

·研究简报·

可溶性聚苯并噻吩的电化学合成*

汪 帆² 石高全^{1**} 陈凤恩¹ 徐景坤¹ 张家鑫¹ 洪啸吟¹

(¹ 清华大学化学系生命有机磷教育部重点实验室 北京 100084)(² 曲靖师范学院化学系 曲靖 655000)

关键词 苯并噻吩, 电化学合成, 结构, 荧光

聚噻吩及其衍生物具有良好的导电性, 优越的电致变色及荧光特性, 可望用于研制各种新型微电子器件^[1,2]. 因此, 这类聚合物的合成与表征一直受到广泛关注^[3]. 噻吩类聚合物是一个庞大的家族, 其中聚异苯并噻吩早就被合成出来^[4,5].

三氟化硼乙醚溶液(BFEE)是电聚合芳香族化合物(如噻吩、苯等)的一种优良电解质^[6-10]. 在这一介质中, 单体的氧化聚合电位很低, 得到的导电高分子膜具有优良的机械力学性能. 本文将报道苯并噻吩在纯 BFEE 或 BFEE 与浓硫酸形成的混合电解质中的电化学聚合反应. 用这一方法合成得到了能发出蓝色荧光的可溶性聚苯并噻吩.

1 原材料

BFEE(CP, 北京长阳化工厂)使用前蒸馏提纯; H₂SO₄(CP, 纯度 98%, 天津市耀华化工厂)及苯并噻吩(98%, Acros Organic)被直接使用.

2 聚苯并噻吩(PTN)的制备与表征

电化学聚合是在 Model 283 电化学综合分析仪(EG & G Princeton Applied Research)上进行的; 红外光谱是用 Perkin Elmer 公司生产的 GX-FT 红外光谱仪测得(分辨率为 4 cm⁻¹, KBr 压片); 荧光光谱是用 Ls 50B 荧光光谱仪(Perkin Elmer)测得; 紫外仪谱是在 Shimadzu UV-2100S 紫外光仪上获得. 采用传统的三电极体系进行电解聚合. 工作电极和对电极均为铂电极(直径为 1 mm), 参比电极为 Ag/AgCl. 为了获得足够进行结构表征的聚合物, 则采用两块面积较大的不锈钢片(AISI 304, 4 cm²)作为工作和对电极. 所有电极在使用前需用 6 号金相砂纸抛光打磨成镜面, 依次用去离子水、甲醇、丙酮超声清洗干净、冷风吹干备用.

用含 0.1 mol/L 苯并噻吩的 BFEE 作为电解液. 实验前, 溶液用干燥 N₂ 除去空气, 整个电解聚

合实验都是在氮气保护下进行的. 在一定的聚合电压下, 聚合物很快就沉积在电极表面, 得到暗蓝色的粉末状不溶聚合物. 为了进行结构表征, 该聚合用 25% 的氨水浸泡 3 天去掺杂, 然后迅速用去离子水和丙酮洗涤数次至滤液无色, 置于 60℃ 真空烘箱 24 h. 去掺杂后的 PTN 为棕黄色固体粉末, 能够溶解在极性较强的有机溶剂, 如 DMSO 中. 电流效率(聚合物成膜所消耗的电量占总电量的比值)是通过称量电极板上聚合物的质量(去掺杂状态)(W_p)后按下式进行计算:

$$\text{电流效率 } \eta = [(nFW_p/M)/Q] \times 100\% \quad (1)$$

式中 F 为法拉第常数(96500 C/mol); Q 为成膜过程中通过电化学系统的电量(总电量), n 为反应一个单体分子所消耗的电子的个数(这里为 2), M 是单体的分子量. 用常规二探针方法测定薄膜的电导率.

