

手性环境下的手性 *N*-取代吡咯电化学聚合及其微结构*

韩高义^{1,2} 陈凤恩¹ 袁金颖¹ 石高全^{1**}

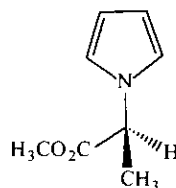
(¹清华大学化学系 北京 100084) (²山西大学分子科学研究所 太原 030006)

摘 要 在(*S*)-(+)-樟脑磺酸((*S*)-(+)-CSA)或(*R*)-(-)-樟脑磺酸((*R*)-(-)-CSA)的存在下,电化学聚合了手性吡咯衍生物(*S*)-(+)-(1*H*-吡咯基)丙酸甲酯(*M*(+)-PyPr).用电化学、红外、拉曼、X光电子能谱及圆二色谱(CD)对聚合物进行了表征,并用电化学方法测试了聚合物膜的手性识别性质.同时,恒电流及恒电位电解聚合制得了直立于电极表面的导电高聚物微米带.

关键词 聚吡咯,微米带,手性分子

由于在电子、电致变色、聚合物电池、抗静电材料及功能膜材料等方面的潜在应用,使导电高分子材料引起了人们的广泛注意^[1-5].研究得最多的导电高分子中,聚吡咯因具有较高的电导率,良好的热稳定性及力学性能而倍受关注.并且,吡咯的3-位及*N*-位上可以发生各种取代反应,各种功能性官能团可方便地接到吡咯环上,从而聚吡咯衍生物常常被用来制备功能化电极^[6,7].其中,带有手性基团的聚吡咯修饰的电极在手性识别电分析及不对称电合成方面有着潜在的应用. Salmon 和 Bidan^[8,9]通过烷基链把(*S*)-(+)-CSA 连于吡咯的*N*-位,并用圆二色谱研究了单体的光学活性及聚合物的光学活性. Pleus 等^[1,2]报道了在3-位和*N*-位接有(-)-ethyl L-lactate 光学活性基团的吡咯单体的电化学聚合,并对聚合物膜的手性选择性浆不对称电化学合成进行了研究.带有手性氨基酸取代基的吡咯衍生物聚合后,在手性取代基的诱导作用下聚合物主链具有手性特征^[10].另一方面,具有一定微观形貌的导电高分子材料在催化、光学领域、药物输送和微电子器件方面有着潜在的应用,制备具有微观结构的导电高分子是一个极富吸引力的研究领域^[11,12].导电高分子的微米/纳米管、纳米线和空心球已经通过模板法或无模板法制备出来^[13-18].本文报道一种带有光学活性基团的吡咯衍生物, (*S*)-(+)-2-(1*H*-吡咯基)丙酸甲酯(结构式1),并对它在手性环境中的电化学聚合及聚合物膜的手性识别性能

进行了研究.利用恒电位或恒电流电解聚合方法首次制备出比较均匀的直立于电极表面的导电高分子微米带.



Scheme 1 Structure of (*S*)-(+)-2-(1*H*-pyrrol-2-yl)propanoate

1 实验部分

1.1 化学试剂

2,5-二甲氧基四氢呋喃购自 Acros 公司(99%); (*R*)-(-)-CSA 和 (*S*)-(+)-CSA 购自 Fluka 公司,用前未经进一步提纯处理;优级纯乙腈(天津四友)被直接使用;其他试剂均为分析纯;高氯酸四丁基铵(TBAClO₄)是 Acros 产品,使用前真空在 80℃下真空干燥 12 h.手性 *N*-取代吡咯按文献[19,20]方法用 *L*-丙氨酸甲酯盐酸盐与 2,5-二甲氧基四氢呋喃在乙酸/无水乙酸钠体系中回流反应 4 h 制得.

