了电化学表征.从图 3(b)可以看到聚合物在 1.25 V (相

对 SCE)处有一个比较宽的 p 型掺杂峰,以及在 0.2 V (相对 SCE)处有相应的还原峰.峰电流与扫描速率成正比关系(见插图),说明在电极上有氧化还原电对形成.在扫描速率较高 (≥ 200 mV/s) 时,在 -0.2 V 处出现小的突起.这种掺杂和去掺杂过程中的不对称现象是由于结构弛豫,构象变化,氧化状态的不同以及氧化态聚合物和还原态聚合物的性质差异等因素引起的^[1].

6 聚(2-苯基噻吩)的红外与拉曼光谱

图 4a 是聚(2-苯基噻吩)膜的红外光谱.谱图中 1597 cm^{-1} 是苯环的 C=C 振动峰, 1488 cm^{-1} 和 1443 cm^{-1} 是聚噻吩的芳香环振动峰, 999 cm^{-1} 处的微弱吸收是对位取代苯的振动峰, 759 cm^{-1} 和 693 cm^{-1} 是单取代苯的振动峰.这一结果表明聚合物中对位取代的苯很少,而单取代的苯较多,聚合过程中发生了 α, β 偶合,噻吩的 3 位也参与了聚合反应. 840 cm^{-1} (2,3,5-三取代噻吩振动峰)处有一定强度的吸收证实了这一点^[8].

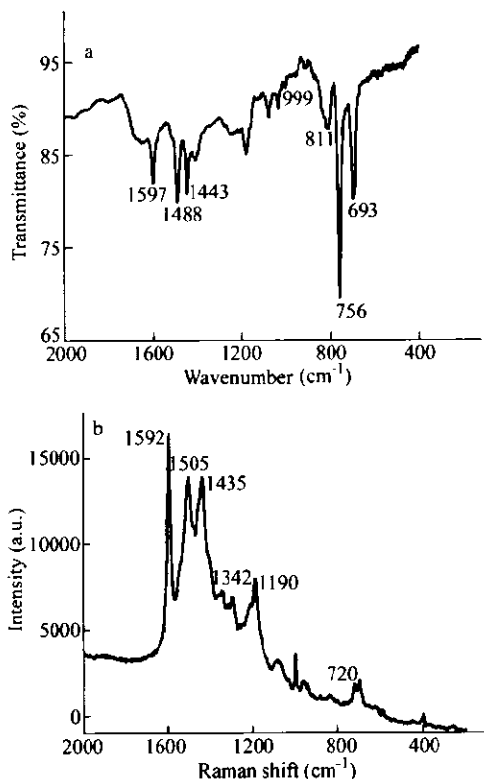


Fig. 4 FT-IR (a) and Raman (b, excited by a 514 nm laser) spectra of a P2PhT film after treatment with 25% aqueous ammonia for 3 days.

图 4(b) 是聚(2-苯基噻吩)膜的拉曼光谱. 1592 cm^{-1} 和 1505 cm^{-1} 是端基苯基的碳碳振动谱带, 1435 cm^{-1} 是噻吩环的碳碳振动谱带, 1342

cm^{-1} 是噻吩环内的 $\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$ 振动谱带, 1190 cm^{-1} 谱带归属于噻吩环间的 $\text{C}_\alpha-\text{C}_\alpha$ 平面内振动, 720 cm^{-1} 谱带则与噻吩环的 $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ 振动相关^[9]. 聚合物的拉曼光谱图类似于其它的聚噻吩衍生物^[10]. 同时, 拉曼光谱进一步证明了聚合物具有端基苯基, 其结构类似于噻吩与苯的共聚物.

7 聚(2-苯基噻吩)的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱

图 5(a) 中 a 和 b 分别为单体及聚合物溶于 THF 的紫外-可见吸收光谱, 335 nm 处的吸收是由于苯环上 p 电子发生 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的, 而 400 nm 附近区域的肩峰是由共轭链中的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的. 由于共轭链长越短, 紫外吸收就越蓝移, 紫外光谱证明聚合物的共轭链长较短. GPC 实验测得, 在含有 20% TFA 的 BFEE 中生长的聚合物分子量为 800, 重复单元数约为 5. 将聚合物溶于 THF, 以 400 nm 处激发荧光, 如图 5(b). 它的主发光峰在 460 nm 处, 并在 490 nm 处有一肩峰, 这一结果表明聚合物是一个良好的蓝绿色发光体.

