

2000-11-28

Electrochemical Polymerization of Biphenyl and P-terphenyl in Organic Solvent

Sheng CUI

yun yun

Recommended Citation

Sheng CUI, yun yun. Electrochemical Polymerization of Biphenyl and P-terphenyl in Organic Solvent[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(4): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.3232

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss4/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2000)04-0428-06

有机溶剂中联苯和联三苯的电化学氧化聚合

崔胜云

(延边大学理工学院化学系, 吉林 延吉 133002)

摘要 应用电化学石英晶体微天平和反射光谱电化学方法研究了 0.10 mol L^{-1} 四氟硼酸化四丁铵-二氯甲烷溶液中联苯和联三苯在铂电极上的氧化聚合. 结果表明, 联苯和联三苯经氧化后在溶液中偶合成聚合物, 生成的聚合物沉积在铂电极表面. 聚合反应是通过单体氧化后生成的自由基离子偶合进行的. 聚合物的生成量与单体氧化生成的自由基离子的量有关. 由于联三苯的氧化电位低于联苯, 因此在相同的实验条件下前者在铂电极上的聚合沉积速度较快. 聚合过程的吸收光谱红移说明随着电解的进行, 氧化的联苯和联三苯的自由基离子聚合成长链的聚合物.

关键词 石英晶体微天平; 聚联苯; 电致发光

中图分类号: TQ151.4

文献标识码: A

联苯聚合物是电致发光高分子, 其禁带宽度在蓝光区, 用联苯聚合物薄膜制备成的电致发光装置已有报道^[1]. 化学方法合成的联苯聚合物难溶于多数有机溶剂, 故难以通过简单的方法制成薄膜, 尤其是电致发光装置中的高分子薄膜. 电化学方法是一种简便的制膜并研究其物性的方法. 在铂电极上电化学氧化苯制备聚联苯薄膜已有报道, 但苯的氧化电位较高, 需要很强的酸性介质, 反应条件比较苛刻^[2,3]. 有机溶剂中电化学氧化联苯制备联苯聚合物也有报道^[4,5], 但合成的聚合物受实验条件, 反应介质, 溶剂纯度的影响较大, 尤其是溶剂中的微量水直接影响到聚合反应. 本实验采用在无水有机溶剂中以连续循环伏安扫描和恒电位氧化方法, 在铂电极上氧化联苯和联三苯制备了联苯聚合物薄膜. 并通过电化学石英晶体微天平^[6,7]和光谱电化学测定研究了聚合物的成长过程. 实验结果表明, 联苯和联三苯在有机溶剂中于铂电极上氧化后沉积一层聚合物薄膜. 联苯氧化过程中, 沉积的聚合物吸收光谱明显地向长波方向位移, 而且聚合物的沉积大部分发生在联苯和联三苯单体氧化电位之后, 说明电化学聚合是通过氧化后的联苯和联三苯自由基的偶合来完成的.

1 实验

E. G & G Model 273 恒电位仪和 Seiko EG&G Model 917 石英晶体微天平用 GPIB 接口连接, 构成电化学石英晶体微天平. 通过测量电化学反应过程中镀铂石英晶体电极上共振频率

收稿日期: 1999-12-15; 修订日期 2000-3-27.

基金项目: 韩国科学工程基金会 (No. N K97258) 资助项目

的变化测定电极上沉积物的质量变化. 整个装置用 EG & G PAR 270/250 电化学软件驱动. 工作电极为镀铂(薄膜)石英晶体. 光谱电化学测定装置由 EG & G Model 273 恒电位仪和 Oriel 77400 分光光度仪组合而成. Y 型光纤一头固定在离密闭电解池里抛光铂电极表面 0.5 cm 处, 把 Y 型光纤两端分别联在氙灯光源和光度仪组装成反射电化学光谱分光光度仪.