1.2 仪器

电化学聚合及电化学性质测试在计算机控制的 EG&G 公司生产的 PARC M283 电化学分析仪上进行;用 AVATAR 360 FT-IR 红外仪对聚合物进行红外表征(KBr 压片法);用英国 Renishaw 公司生产的 RM2000 显微共焦拉曼光谱仪对聚合物进行

* 2003-02-19 收稿,2003-05-02 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50225311,50133010,50073012);** 通讯联系人

Raman 光谱表征, 激发光为波长 633 nm 的激光; 微观形貌观察在北京科仪厂生产的 KYKY-2800 扫描电镜上完成; 用 PHI5300 ESCA/610SAM 型 X-光电子能谱仪测试聚合物膜表面的氮、氯、硫含量; 单体及聚合物的光学活性用 Jasco-715-150L 型圆二色谱仪测试. 压片四电极法测试样品电导率.

1.3 电化学合成

所有电化学合成是在一个由计算机控制的电化学分析仪上进行. 电解池为一室三电极体系, 氧化铟锡(ITO)导电玻璃或金属铂片用作工作电极, 电极面积约为 0.5 cm², 不锈钢片(AISI 340)作对电极, 电极面积约 1.0 cm². 两电极间距离为 5 ~ 10 mm. 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 典型的电解溶液为含 0.1 mol L⁻¹ TBAClO₄, 0.1 mol L⁻¹ (R)-(-)-CSA 或 0.1 mol L⁻¹ (S)-(+)-CSA 及 0.1 mol L⁻¹ 单体的乙腈溶液. 实验时所有溶液经超声波加速溶解, 通氮气除氧, 并一直保持氮气气氛. 用循环伏安法制备修饰电极, 电位扫描范围为 -0.1 ~ 1.3 V, 扫描速度为 50 mV s⁻¹, 循环圈数为 10 次. 用于红外、电导率及 CD 测试的样品是在 1.4 V 恒电位电解合成的. 具有微米带微结构的聚合物用恒电位电解法(1.4 V、1.3 V)或恒电流电解法(2、3、4 mA cm⁻²)制备.

2 结果与讨论

2.1 电化学聚合

图 1 为 *N*-取代手性吡咯单体在含有 0.1 mol L⁻¹ (S)-(+)-CSA 或 (R)-(-)-CSA, 0.1 mol L⁻¹ TBAClO₄ 的乙腈溶液中电化学聚合的循环伏安图. TBAClO₄ 的加入是为了提高电解液的离子电导率, 从而促进聚合反应的进行. 随着扫描次数的增加, 铂电极表面逐渐变黑, 表明聚合物的生成. 电解液从无色变为淡棕色, 这是由于部分单体被氧化为易溶解的寡聚体所致. 从循环伏安图可见: 随着扫描次数的增加, 聚合物的氧化还原电流强度也逐渐增加, 这意味着电极表面沉积的聚合物在不断地增加. 从图 1 还可以看出, 在 (S)-(+)-CSA 和 (R)-(-)-CSA 存在下, 在 -0.1 ~ 1.3 V 范围内进行电位扫描, 单体能很好地聚合, 且在 (S)-(+)-CSA 存在下的聚合电流密度比 (R)-(-)-CSA 存在下的聚合电流密度大.

