

## 三氟化硼乙醚溶液中卤代苄的电化学聚合<sup>\*</sup>

陈 文<sup>1</sup> 范长利<sup>1</sup> 曾理强<sup>2</sup> 王幸聪<sup>2</sup> 褚 奇<sup>1</sup> 徐景坤<sup>2\*\*</sup>

(<sup>1</sup> 成都理工大学材料与化学化工学院 成都 610059)

(<sup>2</sup> 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 9-溴苄和 9,9-二氯苄可以直接阳极氧化制备聚(9-溴苄)和聚(9,9-二氯苄). 单体在 BFEE 中的起始氧化电位远低于在乙腈体系中的起始氧化电位. 聚(9-溴苄)和聚(9,9-二氯苄)均可溶于强极性有机溶剂,如二甲基亚砜、四氢呋喃等,并分别表现出良好的蓝色和黄绿色发光性能,其电导率测定为  $10^{-1}$  S/cm. 红外光谱和核磁共振波谱表明聚合反应主要发生在 2,7 位.

**关键词** 聚苄, 卤代苄, 导电高分子, 电化学聚合, 三氟化硼乙醚

导电高分子自发现以来,一直受到研究人员的广泛关注,如聚噻吩<sup>[1]</sup>、聚吡咯<sup>[2]</sup>、聚苯胺<sup>[3,4]</sup>、聚吗啉<sup>[5~7]</sup>等. 近年来,苄类化合物由于具有刚性平面联苯结构、宽能隙、高发光效率等优点<sup>[8]</sup>,同时具有很好的热稳定性、光稳定性和化学稳定性,因而作为高分子电致发光显示器件中的蓝色发光材料得到了广泛研究. 对于聚苄及其衍生物的合成,大部分研究都采用化学方法<sup>[8~10]</sup>. 同化学方法相比,电化学聚合具有一步成膜、操作简单等独特的优点. 前人研究苄及其衍生物的电化学聚合都是在中性溶液,如  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、乙腈等溶液<sup>[11]</sup>. 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电解质. 它不仅可以降低单体的氧化电位,还具有电催化作用,因而在其中进行电化学聚合能够获得高性能的聚噻吩等导电高分子膜<sup>[12,13]</sup>. 到目前为止 C-9 位卤代苄的电化学聚合鲜见报道. 本文主要进行了 BFEE 中 9-溴苄(BF)和 9,9-二氯苄(DCF)的电化学聚合,获得了聚(9-溴苄)(PBF)和聚(9,9-二氯苄)(PDCF),并对聚合物进行了初步表征.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

9-溴苄(BF)(分析纯,Acros Organics);9,9-二氯苄(DCF)(分析纯,郑州平洋化源化工);四氟化硼四丁基胺(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;乙腈(色谱纯,天津四友生物医药技术有限公司); $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ (色谱纯,北京化工厂核磁试剂).

### 1.2 聚(9-溴苄)和聚(9,9-二氯苄)的制备

电化学聚合和电化学性能的测试均使用三室三电极体系. 电化学分析仪为 Model 263 恒电位/恒电流仪(EG&G Princeton Applied Research). 电化学性能测试中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进行结构表征,采用了两块不锈钢片( $\text{AISI304}$ ,  $4\text{ cm}^2$ )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 BFEE 溶液,单体浓度分别为  $c(\text{BF}) = 0.02\text{ mol L}^{-1}$ ,  $c(\text{DCF}) = 0.05\text{ mol L}^{-1}$ . 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和 0℃冰浴条件. 在一定电位下,聚合物膜沉积在电极表面. 聚合物的去掺杂使用 25% 的氨水浸泡 3 天,之后用去离子水反复冲洗,最后 60℃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. 红外光谱使用 Bruker 公司 Vertex 70 型红外光谱仪测定(KBr 压片). 紫外光谱使用 Perkin Elmer 公司 Lambda-900 型紫外可见近红外光谱仪测定. 核磁共振波谱使用 Bruker AV-400 NMR 波谱仪测定. 荧光光谱使用 Hitachi F-4500 型荧光光谱仪.

