

1,8-亚乙基萘在三氟化硼乙醚-聚乙二醇中的电化学聚合*

刘厚亨^{1,2} 徐景坤^{1,2**} 周卫强² 蒲守智^{1,2} 魏振宏² 申 亮² 罗明标¹

(¹东华理工学院化学生物与材料学院 抚州 344000)

(²江西科技师范学院江西省有机功能分子重点实验室 南昌 330013)

摘 要 在三氟化硼乙醚(BFEE)-聚乙二醇(分子量 400, PEG 400)混合电解质溶液中, 1,8-亚乙基萘直接阳极氧化聚合可以获得自支撑聚(1,8-亚乙基萘)膜. 单体在三氟化硼乙醚 + 10% PEG 400 中的起始氧化电位为 0.95 V versus SCE, 远低于单体在 0.1 mol·L⁻¹ 四氯化硼四丁基胺-乙腈溶液中的起始氧化电位(1.38 V versus SCE). 同时 PEG 400 的加入可以有效改善单体在三氟化硼乙醚中的溶解性. UV-Vis, FTIR 和 ¹H-NMR 确定了 1,8-亚乙基萘在 4,5 位聚合, 荧光光谱表明固态及可溶聚(1,8-亚乙基萘)膜是蓝色发光材料.

关键词 聚(1,8-亚乙基萘), 导电高分子, 电化学聚合, 三氟化硼乙醚, 荧光

自 20 世纪 70 年代末导电高分子发现至今, 导电高分子已经在众多领域得到应用, 如抗静电剂、超电容器、有机电致发光材料等^[1-7]. 电化学方法是制备高性能导电高分子的重要方法之一. 一般情况下, 导电高分子的电化学合成是以小分子芳杂环化合物, 如噻吩^[8,9]、吡咯、咪唑等为单体阳极氧化制得. 对于不含有杂原子的芳香化合物的电化学聚合, 如苯、萘以及它们的衍生物, 一般在中性溶剂中很难获得自支撑聚合物膜.

苯、萘以及其衍生物为单体获得导电高分子, 对导电高分子的理论研究具有重要意义^[10], 其中一个重要特性是苯的稠环衍生物具有刚性结构, 是良好的光致发光材料. 在中性溶剂中电化学聚合苯、萘以及其衍生物获得的相应聚合物性能都不理想. 研究表明在中等强度 Lewis 酸三氟化硼乙醚(BFEE)中使用稠环芳香化合物作为单体可以获得自支撑的聚合物膜如聚苯并咪唑^[11]、聚咪唑^[12-14]、聚芴^[15,16]、聚苯并噻吩^[17]、聚咔唑^[18]等, 同时苯、甲苯、萘和萘磺酸在此体系中也可以发生电化学聚合^[19-22]并获得自支撑聚合物膜. 向 BFEE 中加入适量 PEG 400 可以进一步改善聚合物膜的质量^[21-24]. 除此之外, 有关萘其它衍生物电化学聚合的相关报道很少. 本文在 BFEE + 10% PEG 400 混合电解质中实现了萘的重要衍生物 1,8-亚乙基萘的电化学聚合, 并通过 UV-Vis, FTIR 和 ¹H-NMR 确定了聚合物的结构. 荧光光谱表明聚(1,8-亚乙基萘)是蓝色发光材料.

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

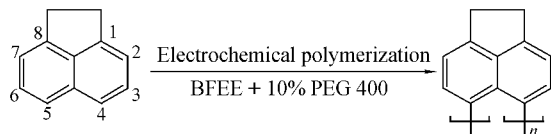
1,8-亚乙基萘(分析纯, Acros Organics); 四氯化硼四丁基铵(95%, Acros Organics, 60℃真空干燥 24 h); 三氟化硼乙醚(BFEE, 化学纯, 北京长阳化工厂)使用前重蒸, -20℃储藏; 二甲基亚砜(DMSO, 分析纯, 天津市博迪化工有限公司); 聚乙二醇(分子量 400, PEG 400, 分析纯, 北京东方龙顺化学用品有限公司). 紫外可见光谱使用 Perkin Elmer 公司 Lambda-900 型紫外可见近红外光谱仪测定. 红外光谱使用 Bruker Vertex 70 FT-IR 红外光谱仪测定(KBr 压片); 核磁共振使用 Bruker AV 400 测定, 荧光光谱使用 Hitachi 公司 F-4500 型荧光光谱仪测定.