2.2 光谱表征

2.2.1 XPS 用 XPS 法测量的不同介质中制得的聚合物薄膜的掺杂结果见表 1. 从表 1 可知在

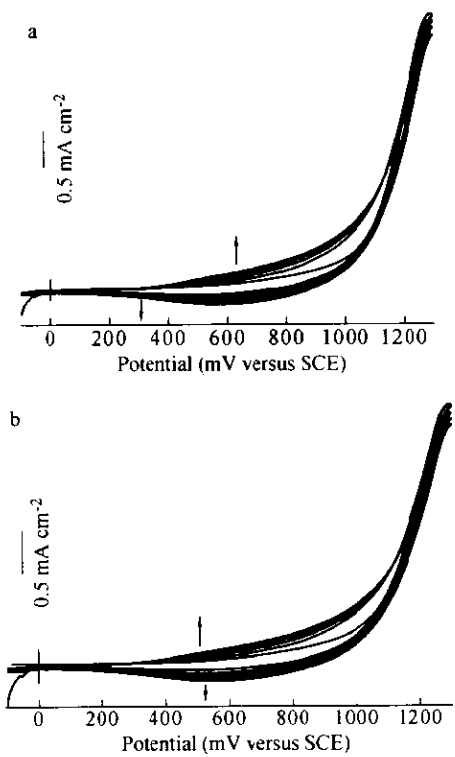


Fig. 1 Successive voltammograms of 0.1 mol L⁻¹ M(+) PyPr in acetonitrile containing 0.1 mol L⁻¹ TBAClO₄ and 0.1 mol L⁻¹ (S)-(+)-CSA (a) and (R)-(-)-CSA (b) at potential scan range -0.1 ~ 1.3 V at a potential scan rate of 50 mV s⁻¹

(S)-(+)-CSA 环境下生成的聚合物中樟脑磺酸根离子的含量比在 (R)-(-)-CSA 环境下生成的聚合物高. 这说明 (S)-(+)-CSA 比 (R)-(-)-CSA 更容易对 P(M(+))PyPr 导电膜进行掺杂, 即 (S)-(+)-CSA 与聚合物的结构更加匹配.

Table 1 Relative atomic concentrations obtained from the XPS data

Atomic ratios	(S)-(+)-CSA	(R)-(-)-CSA
Cl/N	0.013	0.068
S/N	0.16	0.077
(Cl + S)/N	0.17	0.145

2.2.2 红外与拉曼光谱 图 2 是聚合物的红外与拉曼光谱图. 分别从含两种不同樟脑磺酸的介质中制得的聚合物具有类似的红外特征. 3127 cm⁻¹ 处的弱峰归属为吡咯环上的 C—H 伸缩振动模式; 2950 和 2876 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于甲基的不对称伸缩振动; 1741 cm⁻¹ 处的最强峰是酯基中 C=O 振动; 1554 cm⁻¹ 处的吸收带归属于 C=C 振动; 而 1472, 1435 和 1379 cm⁻¹ 的吸收峰分别为 C—N 振动和 C—H 变形振动; 1209 cm⁻¹

为掺杂离子 $R-SO_3^-$ 的振动,而 1086 cm^{-1} 峰为 ClO_4^- 和 $C-O$ 的特征吸收;位于 $849,740$ 和 623 cm^{-1} 吸收峰归属于 $C-H$ 的变形振动和 CH_3 的摇摆振动^[21,22]. 在拉曼光谱中, 1742 cm^{-1} 谱带是酯基的 $C=O$ 振动引起的,而位于 1576 cm^{-1} 的拉曼峰归属为 $C=C$ 振动模式; $1400\sim1300\text{ cm}^{-1}$ 的宽谱带归属于 $C-N$ 伸缩振动模式和 $C-H$ 变形振动模式; 1174 cm^{-1} 谱带归属于掺杂离子 $R-SO_3^-$ 的对称振动模式,而 $1000\sim1150\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼谱带归属于 $C-H$ 变形振动^[23,24]. 以上红外与拉曼光谱结果证实了聚合物的结构.

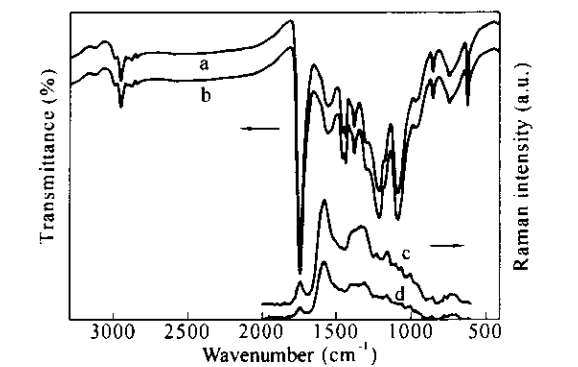


Fig. 2 The FT-IR (a, b) and Raman (c, d) spectra of the polymer prepared in the medium containing (S)-(+)-CSA (a, c) and (R)-(-)-CSA (b, d)

