不同电位影响 5 硝基吲哚电化学聚合的光谱分析

周卫强^{1,2},徐景坤²,汪敬武^{1*},蒲守智²

1. 南昌大学化学系, 江西 南昌 330031

2. 江西科技师范学院, 江西省有机功能分子重点实验室, 江西 南昌 330013

摘 要 三氟化硼乙醚+10%乙醚体系中,恒电位(123~223 V vs SCE)条件下可以获得高质量聚膜 (PNI),这是首次获得硝基取代高性能导电高分子膜材料。5 硝基吲哚(NI)的起始氧化电位为104 V vs SCE。电流时间曲线、FTIR和¹H NMR结果均表明聚合电位对 PNI 膜质量有较大影响。低电位有利于 NI 的聚合,且有利于增加 PNI 膜的共轭链长;高电位会导致 NI 的副反应,从而降低 PNI 膜的质量。同时红外 光谱和¹H NMR 研究表明, NI 的电化学聚合是通过 2,3 位进行的。

关键词 导电高分子; 聚吲哚; 电化学聚合; 红外光谱; 核磁共振波谱 中图分类号: 0.657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000 0593(2007) 06:1106:04

引 言

导电高分子在电致变色显示器、超电容器、防腐、抗静 电以及生物传感器等领域中具有潜在的应用价值,因而制备 高性能导电高分子成为重要研究目标[14]。电化学聚合是其 制备重要方法。 硝基取代导电高分子能够 降低导电高分子的 能垒[5]。硝基取代具有多个优点: (1)在导电高分子氧化还 原过程中硝基会还原,使得硝基取代导电高分子在电池方面 有重要应用前景[6]; (2) 硝基很容易被还原成氨基使之成为 给电子基团,因而可以进一步提高导电高分子的性能:(3) 导电高分子主链上硝基的引入使其进一步功能化成为可能。 然而, 强吸电子基团硝基取代通常会导致单体具有较高的氧 化电位,得到的导电高分子质量很差。有研究报道,强吸电 子基团硝基阻碍电化学聚合. 主要原因是硝基能使反应中间 体自由基阳离子从电极上扩散到溶液中而不能在电极表面上 进一步反应^[6]。在导电高分子中,仅发现 NI 能够在中性溶 液(如乙腈)中电化学聚合,但得到的聚合物膜的质量非常 差[68]。

三氟化硼乙醚(BFEE) 是芳香化合物电化学聚合的一种 优良电解质。它不仅可以降低单体的氧化电位,还具有电催 化的作用,因而能够获得高性能的聚噻吩等导电高分子 膜^[9 II]。我们在 BFEE 中合成了高质量的聚 NI 膜(PNI)^[12]。 通常,导电高分子在高电位聚合会导致过氧化,而过氧化会 导致聚合物膜性能降低,甚至导致聚合物结构的破坏。有关 聚合电位对导电高分子的影响文献已有报道。如聚吡咯^[13]、 聚(3,4 二氧乙基噻吩)^[14,15]等,但到目前为止,还没有不同 聚合电位对 PNI性能影响的系统报道,本文研究了不同电位 下(1 23~2 23 V vs SCE)NI的电化学聚合,并对其聚合物 进行了光谱分析,结果表明低电位下有利于高质量 PNI 膜的 制备,而高电位容易导致副反应。

- 1 实验部分
- 11 主要原料

5 硝基吲哚(NI,分析纯,山东平原永恒染料化工有限公司);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;乙醚使用前纯化。

1.2 PNI 的制备

电化学聚合和电化学性能的测试均使用一室三电极体 系。电化学工作站为 Model 263 恒电位/恒电流仪(EG&G)。 采用电极面积分别为 10 和 12 cm² 的不锈钢片为工作电极和 对电极。每次电合成之前,不锈钢片均使用 1500 目的砂纸仔 细打磨,然后依次用水、甲醇、丙酮冲洗,并用电吹风吹干。 电解质溶液是 BFEE+ 10% 乙醚($^{\circ}$), c_{NI} = 0 05 mol·L⁻¹。 通入干燥的氩气 10 min,并在整个实验过程中保持一定的氩 气压力。加入 10% 乙醚(EE)的主要目的是提高单体在 BFEE 中的溶解度。所有电位均相对于饱和甘汞电极(SCE)。聚合 物的去掺杂是在 25% 氨水中浸泡 3 d,然后用水洗,真空 60 ℃干燥 24 h。

