

三氟化硼乙醚中聚(*N*-甲基吡啶)的电化学合成*

徐景坤** 魏振宏 侯 健 蒲守智

(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)溶液中 *N*-甲基吡啶可以阳极氧化聚合生成聚(*N*-甲基吡啶)。单体在 BFEE 中的起始氧化电位为 0.95 V, 远低于单体在 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol/L Bu}_4\text{NBF}_4$ 体系中的起始氧化电位(1.23 V)。BFEE 中获得的聚(*N*-甲基吡啶)膜具有良好的电化学性质和荧光性质。红外光谱表明聚合反应发生在 2,3 位。

关键词 聚吡啶, 聚(*N*-甲基吡啶), 电化学合成, 三氟化硼乙醚, 荧光光谱

导电高分子是具有长程共轭结构的有机分子, 它们不仅具有低密度、易加工成型的特点, 而且还具有许多独特的光、电、磁性质, 成为新兴领域有机光电子的重要材料基础^[1, 2]。长期以来, 导电高分子的研究主要集中在聚噻吩^[3]、聚吡咯^[4]、聚苯胺^[5]、聚对苯^[6]等。近年来, 聚吡啶及其衍生物由于同时具有苯环和吡咯环而逐渐引起了人们的研究兴趣。它们同时具有良好的氧化还原活性和热稳定性。聚吡啶的研究主要集中在 5 位取代吡啶^[7, 8]上, 对于 *N* 位取代吡啶的研究鲜见报道。

三氟化硼乙醚(BFEE)是芳香化合物电化学聚合时使用的一种优良的电解质。它不仅可以降低单体的氧化电位, 还具有电催化的作用, 因而在其中能够获得高性能的聚噻吩等导电高分子膜^[9, 10]。本文主要进行了 BFEE 中 *N*-甲基吡啶的电化学聚合, 获得了聚(*N*-甲基吡啶), 并对聚合物的电化学性质和光谱性质进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

N-甲基吡啶(分析纯, 金坛市北郊化工有限公司), 四氟化硼四丁基胺(TBATFB, 纯度 95%, Acros Organics, 真空 60℃干燥 24 h); BFEE(化学纯, 北京长阳化工厂); CH_3CN (色谱纯, 天津四友生物医药技术有限公司); 浓 H_2SO_4 (分析纯, 北京化工厂)。上述原料直接使用。

1.2 聚(*N*-甲基吡啶)的制备

电化学聚合在 CHI 660b 电化学综合分析仪

(上海辰华仪器设备有限公司)上进行。采用传统的三电极体系, 电化学实验中工作电极和对电极分别为铂丝(直径为 0.5 mm)和不锈钢丝(直径为 1 mm)。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, 不锈钢电极和铂电极均使用 1500 目的砂纸仔细打磨, 然后依次用水、甲醇、丙酮冲洗, 吹干。用含有 0.05 mol/L *N*-甲基吡啶的 BFEE 作为电解液, 实验前, 溶液用干燥的 N_2 除去空气 10 min, 并使整个电解聚合实验都是在 N_2 保护下进行。在一定的电位下, 灰黑色的聚合物沉积在电极表面。该聚合物用 25% 的氨水浸泡 3 天去掺杂, 然后依次用去离子水、丙酮洗涤 3 次, 置于 60℃真空烘箱干燥 24 h。去掺杂的产物为黑色固体粉末, 它能够溶解在较强极性有机溶剂中, 如 CH_2Cl_2 、二甲亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲甲酰胺等。

红外光谱使用 Perkin Elmer 公司 GX-FT 型红外光谱仪测定(KBr 压片); 荧光光谱使用 Hitachi 公司 F-4500 型荧光光谱仪测定; 紫外光谱使用 Perkin Elmer 公司的 Lamda-900 型紫外可见近红外光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 *N*-甲基吡啶的电化学聚合

图 1 是 *N*-甲基吡啶在 BFEE 中和 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol/L TBATFB}$ 中的线性扫描伏安图。从图 1 可以看出, *N*-甲基吡啶在 BFEE 中的起始氧化电

位为 0.95 V(图 1a),低于同样条件下 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ mol/L TBATFB 电解质中的起始氧化电位 1.23 V(图 1b). 这是因为中等强度的路易斯酸 BFEE 能够和芳香环相互作用,降低了它的共振能,从而降低它的起始氧化电位^[11].

