

邻二取代苯电化学氧化聚合的实验及理论计算研究^{*}

曾理强^{1,2} 李玉真¹ 徐景坤^{1**} 乐长高² 王宝山^{3**} 马木林¹

(¹江西科技师范学院有机功能分子重点实验室 南昌 330013) (²东华理工大学化学生物与材料科学学院 抚州 344000)

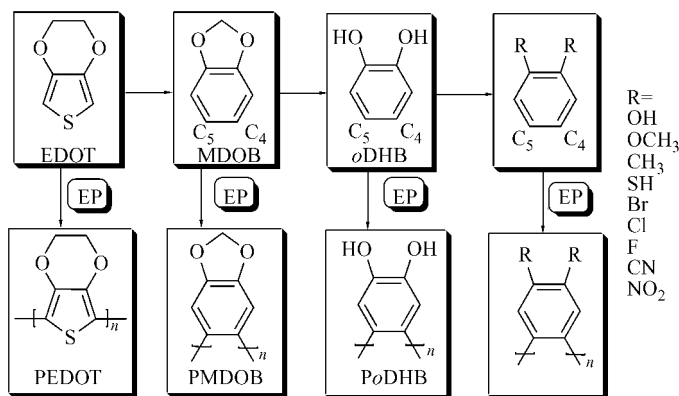
(³武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072)

摘 要 用电化学阳极氧化方法尝试了一系列邻二取代苯衍生物的聚合反应,结果表明在三氟化硼乙醚(BFEE)溶液中邻苯二酚(*o*HDB)、邻二甲氧基苯(*o*DMOB)、1-羟基-2-甲氧基苯(HMOB)能够电化学聚合并获得聚合物,而其它邻二取代苯单体无法用此方法获得聚合物.NMR 分析和理论研究证明 *o*HDB、*o*DMOB、HMOB 的聚合位点发生在(C₄, C₅)位.用密度泛函理论对单体进行分子轨道和负电荷密度分析,表明邻二取代苯单体进行电化学氧化聚合并获得聚合物满足至少两个条件,即聚合位点 HOMO-LUMO 满足轨道对称性匹配且能隙最小,负电荷密度绝对值高于某一临界值(估计为 10.091).

关键词 电化学聚合, 邻二取代苯, HOMO-LUMO, 理论研究

1988 年发现聚(3,4-二氧乙基噻吩)(PEDOT, 示意图 1)以来,由于其具有良好的环境稳定性和高电导率($> 10^2$ S/cm)一直备受瞩目^[1,2]. 3,4 位(β)二氧烷基取代抑制了噻吩聚合过程中的 α - β 交联,从而生成高质量的聚合物,并得到了广泛应用如抗静电涂层,超电容器,有机发光二极管,有机太阳能电池等^[3-6]. 影响 PEDOT 发展的主要原因是合成 EDOT 单体的价格昂贵,和单体修饰困难.因此,寻求其它类似二氧烷基噻吩结构的单体

意义重大,已有科研工作者对二氧烷基吡咯做过详细的研究但是该聚合物空气稳定性比较差,很容易被空气氧化^[7]. 我们研究了二氧烷基苯(MDOB)的电化学聚合,其聚合物具有良好的蓝色发光性能而且单体价格便宜^[8]. 在此基础上,我们又对邻苯二酚(*o*HDB)单体进行了研究^[9],发现 *Po*HDB 与 *PMDOB* 的结构类似,而不同于 PEDOT、PPP(示意图 1).



EP: Electrochemical polymerization

Figure 1 Chemical structures of EDOT, MDOB, *o*HDB, *o*-disubstituted benzene, and electrochemical polymerization (EP) of EDOT, MDOB, *o*HDB and *o*-disubstituted benzene
R = OH, OCH₃, SH, Br, Cl, F, CN, NO₂

本文在三氟化硼乙醚(BFEE)体系中电化学 氧化一系列邻二取代苯单体. 发现部分邻二取代

^{*} 2008-05-26 收稿, 2008-07-25 修稿. 国家自然科学基金(基金号 50663001)、教育部重点科技项目(项目号 2007-207058)和江西省自然科学基金(基金号 2007GZH1091)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: xujingkun@tsinghua.org.cn, baoshan@whu.edu.cn

苯单体能够电化学氧化聚合并获得聚合物,而其他邻二取代苯单体不能够获得聚合物.用实验和理论计算的方法解释了这一现象的内在原因.

