

天然氨基酸水溶液中聚吡咯的电化学合成及其表征^{*}

汪 帆 成飞翔^{**} 陈益山 李贵军

(曲靖师范学院化学化工学院 曲靖 655011)

摘 要 报道了各种天然 α -氨基酸水溶液中电化学聚合吡咯获得氨基酸掺杂的聚吡咯. 实验表明吡咯在酸性氨基酸电解质中的氧化聚合电位较低, 速度较快; 而在碱性氨基酸水溶液中几乎无法进行电化学聚合. 在电化学聚合过程中, 氨基酸既作为支持电解质, 又作为对离子被掺杂到聚合物中. 该聚吡咯的电导率被测定为 $0.3 \sim 1.0 \text{ S/cm}$, 在酸性氨基酸溶液中得到的聚合物电导率明显高于酸性较弱的氨基酸溶液中得到的聚合物, 同时聚合物还具有良好的电化学活性和电化学稳定性, 在 -0.5 V 到 $+0.5 \text{ V}$ 区间有一对氧化还原峰, 该氧化还原峰的形状和特性在 100 次循环后基本保持不变. 通过扫描电镜和透射电镜照片可以看出, 不同种氨基酸的掺杂对聚吡咯的形貌具有影响, 由于氨基酸的软模板效应, 在数种氨基酸水溶液中能制得具有纳米纤维结构的聚吡咯.

关键词 天然 α -氨基酸, 电化学聚合, 聚吡咯, 纳米纤维

聚吡咯具有高的导电性, 可逆的氧化还原性和良好的环境稳定性, 从而受到广泛的关注和深入的研究^[1-5]. 聚吡咯一般是通过化学或电化学方法合成. 但是, 化学方法得到的是粉末状样品, 而电化学沉积往往能得到聚合物膜^[6,7]. 电化学合成的聚吡咯膜的性质和形貌依赖于电解合成条件. 聚吡咯膜具有广泛的应用, 特别是最近被用于制作各种医用材料和器件, 例如用于制微型机械手, 促进神经细胞生长的基底以及药物可控释放材料^[8-11]. 因此, 这一聚吡咯膜的生物相容性非常重要. 导电高分子处于掺杂状态时含有掺杂离子. 天然氨基酸根可作为掺杂离子, 又具有生物相容性. 但是, 到目前为止, 对氨基酸掺杂的聚吡咯还没有作系统研究. 本文主要报道在天然氨基酸水溶液中电化学合成聚吡咯以及对这类聚合物的结构表征.

1 实验部分

1.1 原料

铂片 (纯度 $> 99.99\%$, 北京有色金属研究院); 银丝 (纯度 $> 99.99\%$, 北京有色金属研究院); ITO 电极 (Asahi Beer 光学有限公司, 日本), 表面电阻率为 $14 \Omega/\text{m}^2$; 吡咯 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 使用前用减压蒸馏纯化; 盐

酸 (分析纯, 北京化学试剂公司); 乙腈 (色谱纯, 天津四友生物医药技术有限公司); 四丁基四氟硼酸铵 (TBATFB, 纯度 95% , Acros Organics, 真空 60°C 干燥 24 h); L-天冬氨酸 (分析纯, 国安恒业精细化工有限公司); L-异亮氨酸, L-谷氨酸, L-丙氨酸, L-甘氨酸, L-甲硫氨酸, L-丝氨酸, L-苏氨酸, L-脯氨酸, L-酪氨酸, L-谷氨酰胺, L-赖氨酸, L-亮氨酸, L-苯丙氨酸, L-半胱氨酸, L-色氨酸, L-天冬酰胺, L-精氨酸, L-组氨酸 (纯度 $\geq 99\%$, 北京蓝弋化工产品有限责任公司); 丙酮 (分析纯, 北京益利精细化学品有限公司); 无水乙醇 (分析纯, 北京益利精细化学品有限公司). 上述试剂直接使用.