2.2.3 紫外-可见光谱与圆二色谱 从图3可见,聚合物在可见区没有强的吸收峰,最大吸收峰位于 300 nm 附近,在 500 nm 附近有一不太明显的肩峰.这是由于单体存在大的取代基,使得聚合物中的吡咯环不能形成共轭结构,所以最大吸收位于紫外区.而其母体聚吡咯,有很好的共轭结构,因而在可见区有强的吸收峰.单体与聚合物CD谱则表明,单体在 214 nm 附近有较弱的科顿效应,聚合物则在 250 nm 附近存在弱的科顿效应,而在可见区没有见到明显的CD信号.考虑到聚合物在可见区没有明显吸收,因此不能确定聚合物中是否存在宏观手性^[25].

2.3 电化学性质

在无单体的乙腈电解质溶液中聚合物膜在不同扫描速度下的循环伏安图示于图4. 该图具有宽的氧化还原峰,并且随扫描速度的增大,其氧化还原峰的电流强度线性增加(图4). 这说明伴随着膜的氧化还原,存在着可逆的离子交换. 在不同电解质中聚合物膜的氧化还原峰位列于表2. 由该表可知 *N*-取代的手性吡咯由于其侧链位阻增

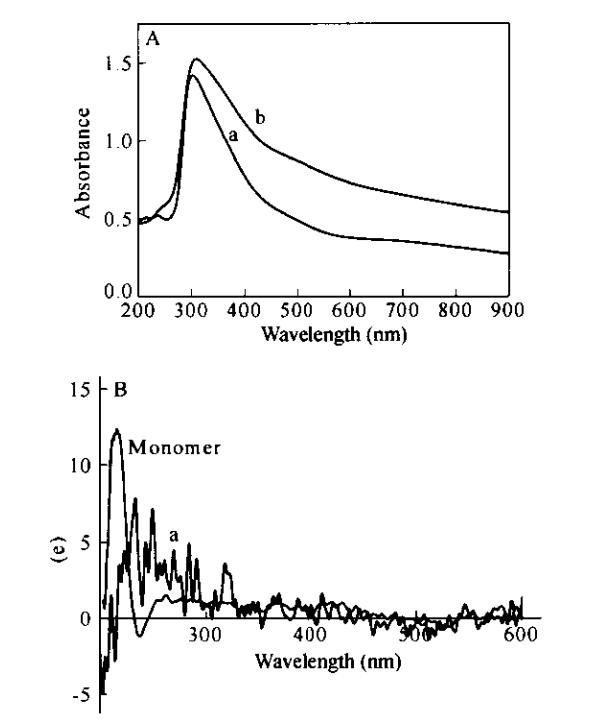


Fig. 3 The UV-Vis and CD spectra (A and B) of the polymer prepared in presence of (S)-(+)-CSA (a); (R)-(-)-CSA (b)

大,聚合物中吡咯环共面性降低,其氧化还原电位比其母体聚吡咯高,该结果与在 *N*-位带有大的取代基的吡咯衍生物的聚合物类似^[21].

Table 2 The electrochemical data for polymer prepared in presence of (S)-(+)-CSA and (R)-(-)-CSA

Electrolyte	(S)-(+)-CSA				(R)-(-)-CSA			
	<i>E</i> _{pa} (V)	<i>E</i> _{pc} (V)	Δ <i>E</i> (V)	<i>E</i> (V)	<i>E</i> _{pa} (V)	<i>E</i> _{pc} (V)	Δ <i>E</i> (V)	<i>E</i> (V)
TBAClO ₄	0.97	0.71	0.26	0.84	0.98	0.74	0.24	0.86
TBABF ₄	1.08	0.68	0.40	0.88	1.06	0.70	0.36	0.88
LiClO ₄	1.00	0.64	0.36	0.82	0.96	0.59	0.37	0.78