1 实验部分

1.1 主要原料

三氟化硼乙醚(BFEE,化学纯,北京长阳化工厂)使用前重蒸, -20°C 储存. 乙腈(色谱纯,天津科密欧化学试剂开发中心). 四氯化硼四丁基胺(Bu_4NBF_4 , 95%, Acros Organics, 60°C 真空干燥 24 h). 邻苯二酚(*o*DHB)、1-羟基-2-甲氧基苯(HMOB)、邻二甲氧基苯(*o*DMOB)、邻二甲苯、邻苯二硫醇、邻二溴苯、邻二氯苯、邻二氟苯、邻二氰基苯、邻二硝基苯(Acros Organics). 氘代二甲基亚砜($\text{DMSO}-d_6$ Cambridge Isotope Laboratories, Inc.).

1.2 电化学聚合

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 263A 恒电位/恒电流仪(EG&G Princeton Applied Research). 工作电极和对电极分别为铂丝和不锈钢丝(直径分别为 0.5 mm 和 1 mm),相距 0.5 cm 放置. 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进行表征,采用两块不锈钢片(AISI304, 10 cm^2 和 12 cm^2)作为工作电极和对电极. 使用前,不锈钢片用 1500 目的砂纸仔细打磨,然后依次用水,甲醇,丙酮冲洗,吹干. 实验前通入干燥的氮气 10 min,并在整个实验过程中保持一定的氮气压力.

1.3 计算表征

所有计算用 Gaussian 03, Revision D.01 程序,采用密度泛函 B3LYP 方法^[10],在 6-31G(d,p)基础上进行分子构型的全优化和频率计算,自由基阳离子在此理论水平上采用开壳计算. 核磁共振使用 Bruker AV-400 NMR 光谱仪测定.

2 结果与讨论

2.1 电化学性质

图 1 为 0.05 mol/L *o*DMOB 在 BFEE 中的循环伏安曲线(CV),工作电极为 Pt 电极. 从图 1 中可以看出,*o*DMOB 在 BFEE 中的起始氧化电位为 0.92 V versus SCE,同时在该体系中单体的 CV 曲线和其它典型的导电高分子合成时的 CV 曲线类似(如聚吡咯^[11]、聚噻吩^[12]等). 随着扫描圈数的增加(图 1 中的箭头方向表示扫描圈数增加的方向),在 CV 曲线中同时出现了一对聚合物的氧化

还原峰,同时在电极表面上发现有黑色的聚合物膜形成. 随着 CV 扫描进行,聚合物的氧化还原电流密度在不断增大,这表明电极表面沉积的聚合物量在增多. 同时由于聚合物膜的增加使电极的电阻增大,因而需要一个过电位来克服这个电阻,在循环伏安图上表现为氧化峰的正移和还原峰的负移. 单体 *o*DHB 和 HMOB 在 BFEE 中的 CV 曲线与 *o*DMOB 的 CV 曲线相似,均表明在 BFEE 中这 3 种单体能够进行电化学聚合,并获得了相应聚合物. 单体和聚合物的 NMR 谱图见(图 2,3). 图 2 HMOB 单体的 ^1H -NMR 谱图中质子峰 $\delta = 3.37$, $\delta = 6.77$ 和 $\delta = 6.86$,对应于 a, be 和 dc 位质子. PHMOB 中质子化学位移 $\delta = 4.00$, $\delta = 7.71$ 和 $\delta = 7.89$,对应于 a, be 位质子. dc (即 C_4 , C_5) 位质子峰消失,说明 HMOB 在 (C_4 , C_5) 位上发生了聚合. 同时 ^{13}C -NMR 光谱峰 $\delta = 119.31$, $\delta = 120.98$ 对应于 c 和 d 位碳,相应聚合物的碳峰向低场移至 $\delta = 122.5$ 和 $\delta = 123.04$,且由仲碳变为叔碳,吸收峰的相对强度降低. 进一步说明 HMOB 的聚合位点在 (C_4 , C_5) 位. 图 3 中 *o*DMOB 的中质子峰 $\delta = 3.76$, $\delta = 6.89$ 和 6.97 对应为 a, b, 和 c 位质子,电化学聚合后 c 位质子峰消失,说明聚合位点也在 (C_4 , C_5) 位,其 ^{13}C -NMR 光谱峰 $\delta = 121.25$ 为 d 位碳峰,聚合后向低场移至 $\delta = 122.67$ 且由仲碳到变为叔碳,吸收峰的相对强度降低,进一步证明 *o*DMOB 的聚合位点发生在 (C_4 , C_5) 位. *o*DHB 的 NMR 谱见参考文献 [9]. 以上实验结果均证明 HMOB, *o*DMOB 和 *o*DHB 的聚合位点在 (C_4 , C_5) 位.

