

聚{吡咯-2,5-二[(对二甲氨基)苯甲烯]}的电化学和原位拉曼光谱*

延 卫 魏志祥 王丽莉

(西安交通大学环境与化学工程学院, 西安 710049)

戴李宗 田中群

(厦门大学化学与化工学院, 厦门 361005)

摘要 采用电化学循环伏安法(CV)和原位拉曼光谱(*in-situ* Raman)对窄能隙共轭高分子聚{吡咯-2,5-二[(对二甲氨基)苯甲烯]}(PPDMABE)的电化学行为进行了研究. 结果表明, 在不同 pH 值 NaNO₃ 溶液中, PPDMABE 的电化学氧化还原过程中存在吡咯环的氧化态结构与芳式和醌式结构之间的转变. 聚合物在氧化态时吡咯环主要以氧化态存在, 而还原态以芳式和醌式结构吡咯环为主. PPDMABE 在酸性和中性介质中氧化态吡咯环以质子化的状态存在, 而在碱性溶液中氧化态吡咯环既有质子化态, 又有去质子化态的. 在酸性条件下, PPDMABE 较易发生氧化还原反应, 而在碱性条件还原反应则较难发生.

关键词: 共轭高分子, 聚吡咯甲烯, 氧化还原, 循环伏安法, 原位拉曼光谱

具有大 π 共轭结构的高分子通常显示出常规高分子所不具备的性质, 如导电性、电致变色、电致发光、非线性光学等性质. 但共轭高分子通常难溶、难熔, 且掺杂后稳定性较差. 窄能隙共轭高分子具有较低的离子化势能(IP), 因而掺杂后稳定性较好, 近年来受到人们的广泛重视^[1]. 采用五元杂环(吡咯、噻吩等)与醛的缩聚反应合成的聚杂环甲烯是一类新型共轭高分子, 具有非常窄的能隙^[2]和独特的光电性能^[3, 4]. 通过改变醛的种类可以引入不同的修饰基团, 从而可以得到不同性能的共轭聚合物. 在这类高分子中, 聚{吡咯-2,5-二[(对二甲氨基)苯甲烯]}(PPDMABE)是在强酸性水溶液中可溶的共轭高分子. 我们曾利用红外光谱(FT-IR)、紫外-可见光谱(UV-Vis)、X 射线光电子能谱(XPS)等谱学方法对其结构进行了表征^[5], 但以往的研究都局限于非原位的方法. 拉曼光谱(Raman)和电化学技术相结合, 能够得到导电聚合物在不同电位下的结构变化细节和掺杂状态的信息, 近年来广泛用于研究导电高分子的电化学氧化还原过程^[6, 7]. 本文利用电化学原位拉曼光谱(*in-situ* Raman)跟踪了 PPDMABE 的电化学氧化还原过程, 根据光谱的变化, 结合循环伏安图, 讨论了在氧化

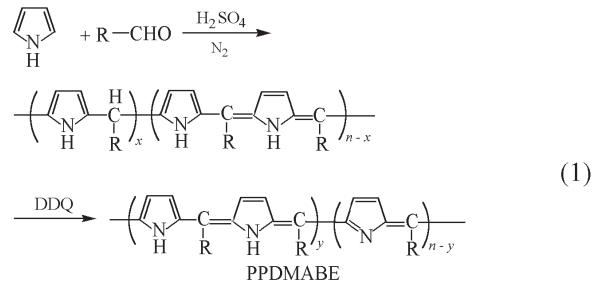
还原过程中 PPDMABE 的结构变化.

1 实验部分

1.1 聚{吡咯-2,5-二[(对二甲氨基)苯甲烯]}(PPDMABE)的合成

吡咯(化学纯)使用前重蒸, 通 N₂ 后冷冻保存备用. 其它药品均为分析纯试剂. 四氢呋喃以金属钠脱水并重新蒸馏.

聚合物 PPDMABE 参照文献[6]合成, 反应如式(1)所示.



DDQ = 2,3-dichloro-5,6-dicyanoquinone
R = *p*-*N,N*-dimethylaminophenyl

取一定量 PPDMABE 溶于四氢呋喃中配成 10% (质量分数) 的溶液, 超声溶解. 过滤, 除去不溶物, 得 PPDMABE 的四氢呋喃溶液.