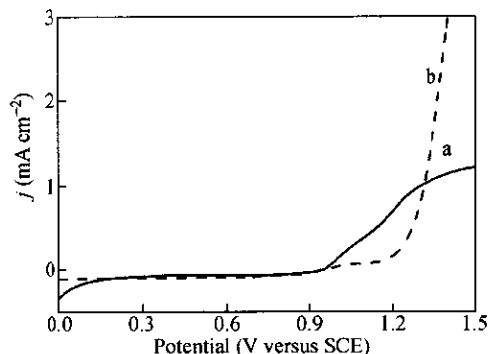


Fig. 1 Anodic polarization curves of *N*-methylindole in BFEE (a) and in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ mol/L TBATFB (b)

Potential scan rates: 50 mV/s

图 2 为 0.05 mol/L 的 *N*-甲基吡啶在 BFEE 中和 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ mol/L TBATFB 电解质中的循环伏安曲线,电位扫描区间同为 0.13 ~ 1.33 V. 从图 2(a)中可以看出,在 BFEE 中,聚合物氧化还原峰非常宽,其峰电位分别位于 0.60 V 和 0.40 V 附近. 随着扫描圈数的增加,聚合物氧化还原峰电流密度不断增加,表明工作电极表面沉积的聚合物的量在增加. 从溶液中也可以同时观察到工作电极表面生成的聚合物膜厚度在不断增加,聚合物膜的颜色也逐渐加深. 不断增厚的聚合物也增加了电极的电阻,需要一个过电位来克服这个电阻,在循环伏安图中表现为氧化峰电位正移,而还原峰负移^[12]. 而在 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ mol/L TBATFB 体系中,聚合物的氧化还原峰比较尖,分别位于 0.74 V 和 0.69 V. 在该体系中聚合物膜在铂电极上的附着力非常差,随着扫描数的增加,在铂表面只能看到一层薄薄的浅黄色膜. 并且随着扫描数的增加,阳极峰电流快速下降,这主要是由于形成的聚合物膜比较薄,并且它的电导率远低于不锈钢电极导致的. 由此可以看出,虽然 *N*-甲基吡啶在 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ mol/L TBATFB 体系中能形成明显的氧化还原峰,但却不能得到具有良好质量的聚合物膜.

2.2 聚(*N*-甲基吡啶)的电化学性质

在 BFEE 中制得的聚(*N*-甲基吡啶)膜的电化学性质分别在没有单体的 BFEE 溶液, $\text{CH}_3\text{CN} +$

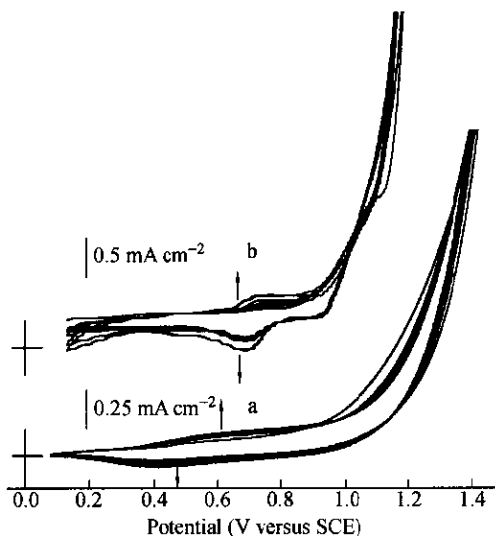


Fig. 2 Cyclic voltammograms of 0.05 mol/L *N*-methylindole in pure BFEE (a) and in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ mol/L TBATFB (b)