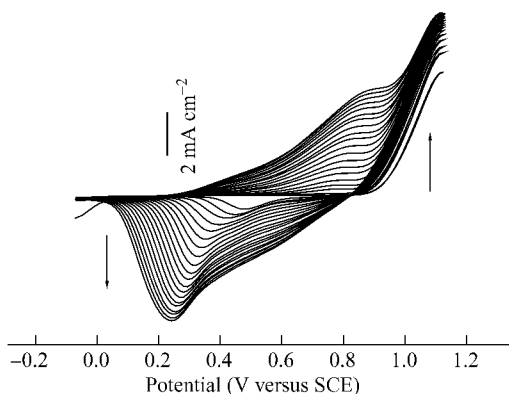


图 1 0.05 mol/L *o*DMOB 在纯 BFEE 中的循环伏安图

扫描速率为 100 mV/s.

虽然能够对 *o*DHB、*o*DMOB 和 HMOB 进行电

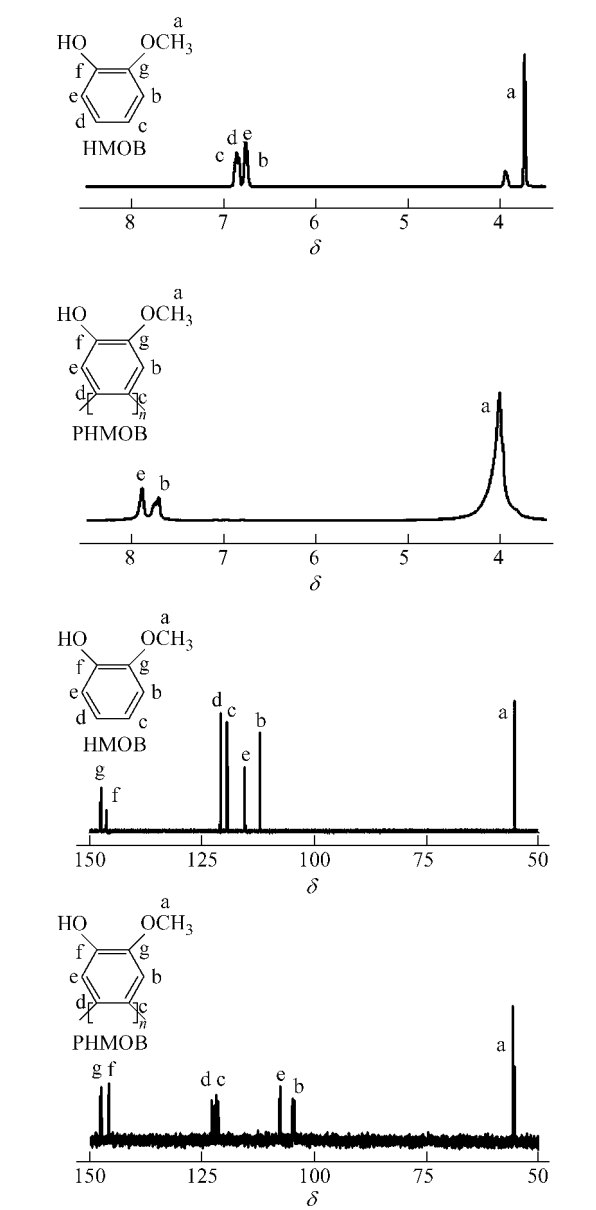


图2 1H-NMR谱和13C-NMR谱 of HMOB和PHMOB
溶剂: DMSO-*d*₆

化学聚合并获得相应聚合物,然而其它邻二取代苯单体如邻二甲苯、邻苯二硫醇、邻二溴苯、邻二氯苯、邻二氟苯、邻二氰基苯、邻二硝基苯通过电化学聚合不能够获得聚合物,即使其中部分单体氧化电位也很低,如邻苯二硫醇(0.97 V),见表1所示.从电化学实验数据中对该现象很难解释.因此用密度泛函理论对这些单体进行讨论.