3 苯并噻吩的电化学

图 1 是苯并噻吩在纯的 BFEE 中和混合一定量浓 H₂SO₄ 的 BFEE 中的线性扫描伏安图. 苯并噻吩在纯 BFEE 中起始氧化电位为 0.44 V(图 1a). 添加了 5% H₂SO₄(体积比)的 BFEE 中, 苯并噻吩的起始氧化电位增至 0.55 V(图 1b). 但 0.75 V 以后, 混合电解质中的聚合速率大于在纯 BFEE 中的聚合速率. 在纯 BFEE 中合成的 PTN 与电极表面的作用较弱, 大部份聚合物都脱离电极沉积到容器的底部. 电流效率仅为 13%. 在含有 5% H₂SO₄(体积比)的 PFEE 中合成的聚合物在电极表面的沉积能力较好, 几乎没有掉膜现象. 电流效率得到了提高, 测得为 58%. 继续增加浓 H₂SO₄ 的含量至 10% 时, 发现聚合反应速率反而大大降低了, 电极表面仅沉积了很少量的聚合物. 上述现象的原因目前尚不很清楚. 一种可能的解释是: 随

* 2001-01-10 收稿, 2001-02-13 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29773019 和 50073012); ** 通讯联系人

着 H_2SO_4 含量的增加,电解质溶液的电导率也增加了.聚合反应速度加快,但与此同时,酸终止链节增长的几率也增加了.

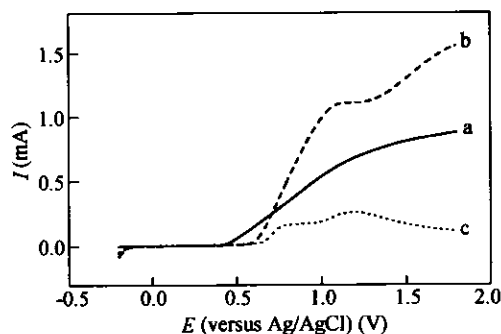


Fig. 1 Anodic polymerization curves of thianaphene in pure BFEE (a), or in the composite electrolytes of BFEE + 5% (b) and BFEE + 10% (by volume) SA (c)

Potential scan rate: 20 mV/s

0.1 mol/L 的苯并噻吩在纯 BFEE 及含有浓 H_2SO_4 的 BFEE 中的循环伏安曲线图如图 2 所示. 电压的循环扫描导致了聚合物在电极表面的生长. 在纯的 BFEE 中, 循环伏安的第一圈上约 0.4 V 左右处出现了一个宽的聚合物还原峰(图 2a), 但其氧化峰却不明显(可能是太宽而弱, 不能被发现). 这表明聚合物的氧化还原过程是不可逆的, 还原峰电流的增加暗示了电极上聚合物量的增加. 从峰值电位的漂移提供了聚合物膜电阻随着膜厚度的增加而增加的信息, 同时也说明需要增加过电位去克服这个电阻的增加^[11]. 在 BFEE 中添加 5% 的浓 H_2SO_4 (体积比), 使得聚合反应的速度加快, 电流密度也增加(如图 2b). 此外, 聚合物的氧化还原过程也较为可逆. 在 1.0 V 左右出现了一个氧化峰. 然而当硫酸的量增加至 10% (体积比) 时, 在循环伏安的第二圈中聚合反应速率急剧减少(如图 2c), 仅有极少量的 PTN 形成.

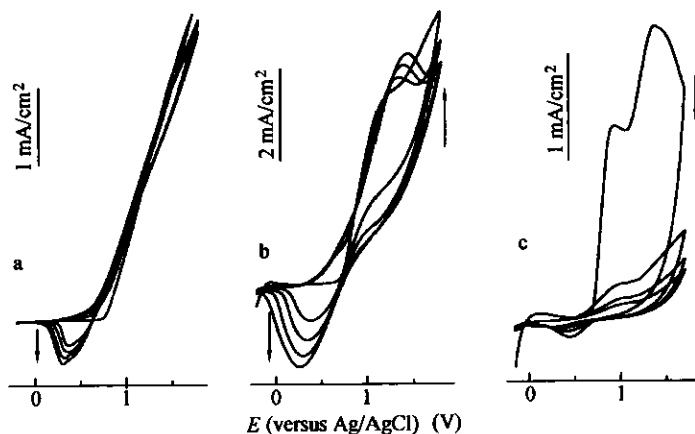


Fig. 2 Cyclic voltammograms of 0.1 mol/L thianaphene in pure BFEE (a), or in the composite electrolytes of BFEE + 5% SA (b) and BFEE + 10% (by volume) SA (c)

Potential scan rate: 50 mV/s

溶解在 DMSO 中的去掺杂的 PTN 可以涂铺成紧密、光滑的半透明膜. 从 BFEE + 5% H_2SO_4 混合物作电解质溶液合成得到的 PTN 膜的电导率经测定为 28 S/cm. 这一数值接近于聚异苯并噻吩的电导率 ($\sim 50 \text{ S/cm}$)^[5].