1.2 聚(1,8-亚乙基萘)的制备

电化学聚合和电化学性能的测试均使用一室三电极体系. 电化学分析仪为 Model 263 恒电位/恒电流仪(EG&G Princeton Applied Research). 电化学性能测试使用的工作电极和对电极分别为铂丝和不锈钢丝(直径各为 1 mm), 相距 0.5 cm. 所有的电位均相对于饱和甘汞电极(SCE). 为了获得大量聚合物以进行结构表征, 采用了两块不锈钢片(AISI304, 4 cm²)分别作为工作电极和对电极. 使用前, 不锈钢电极用 1500 目的砂纸仔细打磨, 然后依次用水、甲醇、丙酮冲洗, 吹干. 电解质溶液是体积百分数为 10% 的 PEG 400 的 BFEE 溶液,

* 2006-06-20 收稿, 2006-10-29 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: xujingkun@tsinghua.org.cn; xujingkun@mail.ipc.ac.cn

c (单体)为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 实验前通入干燥的氩气 10 min, 并在整个实验过程中保持一定的氩气压力. 在一定电位下, 黑色的聚合物膜沉积在电极表面. 电化学聚合反应如示意式 1 所示. 聚合物的去掺杂使用 25% 的氨水浸泡 3 天, 之后反复用去离子水冲洗, 最后 60°C 真空干燥 48 h, 得样品. 聚合物的电导率采用标准四电极法测定.



Scheme 1 Electrochemical polymerization of acenaphthene

2 结果与讨论

2.1 聚(1,8-亚乙基萘)的电化学聚合

图 1 是 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 1,8-亚乙基萘在 BFEE + 10% PEG 400(体积比)混合电解质中的阳极极化曲线. 在 BFEE 中, 1,8-亚乙基萘在 0.75 V 开始被氧化(图 1a). 尽管 PEG 400 的加入升高了单体的起始氧化电位(0.95 V versus SCE), 但可以改善单体在 BFEE 中的溶解性(图 1b). 无论在 BFEE 还是在 BFEE + 10% PEG 400 中单体的起始氧化电位都远低于单体在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ 的乙腈体系中的氧化电位(1.38 V versus SCE)(图 1 中插图). 通常情况下, 低氧化电位聚合有利于形成自支撑聚合物膜, 且有利于避免副反应的发生. 因此 BFEE 比乙腈体系更适合 1,8-亚乙基萘的电化学聚合. 在 BFEE 中, 线性扫描时电极表面上可以沉积聚合物膜, 但同时迅速溶解在溶液中. 在 BFEE + 10% PEG 400 中, 线性扫描过程中在工作电极(Pt 电极)生成了致密的聚合物膜, 并可以从溶液取出. 这说明 PEG 400 的加入, 提高了聚合物的质量, 同文献中报道相似^[19-22]. 基于此, 聚合物的电沉积全部在 BFEE + 10% PEG 400 混合电解质中进行.

2.2 聚(1,8-亚乙基萘)的光谱性质

通过循环伏安法和恒电位法都可以在电极表面上获得聚(1,8-亚乙基萘)膜. 因此, 聚合物的制备我们主要采用了恒电位法. 在 BFEE + 10% PEG 400 中恒电位 1.13 V versus SCE 制备的掺杂态聚(1,8-亚乙基萘)能部分溶于 DMSO. 黑色掺杂态聚(1,8-亚乙基萘)用 25% 的氨水浸泡 3 天去掺杂, 去掺杂态聚合物变为浅绿色. 聚合物除部分溶于

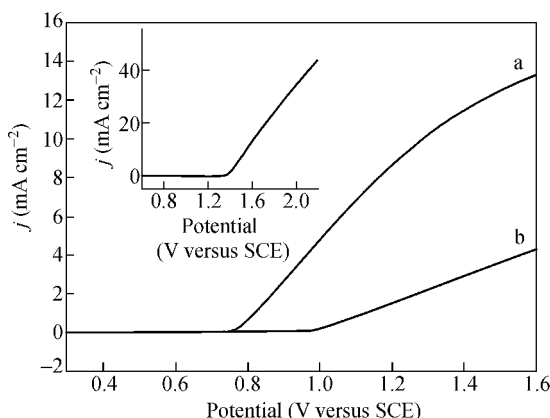


Fig. 1 Anodic polarization curves of $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acenaphthene in pure BFEE (a), BFEE + 10% PEG 400 (b) and in ACN containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Bu_4NBF_4 (insert)
Potential scanning rates: 50 mV s^{-1}