<sup>\*</sup> 2007-11-23 收稿,2007-12-26 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(2007GZH1091)资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: xujingkun@tsinghua.org.cn; xujingkun@mail.ipc.ac.cn

## 2 结果与讨论

### 2.1 9-溴苄和 9,9-二氯苄的电化学聚合

图 1 是 BF 和 DCF 分别在 BFEE 和 0.1 mol/L  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  的乙腈溶液中的阳极极化曲线. 从图 1 可以看出, 单体 BF 和 DCF 在 BFEE 中的起始氧化电位分别是 1.45 V (图 1 曲线 a) 和 1.67 V (图 1 曲线 b), 均低于同等条件下含 0.1 mol/L  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  的乙腈电解质体系中的起始氧化电位 1.95 V (图 1 中插图曲线 c) 和 2.19 V (图 1 中插图曲线 d). 这是因为 BFEE 是中等强度 Lewis 酸, 可以与芳香环作用形成  $\pi$  络合物, 降低了芳香环的共振能, 从而降低了 BF 和 DCF 的起始氧化电位<sup>[14]</sup>. 通常情况下, 低电位聚合有利于聚合物膜的形成, 且有利于避免副反应的发生. 因此 BFEE 比乙腈体系更适合 BF 和 DCF 的电化学聚合. 同苄<sup>[15]</sup> 本身以及 9,9-二辛基苄<sup>[16]</sup>, 苄酮<sup>[17]</sup>, 9-溴苄<sup>[18]</sup>, 9-羧基苄<sup>[19]</sup> 在 BFEE 中的电化学聚合相比, BF 和 DCF 的氧化电位普遍比较高, 这主要是由于吸电子基团 Cl 原子和 Br 原子的取代引起的.

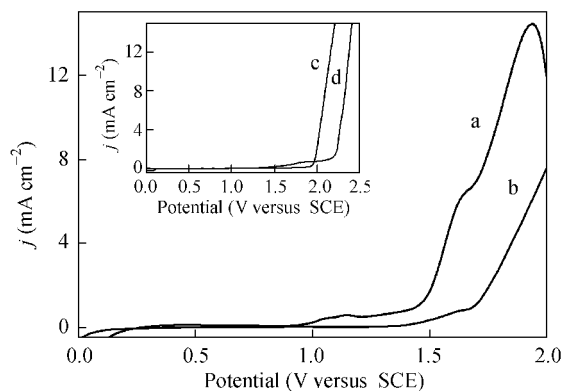


Fig. 1 Anodic polarization curves of BF (a), DCF (b) in pure BFEE and BF (c), DCF (d) in ACN + 0.1 mol/L TBATFB (insert) containing 0.02 mol/L BF monomers or 0.05 DCF monomers

Potential scan rate: 100  $\text{mV s}^{-1}$

图 2 是 0.02 mol/L 的 BF 在 BFEE 中的循环伏安曲线 (图 2a) 和 0.05 mol/L 的 DCF 在 BFEE 中的循环伏安曲线 (图 2b). 随着循环伏安的进行, 可以观察到 PBF 膜在电极表面沉积 (图 2a). 随着扫描圈数的增加, 氧化还原电流密度在不断增加, 这表明电极表面沉积的 PBF 的量逐渐增多. 同时也可以观察到溶液中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由浅加

深. 不断沉积的 PBF 膜也增加了电极的电阻, 因而需要一个过电位来克服这个电阻, 在循环伏安图中表现为聚合物的氧化峰电位正移, 而还原峰电位负移<sup>[20]</sup>. BF 在 0.80 ~ 1.53 V 之间可以被氧化和还原 (图 2a). 在 DCF 的循环伏安曲线中可以观察到与 BF 相似的现象 (图 2b). PDCF 在 0.81 ~ 1.73 V 之间被氧化和还原. 该结果表明 BF 和 DCF 均可以在 BFEE 中聚合, 且不同卤素原子取代对于苄的电化学聚合影响较小.

