

联苯胺类共轭共聚物的金属配合物催化法合成及性质*

吐尼莎古丽·阿吾提 吐尔逊·阿不都热依木 买苏尔·米言提 司马义·努尔拉**

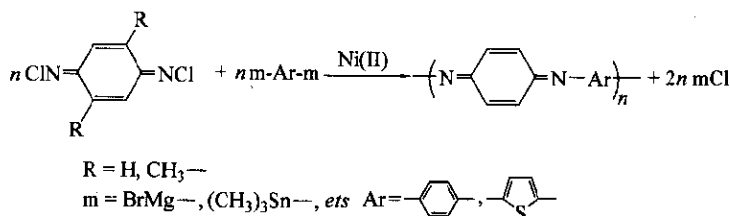
(新疆大学化学化工学院 乌鲁木齐 830046)

摘 要 联苯二胺, 3,3'-二甲基联苯二胺在次氯酸钠介质中氧化制备了相应的 *N,N'*-二氯联苯醌二亚胺, 3,3'-二甲基-*N,N'*-二氯联苯醌二亚胺. 通过红外 (FT-IR), 核磁共振 (¹H-NMR) 等进行了表征. 研究了此化合物在二价镍配合物存在下, 与 2,5-二溴噻吩制成的 Grignard 试剂共聚的方法, 并得到了联苯醌二亚胺与噻吩交替共聚的共轭聚合物. 该合成方法所得聚合物的纯收率分别为 63%, 88%. 循环伏安测定表明该类聚合物具有一定的电化学活性, 紫外-可见光谱中分别在 310 nm, 450 nm 处 (共聚物 I) 和 290 nm, 430 nm 处 (共聚物 II) 出现吸收峰. 根据聚合物的粉末 X-射线衍射图 (XRD), 对所得聚合物的结晶性也做了初步探讨.

关键词 联苯胺, 3,3'-二甲基联苯胺, 噻吩, 镍 (II) 催化, 共聚

聚苯胺 (PAN) 以其较高的电导性、较高的储存电荷能力和良好的环境稳定性等优点而受到人们的关注, 其研究成为导电聚合物领域的前沿工作^[1]. 目前, 聚苯胺类的合成主要依靠电化学氧化或化学氧化. 因为氧化聚合法不利于合成链接规整的交替共聚物, 所以限制了聚苯胺类与其它芳香环共聚的衍生物的合成及性能研究. 利用金

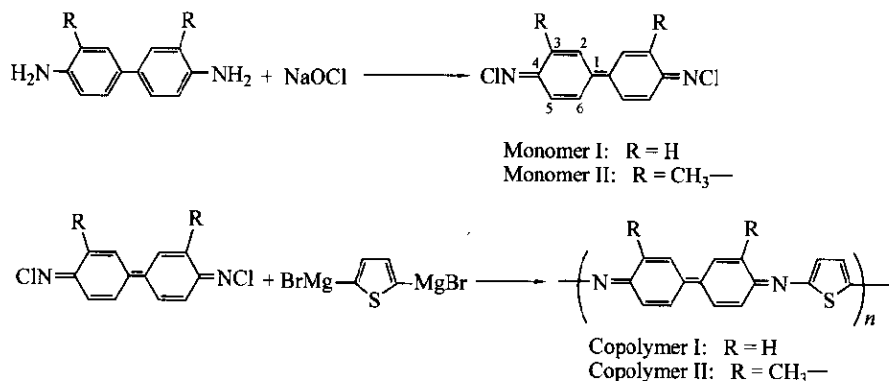
属配合物催化法合成含有苯胺类结构单元的共聚物报道很少. 近年, 我们以 *N,N'*-二氯对苯醌二亚胺为单体, 二价镍配合物为催化剂, 合成出聚苯胺以及其它共聚物 and 低聚物 (示意图 1), 新型合成方法所得到的苯胺类聚合物同样具有较好导电效果^[2,3].