1.2 仪器

电化学聚合及电化学性质测试是在 EG&G 普林斯顿应用研究所制造的 Model 273A 和 263 型号电化学综合分析仪上进行.

拉曼光谱使用 RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪 (Renishaw PLC 公司) 测得, 激光光谱的激发波长为 633 nm , 光电倍增管阵列 (CCD) 的分辨率在连续扫描模式下为 4 cm^{-1} , 检测时均采用低激光功率 (小于 0.5 mW).

聚合物表面形态在 FEI 公司 Sirion 200 或者 KYKY 2800 型扫描电子显微镜 (Scientific Instrumental Plant of Chinese of Science) 上进行表

^{*} 2009-12-15 收稿, 2010-04-01 修稿; 云南省科技厅资助项目 (项目号 2006B0081M) 和云南省教育厅“十一五”重点课题 (高校绿色有机化学实验研究) 资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: chengfx04@lzu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09454

征. 工作电压 10 kV, 高真空环境, 样品在测试时为得到清晰的 SEM 照片, 蒸镀了一层大约 5 nm 的金. 蒸镀使用 KIEO 公司的 IB-3 真空溅射镀膜机, 蒸镀使用的金源为光谱纯 (约 99.99%), 工作电压为 3 kV, 电流大小为 6 mA.

红外光谱使用 Perkin Elmer 公司 GX-FT 型红外光谱仪测定 (KBr 压片). 紫外光谱使用日立 (Hitachi) 公司的 U-3010 型紫外可见光谱仪测定. 透射电镜的测试是在 JEM2010 型电子显微镜上进行的, 操作电压为 200 kV. 聚合物膜的电导率采用四电极法测定.

1.3 电化学聚合及电化学性能测试

电化学聚合及电化学性能测试均使用一室三电极体系, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 电化学实验中工作电极和对电极分别为铂丝 (直径为 0.1 mm 及 0.5 mm) 和铂片 (0.5 cm²). 为了获得大量聚合物进行结构表征, 工作电极采用 ITO 电极 (4 cm²), 对电极采用铂片 (10 cm²), 工作电极与对电极距离 1.5 cm. 使用前, 铂电极使用 1500 目的砂纸仔细打磨, 然后依次用水、甲醇、丙酮冲洗, 吹干. ITO 电极依次用丙酮乙醇混合液 (体积比 1:1)、1% ~ 4% NaOH 液、洗涤剂液 + 去离子水 (煮沸)、去离子水分别超声 15 min. 用含有 0.15 mol/L 的吡咯及 0.1 ~ 0.8 mol/L 的氨基酸水溶液和 3% ~ 5% 聚乙二醇 (体积百分数) 为电解质溶液. 电解质溶液用干燥的 N₂ 除去空气 10 min, 并使整个电化学聚合实验都是在氮气保护下进行. 采用恒电位法制备聚合物膜. 电化学聚合时电解池的温度除特别注明外为 20 ~ 35℃. 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, 去掺杂的产物为黑红色的固体粉末.

2 结果与讨论

2.1 吡咯在天然 α -氨基酸中的电化学聚合

吡咯可以在中性或酸性 α -氨基酸水溶液中进行电化学聚合, 而在 3 种碱性氨基酸 (赖氨酸、精氨酸、组氨酸) 的水溶液中则不能发生电化学聚合反应. 特别是在酸性氨基酸 (天冬氨酸、谷氨酸) 水溶液中聚合反应速度比较快. 图 1 是浓度为 0.15 mol/L 的吡咯在浓度为 0.1 mol/L 的天冬氨酸和谷氨酸水溶液中的电化学极化曲线. 从该图中可以看出, 吡咯在天冬氨酸和谷氨酸水溶液中的氧化电位分别约为 0.45 和 0.35 V, 这是因

为谷氨酸的酸性比天冬氨酸的强, 从而有效地降低了该单体的聚合电位^[12].

