

·研究简报·

二-(亚乙基-二硫)-四硫富瓦烯侧基聚合物的合成及表征*

秦 伟 朱道本

(中国科学院化学研究所有机固体开放研究实验室 北京 100080)

关键词 聚乙炔, 导电性, ET 衍生物

自 80 年代初期发现第一个有机超导体以来, 至今已发现了近 50 种有机超导体^[1], 超导转变温度也超过了 12 K^[2]. 近 10 余年有机超导体的研究进展异常迅速. 纵观有机超导体的发展不难看出, 大部分有机超导体是由富瓦烯类电子给体化合物与其它电子受体形成的电荷转移复合物, 从而引起了人们对这一类化合物研究的极大兴趣. 如果能将这一类化合物与聚合物结合起来可能会导致一些特殊性能. 已有文献报道将二-(亚乙基-二硫)-四硫富瓦烯(BEDT-TTF)分散于聚合物中形成薄膜, 后经与碘掺杂观察到超导现象^[3].

本文将乙炔基引入 BEDT-TTF 分子中, 经过叁键聚合得到侧基为 BEDT-TTF 的聚合物 PET. 这种聚合物经碘蒸气或碘溶液掺杂后在室温下成为半导体, 其电导率分别为 $1.95 \times 10^{-5} \text{scm}^{-1}$ 和 $7.3 \times 10^{-9} \text{scm}^{-1}$.

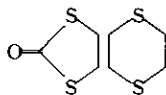
本实验中溴丙炔及三乙氧基磷为东京化城分析纯级试剂, 其它药品及试剂均为国内分析纯级产品.

聚合物 PET 碘掺杂按两种方式进行, 一种方式是聚合物暴露在碘蒸气中室温掺杂 5 天, 样品记为 PET I. 另一种方式是将聚合物及碘共同溶解在氯仿中放置两天, 将沉淀滤出, 滤饼经丙酮洗至丙酮无色、抽干, 样品记为 PET II.

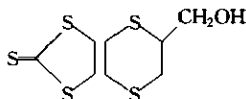
上述样品压片后用二电极法经高阻抗电导计 ADVANTEST R8340 Ultra High Resistance Meter 测得其电导率. 粉末样品直接用于顺磁分析, 顺磁共振仪为 Bruker ESP-300.

1 聚合反应

利用经典成熟的合成路线^[4]由二硫化碳及金属钠合成了化合物 [I] 及 [II]:



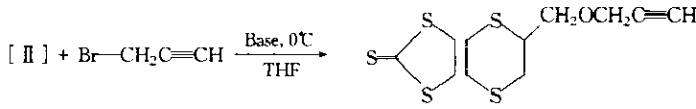
[I]



[II]

在 0℃ 和碱存在下化合物 [II] 与溴丙炔反应:

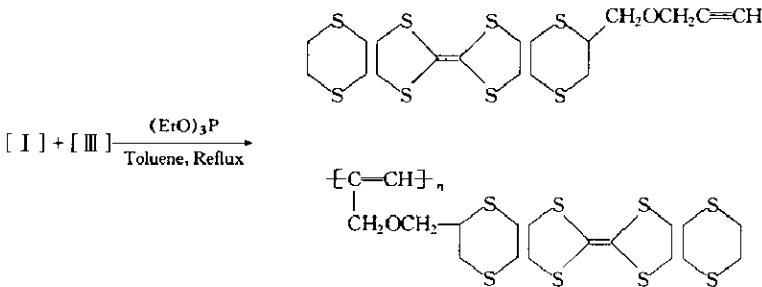
* 1995-12-20 收稿; 1996-05-08 修稿



[III]

以石油醚:乙酸乙酯 = 5:1 为展开剂、中性氧化铝填充柱层析分离后得到浅黄色产物 [III], 产率为 41 %.

240 mg 化合物 [III] 溶解在 25 ml 经干燥处理的甲苯中, 加 1 ml 三乙氧基磷, 加热至回流. 然后滴加溶有化合物 [I] 255 mg 的甲苯溶液 25 ml, 滴加完毕后继续反应 5 h. 全部反应在氩气保护下进行, 最后用甲醇沉淀得到褐色聚合物.



此聚合物部分溶解于氯仿及四氢呋喃, 以聚苯乙烯为基准 GPC 测量结果表明, 溶于四氢呋喃部分高聚物的最高分子量为 1.3×10^4 , 由于大部分样品未被溶解, 因此高分子量部分并未被检测出来.

2 聚合物的电、磁特性

表 1 是含 BEDT-TTF 侧基聚合物及其用不同方式碘掺杂后产物的室温电导率, 可见溶液掺杂后产物的电导率与未掺杂时相近. 这种结果可能是由于掺杂完全, 形成了不能导电的离子对所致. 而蒸气掺杂产物的电导率较高, 可能是由于蒸气掺杂只能使其部分掺杂, 给体、受体之间只是部分电荷转移所致. 因此通过适当方式控制电荷转移量是提高这一类聚合物电导率的有效途径之一.