2.2 理论计算

研究表明不同取代基的立体效应和电子效应对电化学聚合反应影响较大^[13].前面的实验已经证明邻二取代苯的聚合位点在(C₄,C₅)位.因此,

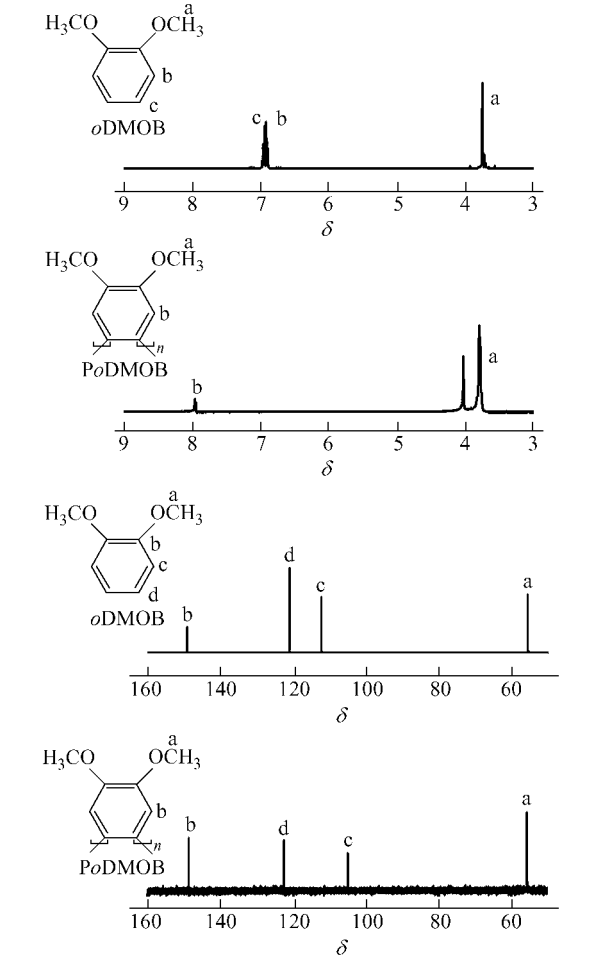


图3 1H-NMR谱和13C-NMR谱 of oDMOB和PoDMOB
溶剂: DMSO-*d*₆

Table 1 The electrochemical data of *o*-disubstituted benzene, the monomer of 0.05 mol/L were tested in pure BFEE and CH₃CN containing 0.1 mol/L Bu₄NBF₄, respectively

Monomer	In BFEE (V versus SCE)	In CH ₃ CN* (V versus SCE)	Polymer film formation in BFEE
<i>o</i> -Dihydroxybene	0.66	1.11	+
1-Hydroxy-2-methoxybenzene	0.95	1.39	+
<i>o</i> -Dimethoxybenzene	0.92	1.56	+
<i>o</i> -Xylene	1.50	2.08	-
1,2-Benzenedithiol	0.97	2.08	-
1,2-Dibromobenzene	1.92	2.29	-
1,2-Dichlorobenzene	1.85	2.30	-
1,2-Difluorobenzene	1.98	2.35	-
1,2-Dicyanobenzene	2.10	2.47	-
1,2-Dinitrobenzene	2.14	2.56	-

* No polymer films were observed on the electrode surface after linear sweep voltammetry in the medium of acetonitrile containing 0.1 mol/L Bu₄NBF₄.