DMSO 外,不溶于多数有机溶剂,例如乙醚、丙酮、四氢呋喃等.图 2 为单体(图 2a),部分可溶于 DMSO 溶液的去掺杂态聚合物(图 2B)和以 ITO 导电玻璃为工作电极的掺杂态聚合物(图 2c)的紫外可见光谱.从图 2 中可以看出单体在 291 nm 处有一个尖的吸收峰(图 2a).同单体相比,部分可溶于 DMSO 的去掺杂态聚合物吸收明显红移,在 320 ~ 600 nm 出现新的吸收峰(图 2b).一般而言,吸收光谱的红移说明聚合物共轭链长的增加,吸收波长越长,聚合物的共轭链越长^[25].由此表明单体发生了聚合反应且生成了长链共轭聚合物. ITO 电极上沉积的掺杂态聚合物除了 320 ~ 600 nm 处的吸收明显增强外,在 700 ~ 1100 nm 处还出现一个强吸收峰,该吸收峰主要是由于掺杂态时聚合物主链上的导电粒子自由基正离子和双正离子的吸收.这进一步证明单体聚合生成了导电

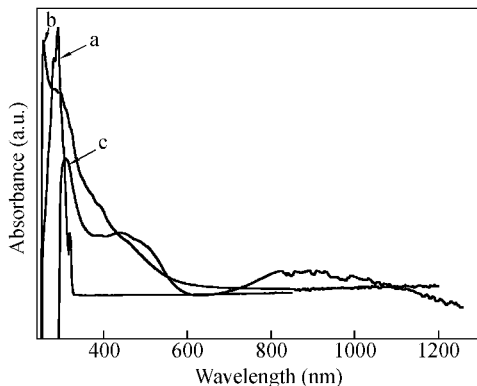


Fig. 2 UV-Visible spectra of acenaphthene (a), partly soluble dedoped polyacenaphthene in DMSO (b) and doped polyacenaphthene on ITO electrode (c)

聚合物.

从红外谱图可以看出,在 1600 cm^{-1} 左右单体 (1602 cm^{-1} , 图 3a)、去掺杂聚合物 (1606 cm^{-1} , 图 3b) 和掺杂态聚合物 (1625 cm^{-1} , 图 3c) 有相似的吸收, 此处吸收是由萘环 $\text{C}=\text{C}$ 振动引起的. 2918 cm^{-1} (图 3a), 2920 cm^{-1} (图 3b), 2912 cm^{-1} (图 3c) 是由萘环 $\text{C}-\text{H}$ 振动引起的, 1600 cm^{-1} 和 2910 cm^{-1} 的两组吸收说明萘环在聚合过程中没有被破坏. 亚乙基的 δ 振动对应于单体 (图 3a)、去掺杂聚合物 (图 3b) 和掺杂态聚合物 (图 3c) 分别位于 $1467, 1436, 1469\text{ cm}^{-1}$, 其在指纹区的摇摆振动吸收分别位于 746 cm^{-1} (图 3a)、 767 cm^{-1} (图 3b)、 760 cm^{-1} (图 3c), 由此可以确定亚乙基在聚合过程中也没有被破坏, 聚合反应应该发生在萘环上. 聚合物在 830 cm^{-1} 左右 (图 3b 和 c) 出现的新的吸收峰可以初步估计聚合物为 1,2,3,4-四取代. 此时聚合位点有两种可能, 2,7 位或 4,5 位 (示意式 1). 由于 2,7 位聚合的空间位阻比较大, 因此单体在 4,5 位上发生聚合反应的可能性最大.

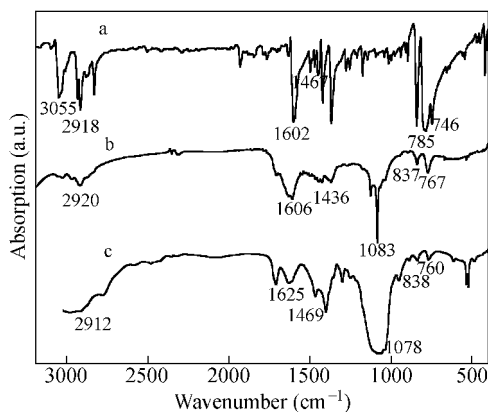


Fig. 3 FTIR spectra of acenaphthene monomer (a), polyacenaphthene film dedoped by aqueous ammonia (b) and doped polyacenaphthene film (c)

核磁共振是判断聚合物结构的最有利证据. 从单体和聚合物的核磁谱图 (图 4) 可以看出, 与单体 (图 4A) 相比, 去掺杂态聚合物 (图 4B) d 位置质子的化学位移几乎消失, 由此可以确定聚合反应主要发生在单体的 d 位置, 即 4,5 位 (示意式 1), 与红外结果相符.