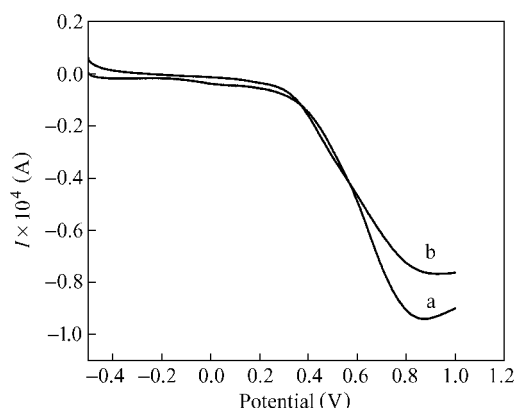


Fig. 1 Electrochemical polarization curves of pyrrole in the aqueous solutions of (a) aspartate, and (b) glutamate with scan rate: 50 mV/s

图 2 是在恒电位条件下 (1 V), 浓度为 0.15 mol/L 的吡咯在浓度为 0.1 mol/L 的谷氨酸水溶液中电化学聚合的典型电流-时间曲线, 在其它电解液体系中也观测到了类似的结果. 从该图中可以清楚地看出, 在聚合反应的初始阶段, 电流不断上升, 主要原因是, 电极表面上单体氧化生成自由基正离子之后, 自由基正离子相互偶合生成低聚物, 低聚物在链长比较短时是溶解在溶液中的, 当其链长超过一定程度时, 低聚物沉积在电极表面上成为均一的成核点, 这样增加了电极的面积, 因而表现为聚合电流快速上升. 经过一段时间之后, 电流又迅速下降, 最后, 其本上稳定在一个恒定的电流平台. 在此阶段聚合物已经完全覆盖电极的表面^[13].

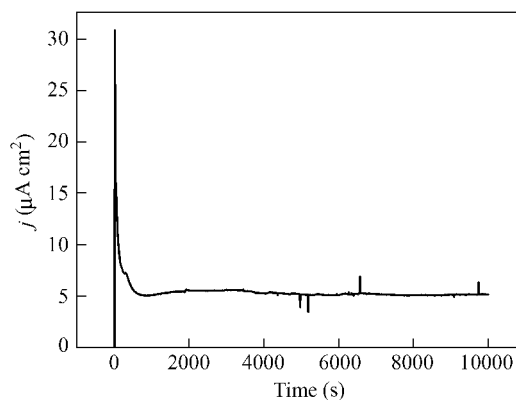


Fig. 2 The current-time curve of electrochemical polymerization of pyrrole in the aqueous solution of glutamate

聚合过程中的电流效率 (η) 可以用下面的公

式计算^[4]:

$$\eta = [nFW_p / (MQ)] \times 100\%$$

其中, F 为法拉第常数, 96487 C/mol ; Q 为聚合物生长过程中通过电解池的积分电量; n 为每个单体分子聚合生成聚合物时失去的电子数 (约为 2); M 为单体的分子量, W_p 为该电量条件下获得的聚合物的质量.

表 1 中列出的是吡咯在几种氨基酸水溶液中电化学聚合的电流效率. 从该表中可以看出, 在酸性氨基酸中电流效率较高, 如天冬氨酸溶液中电流效率为 52.70%, 谷氨酸溶液中电流效率为 50.80%; 在酸性较弱的氨基酸, 如脯氨酸的溶液中电流效率较低, 为 32.18%; 在半胱氨酸溶液中聚合吡咯的电流效率最低, 只有 24.35%, 这可能是因为半胱氨酸上的巯基在电化学聚合过程中发生了氧化副反应. 表 2 为吡咯在几种氨基酸水溶液中所获得的聚合物膜的电导率. 从该表中可以看出在谷氨酸水溶液中所获得的聚合物电导率最高, 为 0.9 S/cm , 而在酸性较弱的氨基酸溶液中所获得的聚合物电导率只有 $0.3 \sim 0.5 \text{ S/cm}$, 这也表明酸性介质有利于得到质量较好的聚合物.