1.2 电化学循环伏安和原位拉曼光谱表征

电化学循环伏安谱和原位拉曼光谱的测量在单室三电极电解池中进行,工作电极以 Pt 为基底(0.1 cm^2),使用前分别用 6# 金相砂纸, $1 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 抛光,超声清洗,最后用超纯水冲洗后干燥. 将 PPDMAE 的四氢呋喃溶液涂于 Pt 电极表面,溶剂挥发后即得几十微米厚的 PPDMAE 膜,供电化学和原位拉曼光谱测量用. 辅助电极为铂丝,参比电极用饱和甘汞电极(SCE). 所用电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 , 其 pH 值通过加入 HNO_3 或 NaOH 来调节. 电位控制和数据记录采用 PAR173 型恒电位仪, PAR175 型电位程序控制器和 RE-0089X-Y 型记录仪. 电化学原位拉曼光谱研究使用法国 Dilor 公司的 LabRam I 型共焦显微拉曼光谱仪. 光源为美国 Cohere 公司的 Innva200 型氦离子激光器,激发光波长为 514.5 nm .

2 结果与讨论

2.1 电化学循环伏安分析

图 1(a) 为 PPDMAE 膜在 $\text{pH} = 3$ 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液中的电化学氧化过程的循环伏安图. 因为在电极上涂膜所用的 PPDMAE 为未掺杂态的(不导电),所以在循环伏安的开始几圈氧化还原峰峰强逐渐增强至最大值,氧化峰在 -0.32 V , 还原峰在 -0.54 V . 随后由于氧化还原的不完全可逆,氧化还原峰峰强随扫描圈数的增加而逐渐降低. 在循环伏安过程中,PPDMAE 在高电位下为墨蓝色,而在低电位下为棕黄色,这与文献^[5]中质子

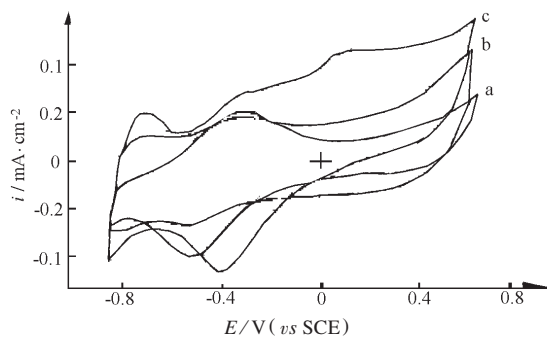


图 1 PPDMAE 在不同 pH 值的 NaNO_3 溶液中的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammetry curves of PPDMAE in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ at different pH
a) $\text{pH} = 3$; b) $\text{pH} = 7$; c) $\text{pH} = 13$

化、去质子化过程中表现出的墨蓝色 \leftrightarrow 棕色的颜色变化相对应,因此可以推断这对氧化还原峰与质子掺杂有关. PPDMAE 膜的颜色加深,说明在向高电位变化的过程中发生了氧化反应而使其共轭程度提高. 为了研究这对氧化还原峰与介质 pH 值的关系,我们分别测定了聚合物在 pH 为 7 和 13 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液中的循环伏安图. 图 1(b) 为 $\text{pH} = 7$ 的 NaNO_3 中的循环伏安曲线. 可以看出,当溶液 $\text{pH} = 7$ 时氧化峰位与 $\text{pH} = 3$ 时基本相同,但被“电容”充电电流所掩盖而变得不明显;而还原峰向低电位移动至 -0.6 V ,同时峰强减弱. 说明在 pH 值提高时由于介质中氢离子浓度下降而导致 PPDMAE 较难被还原. 在 $\text{pH} = 13$ 时,循环伏安曲线(图 1c)的形状与酸性和中性介质中有明显不同,虽然该膜的氧化峰电位基本不变,但被随后出现的氧化峰(0.1 V)所掩盖. -0.6 V 左右没有还原峰出现,而是在 -0.35 V 出现很强的还原峰,并且随循环次数的增加而增强. -0.35 V 、 0.1 V 的这对氧化还原峰与 Pt 电极上的氢离子和氢氧根离子的吸附和脱附峰峰形和峰位非常接近,且在循环伏安结束后可以看到部分裸露的 Pt 电极基底,这说明 PPDMAE 膜在碱性溶液中不稳定,在电化学循环过程中发生了膜与基底的剥离或分解.