4 聚苯并噻吩的光谱分析

图 3 是分别用纯 BFEE (a) 和 BFEE + 5% H_2SO_4 (b) 以及 BFEE + 10% H_2SO_4 (c) 为电解液, 在 2.0 V 恒电位下获得的聚合物去掺杂后的红外光谱图. 在 3057、1633、1436、755、728 cm^{-1} , 出现了苯并噻吩环的特征谱带, 从而可以确定生成了聚苯并噻吩^[12]. 这些谱带比较宽, 主要是由于聚合

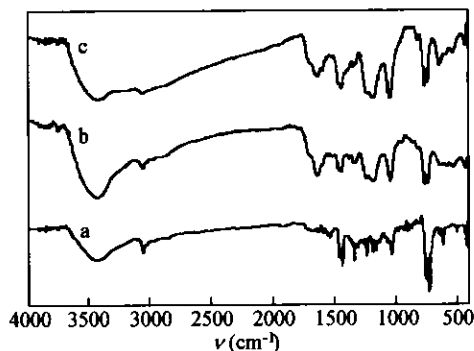


Fig. 3 Infrared spectra of PTN prepared by using pure BFEE (a), BFEE + 5% SA (b) or BFEE + 10% SA (c) as electrolyte

物具有较宽的链长分布. 同时在加有 H_2SO_4 的混合电解液中获得聚合物在 1700 cm^{-1} 附近出现了强吸收峰(b,c), 这可能是由于 H_2SO_4 使得聚合物发生了部分过氧化生成了 $\text{C}=\text{O}$.

图4中, “a”为苯并噻吩单体, “b”为从纯BFEE中获得的PTN溶解在DMSO中所形成溶液的紫外光谱. 单体谱图中显示了297、289和266 nm三个尖峰. 聚合物的光谱为一在261、293、380 nm处有几个小峰的很宽的峰. 总吸收谱带尾部约至600 nm. 紫外吸收波长越长表明聚合物的链越长^[13]. 紫外光谱的结果也证明存在一共轭聚合物(拥有宽分子量分布). 从混合电解质溶液中沉积获得的聚合物的光谱与图4b中的图谱很相似, 表明具有相似的分子链结构. 聚合物的激发光谱图在310、350和390 nm(图5)有几个尖峰. 发射光谱的最强峰出现在420 nm. 这一结果表明该聚合物是一个好的蓝光发光体.

在纯BFEE中, 苯并噻吩可以通过电化学聚合反应生成聚苯并噻吩(PTN), 但电流效率低, 膜特性差. 当在BFEE中加入5% (体积比) 的浓 H_2SO_4 后, 聚合反应的电流效率增加了4倍, 在电极板上可以形成紧密的PTN膜. 其膜的电导率经测定为28 S/cm. 掺杂状态的聚合物是蓝色的, 而且不溶. 但是, 去掺杂后的聚合物能溶解在强极性的有机溶剂中. 溶液可以涂布成紧密, 平整的半透明膜. 从这个体系中合成的PTN在蓝色光区有

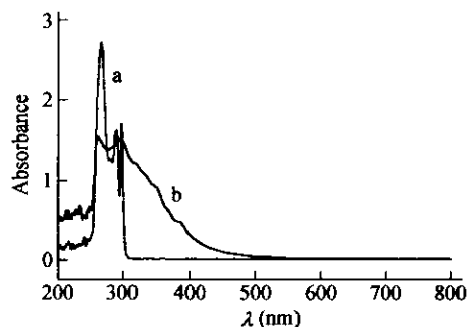


Fig. 4 UV-visible spectra of thianaphthene (a) and dedoped PTN(b) prepared by using pure BFEE as electrolyte Solvent: DMSO