Table 1 Current efficiency of the polypyrrole film

Component	Current efficiency (η)
Pyrrole, glutamate	50.80%
Pyrrole, glycine	42.35%
Pyrrole, alanine	40.46%
Pyrrole, proline	32.18%
Pyrrole, aspartate	52.07%
Pyrrole, serine	40.33%
Pyrrole, cysteine	24.35%

Table 2 Electronic conductivity of the polypyrrole film

Component	Electronic conductivity (S/cm)
Pyrrole, glutamate	0.90
Pyrrole, alanine	0.34
Pyrrole, glycine	0.41
Pyrrole, proline	0.33

2.2 聚吡咯的电化学性质

图 3 所示的是在 0.1 mol/L 谷氨酸水溶液中电解 0.15 mol/L 吡咯所获得的聚吡咯膜于 0.1 mol/L TBATFB 乙腈溶液中的循环伏安曲线. 从该曲线可看出, 在氨基酸水溶液中所获得的聚吡咯膜和在其它水溶液电解质中电化学合成的聚吡咯类似, 具有电化学活性. 在 -0.5 V 到 $+0.5 \text{ V}$ 区间有一对氧化还原峰. 该循环伏安曲线的形状和

特性在 100 次循环后基本保持不变, 表明其具有良好的电化学稳定性.

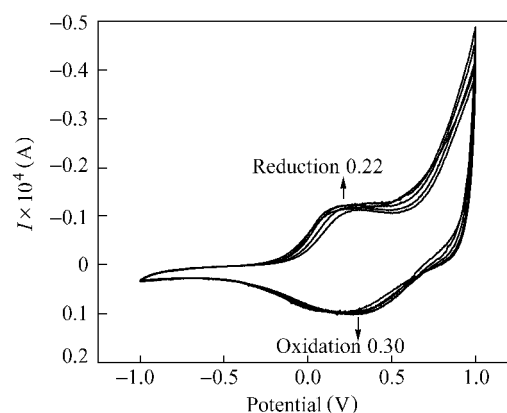


Fig. 3 Cyclic voltammograms of polypyrrole film in 0.1 mol/L TBATFB CH_3CN solution with scan rate: 0.1 V/s

2.3 聚吡咯膜的光谱表征

图 4 为在谷氨酸水溶液中聚合得到的聚合物膜的拉曼光谱. 这里要指出的是在其它电解质中制备得到的聚合物也具有类似的拉曼光谱. 该拉曼光谱具有聚吡咯的典型光谱特征^[5]. 最强的散射峰位于 1597 cm^{-1} 左右, 该峰归属于聚吡咯的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架伸缩振动峰, 位于 1405 和 1314 cm^{-1} 的峰属于聚吡咯的 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动, 1250 cm^{-1} 属于 $\text{C}-\text{H}$ 面内振动和环的伸缩振动, 位于 935 cm^{-1} 的是双极化子的振动峰, 986 cm^{-1} 的峰归属于单极化子的振动峰, 这两个峰都归属于吡咯环变形振动, 位于 1044 cm^{-1} 的峰归属于 $\text{C}-\text{H}$ 面内弯曲振动.