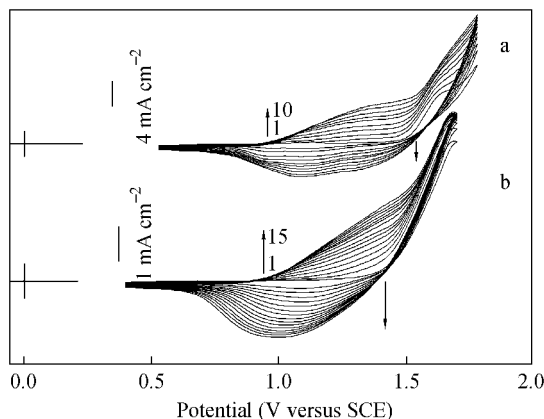


Fig. 2 Cyclic Voltammograms of BF (a) and DCF (b) in pure BFEE solutions containing 0.02 mol/L BF monomers or 0.05 mol/L DCF monomers

Potential scan rates: 100  $\text{mV s}^{-1}$

### 2.2 PBF 和 PDCF 的光谱性质

红外光谱能够提供聚合物结构相关的丰富信息, 是判断单体是否发生聚合反应以及聚合物聚合位点的重要依据. 图 3 是 BF (曲线 a)、DCF (曲线 b)、去掺杂态 PBF (曲线 c) 和 PDCF (图 3d) 的红外光谱. 在 BF 单体 (曲线 a) 的红外谱图中, 典型的吸收峰分别位于 3040, 2963, 1451, 1135, 778, 730, 650  $\text{cm}^{-1}$ . 其中 778, 730  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰表明苯环和五元环相连接邻二取代苯的存在<sup>[21]</sup>, 650  $\text{cm}^{-1}$  是 C—Br 键的特征吸收峰. 在 PBF (曲线 c) 的红外谱图中 650  $\text{cm}^{-1}$  处 C—Br 的吸收峰表明 C—Br 在聚合过程中未遭到破坏; 819, 759, 737  $\text{cm}^{-1}$  处的 3 个吸收峰表明聚合物单元上的苯环是 1,2,4-三取代<sup>[22]</sup>. 与 PBF 相似, 在 DCF 单体 (曲线 b) 的红外谱图中, 典型的特征吸收峰位于 3068, 1447, 1182, 867, 802, 731  $\text{cm}^{-1}$ . 其中 867, 731  $\text{cm}^{-1}$  是苯环 1,2-二取代的特征峰<sup>[21]</sup>, 802  $\text{cm}^{-1}$  是 C—Cl 的特征吸收峰. 在 PDCF (曲线 d) 中, 802  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰存在表明 C—Cl 的存在; 829  $\text{cm}^{-1}$  处的新吸收峰的出现表明了 PDCF 主链结构上的苯环取

代是 1,2,4-三取代. 上述结果表明 BF 和 DCF 的聚合反应主要发生在 2,7 位或 3,6 位 (示意图 1) [23,24].

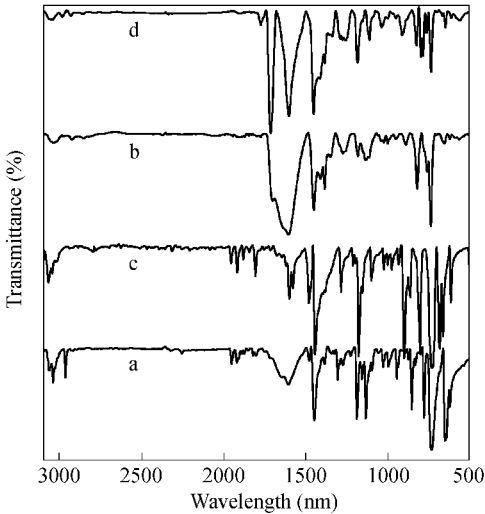
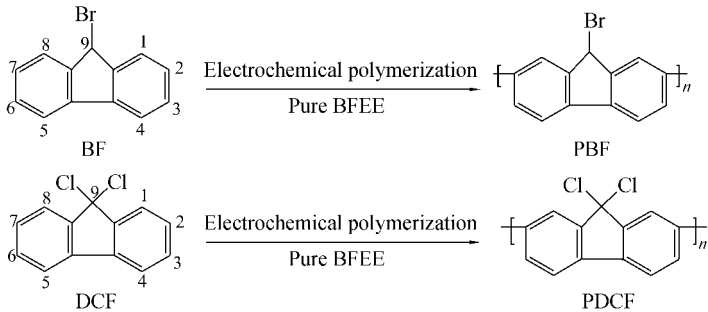