Scheme 1 Synthesis of polyaniline by polycondensation

联苯胺属于苯胺类化合物, 虽然对联苯胺类的电化学以及金属催化聚合有一些报道^[4,5], 但是直接得到含有联苯醌二亚胺类结构的聚合物鲜

为报道. 本文以联苯二胺以及衍生物为原料, 合成了醌式 *N,N'*-二氯联苯醌二亚胺类单体, 并以此单体与噻吩环共聚得到相应的共聚物 (示意图 2).



Scheme 2 Synthesis of monomer and copolymer

* 2003-11-28 收稿, 2004-01-29 修稿; 国家自然科学基金资助项目 (基金号 20274035); ** 通讯联系人

报道了该类聚合物的合成,表征以及所得聚合物的光化学和电化学性质.

1 实验部分

1.1 原料

3,3'-二甲基联苯二胺(E. Merck Darmstadt); 联苯二胺(北京市化学试剂厂); 2,5-二溴噻吩(Acros organics); 四氢呋喃(天津市化学试剂三厂),使用前脱水处理; 金属镁(天津市富晨化学试剂厂).以上试剂均为化学纯.

1.2 单体的合成

1.2.1 *N,N'*-二氯联苯醌二亚胺(单体 I)的合成^[2] 500 mL 三口瓶中加入 0.05 mol 10% (质量百分比) NaOCl 溶液及 400 mL 水,充分混合,电磁搅拌下分批加入联苯二胺(0.01 mol, 1.84 g),生成红棕色沉淀. 反应混合物继续搅拌 10 min,使反应完全. 所得混合物减压过滤,滤饼依次用水洗(3次), 95%乙醇洗,真空干燥得棕色(单体 I)粉末 2.15 g,产率 63%. IR (KBr): 3110 (C—H, str), 1601 和 1135 (Quinone, C—C), 1303 (C—N, str).

1.2.2 3,3'-二甲基-*N,N'*-二氯联苯醌二亚胺(单体 II)的合成 3,3'-二甲基-*N,N'*-二氯联苯醌二亚胺(单体 II)的合成方法与 *N,N'*-二氯联苯醌二亚胺(单体 I)的合成方法相似. 产物为棕红色固体. 产率为 58.7%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.66 ~ 7.57 (2H, m, Quinone—H), 7.45 ~ 7.34 (4H, m, Quinone—H), 2.31 ~ 2.23 (6H, d, —CH₃), IR (KBr): 2917 (C—H, str), 1601 和 1135 (Quinone, C—C), 1490 (C=C), 1372 (CH₃).

1.3 共聚物的合成

1.3.1 3,3'-二甲基-*N,N'*-二氯联苯醌二亚胺与 2,5-二溴噻吩的共聚 在自制聚合瓶中通入氮气,电磁搅拌下依次加入 2,5-二溴噻吩(0.005 mol, 1.21 g), 镁粉(0.0125 mol, 0.29 g), 10 mL 无水四氢呋喃, 几粒碘,体系回到室温后回流 2 h 使反应完全. 然后加入溶解在 10 mL 无水四氢呋喃的单体 II(0.005 mol, 1.4 g)和适量催化剂,回流 48 h. 生成物依次用 1:1 氨水,水,95%乙醇洗涤,真空干燥得褐色(共聚物 II)固体 2.3 g,产率 88%. IR: 2914 (C—H, str), 1581 和 1177 (Quinone, C—C), 1477 (C=C).

1.3.2 *N,N'*-二氯联苯醌二亚胺与 2,5-二溴噻吩的共聚 2,5-二溴噻吩和 *N,N'*-二氯联苯醌二亚胺的共聚与 2,5-二溴噻吩和 3,3'-二甲基-*N,N'*-二氯联苯醌二亚胺共聚相同. 产物为深棕色

(共聚物 I) 固体. 产率 63.41%. IR: 1594 和 1181 (Quinone, C—C), 1490 (C=C).