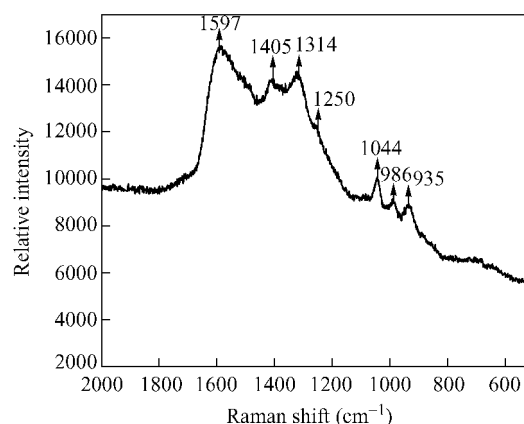


Fig. 4 Raman spectrum of polypyrrole film doped with glutamate dopant

图 5 所示为吡咯在谷氨酸水溶液中所获得的聚合物膜的红外光谱图. 该图中位于 1639 cm^{-1} 及

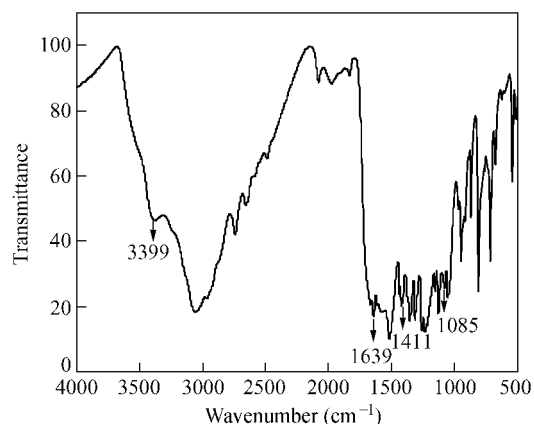


Fig. 5 FTIR spectrum of polypyrrole film doped with glutamate dopant.

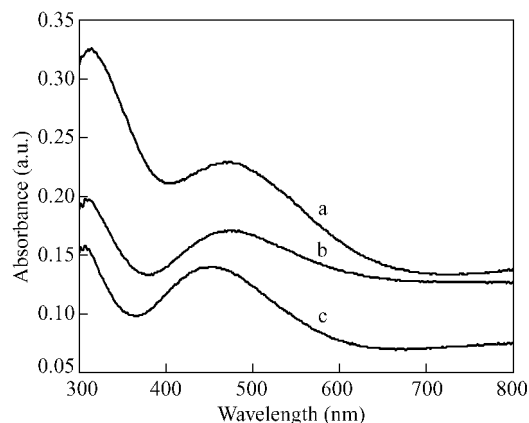


Fig. 6 UV-Vis spectra of polypyrrole film (a) polymerization time 600 s; (b) polymerization time 300 s; (c) dedoping after polymerization (600 s)