红外光谱用 Bruker Vertex 70 FT IR 红外光谱仪测定 (KBr 压片); ¹H NMR用 Bruker AV 400 NMR 谱仪测定。

收稿日期: 2006 03-06, 修订日期: 2006 06 08

基金项目: 国家自然科学基金项目(20564001)资助

作者简介:周卫强, 1978年生,南昌大学化学系硕士研究生 * 通讯联系人 email: nucaw 0104@ sina_com © 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 结果与讨论

2.1 NI 电化学聚合

图 1 是 0 05 mol·L⁻¹ NI在 Pt 丝上的循环伏安曲线。 可以看出, NI 的循环伏安曲线和其他的单体的循环伏安曲 线类似(如吡咯、噻吩等)。PNI 可在 0 2~0 9 V 之间被氧化 还原。随着扫描圈数的增加, PNI 氧化还原峰电流密度不断 增加, 表明沉积在工作电极表面上的 PNI 在增加。从溶液中 也可以观察到工作电极表面生成的聚合物膜厚度在不断增 加, 聚合物膜颜色由黄色逐渐加深至黑色。同时随着电位扫 描的进行,氧化还原峰的漂移也说明随着电极上 PNI 量的增 加,需要更大的过电位来克服聚合物膜的电阻。在电位扫描 的第一循环,在相应的电位区间内(1 1~1 4 V)明显存在一 个成核过程,即阴极电位扫描过程的电流密度大于阳极电位 扫描过程。该成核过程只有在电位扫描的第一循环中存在。 从第一循环中可知, NI 的起始氧化电位为 1 04 V vs SCE。



in mixed electrolyte of BFEE+ 10% EE Potential s can rates: 50 mV s⁻¹

NI 在恒电位条件下电化学聚合的电流密度 时间曲线如 图 2 所示。在不同的聚合电位下, NI 聚合受到很大的影响, 与文献报道的结果一致[1315]。低电位(1.23 V)聚合时电流密 度一直处于上升趋势。当聚合电位为 1 53 V 时, 电流密度起 初上升,在1500s后开始缓慢下降。聚合电位超过153V 时, 电流密度一直呈下降趋势。由于电流密度与聚合电位有 关,所以聚合电位升高电流密度增加。然而,聚合电位太高 导致聚合速率加快、电活性物质来不及向电极扩散、结果导 致工作电极周围的电活性物质浓度急剧减少,共轭聚合物链 长生长将会停止而生成齐聚物或交链聚合物,表现 为电流密 度下降。另外、高电位时容易导致过氧化等副反应。这些均 容易导致聚合物膜质量下降。在恒电位123V下,电流密度 一直上升的主要原因是适当的聚合速率能够促使聚合反应动 态平衡,从而可以获得长链共轭聚合物[16]。当聚合电位太低 (稍高于单体的氧化电位1.04 V)时,在电极上不易发生聚合 反应。以上结果表明、在123~153V之间、聚合电位有利 于 NI 的聚合, 而聚合电位大于 1 53 V 时则不利于 NI 的聚





2 2 恒电位制备 PNI 膜的光谱分析

聚合电位对聚合物质量有一定的影响^[1+15],通常高电位 会导致聚合物性能的降低。从实验现象可以看到,不同电位 下(123~1.53 V)制备的聚合物的颜色不同。低电位获得的 聚合物具有金属光泽,呈黑色。这是首次获得高质量的 PNI 膜,也是首次获得高质量的硝基取代的导电高分子膜。随着 电位的升高,聚合物颜色逐渐变成红色且易碎。该现象表明 高聚合电位导致聚合物膜力学性能变差。去掺杂态 PNI能够 溶于强极性溶剂如二甲基亚砜、四氢呋喃等。

图 3 为恒电位制备的 PNI 膜的红外光谱。从图中可以看 出, NI 的 N - H 键的特征吸收位于 3 322 cm⁻¹,强 而窄(图 3a)。恒电位 1 23 V 时制备的 PNI 的 N - H 振动特征吸收位 于 3 412 cm⁻¹。1 573 cm⁻¹为 N - H 键的弯曲振动。单体位 于 788 cm⁻¹和 746 cm⁻¹处的吸收分别是 C2 - H 和 C3 - H 键的面外弯曲振动引起的(图 3a),而这两个峰在聚合物中