图5为聚合物膜在含 0.1 mol L^{-1} (S)-(+)-CSA 或 (R)-(-)-CSA 的乙腈溶液中的循环伏安图. 从该图可以看到,在 (S)-(+)-CSA 存在下制备的导电膜对 (S)-(+)-CSA 有较大的电流响应,而对 (R)-(-)-CSA 的电流响应较小;而在 (R)-(-)-CSA 环境中制备的导电膜无论对 (R)-(-)-CSA 还是对 (S)-(+)-CSA 都只有较小的电流响应,这说明在 (S)-(+)-CSA 环境中制备的导电膜,对 (S)-(+)-CSA 存在一定的识别能力^[1,2]. 这与 XPS 测试的聚合物膜掺杂度结果相吻合.

2.4 表现形貌

从扫描电镜图片(图6a,6b)可以看出在短时间内生成的聚合物膜($\sim150\text{ s}$)相对比较平整,但

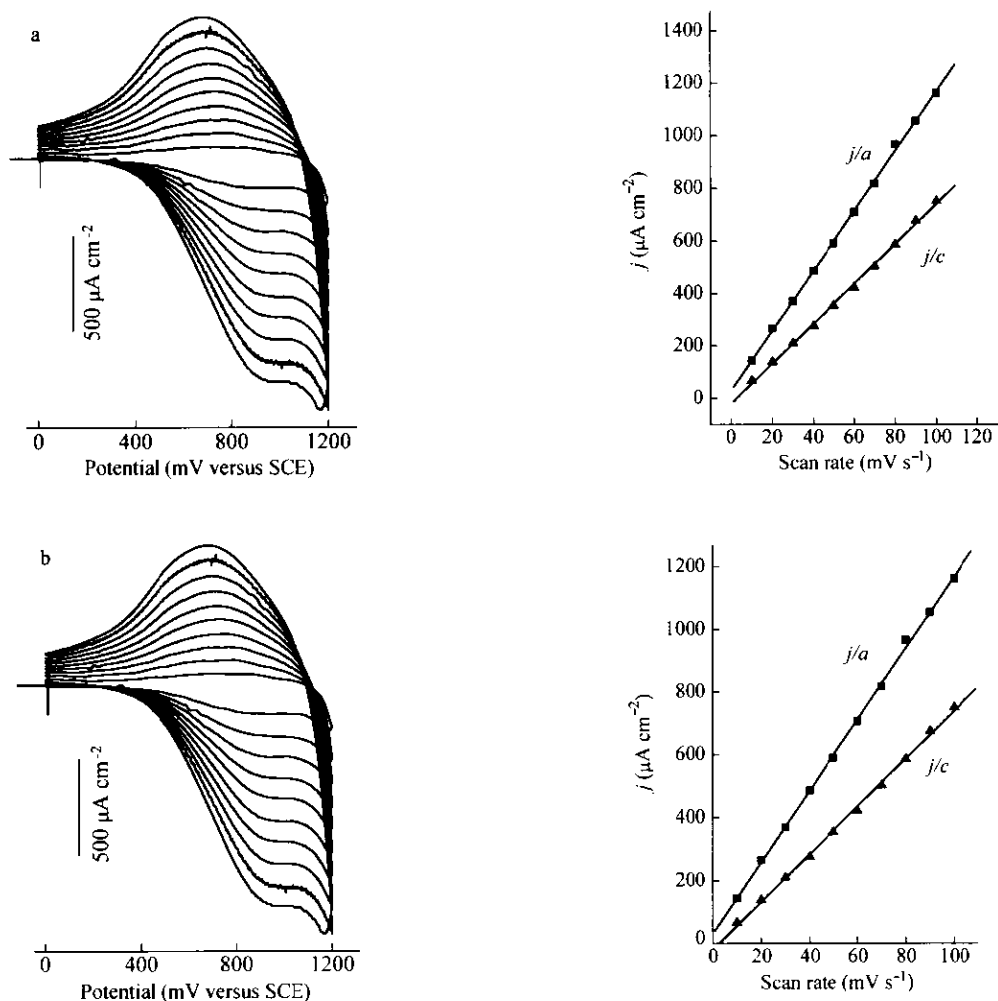


Fig. 4 Cyclic voltammograms and plot of wave current density versus potential scan rate of polymer prepared in presence of (S)-(+)-CSA (a) and (R)-(-)-CSA (b)