1.4 样品分析及表征

红外光谱,粉末样品经 KBr 压片,在 Bruker Equinoneuinox-55 红外光谱仪进行测试,扫描波数范围为 400 cm⁻¹ ~ 4000 cm⁻¹.

核磁共振, 3,3'-二甲基-*N,N'*-二氯联苯醌二亚胺用 CDCl₃ 溶解,用 Varian Inova-400 核磁共振仪测定 ¹H-NMR, Me₄Si 为内标,测试温度为 20°C.

XRD 测定,以日本理学 D/Max 2400 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测定, CuKα 辐射 (λ = 0.15418 nm), 扫描范围 2θ = 10° ~ 70°.

CHI660 电化学工作站,采用三电极体系,辅助电极为铂电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,铂片为工作电极,将聚合物用二甲基甲酰胺(DMF)来溶解,涂于铂片工作电极上真空干燥,在 4 mol/L H₂SO₄ 溶液中进行循环伏安测试,电位范围在 -0.1 V 到 0.9 V,扫速为 100 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 单体红外光谱

图 1 中,原料与单体 II 的红外光谱进行了比较. 3,3'-二甲基联苯胺经氧化后,在原料红外谱图(图 1a)中出现的 3468 cm⁻¹ ~ 3336 cm⁻¹ 之间的胺基特征吸收峰消失(图 1b). 1619 cm⁻¹ 处的胺基剪切振动的吸收, 880 cm⁻¹ 和 823 cm⁻¹ 处的与 1,2,4-三取代苯环上 C—H 键面外弯曲振动峰在单体 II 的红外光谱(图 1b)中均未出现. 在单体

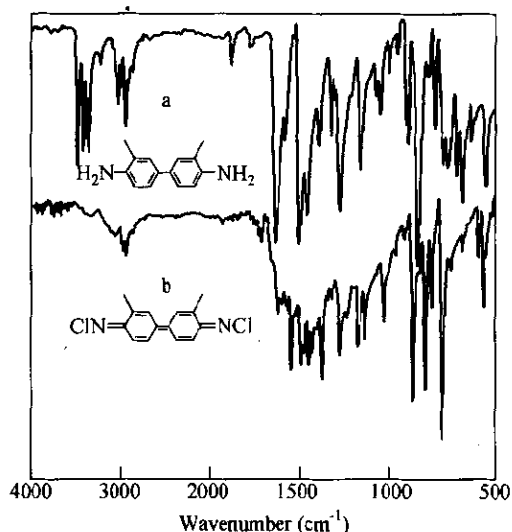


Fig. 1 IR spectra of (a) 3,3'-dimethylbenzidine (b) 3,3'-dimethyl-*N,N'*-dichlorodiphenylquinone diimine

II 的红外光谱(图 1b)中 852 cm^{-1} , 701 cm^{-1} 处出现与烯键 C—H 有关的吸收峰以及 1542 cm^{-1} 和 1171 cm^{-1} 处醌式结构有关的峰^[2]. 红外结果表明, 胺基氢已被氯氧化取代. 单体 I(图略)同样观察到与醌式联苯二亚胺有关的吸收峰.

2.2 单体的核磁共振谱分析

3,3'-二甲基-*N,N'*-二氯联苯醌二亚胺的核磁共振谱中 $\delta = 2.23 \sim 2.31(6\text{H})$ 处出现双重峰, 认为是甲基质子受氯原子顺式和反式结构的影响引起甲基峰分裂(图 2c). $\delta = 7.34 \sim 7.45(4\text{H})$ 出现多重峰, 认为是 2,2',6,6' 位 4 个质子的共振峰. $\delta = 7.57 \sim 7.66(2\text{H})$ 出现 8 重峰, 认为可能是 5,5' 位的两个质子与 6,6' 位的两个质子偶合, 同时与甲基质子远程偶合的结果. 原料核磁共振图中出现的(图 2a) $\delta = 6.75$ 处的共振峰位移到 7.6 左右, 认为氯原子的进入使质子的化学位移向低