二氯甲烷(Kanto Chemical)是在真空装置中用去水剂 P_2O_5 去水后, 经用液氮蒸馏法得到无水溶剂^[7]. 电解质采用真空干燥的四氟硼酸化四丁铵. 联苯, 联三苯单体是从 Aldrich 购得的现成品. 实验中溶液的配制在氩气箱中进行, 其它实验在自备的密闭电解池中进行, 以防水份影响聚合反应.

2 结果与讨论

2.1 联苯的氧化聚合

图 1 和图 2 为 0.06 mol L^{-1} 联苯在 0.10 mol L^{-1} 四氟硼酸化四丁铵-二氯甲烷溶液中经 12 次连续扫描的循环伏安图和对应的共振频率变化图. 从图 1 可看出, 联苯在 1.75 V 左右开始氧化但无明显的还原峰. 随着扫描次数的增加, 于低电位区观察到很宽的氧化还原峰 A 和 A'. 该弱电流峰(A, A')说明在铂电极上沉积的聚合物氧化和还原时, 对溶液中的离子有弱吸、脱附作用.

图 2 结果显示, 在聚合物的成长初期(前 6 次循环扫描), 高电位区($< 1.75 \text{ V}$)观察到较大的共振频率减小, 即联苯单体氧化时铂电极上有较多的聚合物沉积. 而在低电位区($> 1.20 \text{ V}$), 相应的还原电流虽然较小, 但却伴随较大的物质质量减小(共振频率增大), 此说明聚合初期, 有较多的短链高分子在铂电极上沉积. 由于其溶解度较大, 还原时又溶解到溶剂里, 以致电极上物质质量减小. 在聚合物成长后期, 氧化电流伴随着较大的物质质量增加, 但还原电流无明显物质质量减小, 说明这时生成不易溶解的长链高分子牢固地沉积在铂电极上.

2.2 联三苯的氧化聚合

图 3 为 0.06 mol L^{-1} 联三苯在 0.10 mol L^{-1} 四氟硼酸化四丁铵-二氯甲烷溶液中的连续循环伏安图. 联三苯氧化发生在 1.52 V, 还原扫描的后期明显地观察到由于产物吸附而引起的还原电流峰. 图 4 为对应图 3 的共振频率变化图. 显然在联三苯的氧化聚合中, 电极表面物质质量的沉积和损失变化很大, 说明整个聚合反应过程伴随着低聚物的吸附和脱附.

2.3 光谱电化学测定

图 5 为 0.03 mol L^{-1} 联苯和联三苯在 0.10 mol L^{-1} 四氟硼酸化四丁铵-二氯甲烷溶液中, 于 1.8 V 和 1.75 V 处氧化时不同时间内测得的光谱电化学图. 图中结果显示, 随着电解的进行, 于 430 nm 左右, 和 600 nm 以上两处均有吸收光谱的生成. 430 nm 附近的吸收光谱随着电解的进行向长波方向位移, 说明高分子链的增长. 600 nm 以上的吸收光谱是由于阴离子在氧化电位的情况下掺杂到高分子层导致光谱的红移. 由于图 5 和图 6 的光谱类似, 说明联苯和联三苯氧化都得到类似的联苯聚合物.

3.3 聚合物的生成机理

表 1 列出经 12 次连续循环伏安扫描后联苯和联三苯消耗的净氧化电量及其铂电极上沉积的聚合物的质量. 表中结果显示, 聚合物在铂电极上沉积的质量与氧化电量呈正比. 而且,

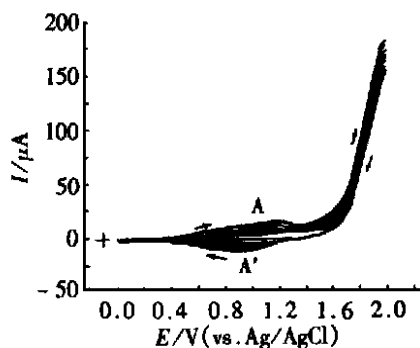


图 1 在 0.060 mol L^{-1} 联苯和 0.10 mol L^{-1} 四氟硼酸化四丁铵-二氯甲烷溶液中 12 次连续循环伏安扫描图. 扫描速率为 40 mV s^{-1} .