计算 Mulliken 电荷来研究不同取代基对邻二取代苯(C₄, C₅)位的‘推-拉’电子效应,见图 4. 从图 4 中可以看出供电子基团取代的单体比吸电子基团取代的单体 C₄ 和 C₅ 位有更多的负电荷. *o*DHB、*o*DMOB 和 HMOB 单体(C₄, C₅)位的负电荷约为 -0.093 ~ -0.103,这 3 个单体在 BFEE 中能够电化学聚合,而其它单体的负电荷约为 -0.078 ~ -0.085在 BFEE 中不能电化学聚合.可能的原因是,供电子基团提供更多的负电荷降低了单体的起始氧化电位,提高了相应单体自由基正离子的稳定性.强吸电子基团取代导致单体的起始氧化电位升高,相应的自由基正离子活性增高,使得自由基正离子与溶剂或负离子的副反应速率超过电化学聚合速率^[13].从这个角度出发,我们推测邻二取代苯单体电化学聚合的必要条件是,聚合位点的负电荷密度绝对值高于某一临界值(估计为|0.09|).与此同时,单体的起始氧化电位不是控制电化学聚合的主要因素.

导电高分子的聚合机理普遍认为是自由基正离子偶合机理,即第一步是把单体氧化成自由基正离子^[13].因此自由基正离子的稳定性和活性成为制约能否进行电化学聚合的关键因素.表2所

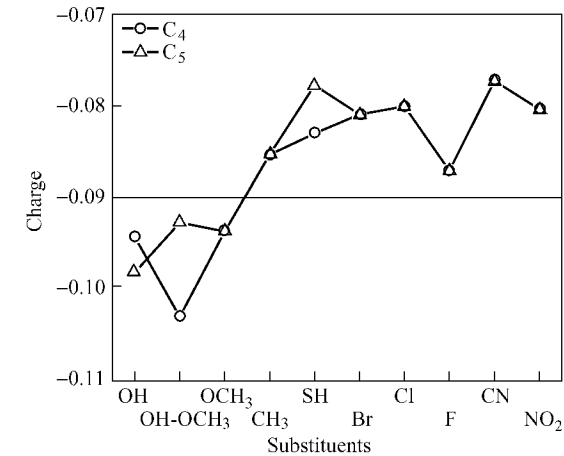


图 4 Comparison of the Mulliken charges on C₄ and C₅ for *o*-disubstituted benzene

示为单体自由基正离子在 B3LYP/6-31(d,p)理论水平计算下的 HOMO、LUMO 和电子自旋密度.已有研究表明电子自旋密度是控制电化学聚合位点的主要因素^[10,13].从表 2 可以看出,邻二取代苯的电子自旋密度在(C₄, C₅)位上最高,表明邻二取代苯最有可能发生偶合的位点在(C₄, C₅)位.进一步证明了实验的结果.

Table 2 HOMO and LUMO molecular orbitals of radical cation

Monomer	Alfa HOMO (eV)	Beta HOMO(eV)	Alfa LUMO(eV)	Beta LUMO(eV)	Electron spin density
<i>o</i> -Dihydroxybene	 - 11.7526	 - 12.1317	 - 5.8469	 - 9.5384	
1-Hydroxy-2-methoxybenzene	 - 11.3779	 - 11.8351	 - 5.5772	 - 9.2279	
<i>o</i> -Dimethoxybenzene	 - 11.1999	 - 11.4432	 - 5.5345	 - 9.0794	
<i>o</i> -Xylene	 - 12.3249	 - 12.1934	 - 6.3305	 - 10.0464	

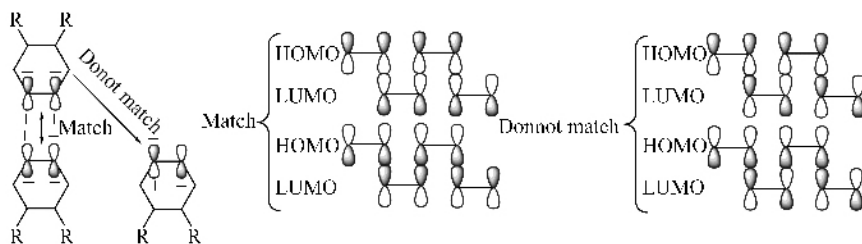
续表

Monomer	Alfa HOMO (eV)	Beta HOMO(eV)	Alfa LUMO(eV)	Beta LUMO(eV)	Electron spin density
1,2-Benzenedithiol	 - 11.2843	 - 11.3550	 - 5.8649	 - 9.4805	
1,2-Dibromobenzene	 - 12.1061	 - 12.0625	 - 6.5139	 - 10.3017	
1,2-Dichlorobenzene	 - 12.5091	 - 12.5085	 - 6.8314	 - 10.5360	
1,2-Difluorobenzene	 - 13.1905	 - 13.2201	 - 7.0214	 - 10.8399	
1,2-Dicyanobenzene	 - 13.4514	 - 13.2019	 - 8.3180	 - 11.4721	
1,2-Dinitrobenzene	 - 14.0903	 - 13.1382	 - 8.3199	 - 11.6602	