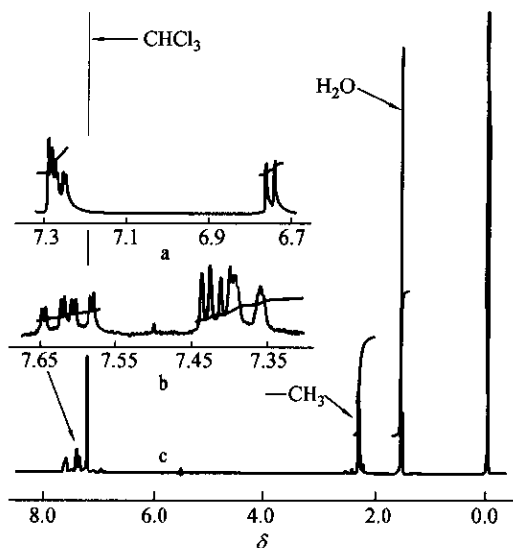
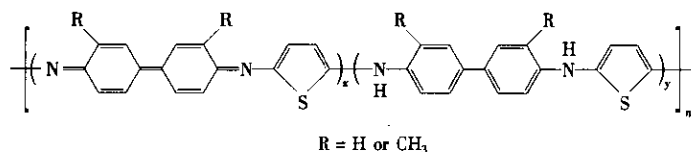


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) 3,3'-dimethylbenzidine and (b, c) 3,3'-dimethyl-*N,N'*-dichlorodiphenylquinone diimine



2.4 紫外吸收光谱

图 4 为共聚物在二甲基亚砜(DMSO)溶剂中的 UV-Vis 光谱. 两种共聚物分别在 310 nm , 450 nm 处(共聚物 I)和 290 nm , 430 nm 处(共聚物 II)出现吸收峰. 其中长波方向出现的吸收峰比

场移动. 3,3'-二甲基联苯醌二亚胺核磁共振谱中 $\delta = 3.63$ 处出现的氨基的共振峰消失, 说明氨基已被氧化.

2.3 聚合物的红外光谱

图 3 为两种聚合物的红外光谱. 2,5-二溴噻吩和 3,3'-二甲基-*N,N'*-二氯联苯醌二亚胺共聚物的红外光谱(图 3a)中 $3000 \sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 处观察到甲基 C—H 键的伸缩振动峰; 文献报道 1590 cm^{-1} 与 1160 cm^{-1} 出现苯环醌式结构的骨架振动峰^[5], 所以图 3 中出现的 1581 cm^{-1} 与 1177 cm^{-1} 处的振动峰认为是联苯二胺中醌式结构的骨架振动峰; 1477 cm^{-1} , 812 cm^{-1} 出现的振动峰与噻吩环有关^[6]. 共聚物 I 的红外光谱图 3(b)中 $3000 \sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 处未出现甲基 C—H 键的伸缩振动峰外, 其他的特征振动峰与共聚物 II 基本相似. 两

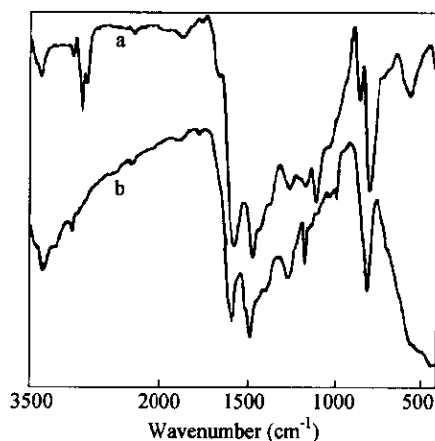


Fig. 3 FT-IR spectra of (a) copolymer II (b) copolymer I

种聚合物的红外谱图中 3400 cm^{-1} 处均出现振动峰, 认为该聚合物与聚苯胺类相同, 在后处理过程当中部分还原加氢, 破坏部分醌式结构^[2,3]. 因此, 该聚合物的单元结构应为苯环结构及醌式结构不定量交替的(下式)结构:

较宽. 对峰形而言, 此类聚合物的吸收峰与聚苯胺类聚合物的吸收峰相似. 但是该类聚合物的最大吸收波长比本征态聚苯胺吸收波长短. 由于噻吩环的交替连接, 本方法合成的共聚物 I 的本征态最大吸收波长与电化学聚合法合成的联苯胺类聚

合物的最大吸收波长比较^[7],向长波方向移动约 25 nm.依据聚苯胺类聚合物的光谱研究,认为该类聚合物在短波处的吸收峰是共聚物链中苯环式结构的吸收峰,而长波处的吸收峰为醌式结构单元的吸收峰^[8,9].山本等已报道,无醌式结构的二苯胺为单体合成出的同类聚合物紫外光谱中没有出现醌式结构相对应的吸收峰^[4,10].本方法合成的共聚物紫外光谱中可以明显的观察到醌式结构相对应的宽带吸收峰.这进一步表明该类聚合物中部分醌式结构存在.

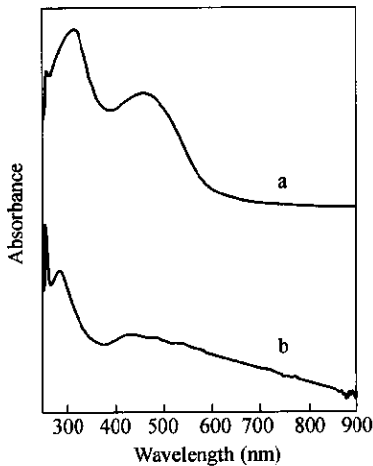


Fig. 4 UV-Vis spectra of (a) copolymer I and (b) copolymer II in DMSO

2.5 循环伏安曲线

图 5 为共聚物 I 的循环伏安曲线.在 $-0.1 \sim 0.9$ V 之间,共聚物 I 有两对氧化峰和还原峰 ($E_{pa} = 0.55$ V/ $E_{pc} = 0.38$ V 和 $E_{pa} = 0.68$ V/ $E_{pc} = 0.63$ V),峰形成对称分布.文献报道^[11,12]聚二苯胺(PDPA)在 $-0.1 \sim 0.9$ V 之间,有两对氧化还原峰(硫酸溶液中).本文所合成得到的共聚物 I 中,除了噻吩单元外,有类似与聚二苯胺(PDPA)的结构单元,而且在 4 mol/L 硫酸溶液中,出现了两对氧化还原峰,与聚二苯胺(PDPA)的氧化还原

峰^[12]相比,氧化峰分别在 0.55 V, 0.68 V 而且分别负移了 50 mV 和 20 mV,而还原峰分别在 0.38 V, 0.63 V 分别负移了 50 mV 和 20 mV,共聚物 II 在 $-0.1 \sim 0.9$ V 之间,有两对氧化还原峰,而且也有负移(图略).这主要是由于在聚合物主链中,噻吩单元为给电子单体,硫原子上的孤对电子可提供更多的电子,使聚合物链上的电子云密度增大,提高 π -共轭程度,使共聚物的氧化电位与聚二苯胺的相比有负移.

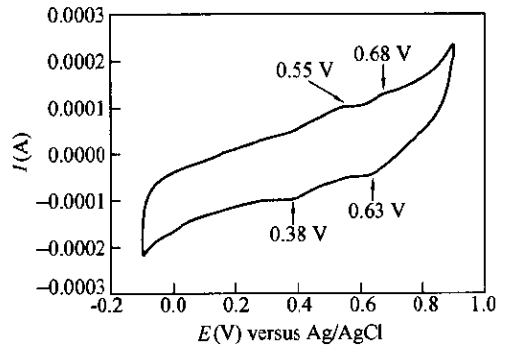


Fig. 5 Cyclic voltammograms of copolymer I in 0.1 mol/L H_2SO_4 solution
Scan rate : 100 mV/s

共聚物 I 和共聚物 II 的 X-射线粉末衍射图中,在 2θ 约为 19° 处有较宽的弱衍射峰,表现出非结晶性.认为该合成方法所得的聚合物在室温下无结晶性.