Scan rate: $10 \sim 100 \text{ mV s}^{-1}$ in the medium of acetonitrile containing $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ TBAClO}_4$

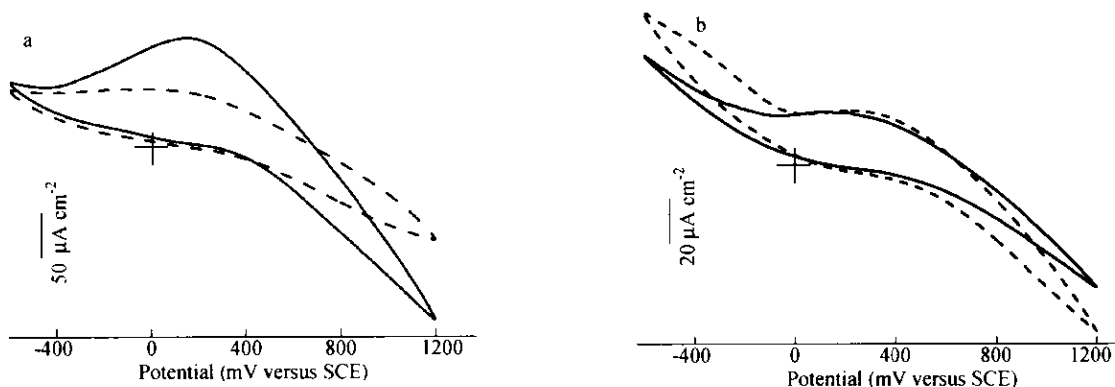


Fig. 5 Cyclic voltammograms of polymer prepared in the medium containing (S)-(+)-CSA (a), and (R)-(-)-CSA (b) in acetonitrile containing 0.1 mol L^{-1} (S)-(+)-CSA (solid line) or 0.1 mol L^{-1} (R)-(-)-CSA (dash line) at a potential scan rate 50 mV s^{-1}

不致密,存在小裂缝.但在 1.4 V (或 1.3 V) 的恒电位条件下电聚合 4000 s , 电极表面形成了比较均匀的微米带(图 6c), 这些聚合物微米带垂直于电

极平面,其宽约 $20 \sim 50 \mu\text{m}$, 长约 $100 \sim 200 \mu\text{m}$, 厚约 $3 \sim 5 \mu\text{m}$. 从该图中还可以看出在 (S)-(+)-CSA 存在下生长的微米带(图 6d)比 (R)-(-)-