Fig. 3 Infrared spectra of the monomers BF (a) and DCF (b); the de-doped polymers PBF (c) and PDCF (d)



Scheme 1 Electrochemical polymerization of BF and DCF

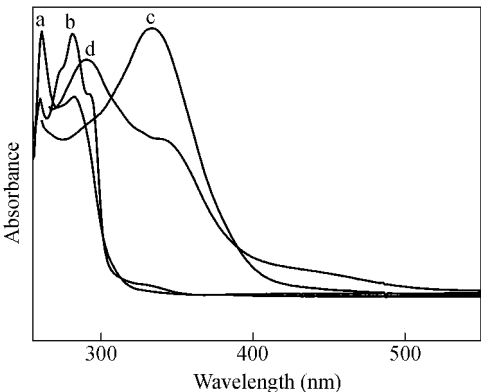


Fig. 4 UV-Vis spectra of the monomers BF (a) and DCF (b); the de-doped polymer PBF (c) and PDCF (d) in DMSO solution

PBF 和 PDCF 可溶于四氢呋喃、二甲基亚砷 (DMSO) 等极性溶剂,而难溶于乙腈等,因此聚合物的紫外光谱在 DMSO 溶液中进行. 图 4 是 BF 单体 (曲线 a) 和 DCF 单体 (曲线 b)、去掺杂态 PBF (曲线 c) 和 PDCF (曲线 d) 在 DMSO 中的紫外可见吸收光谱. BF 单体在 260 nm 处有一最强的吸收峰,并在 282 nm 处有一较弱吸收峰 (图 4a); DCF 单体在 281 nm 处有一最强吸收并在 272,259,293 nm 处有 3 个弱吸收峰 (曲线 b). 同单体相比,溶于 DMSO 中的去掺杂态的聚合物吸收明显红移,去掺杂态 PBF 在 334 nm 处有一强的吸收峰,总吸收谱带尾部约至 425 nm (曲线 c); 去掺杂态 PDCF 在 290 nm 和 342 nm 处有 2 个吸收峰,总吸收谱带尾部约至 500 nm (曲线 d). 一般而言,紫外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生成了长链共轭聚合物.

图 5 是单体 BF 和 DCF 的荧光光谱以及在 DMSO 溶液和导电 ITO 玻璃上去掺杂态 PBF 和

与单体相比,聚合物 PBF 发射峰发生了红移 (图 5A). 部分溶解在 DMSO 中的 PBF 聚合物的发射峰出现在 396 nm 处 (图 5A 曲线 b); 而在导电 ITO 玻璃上形成的固态膜的发射峰出现在 375 nm 处 (图 5A 曲线 c). 聚合物 PBF 在固态和液态时的荧光发射光谱都出现在 400 nm 附近,说明其色坐标为标准蓝色. 另外,单体 DCF 有一较强的发射峰出现在 338 nm 附近 (图 5B 曲线 d); 而 PDCF 的发射峰出现在 573 nm 附近 (图 5B 曲线 e),表明 PDCF 在 DMSO 溶液中是一种黄绿色发光材料. PDCF 膜在导电 ITO 玻璃上的发射峰在 380 nm 处 (图 5B 曲线 f),表明聚合物在 ITO 上是一种蓝色发光材料. 这些结果表明,PBF 和 PDCF 均可以作为良好的蓝色和蓝绿色发光材料. 同 DMSO 溶液中相比,聚合物膜在 ITO 电极上的荧光光谱均表

PDCF 膜的荧光光谱图. 从图 5 中可以看出,单体 BF 在 334 nm 处有一强的发射峰 (图 5A 曲线 a).