Potential scan rates: 100 mV/s

0.1 mol/L TBATFB 溶液和浓 H_2SO_4 溶液中进行测试(如图 3 所示). 在 BFEE 中,聚合物的氧化还原峰都很宽,并且氧化还原峰的电流密度同扫描速率呈现出较好的线性关系(图 3A 插图所示),表明一对氧化还原对很好地固定在电极表面^[13]. 聚合物膜可以在导电态(氧化态)和绝缘态(中性态)之间反复循环,并没有观察到材料的明显降解,说明聚合物具有良好的物理和化学稳定性. 在 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ mol/L TBATFB 中,还原峰的位置在 0.75 V,比在 BFEE 中的还原峰 0.4 V 要高出很多,并且氧化还原峰半峰宽要小于聚合物在 BFEE 中的氧化还原峰半峰宽. 为了检测聚合物膜的化学稳定性,也进行了聚(*N*-甲基吡啶)膜在浓 H_2SO_4 中的循环伏安. 结果表明,聚合物在浓 H_2SO_4 比在 BFEE 和 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ mol/L TBATFB 中具有更高的氧化还原电位,氧化还原峰半峰宽更窄,同时也拥有很好的氧化还原峰电流密度同扫描速率的线性关系(图 3C 插图). BFEE, CH_3CN 和浓 H_2SO_4 中聚合物不同的电化学性质主要是由于 BFEE 中的导电离子为 $\text{BF}(\text{OEt})_3^+$ 和 $(\text{BF}_3\text{OEt})^-$,负离子体积比较大,在掺杂去掺杂过程中进出聚合物膜的速率比较慢,因而聚合物在 BFEE 中表现出非常宽的聚合物氧化还原峰. CH_3CN 体系中的导电负离子为 BF_4^- ,浓 H_2SO_4 中的导电负离子主要为 SO_4^{2-} 或者 HSO_4^- ,它们的体积均比较小,因而掺杂过程中进出聚合物膜的速

率比较快. 同时由于 BFEE 的离子电导率比 CH_3CN 和浓 H_2SO_4 体系低, 只有约 $400 \mu\text{S}/\text{cm}$. 因而聚合物在 BFEE, CH_3CN 和 H_2SO_4 中表现出不同的电化学性质. 从上面的电化学结果综合可以得知, 在 BFEE 中制备得的聚(*N*-甲基吡咯)膜无论在 BFEE、 CH_3CN 以及浓硫酸体系中均具有良好的电化学活性、电化学稳定性以及化学结构稳定性.

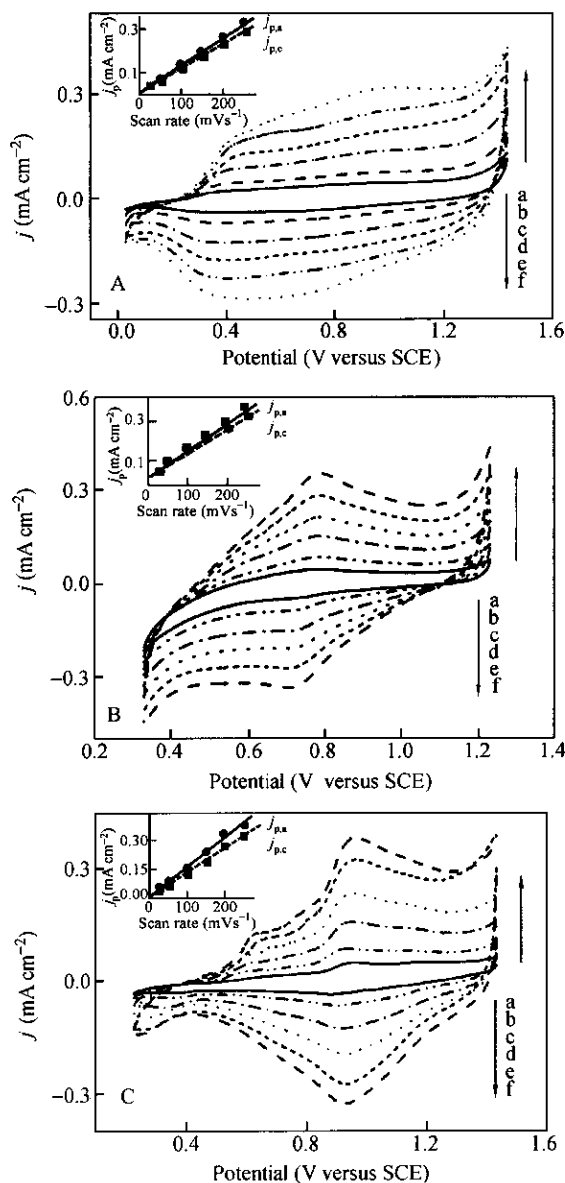


Fig. 3 Cyclic voltammograms of poly(*N*-methylindole) films in monomer free pure BFEE (A), $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol/L TBATFB}$ (B) and in concentrated sulfuric acid (C)

Potential scan rates: a) 25 mV/s; b) 50 mV/s; c) 100 mV/s; d) 150 mV/s; e) 200 mV/s; f) 250 mV/s;

The poly(*N*-methylindole) film was synthesized electrochemically in BFEE at a constant applied potential of 1.18 V versus SCE, respectively.