Fig. 1 Cyclic voltammograms obtained in 0.060 mol L^{-1} bihenyl and 0.10 mol L^{-1} tetrabutylammonium tetrafluoroborate indichloromethane by 12 consecutive potential cycles at a scan rate of 40 mV s^{-1} .

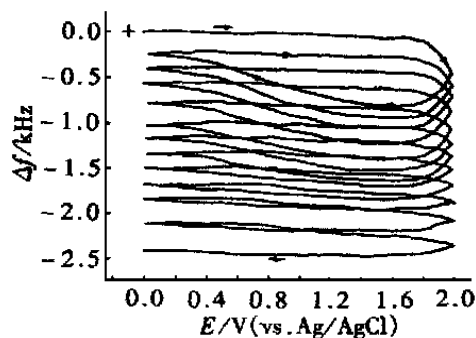


图 2 在 0.060 mol L^{-1} 联苯和 0.10 mol L^{-1} 四氟硼酸化四丁铵-二氯甲烷溶液中 12 次连续循环伏安扫描过程中的共振频率的变化图. 扫描速率为 40 mV s^{-1} .

Fig. 2 Resonant frequency changes obtained in 0.060 mol L^{-1} bihenyl and 0.10 mol L^{-1} tetrabutylammonium tetrafluoroborate indichloromethane by 12 consecutive potential cycles at a scan rate of 40 mV s^{-1} .

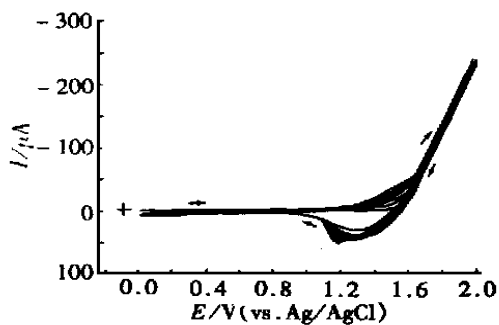


图 3 在 0.060 mol L^{-1} 连三苯和 0.1 mol L^{-1} 四氟硼酸化四丁铵-二氯甲烷溶液中的 12 次连续扫描循环伏安图. 扫描速率为 40 mV s^{-1} .

Fig. 3 Cyclic voltammograms obtained in 0.060 mol L^{-1} p-terphenyl and 0.10 mol L^{-1} tetrabutylammonium tetrafluoroborate in dichloromethane by 12 consecutive potential cycles at a scan rate of 40 mV s^{-1} .

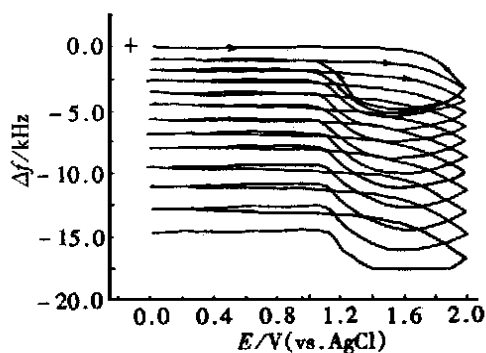


图 4 在 0.060 mol L^{-1} 连三苯和 0.1 mol L^{-1} 四氟硼酸化四丁铵-二氯甲烷溶液中的 12 次连续循环伏安扫描过程中的共振频率变化图. 扫描速率为 40 mV s^{-1} .

Fig. 4 Resonant frequency changes obtained in 0.060 mol L^{-1} p-terphenyl and 0.10 mol L^{-1} tetrabutylammonium tetrafluoroborate in dichloromethane by 12 consecutive potential cycles at a scan rate of 40 mV s^{-1} .