The HOMO and LUMO are defined as highest occupied molecular orbital and lowest unoccupied molecular orbital. Isovalent surface (0.0004 electron/bohr³) of spin electron density (in black)

根据前线分子轨道理论分子反应主要发生在最高前线轨道上,两个前线轨道能隙最小和遵循轨道对称性匹配原则^[14,15]. 所以,聚合位点的 HOMO 与 LUMO 符合轨道对称性匹配(示意图 2). 即反应分子的 HOMO 与另一个 LUMO 发生最大层叠时反应最有可能发生,且遵循正波相只跟正波相层叠,负波相只跟负波相层叠的原则. 我们的计算结果表明邻二苯取代的电化学聚合反应也符合这一规则,例如, *o*HDB、*o*DMOB、和 HMOB 分子通过 alfa-HOMO 和 beta-LUMO 反应有最小的能隙且符合轨道对称性匹配原则. 因此, *o*HDB、*o*DMOB、和 HMOB 能够电化学聚合. 而邻二甲苯、邻二溴

苯、邻二氯苯、邻二氟苯、邻二氰基苯、邻二硝基苯通过 β -HOMO 和 α -LUMO 有最小的能隙,但是不能满足轨道对称性匹配原则,即这样结合的轨道是反对称性的,所以这些单体不能进行电化学聚合. 其中邻苯二硫醇(C₄, C₅)位通过 α -HOMO 和 β -LUMO 反应有最小的能隙且符合轨道对称性匹配原则,但也不能够电化学聚合. 这可能是自由基正离子的位点在 -SH 位上,使得自由基阳离子不稳定造成的. 因此, HOMO-LUMO 轨道对称性匹配和能隙最小规则成为邻二取代苯电化学聚合的必要条件.



Scheme 2 Molecule orbitals matching

3 结论

研究了一系列邻二取代苯单体的电化学氧化聚合, 表明在 BFEE 中只有 *o*HDB、*o*DMOB、和 HMOB 能够电化学聚合. 通过实验和理论研究证

明了这些单体的聚合反应发生在(C₄, C₅)位. 理论研究表明邻二取代苯聚合位点的 HOMO-LUMO 轨道符合轨道对称性匹配和能隙最小规则, 且负电荷密度绝对值高于某一临界值(估计为|0.09|). 这是邻二取代苯电化学聚合的必要条件.

REFERENCES

- 1 Groenendaal L, Zotti G, Aubert P H, Waybright S M, Reynolds J R. *Adv Mater*, 2003, 15 (11) : 855 ~ 879
- 2 Heywang G, Jonas F. *Adv Mater*, 1992, 4 (2) : 116 ~ 118
- 3 Gurunathan K, Murugan A V, Marimuthu R, Mulik U P, Amalnerkar D P. *Mater Chem Phys*, 1999, 61 (3) : 173 ~ 191
- 4 Leclerc M. *Adv Mater*, 1999, 11 (18) : 1491 ~ 1498
- 5 Saito Y, Kitamura T, Wada Y, Yanagida S. *Synth Met*, 2002, 131 (1-3) : 185 ~ 187
- 6 Brandon N P, Skinner S, Steele B C H. *Annu Rev Mater Res*, 2003, 33 : 183 ~ 213
- 7 Schottland P, Zong K, Gaupp C L, Thompson B C, Thomas C A, Giurgiu I, Hickman R, Abboud K A, Reynolds J R. *Macromolecules*, 2000, 33 (19) : 7051 ~ 7061
- 8 Xu J K, Liu H T, Pu S Z, Li F Y, Luo M B. *Macromolecules*, 2006, 39 (17) : 5611 ~ 5616
- 9 Ma M L, Liu H T, Xu J K, Li Y Z, Wan Y Q. *J Phys Chem C*, 2007, 111 (18) : 6889 ~ 6896
- 10 Doskocz J, Doskocz M, Roszak S, Soloduchko J, Leszczynski J. *J Phys Chem A*, 2006, 110 (51) : 13989 ~ 13994
- 11 Han Gaoyi (韩高义), Chen Fengen (陈凤恩), Yuan Jinying (袁金颖), Shi Gaoquan (石高全). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2004, (2) : 165 ~ 170
- 12 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
- 13 Roncali J. *Chem Rev*, 1992, 92 (4) : 711 ~ 738
- 14 Fukui K, Yonezawa T, Shingu H. *J Chem Phys*, 1952, 20 (4) : 722 ~ 725
- 15 Hoffmann R, Woodward R B. *Acc Chem Res*, 1967, 1 (1) : 17 ~ 22