虽然 *N*-甲基吡咯在 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol/L TBATFB}$ 体系中电聚合获得的聚合物膜质量较差, 但为了比较, 我们还是将在此体系中制备的聚(*N*-甲基吡咯)膜在无单体的 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol/L TBATFB}$ 溶液和浓 H_2SO_4 溶液中进行了电化学性质测试(如图 4 所示). 在 CH_3CN 溶液中, 聚合物的膜在 1.0 V 处有一个氧化峰, 还原峰却不明显, 但在浓 H_2SO_4 溶液中, 氧化还原峰也比较明显, 分别为 0.85 V, 0.78 V, 但氧化还原峰比较宽.

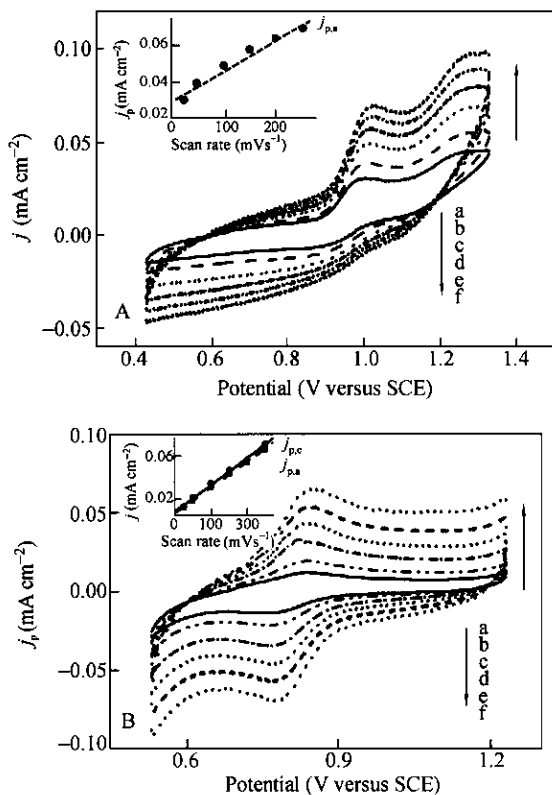


Fig. 4 Cyclic voltammograms of poly(*N*-methylindole) films in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol/L TBATFB}$ (A) and in concentrated sulfuric acid (B)

Potential scan rates: a) 25 mV/s; b) 50 mV/s; c) 100 mV/s; d) 150 mV/s; e) 200 mV/s; f) 250 mV/s

The poly(*N*-methylindole) film was synthesized electrochemically in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol/L TBATFB}$ at a constant applied potential of 1.46 V versus SCE, respectively.

2.3 聚(*N*-甲基吡咯)的光谱性质

红外光谱能够提供导电聚合物结构相关的丰富信息, 是判断聚合反应发生与否以及聚合位置的重要依据. 从文献[14]中可以知道, 吡咯类化合物聚合时有两种不同的位置选择, 一是发生在吡咯环的 1, 3 位, 二是发生在吡咯环的 2, 3 位, 苯环一般不参与聚合反应. 对于 *N*-甲基吡咯来

说,*N* 位被甲基占据,所以聚合反应只能发生在吡咯环的 2,3 位,红外光谱也证明了这点. 图 5 为 *N*-甲基吡咯单体(a)和 BFEE 中制备的去掺杂态聚(*N*-甲基吡咯)(b)的红外光谱. 聚合物在 1461 和 1400 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动吸收峰, 1622 cm^{-1} 处为吡咯环上 $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动. 而单体的苯环骨架吸收峰在 1423 cm^{-1} 和 1389 cm^{-1} 处,吡咯环上 $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动为 1613 cm^{-1} . 原来属单体吡咯环上 C_2-H , C_3-H 的面外弯曲振动吸收峰在 762 cm^{-1} 和 725 cm^{-1} 处,但在聚合物的红外光谱图中此处吸收消失了,只是在 742 cm^{-1} 处有 1, 2-二取代苯环面外弯曲振动的吸收峰. 因此红外光谱表明, *N*-甲基吡咯在 BFEE 中发生了聚合反应,反应发生在吡咯环上的 2,3 位.