现出了明显的蓝移,这主要是由于在固态膜中聚合物链的相互影响所致.同时,同 PBF 相比,PDCF 在 DMSO 中的荧光明显的红移,这主要是由于 2

个氯原子取代,氯原子既有共轭效应,又有拉电子效应,此时共轭效应占主要地位引起的.

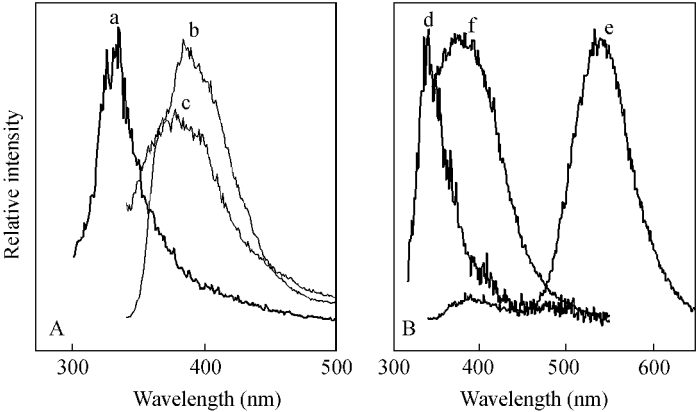


Fig. 5 The fluorescence spectra of monomers BF (a) and DCF (d); the de-doped polymers PBF (b) and PDCF (e) in DMSO solution; the de-doped polymers PBF (c) and PDCF (f) in solid state

图 6 是 BF 单体(A)、DCF 单体(C)和 PBF 膜(B)以及 PDCF 膜(D)的核磁共振波谱. 同单体 BF (图 6A)相比,去掺杂态 PBF 聚合物(图 6B)d 位置质子的化学位移几乎消失,由此可确定单体 BF 的聚合反应主要发生在单体的 d 位置,即 2,7 位

(示意图 1). 而 PDCF (图 6D)与单体 DCF(图 6C)相比,在 2,7 位的质子位移也几乎消失,因而可以确定单体 DCF 的聚合反应主要发生在 2,7 位(示意图 1).