Table 1 Conductivity of the Polymers

Polymers	PET	PET I	PET II
$\sigma \text{ scm}^{-1}$	1.63×10^{-9}	1.95×10^{-5}	7.30×10^{-9}

图 1A 是聚合物未经掺杂时的顺磁共振谱图, 为一组不对称多重峰. 经碘掺杂后聚合物与碘形成了电荷转移复合物, 它的顺磁共振吸收与其它导电的有机高分子电荷转移复合物相似, 在相变温度以上只观察到单线, 没有精细结构, 这说明电子是非定域的.

表 2 是不同状态聚合物电子自旋顺磁共振的 g 因子及峰宽 $\Delta H(\text{G})$. 一般认为自旋 g 因子与自由电子相关. 由表 2 中结果可见当蒸气法掺杂碘后聚合物的 g 因子最大, 说明

该体系中的自旋 g 因子更接近于自由电子. 在有机固体研究中, 线宽 ΔH 往往为我们提供了它的电导和结构的信息. PET I 的 ΔH 较窄, 而电导较高是符合于一般规律的.

Table 2 g Factor and ΔH of the Polymers

Polymers	PET	PET I	PET II
g	2.0061	2.0077	2.0073
$\Delta H(G)$	—	19.047	22.289

3 聚合物的结构

图 2 是 PET 及不同方式碘掺杂后产物的红外吸收光谱, 由图 2 中 A 可见 2100 cm^{-1} 处的碳-碳叁键反对称伸缩振动已经不存在, 1670 cm^{-1} 处是碳-碳双键的伸缩振动吸收, 由此可以证明碳-碳叁键已经打开参与了加成聚合. 由图 2 中 A、B 和 C 比较可以看到由于碘与聚合物

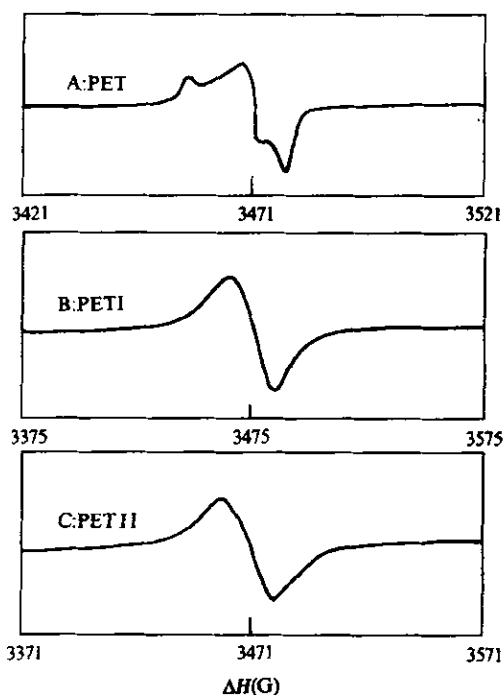


Fig. 1 ESR spectra of the polymers
A: PET; B: PET I; C: PET II

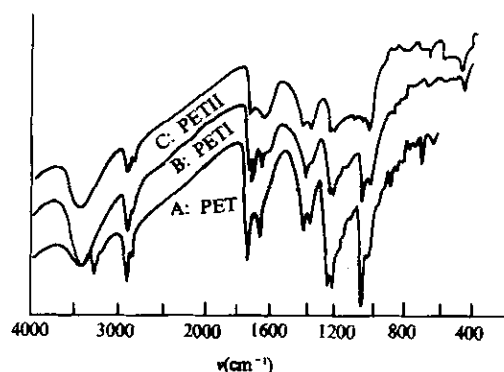


Fig. 2 Comparison of infrared spectrum of polymers
A: PET; B: PET I; C: PET II

侧链 BEDT-TTF 形成了电荷转移复合物, 使红外吸收发生了变化, 由图 2 中 B 和 C 比较可见溶液法掺杂比较完全使红外吸收变化更大, 进一步证明了溶液法掺杂产物电导率低是由掺杂完全而形成离子对所致.

REFERENCES

- 1 Tajima H, et al. Chem Lett, 1993, 1235
- 2 Williams J M, et al. Inorg Chem. 1990, 29; 3274
- 3 Vianski J, et al. Acta Physica Polonica A, 1995, 4~5(84); 899
- 4 Steimecker G. Phosphorus, Sulfur, Silicon, 1979, 7; 40

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMER WITH
BIS(ETHYLENEDITHIO)TETRATHIAFULVALENE
(BEDT-TTF) AS SIDE GROUP**

QIN Wei, ZHU Daoben

(*Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The monomer of bis(ethylenedithio) tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) with ethynyl has been synthesized and polymerized to form a polymer. The polymer doped with iodine using two different methods is semiconductors at room temperature. The conductivities are $\sigma = 1.95 \times 10^{-5} \text{ scm}^{-1}$ and $\sigma = 7.3 \times 10^{-9} \text{ scm}^{-1}$ respectively.

Key words Polyethyne, Electrical conductivity, ET derivative, Organic solid