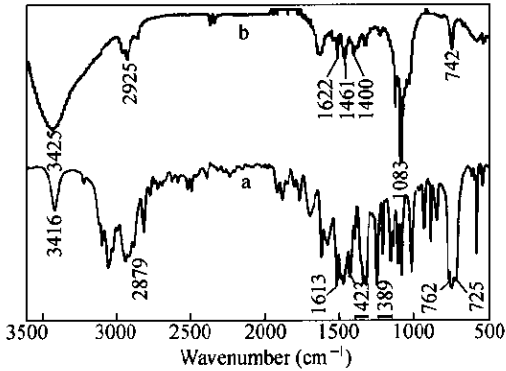


Fig. 5 FT-IR spectra of *N*-methylindole monomer (a), and poly(*N*-methylindole) films (b)
Obtained potentiostatically at 1.18 V versus SCE from pure BFEE after treatment with 25% aqueous ammonia for 3 days

图 6 为 *N*-甲基吡咯单体(a)和 BFEE 中获得的去掺杂态聚(*N*-甲基吡咯)(b)掺杂态聚(*N*-甲基吡咯)(c)在二氯甲烷溶液中的紫外光谱. 从图 6 中可以看出单体在 226 和 280 nm 处有两个一尖一宽的吸收峰. 相对于单体来说,去掺杂态和掺杂态聚合物的吸收峰发生了红移,去掺杂态在 233、295、360 和 497 nm 处有 4 个吸收峰,总吸收谱带尾部约至 600 nm. 掺杂态在 304、320、400 和 500 nm 处有 4 个吸收峰. 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^[15]. 因此,紫外光谱证明了 *N*-甲基吡咯发生聚合反应生成共轭链聚合物.

图 7 为 *N*-甲基吡咯单体(a)和 BFEE 中制备的去掺杂的聚(*N*-甲基吡咯)(b)在二氯甲烷溶液中的荧光光谱. 从中可以看出,单体的激发峰在

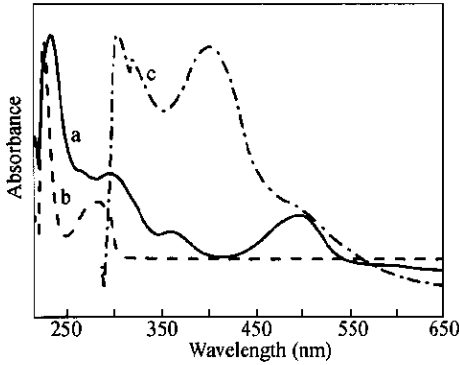


Fig. 6 UV-Vis spectra of *N*-methylindole monomer (a) dedoped poly(*N*-methylindole) (b) and doped poly(*N*-methylindole) (c) prepared from pure BFEE at a constant applied potential of 1.18 V versus SCE

305 nm 处,发射峰在 325 nm 处. 而聚合物的激发峰在 302 nm 处,发射峰在 380 nm 处. 相对于单体而言,聚合物的发射峰发生了红移,也证明长链共轭聚合物的生成. 但是同 BFEE 中获得聚吡咯母体相比, *N*-甲基取代后,聚合物的整体性能大幅度下降,尤其是荧光光谱. 如聚吡咯的最佳激发波长为 400、410、430 nm,最佳发射波长为 425、435、460 nm^[16].

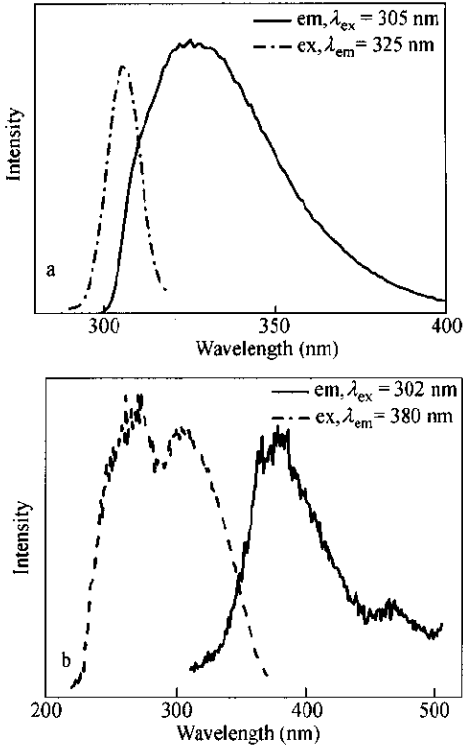


Fig. 7 Fluorescence spectra of *N*-methylindole monomer (a), and poly(*N*-methylindole) films (b)
Potential statically at 1.18 V versus SCE from pure BFEE after treatment with 25% aqueous ammonia for 3 days