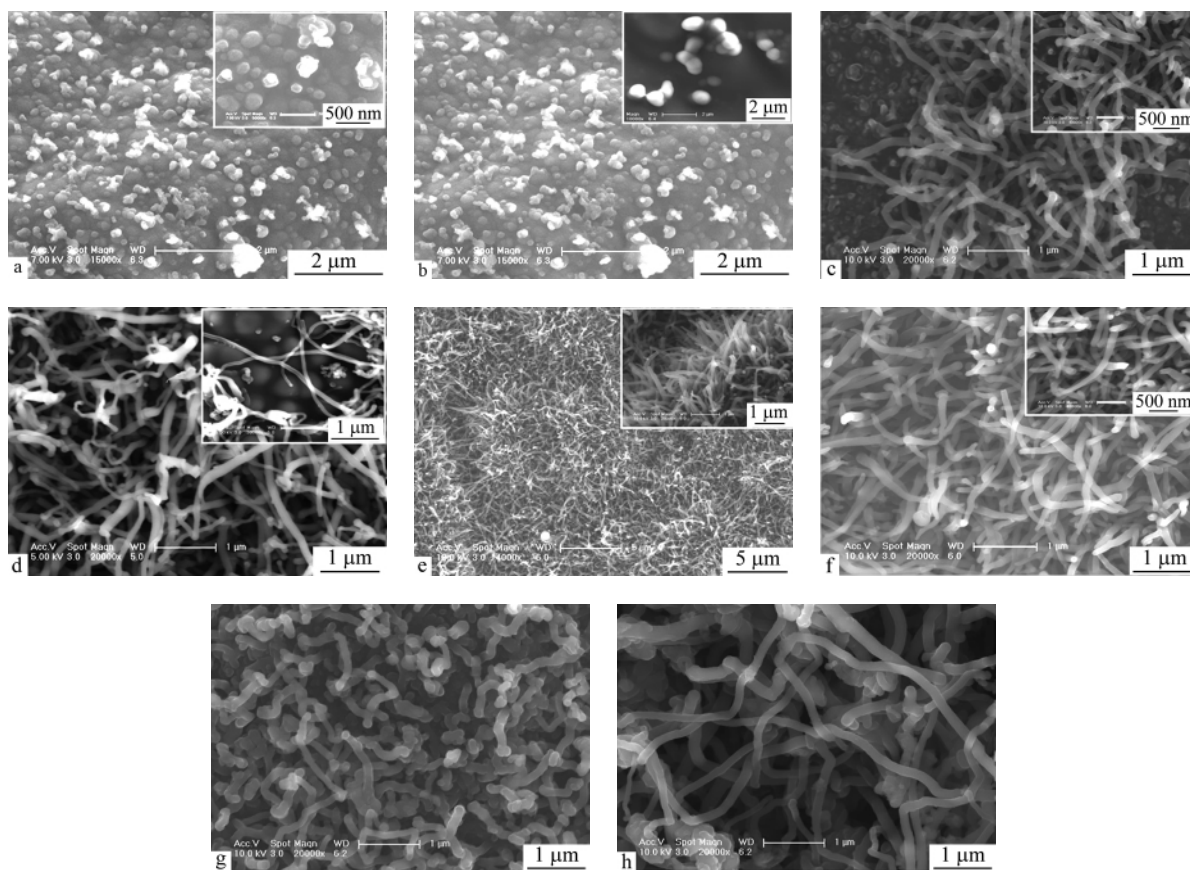


Fig. 7 SEM images of polypyrrole film synthesized with different conditions

a) 0.1 mol/L glutamate; b) 0.6 mol/L glycine; c) 0.5 mol/L threonine; d) Saturated tyrosine; e) 0.1 mol/L serine; f) 0.1 mol/L tryptophan; g) 0.1 mol/L methionine (polymerization time 1h); h) 0.1 mol/L methionine (3 h)

1411 cm^{-1} 的吸收峰应是羧基阴离子中两个 C—O 键不对称及对称伸缩振动峰; 1085 cm^{-1} 的吸收峰为吡咯环的面内弯曲振动吸收峰; 3399 cm^{-1} 的强峰应是聚吡咯 N—H 振动峰; 而 $3000\sim 2000\text{ cm}^{-1}$

强而宽吸收带上一至数峰应归属于 NH_3^+ 的 N—H 吸收峰^[6]. 这表明氨基酸根作为对离子在电化学沉积过程中被掺杂到聚吡咯膜中.

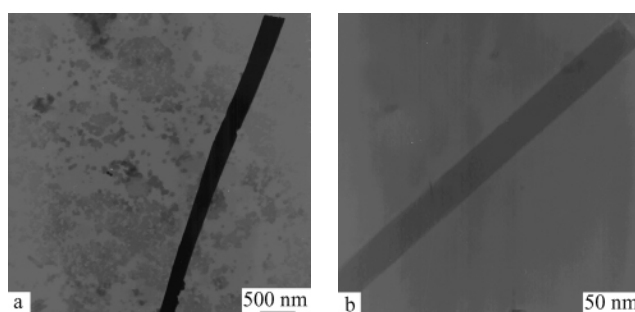


Fig. 8 TEM images of polypyrrole film

图 6 所示的是在 0.1 mol/L 谷氨酸水溶液中电解 0.15 mol/L 的吡咯所获得的聚吡咯膜在掺杂前后的紫外光谱. 如图所示, 聚吡咯膜在 300 ~ 700 nm 区间有一个宽的可见吸收谱带. 一般而言, 吸收谱带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^[7], 因此紫外光谱也证明了吡咯发生聚合反应生成了长链共轭聚合物. 去掺杂态和掺杂态的吸收峰位置相差不大, 去掺杂态仅蓝移 34 nm, 这可能是由于掺杂聚合时间较短(为了获得透射较好的紫外光谱), 掺杂度程度较低的原因. 但紫外光谱也证实了氨基酸在吡咯聚合的过程中发生了掺杂.