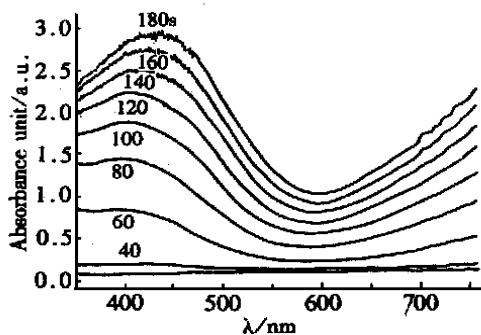


图 5 在 0.030 mol L^{-1} 联苯, 0.10 mol L^{-1} 四氟硼酸化四丁铵, 二氯甲烷溶液中, 恒电位 (2.0 V , vs. Ag/AgCl) 氧化聚合的吸收光谱图

Fig. 5 Spectral evolution of 0.030 mol L^{-1} biphenyl at 2.0 V (vs. Ag/AgCl) in 0.10 mol L^{-1} tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate and dichloromethane

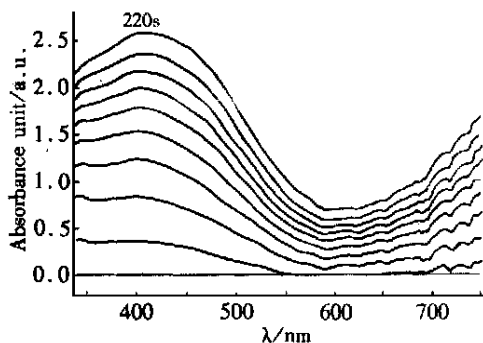


图 6 在 0.030 mol L^{-1} 联三苯, 0.10 mol L^{-1} 四氟硼酸化四丁铵, 二氯甲烷溶液中, 恒电位 (1.75 V vs. Ag/AgCl) 氧化聚合的吸收光谱图.

Fig. 6 The Spectrogram of 0.030 mol L^{-1} p-terphenyl at 1.75 V (vs. Ag/AgCl) in 0.10 mol L^{-1} tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate and dichloromethane

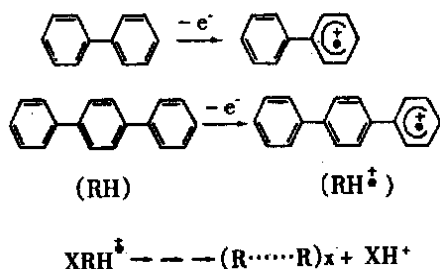
联三苯聚合的电流效率明显高于联苯聚合的电流效率. 这是因为联三苯的氧化电位较低, 故在同样的氧化条件下, 溶液中生成的联三苯自由基的量多于联苯自由基.

表 1 0.06 mol L^{-1} 的联苯和联三苯分别在 0.10 mol L^{-1} 四氟硼酸化四丁铵-二氯甲烷溶液中, 经 12 次连续循环扫描后, 聚合过程氧化电量和对应的聚合物质量变化.

Tab. I The Relationships between consumed charge vs. mass changes during polymerization in 0.06 mol L^{-1} biphenyl or p-terphenyl respectively in 0.10 mol L^{-1} TBAB + DCM by 12 consecutive potential cycles.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$Q_a/c(\text{biphenyl})$	1.49	3.42	5.00	6.65	8.37	10.2	12.1	13.8	15.6	17.2	18.8	20.4
$M/\mu\text{g}(\text{biphenyl})$	0.27	0.45	0.65	0.89	1.15	1.33	1.52	1.72	1.95	2.13	2.42	2.76
$Q_a/c(\text{P-terphenyl})$	2.55	5.30	7.89	10.5	13.1	15.8	18.4	20.9	23.5	26.0	28.5	31.1
$M/\mu\text{g}(\text{P-terphenyl})$	1.19	2.13	3.10	4.19	5.37	6.62	7.93	9.34	11.0	12.8	15.0	17.0

由上, 可以认为联苯和联三苯聚合都是通过氧化的单体自由基离子的偶合来实现的, 其聚合反应机理可表示如下:



即联苯和联三苯单体(RH)在溶液中氧化成自由基离子,这些自由基离子在溶液中偶合成聚合物,然后沉积在铂电极表面上生成聚合物薄膜.聚合物的生成速度和单体自由基的浓度有关.由于联三苯在溶液中的氧化电位低于联苯,在相同的实验条件下有较多的单体自由基,相应的高分子沉积速度也快,同时有较多的低聚物吸附和解吸过程伴随在聚合沉积过程中,导致循环伏安扫描时的电极上出现较大的质量增减(见图4).