Fig 3 FTIR spectra of NI (a) and dedoped PNI prepared from BFEE+ 10% EE respectively at the applied potential of 2 23(b), 1 93(c), 1 73(d), 1 53(e), 1 23(f), Vvs SCE

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

并不存在。1 512, 1 473 cm⁻¹处的峰是苯环的伸缩振动引起 的(图 3*b*~ 图 3*f*)。单体位于 1 069 cm⁻¹的吸收是 C - C 的骨 架振动引起,在聚合物中此峰强度减弱,而在 1 130 cm⁻¹处 出现了一个新的吸收峰,这表明有新的 C--C 键生成。

由于吲哚环上硝基的影响,单体吲哚环上的 C=C 振动为1618 cm⁻¹,在聚合物中 C=C 振动的特征吸收位于 1624 cm⁻¹。在单体光谱中硝基的伸缩振动特征吸收峰为 1319 cm⁻¹;而在聚合物光谱中硝基的伸缩振动的特征吸收峰位于 1329 和 1298 cm⁻¹。从图 3 中还可以看出,在聚合电位为 123 ~ 223 V 下获得的 PNI 膜的红外光谱(1700~600 cm⁻¹)相似,低电位时制备的聚合物的红外光谱选择性 地加宽。

通常, 共轭链长增加会导致 N-H 键的特征吸收峰向高 波数移动, 例如吡咯 N-H 键的特征吸收峰为 3 401 cm⁻¹, 吲哚 N-H 键的特征吸收峰则在 3 492 cm⁻¹, 单体 NI 中 N-H 键的特征吸收峰位于 3 322 cm⁻¹(图 3*a*), 而聚合物中 N-H 特征吸收峰均高于此波数(图 3*b*~图 3*f* 和图 4)。从 图 4中可以清楚地看到, PNI 膜的 N-H 键的特征吸收峰随 着聚合电位的降低向高波数移动, 因而聚合电位越低, 获得 的 PNI 的共轭链长越长, 进一步说明低电位有利于高质量 PNI 的制备。





2.3 PNT 的¹ H NHR 分析

为了进一步确认不同电位对聚合物性能的影响,测定了 单体和不同电位下获得的去掺杂态 PNI的1HPMR 谱 (图 5,试剂采用 CD₃SO CD₃)。根据文献[17],吲哚的N-H 键的化学位移是 10.1,吡咯的 N-H 键化学位移为80,在 吡咯环上引入苯环使得 N-H 键的化学位移向低场移动。同 时,环戊二烯、茚、芴的质子化学位移的变化也说明了主链 上共轭链长增加将使质子化学位移向低场方向移动 (见图 6)。因此,可以合理地推测出在 PNI的主链共轭链长 增长会使N-H键的化学位移向低场移动。从图5中可知, 单体 NI 中N-H键的化学位移是 1181。恒电位 1.23 V 时 获得的 PNI 中N-H的化学位移为 1283,1215,1205。随 着聚合电位升高,PNI 中 N-H 的化学位移相应地向高场移 动,分别为 1278,1208,120(173 V)和 1269,1204, 1197(2,23 V)。PNI的质子峰比单体的质子峰要宽是因为 聚合物的分子量分布较宽引起的。由上述讨论可知,恒电位 1 23 V 比其它电位条件下制备的 PNI 共轭链长更长,与红 外光谱结果一致。

与此同时, 红外光谱和¹ H NMR 光谱中 N-H 键在聚合物中仍然存在说明 1 位不是 NI的聚合位点。吲哚及其衍生物的电化学聚合有两种机理: 1,3 位聚合和 2,3 位聚合。我们的研究表明: NI的电化学聚合是通过 2,3 位进行的, 示意图见图 7。



Fig 5 ¹H NMR spectra of NI (a) and dedoped PNI prepared from BFEE+ 10% EE at the applied potential of 2 23 (b), 1 73(c), 1 23(d) V vs SCE, respectively



Fig 6 The chemical shifts of protons in cyclopentadiene and indene, fluorene, pyrrole, indole