综上所述,利用该合成方法能够合成苯胺以及联苯胺类化合物与其它芳香环的共聚物.所合成的共聚物经红外光谱以及紫外-可见光谱等检测,表明单体所包含的联苯胺醌式结构虽然部分被还原,但是在没有被氧化的情况下,还存在部分醌式结构,这与文献^[10]报道的方法比较有一定的优越性.所得聚合物具有电化学氧化-还原活性.该方法可以运用到合成含有苯胺以及联苯胺的各种共轭共聚物的合成.

REFERENCES

- 1 Wang Lixiang (王利祥), Wang Fusong (王佛松). Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 1990, 7(5): 1 ~ 3
- 2 Yamamoto T, Nurulla I. Jpn J Appl Phys, 1999, 38: 892 ~ 894
- 3 Yamamoto T, Nurulla I, Ushiro A. Tetrahedron Letters, 2001, 42: 8653 ~ 8656
- 4 Yamamoto T, Kim S B, Maruyama T. Chem Lett, 1996, 413 ~ 414
- 5 Moon D K, Osakada K, Maruyama T, Kubota K, Yamamoto T. Macromolecules, 1993, 26: 6992 ~ 6997
- 6 Yamamoto T, Morita A, Miyazaki Y, Maruyama T, Wakayama H, Zhou Z H, Nakamura Y, Kanbara T, Sasaki S, Kubota K. Macromolecules, 1992, 25: 1214 ~ 1223
- 7 Eramo F D', Aré valo AH, Silber J J. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, 382: 85 ~ 95

- 8 Ren Bin (任斌), Huang He (黄河), Yu Huangzhong (於黄中), Liu Shaoqiong (刘少琼), Yu Honghua (余红华). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (光谱实验室), 2002, 19(1): 23 ~ 27
- 9 Xia Hesheng, Wang Qi. Journal of Nanoparticle Research, 2001, 3 : 401 ~ 411
- 10 Kim S B, Harada K, Yamamoto T. Macromolecules, 1998, 31: 988 ~ 993
- 11 Chung Chein Yie, Wen Ten Chin, Gopalan A. Electrochimica Acta, 2001, 47: 423 ~ 431
- 12 Wu Ming Sieng, Wen Ten Chen, Gopalan A. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148: 65 ~ 73

PREPARATION OF POLYBENZIDINE TYPE π -CONJUGATED COPOLYMERS WITH A METAL NICKEL COMPLEX AS CATALYST AND THEIR PROPERTIES

AWUT Tunisagul, ABDIRYIM Tursun, MIJIT Maxur, NURULLA Ismayil

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract New alternative π -conjugated copolymers were obtained by nickel(II) complex catalyzed polycondensation of *N, N'*-dichlorodiphenylquinonediimine or 3, 3'-dimethyl-*N, N'*-dichlorodiphenylquinone diimine with 2, 5-thiophenylene dimagnesium dibromide. The monomers were prepared from the corresponding benzidines oxidized by NaOCl. The monomers were characterized by FT-IR and ¹H-NMR. The copolymers were characterized by FT-IR, UV-Vis, cyclic voltammogram and XRD. The obtained copolymers were partially soluble in DMF, DMSO and CF₃COOH. The soluble part (in DMSO) of copolymer II showed two absorption peaks at about 310 nm and 450 nm, respectively, while copolymer I showed two absorption peaks at about 290 nm and 430 nm, respectively. The results from cyclic voltammogram and XRD showed that the copolymers had electrochemical activity, and the copolymers were amorphous.

Key words Benzidine, 3,3'-Dimethylbenzidine, Thiophene, Ni(II) catalyst, Polycondensation