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATIONS ON THE ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF *ORTHO*-DISUBSTITUTED BENZENE

ZENG Liqiang^{1,2}, LI Yuzhen¹, XU Jingkun¹, LE Zhanggao², WANG Baoshan³, MA Mulin¹

(¹ Jiangxi Key Laboratory of Organic Chemistry, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013)

(² College of Chemistry, Biology and Material Science, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000)

(³ College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The electrochemical polymerizations of a series of *ortho*-disubstituted benzenes were investigated by experimental and theoretical approaches. The results indicated that *o*-dihydroxybenzene (*o*HDB), *o*-dimethoxybenzene (*o*DMOB) and 1-hydroxy-2-methoxybenzene (HMOB) in pure boron trifluoride diethyl etherate (BFEE) can be successfully electropolymerized. The ¹H, ¹³C-NMR spectra of these monomers and their corresponding

polymers proved that the polymerization occurred mainly at C_4 and C_5 positions. However the others such as *o*-xylene, 1,2-benzenedithiol, 1,2-dibromobenzene, 1,2-dichlorobenzene, 1,2-dicyanobenzene and 1,2-dinitrobenzene can not be electropolymerized under similar conditions. These intrinsic characteristics have been revealed by the experimental investigation on these *o*-disubstituted benzenes together with the theoretical calculations. The cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry were used to determine oxidation potential onset of the monomers. Optimizing the ground-state geometries of the monomer and the radical cation of HOMO, LUMO and electron spin density were calculated by using the density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31G(d,p) level. From the experimental point of view, the oxidation potential onset of the monomer is not the control factor for the electropolymerization. According to theoretical studies, the monomers substituted by electron-donating groups have more negative electronics than the monomers substituted by electron-withdrawing groups. These monomers *o*DHB, *o*DMOB and HMOB with negative electronic charges of (C_4, C_5) ca. $-0.093 \sim -0.103$ can be electropolymerized in BFEE. The others with the electronic changes of (C_4, C_5) ca. $-0.078 \sim -0.085$ cannot be electropolymerized in the same media. Therefore, we can extrapolate that the negative electronic of reaction site maybe has a critical value (probably ≈ 10.091), which is one of the condition for electropolymerization of the monomer. From the frontier molecule orbitals theory, the reactions between the active molecules mainly happens on the highest frontier electron density involving the two frontier orbitals having the smallest energy gap and obey orbital symmetry rules. Therefore, the orbital symmetry of HOMO and LUMO of the polymerization site should be matching. *o*HDB, *o*DMOB, and HMOB via α -HOMO and β -LUMO interaction having the smallest energy gap are satisfied with symmetry rules, they can be electrochemically polymerized. Whereas the others such as *o*-xylene, 1,2-dibromobenzene, 1,2-dichlorobenzene, 1,2-dicyanobenzene and 1,2-dinitrobenzene via β -HOMO and α -LUMO interaction having the smallest energy were anti-symmetrical, which cannot be electropolymerized. Therefore, the HOMO-LUMO orbital symmetry matching is another condition for the electrochemical polymerization of *o*-disubstituted benzenes.

Keywords Electrochemical polymerization, *Ortho*-disubstituted benzene, HOMO-LUMO, Theoretical studies