Fig 7 The electrochemical polymerization mechanism of NI

3 结 论

恒电位法(1 23~ 2 23 V vs SCE)在 BFEE+ 10% 乙醚 体系中可以制备高质量 PNI 膜,这是首次获得高质量硝基取 代的导电高分子膜。电流 时间曲线、FTIR 和¹H NMR 分析 结果均表明聚合电位对 PNI 膜质量有较大影响。在 1 23 V bilishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

光谱表明: NI 蹬电化学聚合是通过 2,3 位进行的。

参考文献

- [1] Skotheim T A, Elsembaumer R L, Reynolds J R. Handbook of Conducting Polymer, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1998.
- [2] Groenendaal L, Jonas F, Freigag D, et al. Adv. Mater., 2000, 12: 481.
- [3] Alkan S, Cutler C A, Reynolds J R. Adv. Funct. Mater., 2003, 13: 331.
- [4] LIN Peng, LIANG Churr jun, DENG Zherr bo, et al(林 鵬, 梁春军,邓振波,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱 分析), 2005, 25(6): 828.
- [5] Van Mullekom H A M, Vekemans J A J M, Havinga E E, et al. Mat. Sci. Eng. R, 2001, 32: 1.
- [6] Kokkinidis G, Kelaidopoulou A. J. Electroanal. Chem., 1996, 414: 197.
- [7] Talbi H, Billaud D. Synth. Met., 1998, 97: 239.
- [8] Talbi H, Monard G, Loos M, et al. J. Mol. Struct., 1998, 434: 129.
- [9] Shi G Q, Jin S, Xue G, et al. Science, 1995, 267: 994.
- [10] Xu J K, Hou J, Zhang S S, et al. J. Electroanal. Chem., 2005, 578: 345.
- [11] Xu J K, Nie G M, Zhang S S, et al. J. Polym. Sci. Polym. Chem., 2005, 43: 1444.
- [12] Xu J K, Zhou W Q, Hou J, et al. J. Polym. Sci. Polym. Chem., 2005, 43: 3986.
- [13] David A K, Syed Q. Polymer, 1995, 36: 1275.
- [14] Sakmeche N, Aeiyach S, Aaron J J, et al. Langmuir, 1999, 15: 2566.
- [15] Du X, Wang Z. Electrochim. Acta, 2003, 48: 1713.
- [16] Kentaro I, Hideki T, Yasuo T, et al. Synth. Met., 1995, 69: 543.
- [17] Pretsch E, Bühlmann P, Affolter C. Translated by RONG Guor bin and ZHU Shi zheng(荣国斌,朱士正,译). Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data(波谱数据表一有机化合物的结构解析). Shanghai: Press of East China University of Sci ence and Technology(上海:华东理工大学出版社), 2004.

Spectral Analysis of the Effect of Different Polymerization Potential on Electrosynthesized Poly (5-Nitroindole) Films

ZHOU Weir qiang^{1, 2}, XU Jing kun², WANG Jing wu^{1*}, PU Shou zhi²

- 1. Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China
- Jiangxi Key Laboratory of Organic Chemistry, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China

Abstract High quality poly (5 nitroindole) (PNI) films can be synthesized electrochemically by direct anodic oxidation of 5 nitroindole (NI) in boron trifluoride diethyl etherate (BFEE) at different polymerization potential in the range of 1. 23 2. 23 V (vs. SCE). To the best of our knowledge, this is the first time that high quality polymer films of nitro group substituted conducting polymers were electrodeposited. The oxidation onset potential of NI was only 1. 04 V vs. SCE in this medium. Chronoamperor metric response of NI, FTIR and ¹H NMR indicated that the polymerization potential had a great effect on the quality of PNI films. Low er potential is helpful for the electrochemical polymerization of NI and the extension of the conjugation length of PNI. On the other hand, a higher potential led to side reactions and poor polymer film quality. The structural characterization of PNI films by FTIR and ¹H NMR indicated that the electrochemical polymerization of NI occurred at C2 and C3 positions.

Keywords Conducting polymers; Polyindoles; Electrochemical polymerization; FTIR; ¹H NM R

(Received Mar. 6, 2006; accepted Jun. 8, 2006)

* Corresponding author