2.2 酸性和中性介质中 PPDMAE 的电化学原位拉曼光谱分析

为了从分子水平表征 PPDMAE 膜在不同 pH 值溶液中结构的变化和 pH 值对 PPDMAE 结构变化的影响,我们开展了电化学原位拉曼光谱研究.

图 2 为 PPDMAE 在 $\text{pH} = 3$ 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

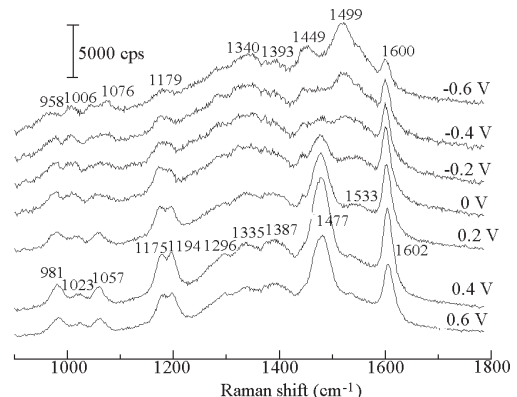


图 2 PPDMAE 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ ($\text{pH} = 3$) 溶液中的原位拉曼光谱

Fig. 2 *In-situ* Raman spectra of PPDMAE in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ ($\text{pH} = 3$)

NaNO₃ 溶液中随电位变化的原位拉曼光谱. 图中电位由低到高变化. PPDMAE 在低电位下的拉曼谱图中, 1 449 cm⁻¹ 和 1 499 cm⁻¹ 分别对应于芳式和醌式吡咯环中 C=C-N 的对称和反对称伸缩振动吸收峰^[6]. 在电位由低电位向高电位阶跃的过程中, 1 449 cm⁻¹ 的峰逐渐减弱直至消失, 相应的在 1 477 cm⁻¹ 处出现新峰并随电位的正移而逐渐增强, 1 499 cm⁻¹ 的峰位向高波数移动, 在 +0.2 V 时已移到 1 533 cm⁻¹, 而峰强逐渐减弱直至消失. 1 477 cm⁻¹ 的峰对应于质子化的氧化态吡咯环的 C=NH⁺ 伸缩振动^[9], 因此可以断定在氧化过程中吡咯环发生了氧化反应. 950 ~ 1 110 cm⁻¹ 的一组峰对应于芳式和醌式吡咯环的变形振动^[8,10], 其在低电位和高电位下峰形和峰位的明显不同也说明吡咯环发生了氧化反应. 1 178 cm⁻¹ 和 1 600 cm⁻¹ 的峰分别对应于苯环的 C-H 面外弯曲振动和 C=C 的伸缩振动^[6]. 这两个峰以及 1 600 cm⁻¹ 等处的峰随电位正移而逐渐增强, 主要是因为较高电位下聚合物共振程度增大, 一是引起聚合物本身共振效应增强, 二是在激光照射下(激发波长 514.5 nm), 与聚合物产生了共振拉曼散射效应, 因而导致拉曼谱图随之增强. PPDMAE 拉曼谱图变化最明显的电位在 -0.4 ~ 0.2 V 之间, 与循环伏安图中的氧化峰的电位范围基本相同.

在 pH = 7 时, PPDMAE 的拉曼谱图随电位变化的规律与 pH = 3 时基本一致. 但是可以看到在由低电位向高电位移动时, 在中间一段比较宽的

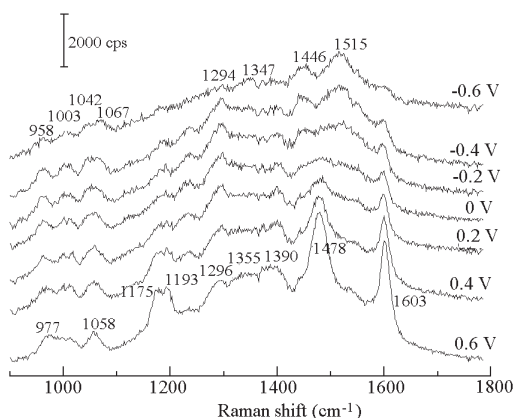
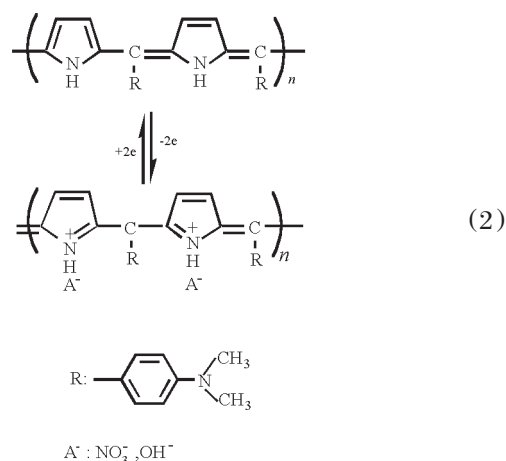