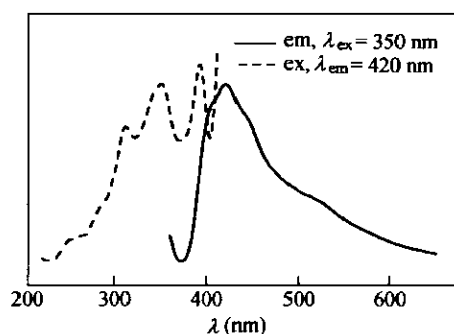


Fig. 5 Fluorescence spectrum of dedoped PTN prepared by using BFEE as electrolyte in DMSO solution: 120 mg/L

很强的荧光, 这种材料可望在包括有机激光在内的许多领域中得到应用^[14,15].

REFERENCES

- Roncali J. Chem Rev, 1992, 92: 711 ~ 738
- Qiao Xiuying (乔秀颖), Sun Zaicheng (孙再成), Zhao Xiaojiang (赵晓江), Wang Xianhong (王献红), Zhang Hongfang (张宏放), Mo Zhisheng (莫志深). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1999(6): 649 ~ 655
- Chan H S, Ng S C. Prog Polym Sci, 1998, 23: 1167 ~ 1231
- Wudl F, Kobayashi M, Heeger A J. J Org Chem, 1984, 49: 3382 ~ 3384
- Kobayashi M, Colaneri N, Moyses M, Wudl F, Heeger A J. J Chem Phys, 1985, 82: 5717 ~ 5723
- Shi G, Jin S, Xue G, Li C. Science, 1995, 267: 994 ~ 996
- Shi G, Li C, Liang Y. Adv Mater, 1999, 11: 1145 ~ 1146
- Shi G, Yu B, Xue G, Li C. J Chem Soc Chem Commun, 1994: 2549 ~ 2550
- Wang X, Shi G, Liang Y. Electrochem Commun, 1999, (1): 536 ~ 539
- Li C, Shi G, Liang Y. J Electroanal Chem, 1998, 455: 1 ~ 4
- Otero T F, Larreta-Azelain E D. Polymer, 1988, 29: 1522 ~ 1527
- Sadtler Infrared Grating Spectra. Philadelphia: Sadtler Research Laboratories INC, 1966. 303K
- Guo G, Shi G, Liang Y. Synth Met, 1999, 104: 129 ~ 135
- Granlund T, Berggren M, Andresson M, Ruzscekas A, Sundström V, Björk G, Grannström M, Inganäs O. Chem Phys Lett, 1998, 288: 879 ~ 884
- Piston R L, McCullough R D. Synth Met, 2000, 111: 433 ~ 436

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SOLUBLE POLYTHIANAPHTHENE

WANG Fan², SHI Gaoquan¹, CHEN Feng'en¹, XU Jingkun¹, ZHANG Jiaxin¹, HONG Xiaoyin¹

(¹ Department of Chemistry and Key Laboratory of Life Organic Phosphorus of Education Commission, Beijing 100084)

(² Department of Chemistry, Qijing Normal Institute, Qijing 655000)

Abstract Thianaphthene has been electrochemically polymerized in pure boron trifluoride diethyl etherate(BFEE) solution or in a composite electrolyte of BFEE and concentrated sulfuric acid(SA). The addition of certain amount of sulfuric acid into BFEE accelerated the polymerization and also increased the current efficiency of the electrosynthesis. Polythianaphthene(PTN) in dedoped state is soluble in usual strong polar organic solvents such as dimethyl sulfoxide(DMSO), *N,N*-dimethylformamide(DMF) and *N*-methyl pyrrolidinone(NMP). Its structure has been examined by infrared and UV-spectra. Fluorescent spectral studies indicate the polymer is a strong blue light emitter.

Key words Thianaphthene, Electrochemical polymerization, Structure, Fluorescence