8 聚合物形貌

聚合物膜表面比较平整, 说明在 BFEE 和 TFA 的混合体系下, 2-苯基噻吩可以聚合成相当致密的膜, 膜的电导率测定为 $2.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

在 BFEE 和 TFA 的混合体系中, 2-苯基噻吩可以通过电化学进行聚合反应生成聚(2-苯基噻吩). 通过调节 TFA 的浓度, 可以使聚合时电流效率增加到 70%, 在电极上生成致密的膜, 其膜的电导率测定为 $2.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 掺杂态的聚合物

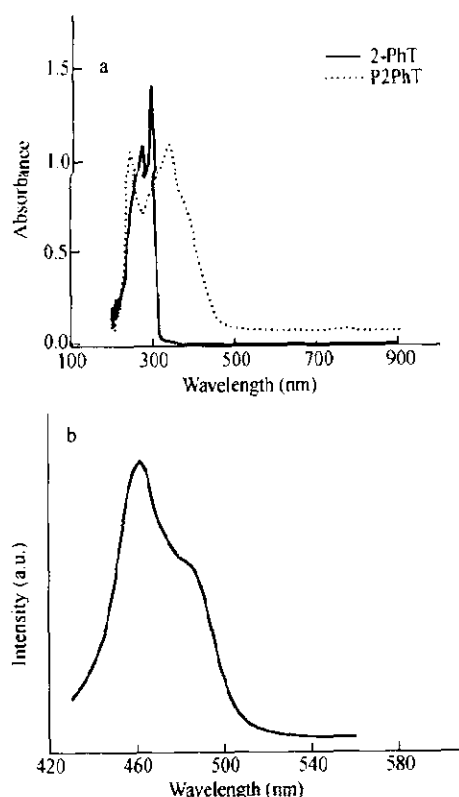


Fig. 5 UV-vis spectrum of 2-PhT and dedoped P2PhT film and fluorescence spectrum of dedoped P2PhT film (solvent: THF)

呈蓝绿色, 而且不溶. 但是去掺杂后的聚合物能够溶于一般的有机溶剂, 可以涂成较为紧密的半透明膜. 在这个体系中形成的聚合物在蓝绿光区有较强的荧光, 这种材料有望在包括有机激光在内的许多领域中得到应用^[11].

REFERENCES

- 1 Roncali J. Chem Rev. 1992, 92: 711 ~ 738
- 2 Qiao X Y (乔秀颖), Sun Z C (孙再成), Zhao X J (赵晓江), Wang X H (王献红), Zhang H F (张宏放), Mo Z S (莫志深). Acta Polym Sin (高分子学报), 1999, (6): 649 ~ 655
- 3 Martinez F, Retuert J, Neculqueo G. Int J Polym Mater, 1995, 28: 51 ~ 59
- 4 Shi G, Jin S, Xue Q, Li C. Science, 1995, 267: 994 ~ 996
- 5 Shi G, Li C, Liang Y. Adv Mater, 1999, 11: 1145 ~ 1146
- 6 Xu J, Shi G, Xu Z, Chen F, Hong X, J. Electroanal Chem, 2001, 514: 16 ~ 25
- 7 Wang F (汪帆), Shi C Q (石高全), Chen F E (陈凤恩), Xu J K (徐景坤), Zhang J X (张家鑫), Hong X Y (洪啸吟). Acta Polym Sin (高分子学报), 2001, (6): 807 ~ 810
- 8 Sato M, Tannaka S, Kaeniyama K. Makromol Chem, 1989, 190: 1233 ~ 1241
- 9 Casado J, Pappenfus T M, Miller L L, Mann K R, Orii E, Viruela F M, Pou-Amerigo R, Hernandez V, Navarrete J T I. J Am Chem Soc, 2003, 125: 2524 ~ 2534
- 10 Shi G, Xu J, Fu M. J Phys Chem B, 2002, 106: 288 ~ 298
- 11 Piston R L, McCullough R D. Synth Met, 2000, 111: 433 ~ 436

ELECTROPOLYMERIZATION OF 2-PHENYLTHIOPHENE

ZHANG Zhipan, SHI Gaoquan, WU Xufeng, QU Liangti

(*Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract 2-Phenylthiophene (P2PT) has been electrochemically polymerized in pure boron trifluoride diethyl ether (BFEE) solutions or in a composite electrolyte of BFEE and trifluoroacetic acid (TFA). The addition of a certain amount of TFA into BFEE lowered the oxidation potential of the monomer, accelerated the polymerization and also increased the current efficiency of the electrosynthesis. The morphology and electrochemical behavior of as-grown P2PT films were studied by scanning electron microscopy and cyclic voltammetry. Poly(2-phenylthiophene) in dedoped state is soluble in usual organic solvents such as tetrahydrofuran and chloroform, *etc*. Its structure has been examined by infrared, Raman and UV-visible spectroscopies. The molecular weight of the polymer was measured to be about 800 Da. Fluorescent spectral studies indicate the polymer is a blue-green light emitter.

Key words 2-Phenylthiophene, Poly(2-phenylthiophene), Electropolymerization