图 3 PPDMAE 在 1 mol · L⁻¹ NaNO₃ (pH = 7) 溶液中的原位拉曼光谱

Fig. 3 *In-situ* Raman spectra of PPDMAE in 1 mol · L⁻¹ NaNO₃ (pH = 7)

电位范围内 C=C-N 的对称伸缩振动(1 446 cm⁻¹)和 C=NH⁺(1 478 cm⁻¹)的振动峰强度变化比较缓慢(图 3). 说明在中性环境中, PPDMAE 的氧化过程比在酸性条件下缓慢, 这与循环伏安图上氧化峰变宽的现象是一致的. 同时, 中性环境中 C=NH⁺(1 478 cm⁻¹)的振动峰强度一直增加, 而不象在 pH = 3 时能达到一个极值, 这可能是因为在中性环境中 PPDMAE 的电导率较低, 电位升高过程中主链上一直有吡咯环发生氧化所致.

综合以上分析, 我们认为 PPDMAE 在中性和酸性介质中的电化学氧化过程是主链上吡咯环发生氧化反应, 芳式和醌式的吡咯环氧化为氧化态吡咯环. PPDMAE 在中性和酸性介质中的氧化还原过程如(2)所示.



2.3 碱性介质中 PPDMAE 的电化学原位拉曼光谱分析

与循环伏安图的变化相对应, pH = 13 的介质中的拉曼谱图(图 4)峰的变化与酸性和中性溶液中的拉曼谱图有明显不同. 其中, 氧化态吡咯环 C=N(1 397 cm⁻¹)的振动明显增强, 在还原电位下该振动仍然存在, 而质子化的氧化态吡咯环的 C=NH⁺伸缩振动(1 485 cm⁻¹)明显减弱, 说明在碱性条件下由于 OH⁻ 的存在, 部分质子化的吡咯环被中和. 同时, 由于氢离子的浓度太低, 聚合物还原较难, 即使在 -0.8 V 电位下仍然有较多的氧化态吡咯环的存在. 同时, 与酸性和中性介质中相比, 侧基苯环的 C-H(1 186 cm⁻¹)键的面内变形振动和 C=C 伸缩振动(1 596 cm⁻¹)明显减弱, 这说明高 pH 值条件下链的存在构象与酸性条件下有明显不同. 在酸性条

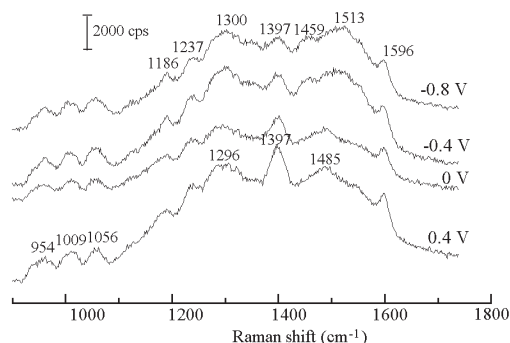


图 4 PPDMAE 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ ($\text{pH} = 13$) 溶液中的原位拉曼光谱

Fig. 4 *In-situ* Raman spectra of PPDMAE in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ ($\text{pH} = 13$)