对单体和聚合物的荧光光谱的研究表明 (图 5), 单体在 295 nm 处存在一个激发峰, 其相应的发射峰出现在 325 nm 和 340 nm (图 5 插图). 与单体相比, 聚合物吸收峰和发射峰发生了红移 (图 5a 和 b). 部分溶解于 DMSO 的聚合物的激发峰和

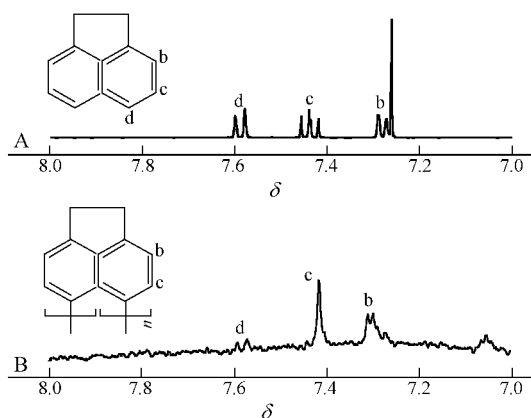


Fig. 4 ^1H -NMR spectra of acenaphthene (A) in CDCl_3 , dedoped polyacenaphthene (B) in $\text{DMSO}-d_6$

发射峰分别出现在 315 nm 和 385 nm (图 5a). 而在导电 ITO 玻璃上形成的固态聚合物的发射峰出现在 410 nm (图 5b). 固态聚 (1,8-亚乙基萘) 膜的发射光谱较溶液发生红移可能是因为固态膜共轭链较长. DMSO 中部分可溶聚合物的链长还要长, 或者固态聚合物间较强的链间相互作用. 聚合物在固态和液态时的荧光发射光谱都分布在 400 nm 左右, 说明其色坐标为标准蓝色.

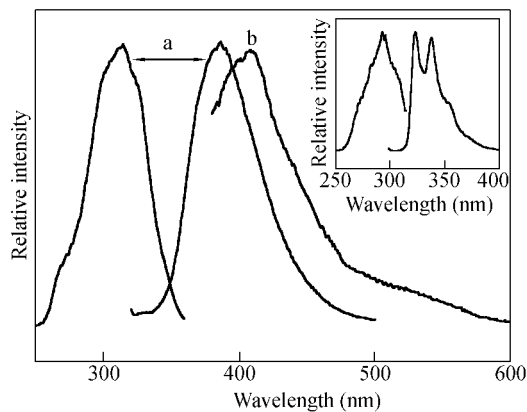


Fig. 5 Emission (EM) and excitation (EX) spectra of dedoped polyacenaphthene (a) in DMSO, doped polyacenaphthene film on ITO electrode in solid state (b)
The polymer was electrodeposited from BFEE + 10% PEG 400; Insert: the EM and EX spectra of the monomer

对聚合物的电导率测定表明, BFEE + 10% PEG 400 中恒电位 1.13 V versus SCE 制备的掺杂态聚 (1,8-亚乙基萘) 的电导率为 1.0 S/cm , 为半导体材料.

综上所述, 本文在 BFEE + 10% PEG 400 中实现了 1,8-亚乙基萘的电化学聚合. 紫外、红外和核磁共振确定了 1,8-亚乙基萘的电化学聚合发生在

4,5 位(示意式 1). 荧光测试表明聚(1,8-亚乙基萘)具有蓝色荧光性质.

REFERENCES

1 Groenendaal L, Jonas F, Freitag D, Pielartzik H, Reynolds J R. *Adv Mater*, 2000, 12: 481 ~ 494

2 Groenendaal L, Zotti G, Aubert P H, Waybright S M, Reynolds J R. *Adv Mater*, 2003, 15: 855 ~ 879

3 Li Yongfang(李永舫). *Prog Chem(化学进展)*, 2002, 14: 207 ~ 211

4 Wan Meixiang(万梅香). *Polym Bull(高分子通报)*, 1999, (3): 47 ~ 53

5 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

6 Xu J K, Shi G Q, Chen F E, Hong X Y. *Chinese J Polym Sci*, 2002, 20 (5): 425 ~ 430

7 Wu Xufeng(吴旭峰), Shi Gaoquan(石高全), Qu Liangti(曲良体), Chen Feng(陈凤恩), Hong Xiaoyin(洪啸吟). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (1): 147 ~ 149