2.4 聚吡咯膜的表面形貌

图 7 为 0.15 mol/L 吡咯在不同 α -氨基酸水溶液中以及 1 V 恒电位下获得的聚吡咯膜的扫描电镜照片. 从该图中可见, 不同种氨基酸的掺杂对聚吡咯的形貌具有影响. 除了有与过去电化学聚合方法获得的颗粒状聚吡咯相似的形貌外, 还有丝状的纳米纤维, 在几种氨基酸(苏氨酸、丝氨酸、色氨酸、蛋氨酸)中获得的纤维在电极表面生长较为均匀, 且直径也比较均一. 在一定的条件下, 纤维的长度随聚合时间的增加逐渐增加, 而纤维的直径随聚合时间的增加逐渐减少. 图 8 为 0.15 mol/L 吡咯在 0.1 mol/L 色氨酸水溶液中以及 1 V 恒电位下聚合的聚吡咯纳米纤维的透射电

镜照片, 进一步证明了聚吡咯的纳米结构. 该图表明纳米纤维有棒状和针状两种, 直径约在 50 ~ 200 nm 之间. 由于氨基酸兼有疏水的烷基基团和亲水的酸基基团, 可以设想其在体系中可能与十二烷基磺酸钠和对甲基苯磺酸类似, 形成胶束结构^[8, 19]. 实验过程中发现, 当酸性氨基酸加入后, 反应混合液仅需几分钟即变为黑色, 且 PPy 纳米线的合成过程也仅需 3 h 即可完成, 与在中性溶液中合成 PPy 纳米结构需要 24 h 的条件显著不同^[20]. 文献报道, 阳离子和阴离子表面活性剂可形成纤维状胶束结构^[21]. 本体系中, 氨基酸不仅作为掺杂剂, 也可认为是一种阴离子表面活性剂, 因此当氨基酸加入到聚合物中, 胶束增长或拉长, 从而形成 PPy 纳米线^[22-25], 氨基酸在聚合过程中起到了软模板的作用.

3 结论

在绿色化学体系-天然氨基酸水溶液中可电化学聚合生成聚吡咯. 该聚合物具有导电性和电化学活性. 同时, 氨基酸不仅作为对离子在电化学沉积过程中被掺杂到聚合物中, 从而有利于提高生物相容性, 还在聚合过程中起到了软模板的作用, 使得到的部分聚吡咯膜具有纳米纤维结构, 从而有很高的比表面积, 在生物传感和药物可控释放等方面具有潜在的应用.

REFERENCES

- 1 He C, Yang C H, Li Y F. *Synth Met*, 2003, 139: 539 ~ 545
- 2 Lü Qiufeng (吕秋丰), Weng Zhiyong (翁志勇). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (6): 513 ~ 519
- 3 Wan M X. *Adv Mater*, 2008, 20: 2926 ~ 2932
- 4 Roncali J. *Chem Rev*, 1992, 92: 711 ~ 738
- 5 Lee E S, Park J H, Wallace G G, Bae Y H. *Polym Int*, 2004, 53: 400 ~ 405
- 6 Skotheim T A, Elsembaumer R L, Renocds J K, eds. *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1998
- 7 Li C, Bai H, Shi G Q. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2397 ~ 2409
- 8 Zhao L, Tong L, Li C, Gu Z Z, Shi G Q. *J Mater Chem*, 2009, 19: 1653 ~ 1658