件下,侧基的叔氮原子部分质子化^[11]而氧化态的吡咯环也是质子化态的,侧基与主链的相互作用较强,聚合物链采取较为伸展的构象,所以苯环 C-H 键的面内弯曲振动较强;碱性条件下则刚好相反,未质子化的侧基与部分脱质子化的主链相互作用较弱,高分子链采取较为卷曲的构象,苯环 C-H 键的面内弯曲振动较弱;中性溶液中链的构象介于二者之间。同时,由于碱性条件下侧基未质子化,侧基苯环与 N 原子之间($\phi-N$)的伸缩振动峰(1296 cm^{-1})较酸性介质明显增强。另外,碱性环境中与吡咯环有关的一组振动峰($950 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$)变化不如中性和酸性中明显,说明在碱性环境下氧化还原过程中主链的变化较小,这主要是碱性溶液中 PPDMAE 较难还原造成。因此在碱性溶液中,氧化态的 PPDMAE 中吡咯环也是以醌式、芳式和氧化态三种状态存在,但氧化态吡咯环既有质子化的,又有去质子化的;还原态的 PPDMAE 中吡咯环主要以芳式和醌式存在,同时含有部分未被还原的氧化态吡咯环。

3 结 论

对 PPDMAE 电化学循环伏安法和原位拉曼

光谱的研究表明:(1)PPDMAE 电化学氧化还原过程中有一对氧化还原峰, $\text{pH} = 3$ 时氧化峰在 -0.32 V , 还原峰在 -0.54 V 。随 pH 值的升高氧化峰峰位基本不变,而还原峰峰位向低电位移动,说明聚合物的氧化还原过程随体系 pH 值的升高而变得较为困难。(2)PPDMAE 中存在三种结构的吡咯环:芳式、醌式和氧化态吡咯环。在酸性和中性介质中,还原态 PPDMAE 中以芳式和醌式为主;氧化态中则以氧化态吡咯环为主,并主要以质子化的形式存在。而在碱性介质中 PPDMAE 中的吡咯环除了酸性和中性介质中的存在形式以外,氧化态和还原态中均存在部分去质子化的吡咯环。

References

- 1 Jean R. *Chem. Rev.*, **1997**, **97**: 173
- 2 Jenekhe S A. *Nature*, **1986**, **322**: 345
- 3 Jenekhe S A, Lo S K, Flom S R. *Appl. Phys. Lett.*, **1989**, **54**: 2524
- 4 Jenekhe S A, Chen W C, Flom S R, Lo S K. *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, **57**: 126
- 5 Yi WH, Wang LL, Yan W, Wan MX. *Chinese Journal of Polymer Science*, **2000**, **1**: 36 [易文辉,王丽莉,延卫,万梅香. 高分子学报 (*Gaofengzi Xuebao*), **2000**, **1**: 36]
- 6 Zhong C J., Tian Z Q. Tian Z W, *J. Phy. Chem.*, **1990**, **94** (5): 2171
- 7 Gao JS, Tian ZQ, Xue Q. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **1996**, **16**(1): 47 [高劲松,田中群,薛奇. 光谱学与光谱分析 (*Guangpuxue yu Guangpu Fenxi*), **1996**, **16**(1): 47]
- 8 Kofranek M, Kovár T, Karpfen A, Lischka H. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**: 4464
- 9 Pettinger B, Friedrich A, Tiedemann U. *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, **49**: 280
- 10 Chen W C, Jenekhe S A. *Macromolecules*, **1995**, **28**: 465
- 11 Zhang RF, Zheng HP, Shen JC. *Chem. J. Chinese Universities*, **1998**, **19**(1): 144 [张瑞丰,郑海鹏,沈家骢. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1998**, **19**(1): 144]

Electrochemical and *in-situ* Raman Spectroscopic Studies of Poly{(pyrrole-2, 5-diyl)[(*p*-*N*, *N*-dimethylamino)benzylidene]}*

Yan Wei Wei Zhi-Xiang Wang Li-Li

(College of Environment and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Dai Li-Zong Tian Zhong-Qun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Cyclic voltammetry (CV) and *in-situ* Raman spectroscopy were used to study the electrochemical properties of the narrow band-gap conjugated polymer poly {(pyrrole-2, 5-diyl)[(*p*-*N*, *N*-dimethylamino) benzylidene]}(PPDMABE). The results reveal that the pyrrole rings in oxidized state of PPDMABE exist in oxidized state, while in reduced state aromatic and quinonoid structure pyrrole rings co-exist. The electrochemical reduction of PPDMABE is easier in acid solutions than in base solutions. In acidic and neutral media, the oxidized pyrrole rings exit in the form of protonized state, while in basic media they exit both in the form of protonized and deprotonized states.

Keywords: Conjugated polymer, Poly (pyrrolyl methine), Redox, *in-situ* Raman spectroscopy, Cyclic voltammetry