尽管同乙腈体系相比, BFEE 体系中获得聚(*N*-甲基吲哚)的性能得到了提高, 但是仍然不能够获得高质量的聚合物膜, 且不能从电极上剥离, 因此没有进行电导率相关的测定. 文献中报道 BFEE-乙腈混合电解质中可以获得高质量地聚噻

吩膜, 为了进一步提高聚(*N*-甲基吲哚)膜的性能, 因此我们尝试了用 BFEE 和乙腈不同体积比例形成的混合电解质进行 *N*-甲基吲哚的电化学聚合^[17], 但同样没能获较理想的聚合物膜.

REFERENCES

- 1 Roncali J. Chem Rev, 1992, 92: 711 ~ 738
- 2 Stenger S J. Prog Poly Sci 1998, 23: 57 ~ 79
- 3 Zhang Zhipan(张志攀), Shi Gaoquan(石高全), Wu Xufeng(吴旭峰), Qu Liangti(曲良体). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (1): 140 ~ 144
- 4 Xu J, Shi G, Qu L, Zhang J. Synth Met, 2003, 221: 135 ~ 136
- 5 Qin H, Wan M, Matthew B, Dai L. Macromolecules, 2001, 34: 675 ~ 677
- 6 Goldenberg L, Lacaze P. Synth Met, 1993, 58: 271 ~ 293
- 7 Jenning P, Jones A, Mount A. J Chem Soc, Faraday Trans, 1998, 94: 3619 ~ 3624
- 8 Zatti G, Zecchin S, Schiavon G. Chem Mater, 1994, 6: 1742 ~ 1748
- 9 Shi G, Jin S, Xue Q, Li C. Science, 1995, 267: 994 ~ 996
- 10 Shi G, Li C, Liang Y. Adv Mater, 1999, 11: 1145 ~ 1146
- 11 Wan X, Lu Y, Liu X R, Zhou L, Jin S, Xue G. Chin J Polym Sci, 1999, 17: 99 ~ 111
- 12 Otero T, Larreta A E. Polymer, 1988, 29: 1522 ~ 1527
- 13 Doblhofer K, Rajeshwar K. Electrochemistry of Conducting Polymers. In: Skotheim T, ed. Handbook of Conducting Polymers, Second Edition. New York: Marcel Dekker, 1986. 531 ~ 588
- 14 Talbi H, Humbert B, Billaud D. Polymer, 1997, 38: 2099 ~ 2106
- 15 Wang Fan(汪帆), Shi Gaoquan(石高全), Chen Fenggen(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
- 16 Xu J, Nie G, Zhang S, Han X, Hou J, Pu S. J Polym Sci Part A: Polymer Chem, 2005, (43): 1444 ~ 1453
- 17 Li X, Li Y. J Appl Polym Sci, 2003, (90): 940 ~ 946

ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF *N*-METHYLINDOLE IN BORON TRIFLUORIDE DIETHYL ETHERATE

XU Jingkun, WEI Zhenhong, HOU Jian, PU Shouzhi

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

Abstract Poly(*N*-methylindole) films were synthesized electrochemically by direct anodic oxidation of *N*-methylindole in pure boron trifluoride diethyl etherate (BFEE). The oxidation potential of *N*-methylindole in this medium was measured to be only 0.95 V versus SCE, which was lower than that determined in acetonitrile + 0.1 mol/L Bu₄NBF₄ (1.23 V). Poly(*N*-methylindole) films obtained from this medium showed good electrochemical behavior and good chemical stability. Poly(*N*-methylindole) films in dedoped state is soluble in common strong polar organic solvents such as CH₂Cl₂, dimethyl sulfoxide (DMSO), *N,N*-dimethylformamide (DMF). Its structure has been examined by infrared and UV-spectra. Structural analysis confirmed that the polymerization of *N*-methylindole ring occurred at the 2,3 positions. Fluorescent spectral studies indicated that the emission spectrum had a peak at 380 nm.

Key words Polyindoles, Poly(*N*-methylindole), Electrochemical polymerization, Boron trifluoride diethyletherate, Fluorescence