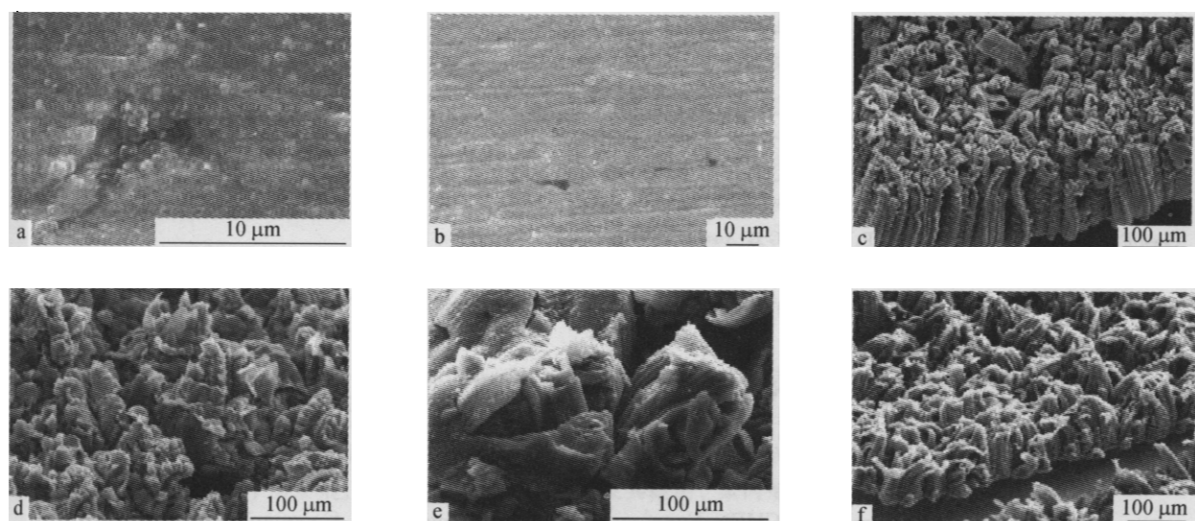


Fig. 6 The SEM images of the polymer prepared in presence of (*S*)-(+) -CSA potentiostatically (150 s) (a), 4000 s (c); in presence of (*R*)-(-)-CSA (150 s) (b), 4000s (d); in absence of CSA 4000 s (e); in presence of (*S*)-(+) -CSA at constant current of 4 mA cm^{-2} 1000 s (f)

CSA 存在下生长的微米带(图 6d)长而且规整.但在无 CSA 的电解液中生成的微米带质量差(图 6e).在电流密度为 4 mA cm^{-2} 进行电解也能生成微米带(图 6f)(在 2 mA cm^{-2} 或 3 mA cm^{-2} 电流密度下恒电流电解聚合得类似结果).根据电镜照片和其他结果分析,微米带生成的可能因素为(1)结构因素,由于吡咯单体取代基的手性和位阻效应,使得生成的聚合物链间作用弱,不能生成致密的聚合物膜,容易产生裂缝和孔洞(2)导电性因素,由于所生成的高聚物的电导低($P(M(+))\text{PyPr}/(S)-(+)-\text{CSA} = 2.20 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$; $P(M(+))$

$\text{PyPr}/(R)-(-)-\text{CSA} = 1.17 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$),从而当聚合物膜生长到一定厚度后就很难在其表面进行聚合反应(高的膜电阻形成大的内部电位降).因此单体只能通过聚合物膜中微孔和裂缝渗透到电极表面,进一步进行电化学聚合.这样,后来生成的聚合物突破原先存在的聚合物膜,在电极表面继续生长^[26,27].其结果导致了聚合物的微米带的形成.该聚合物由手性的单体聚合而成,在电极表面有微米带的电极可能会在选择性分析或不对称电化学合成方面有所应用.