- 9 Halldorsson J A, Little S J, Diamond D, Spinks G, Wallace G. *Langmuir*, 2009, 25: 11137 ~ 11141
- 10 Lu G W, Qu L T, Shi G Q. *Electrochim Acta*, 2005, 51: 340 ~ 346
- 11 Xu J K, Shi G Q, Qu L T, Zhang J X. *Synth Met*, 2003, 221: 135 ~ 136
- 12 Han G Y, Shi G Q. *Sens Actuators B-Chem*, 2004, 99(2,3): 525 ~ 531
- 13 Bereznev S, Golovtsov I, Opik A. *Synth Met*, 2001, 121: 1415 ~ 1416
- 14 Xu J K, Shi G Q, Xu Z J, Chen F G, Hong X Y. *J Electroanal Chem*, 2001, 514: 16 ~ 25
- 15 Chen F E, Shi G Q, Fu M X, Qu L T, Hong X Y. *Synthetic Met*, 2003, 132: 125 ~ 132
- 16 Fukumoto K, Yoshizawa M, Ohno H. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2398 ~ 2399
- 17 Wang Fan(汪帆), Shi Gaoquan(石高全), Chen Feng(陈凤恩). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (6): 807 ~ 810
- 18 Wei Z X, Zhang L J, Yu M. *Adv Mate*, 2003, 15: 1382 ~ 1385
- 19 Carswell A D W, O'Rear E A, Grady B P. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 14793 ~ 14800
- 20 Zhang X T, Zhang J, Song W H. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 1158 ~ 1165
- 21 Yan Y, Huang J B, Li Z C. *Langmuir*, 2003, 19: 972 ~ 974
- 22 Harada M, Adachi M. *Adv Mate*, 2000, 12: 839 ~ 841
- 23 Zeng Liqiang(曾理强), Li Yuzhen(李玉真), Xu Jingkun(徐景坤), Le Changgao(乐长高), Wang Baoshan(王宝山), Ma Mulin(马木林). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (3): 209 ~ 215
- 24 Chen Wen(陈文), Fan Changli(范长利), Zeng Liqiang(曾理强), Wang Xincong(王幸聪), Zhe Qi(褚奇), Xu Jingkun(徐景坤). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (9): 861 ~ 866
- 25 Shen Yanyan(申艳艳), Miao Huaming(苗华明), Xu Jingkun(徐景坤), Zhang Honglin(张洪林), Lu Baoyang(卢宝阳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (11): 1089 ~ 1095

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF POLYPYRROLES IN NATURAL AMINO ACID AQUEOUS SOLUTIONS AND THEIR CHARACTERIZATION

WANG Fan, CHENG Feixiang, CHEN Yishan, LI Guijun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qijing Normal University, Qijing 655011)

Abstract Amino-acid-doped polypyrroles obtained by electrochemical polymerization of pyrrole in various natural α -amino acid aqueous solutions under the nitrogen atmosphere have been studied in this paper. The experiments show that the oxidation potential is relatively low and the polymerization rate is relatively high in acidic amino acid solutions, but the electrochemical polymerization barely occurs in alkaline solutions. In the electrolytic polymerization process, the amino acids act both as supporting electrolytes, and as dopant ions doped into the polymer, which can be proved by Raman, FTIR, and UV-Vis spectra. The electronic conductivity of polypyrrole is measured in the range of 0.3 and 1.0 S/cm, and the conductivity of the products obtained in strong amino acid is obviously higher than that obtained in weak amino acid. The polymers exhibit good electrochemical activity and stability, the cyclic voltammograms of these polymers have a pair of oxidation-reduction peaks between -0.5 V and 0.5 V, and their shape and trait of the polymers can stay stable after 100 electrochemical cycles. Different amino acids have different effects on the shape of the polypyrrole, polypyrrole with nano-fiber structure forms in some of the amino acid solutions due to the soft template effect, which can be seen from the SEM and TEM images.

Keywords Natural α -amino acid, Electrochemical polymerization, Polypyrrole, Nano-fiber