3 结 论

1) 联苯和联三苯在有机溶剂中氧化生成联苯聚合物,在相同的实验条件下联三苯聚合物在铂电极上的沉积速度大于联苯聚合物的沉积速度,说明前者单体的氧化电位低,聚合速度快.

2) 联苯和联三苯聚合物在电极上沉积的量随着氧化电量的增加而增加,而且大部分氧化电量是消耗在联苯和联三苯单体氧化.故聚合反应是通过溶液中的自由基偶合反应进行的.

3) 低聚物的吸附和脱附伴随整个高分子的沉积过程,影响沉积的高分子纯度.聚合过程中的吸收光谱显示出很宽的吸收峰,说明在铂电极上电化学氧化联苯和联三苯得不到较纯的长链高分子.

Electrochemical Polymerization of Biphenyl and P-terphenyl in Organic Solvent

CUI Sheng-yun

(Dept. of chem. Sci. and Eng. Coll. of Yanbian Univ. , Yanji 133002 ,China)

Abstract Polymers were prepared by oxidation of biphenyl and p-terphenyl by consecutive cyclic voltammetry and at a constant potential in rigorously dried dichloromethane solutions. In situ studies on the polymerization properties and deposited polymer were also proceeded employing electrochemical quartz crystal micro-balance, spectroelectrochemical measurements. The great mass deposition was observed as the biphenyl and p-terphenyl monomers are oxidized indicating

that polymers were formed by the oxidation of biphenyl and p-terphenyl in the solution and then deposited on the platinum electrode surfaces. Polymerization can be further confirmed by the red shifts of spectra observed by spectroelectrochemical measurements. The polymerization might be proceeded with several steps by coupling of oxidized monomer radical cations in both case of biphenyl and p-terphenyl.

Key words electrochemical quartz crystal micro-balance, poly-para-phenylene, electroluminescence

References

- [1] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, et al. Blue electroluminescent device based on a conjugated polymer[J]. *Synth. Met.*, 1992, 51:383.
- [2] P. Soubiran, S. Aeiyaeh, J. J. Aaron, et al. Electrosynthesis and spectroscopic characterization of poly-para-phenylene films by oxidation of benzene in liquid sulfur dioxide[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 251:89~102.
- [3] K. Kobayashi, T. X. Yang, K. Maruyama, et al. Electrochemical polymerization of poly-(para-phenylene) and its electrical properties[J]. *Synth. Met.*, 1995, 69:475.
- [4] S. Aeiyaeh, J. E. Dubois, P. C. Lacaze. Medium effect on the anodic fabrication of poly-(p-phenylene) films on platinum electrodes[J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1668~1669.
- [5] K. Ashiley. Properties of electrochemically generated poly-(p-phenylene) [J]. *Electrochim. Acta*, 1989 34: 599~610.
- [6] C. Kvarnstrom, R. Bilger, A. Ivaska et al. An electrochemical quartz crystal microbalance study on polymerization of oligo-p-phenylene[J]. *Electrochim. Acta*, 1998, 43:355~366.
- [7] Sheng-Yun Cui, Su-Moon Park. Electrochemical Growth and Doping Mechanism of Polyaniline and Poly-(p-phenylene) Using in Situ Experiments: *Dissertation for the degree of Doctor of philosophy in the department of chemistry*[A]. Pohang, Korea: Pohang University of Science & Technology, 1999.