REFERENCES

- 1 Pleus S, Schwientek M. *Synth Met*, 1998, 95: 233 ~ 238
- 2 Pleus S, Schulte B J. *Solid State Electrochem*. 2001, 5: 522 ~ 530
- 3 Qu L T, Sun S Q, Liu C, Chen F E, Hong X Y, Shi G Q. *Chinese J Polym Sci*, 2003, 21(1): 71 ~ 75
- 4 Xu J K, Shi G Q, Chen F E, Hong X Y. *Chinese J Polym Sci*, 2002, 20(5): 425 ~ 430
- 5 Wu X F(吴旭峰), Shi G Q(石高全), Qu L T(曲良体), Chen F E(陈凤恩), Hong X Y(洪啸吟). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (1): 147 ~ 149
- 6 D'Silva C, Walker D A. *J Org Chem*, 1998, 63: 6715 ~ 6718
- 7 Baizer M M. *Tetrahedron*, 1984, 40: 935 ~ 969
- 8 Salmon M, Bidan G J. *Electrochem Soc*, 1985, 132: 1897 ~ 1899
- 9 Salmon M, Saloma M, Bidan G E, Genies M. *Electrochim Acta*, 1989, 14: 117 ~ 120
- 10 Delabouglise D, Garnier F. *Synth Met*, 1990, 39: 117 ~ 120
- 11 Pool R. *Science*, 1990, 247: 1410 ~ 1412
- 12 Wan M X, Huang J, Shen Y Q. *Synth Met*, 1999, 101: 708 ~ 711
- 13 Cai Z, Martin C R. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 4138 ~ 4139
- 14 Parthasarathy R V, Martin C R. *Chem Mater*, 1994, 6: 1627 ~ 1632
- 15 Mansouri J, Burford R P. *J Membr Sci*, 1994, 87: 23 ~ 34
- 16 Wei Z X, Wan M X. *Adv Mater*, 2002, 14: 1314 ~ 1317
- 17 Fu M, Zhu Y, Tan R, Shi G. *Adv Mater*, 2001, 13: 1874 ~ 1877
- 18 Huang Z M(黄智敏), Shi G Q(石高全), Zhang J X(张家鑫), Hong X Y(洪啸吟). *Chin Sci Bull(科学通报)*, 2003, 48: 35 ~ 37

- 19 Bond T J, Jenkins R, Ridley A C, Taylor P C. *J Chem Soc Perkin Trans, 1*, 1993, (15): 2241 ~ 2242
- 20 Corvo M C, Pereira M M A. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43: 455 ~ 458
- 21 Larraz E, Redondo M I, Gonzalez-Tejera M J, Raso M A, Tortajada J, de la Blanca E S, Garcia M V. *Synth Met*, 2001, 122: 413 ~ 423
- 22 Redondo M I, de la Blanca E S, Garcia M V, Raso M A, Tortajada J, Gonzalez-Tejera M. *J Synth Met*, 2001, 122: 431 ~ 435
- 23 Liu Y C, Hwang B J. *Synth Met*, 2000, 113: 203 ~ 207
- 24 Ghosh S, Bowmaker G A, Cooney R P, Seakins J M. *Synth Met*, 1998, 95: 63 ~ 67
- 25 Chen F, Akhtar P, Kane-Maguire L A P, Wallace G C. *Aust J Chem*, 1997, 50: 939 ~ 945
- 26 Jerome C, Labaye D, Bodart I, Jerome R. *Synth Met*, 1999, 101: 3 ~ 4
- 27 Jerome C, Jerome R. *Angew Chem, Int Ed*, 1998, 37: 2488 ~ 2490

ELECTROPOLYMERIZATION OF *N*-SUBSTITUTED CHIRAL PYRROLE IN CHIRAL ENVIRONMENT AND THE MICROSTRUCTURE OF THE POLYMER

HAN Gaoyi^{1,2}, CHEN Feng'en¹, YUAN Jinying¹, SHI Gaoquan¹

(¹ Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006)

Abstract Electrochemical polymerization of the *N*-substituted pyrrole monomer, methyl (*S*)-(+) -2-(1*H*-pyrrol-yl) propionate in a chiral medium with (*S*)-(+) -camphor-10-sulfonic acid ((*S*)-(+) -CSA) or (*R*)-(-)-camphor -10-sulfonic acid ((*R*)-(-)-CSA). The obtained polymer films were characterized by cyclic voltammograms (CV), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), infrared, Raman, circular dichroism (CD) spectroscopies and scanning electron microscopy (SEM). The enantioselective recognition properties of polymer were also investigated in the presence of enantiomers of camphorsulfonic acid as supporting electrolyte and doping agent. Chiral alkyl *N*-substituted polypyrrole micro-ribbons were generated electrochemically and stand upright on the working electrode surface. The ribbons have a length of 100 ~ 200 μm , a width of 20 ~ 50 μm and a thickness of 3 ~ 5 μm .

Key words Polypyrrole, Micro-ribbons, Chiral monomer, Spectroscopy