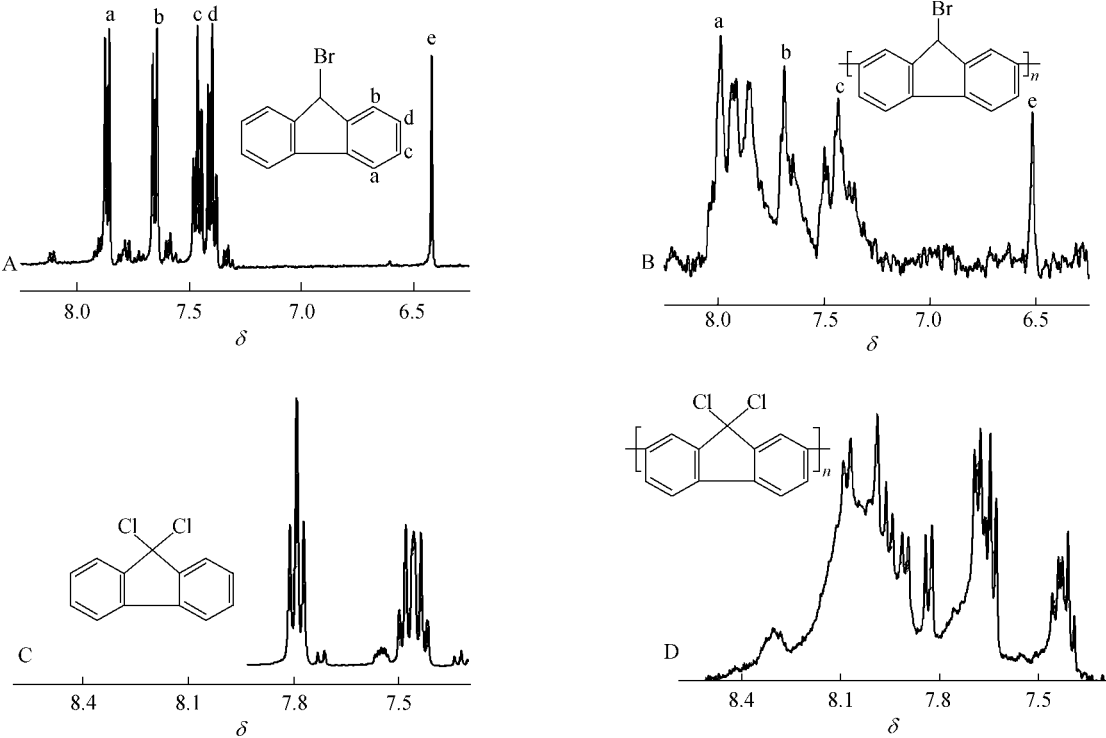


Fig. 6 <sup>1</sup>H-NMR of BF (A), PBF (B), DCF (C) and PDCF (D)  
Solvent: CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>

### 2.3 PBF 和 PDCF 的电导率

对聚合物的电导率测定表明,纯 BFEE 中恒电位 1.6 V versus SCE 制备的掺杂态聚(9-溴苄)膜的电导率为  $1.4 \times 10^{-1}$  S/cm,纯 BFEE 中恒电位 1.55 V versus SCE 制备的掺杂态聚(9,9-二氯苄)膜的电导率为  $1.6 \times 10^{-1}$  S/cm,均为半导体材料.

## 3 结论

在 BFEE 中实现了 9-溴苄和 9,9-二氯苄的电

化学聚合.红外和核磁共振波谱确定了 9-溴苄和 9,9-二氯苄的电化学聚合主要发生在 2,7 位.荧光光谱测试表明聚(9-溴苄)可以作为蓝色发光材料和聚(9,9-二氯苄)可以作为黄绿光发光材料.

## REFERENCES

- 1 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
- 2 Xu J K, Shi G Q, Qu L T, Zhang J. Synth Met, 2003, 221: 135 ~ 136
- 3 Qin H, Wan M, Matthew B, Dai L. Macromolecules, 2001, 4: 675 ~ 677
- 4 Jing Xiabin(景遐斌), Wang Lixiang(王利祥), Wang Xianhong(王献红), Geng Yanhou(耿延候), Wang Fosong(王佛松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (5): 655 ~ 663
- 5 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
- 6 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
- 7 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
- 8 Jiang Hongji(姜鸿基), Feng Jiachun(冯嘉春), Wen Guian(温贵安), Wei Wei(韦玮), Xu Xiaojie(徐筱杰), Huang Wei(黄维). Progress in Chemistry(化学进展), 2005, 17(5): 818 ~ 825
- 9 Leclerc M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 39: 2867 ~ 2873
- 10 Bernius M T, Inbasekaran M, O'Brien J, Wu W S. Adv Mater, 2000, 12: 1737 ~ 1750
- 11 Sharma H S, Park S M. J Electrochem Soc, 2004, 151: E61 ~ E68
- 12 Shi G, Jin S, Xue Q, Li C. Science, 1995, 267: 994 ~ 996
- 13 Shi G, Li C, Liang Y. Adv Mater, 1999, 11: 1145 ~ 1146
- 14 Wan X, Lu Y, Liu X, Zhou L, Jin S, Xue G. Chinese J Polym Sci, 1999, 17: 99 ~ 111
- 15 Xu J K, Zhang Y J, Hou J, Wei Z H, Pu S Z, Zhao J Q, Du Y K. Euro Polym J, 2006, 42: 1154 ~ 1163
- 16 Xu Jingkun(徐景坤), Zhang Yajuan(张雅娟), Wei Zhenhong(魏振宏), Zhou Weiqiang(周卫强), Zhao Jiquan(赵继全). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2006, (9): 911 ~ 916
- 17 Zhang S S, Nie G M, Han X J, Xu J K, Li M S, Cai T. Electrochimica Acta, 2006, 51: 5738 ~ 5745
- 18 Nie G M, Cai T, Qu L Y, Xu J K, Wei Q L, Zhang S S. J Electroanal Chem, 2008, 612(2): 191 ~ 200
- 19 Nie G M, Cai T, Xu J K, Zhang S S. Electrochem Commun, 2008, 10: 186 ~ 189
- 20 Otero T, Larreta A E. Polymer, 1988, 9: 1522 ~ 1527
- 21 Rong Guogbin(荣国斌), Zhu Shizheng(朱仕正). Structure Determination of Organic Compounds-Tables of Spectral Data(波谱数据表——有机化合物的结构解析). Shanghai(上海): Eastchina University of Science and Technology(华东理工大学出版社), 2002. 255 ~ 265
- 22 Nottle R E, Pletcher D J. Electroanal Chem, 1987, 227(1-2): 229 ~ 235
- 23 Sang H L, Nakamura T, Tsutsui T. Org Lett, 2001, 3(13): 2005 ~ 2007
- 24 Janiszewska L, Osteryoung R A. J Electrochem Soc, 1988, 135: 116 ~ 122
- 25 Guo L, Shi G Q, Liang Y Q. Synth Met, 1999, 104: 129 ~ 135

## ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF FLUORENE HALIDE IN BORON TRIFLUORIDE DIETHYL ETHERATE SOLUTION

CHEN Wen<sup>1</sup>, FAN Changli<sup>1</sup>, ZENG Liqiang<sup>2</sup>, WANG Xingcong<sup>2</sup>, CHU Qi<sup>1</sup>, XU Jingkun<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup> College of Materials, Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

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

**Abstract** Poly (9-bromofluorene) (PBF) films and poly (9,9-dichlorofluorene) (PDCF) films were electro-synthesized successfully by direct anodic oxidation of 9-bromofluorene (BF) and 9,9-dichlorofluorene (DCF) using a middle-strong Lewis acid boron trifluoride diethyl etherate (BFEE) as the solvent and the supporting electrolyte containing 0.02 mol/L BF and 0.05 mol/L DCF, respectively. The oxidation potential onset of BF and DCF in pure BFEE was 1.45 V versus SCE and 1.67 V versus SCE, respectively, which were much lower than those determined in acetonitrile containing 0.1 mol L<sup>-1</sup> Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (BF, 1.95 V versus SCE and DCF, 2.19 V versus SCE). For spectral analysis, polymers were dedoped with 25% ammonia for 3 days. Then, they were dried at 60°C for 24 h. For characterization of the structure and properties of as-formed polymers, UV-Vis, fluorescence, FT-IR, and <sup>1</sup>H-NMR spectra of the polymers were determined. In the FT-IR spectra of BF or PBF, the peak at 650 cm<sup>-1</sup> was the characteristic absorption of the C—Br bond. Three peaks at 819, 759, 737 cm<sup>-1</sup> suggested that PBF was 1,2,4-trisubstituted. Similarly, the peak at 802 cm<sup>-1</sup> was the characteristic absorption of the C—Cl bond in the IR spectra of DCF and PDCF. Additionally, the peaks at 867, 731, 829 cm<sup>-1</sup> indicated that PDCF was also 1,2,4-trisubstituted. FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectral investigations indicated that electrochemical polymerization of BF and DCF mainly occurred at 2,7 positions. According to the UV-Vis spectra of the monomers, the UV-Vis spectra of PBF showed red-shifted absorption at 334 nm, and the PDCF showed broader absorption at 290 nm, 342 nm, indicating higher conjugation length of backbone of the polymer. In the fluorescence spectra, the emission peaks of BF and DCF monomers appeared at 334 nm and 338 nm, respectively while those of PBF and PDCF in DMSO appeared at 396 nm and 537 nm, implying the blue-light-emitting property of PBF and the green-light-emitting property of PDCF. The main reason contributing to different light-emitting properties of PBF and PDCF was the electron-withdrawing effect of Cl and Br atoms. The electrical conductivity of PBF and PDCF films was measured to be nearly 10<sup>-1</sup> S/cm. These semi-conducting and emitting properties will be greatly helpful for the applications of PBF and PDCF films.

**Keywords** Polyfluorene, Fluorene halide, Conducting polymers, Electrochemical polymerization, Boron trifluoride diethyl etherate