8 Zhang Zhipan(张志攀), Shi Gaoquan(石高全), Wu Xuefeng(吴旭峰), Qu Liangti(曲良体). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (1): 140 ~ 144

9 Zhang Zhuo(张卓), Tang Hong(唐洪), Wu Xuefeng(吴旭峰), Liang Xiao(梁晓), Shi Gaoquan(石高全). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (6): 943 ~ 946

10 Alexander J B, Markus M, Klaus M. *Chem Rev*, 1999, 99: 1747 ~ 178

11 Xu J K, Zhou W Q, Hou J, Pu S Z, Wang J W, Wan Y Q. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 1125 ~ 1135

12 Xu J K, Nie G M, Zhang S S, Han X J, Hou J, Pu S Z. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 1444 ~ 1453

13 Xu J K, Zhou W Q, Hou J, Pu S Z, Yan L S, Wang J W. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 3986 ~ 3997

14 Xu Jingkun(徐景坤), Wei Zhenhong(魏振宏), Hou Jian(侯健), Pu Shouzhi(蒲守智). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (3): 474 ~ 478

15 Xu J K, Zhang Y J, Hou J, Wei Z H, Pu S Z, Zhao J Q, Du Y K. *Eur Polym J*, 2006, 42: 1154 ~ 116

16 Xu J K, Wei Z H, Du Y K, Zhou W Q, Pu S Z. *Electrochimica Acta*, 2006, 51: 4771 ~ 4779

17 Wang Fan(汪帆), Shi Gaoquan(石高全), Chen Feng(陈凤恩), Xu Jingkun(徐景坤), Zhang Jiaxin(张家鑫), Hong Xiaoyin(洪啸吟). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (6): 807 ~ 810

18 Wei Z H, Xu J K, Nie G M, Du Y K, Pu S Z. *J Electroanal Chem*, 2006, 589: 112 ~ 119

19 Shi G Q, Li C, Liang Y Q. *Adv Mater*, 1999, 11: 1145 ~ 1146

20 Li E H, Shi G Q, Hong X Y, Wu P Y. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93: 189 ~ 195

21 Huang Z M, Qu L T, Shi G Q, Chen F E, Hong X Y. *J Electroanal Chem*, 2003, 556: 159 ~ 165

22 Huang Z M, Shi G Q, Qu L T, Hong X Y. *J Electroanal Chem*, 2003, 544: 41 ~ 46

23 Xu J K, Nie G M, Zhang S S, Han X J, Pu S Z, Shen L, Xiao Q. *Eur Polym J*, 2005, 41: 1654 ~ 1661

24 Lu G W, Qu L T, Shi G Q. *Electrochimica Acta*, 2005, 51: 340 ~ 346

25 Guo L, Shi G Q, Liang Y Q. *Synth Met*, 1999, 104: 129 ~ 135

ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF ACENAPHTHENE IN BORON TRIFLUORIDE DIETHYL ETHERATE CONTAINING POLYETHYLENE GLYCOL OLIGOMERS

LIU Houting^{1,2}, XU Jingkun^{1,2}, ZHOU Weiqiang², PU Shouzhi^{1,2},
WEI Zhenhong², SHEN Liang², LUO Mingbiao¹

(¹ College of Biology, Chemistry and Material Science, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000)

(² Jiangxi Key Laboratory of Organic Chemistry, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013)

Abstract A novel dark brown polyacenaphthene film has been electrodeposited on platinum electrode by direct anodic oxidation of acenaphthene in mixed electrolyte of boron trifluoride diethyl etherate (BFEE) and polyethylene glycol oligomers with a molecular weight of 400 (PEG 400). The oxidation potential of acenaphthene in this medium was initiated at approximately 0.95 V versus SCE, which was much lower than that determined in acetonitrile containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ (1.38 V versus SCE). The introduction of PEG 400 improved the solubility of the monomer in the mixed electrolytes. The structure of the polymer was investigated by UV-Vis, FTIR and ¹H-NMR. Fluorescent spectral studies indicated that polyacenaphthene film was a blue light emitter both in DMSO solutions and in solid-state.

Key words Polyacenaphthene, Conducting polymers, Electrochemical polymerization, Boron trifluoride diethyl etherate, Fluorescence properties