苯胺四聚体与聚乙二醇嵌段及星型共聚物的合成及表征

卢伟涛 杨继萍*

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院 北京 100191)

摘要 以氨基封端的苯胺四聚体为基础, 通过将端氨基取代为不同数量的羧基, 得到了一系列连接臂数不同的苯胺四聚体-聚乙二醇共聚物, 对反应历程中的各阶段产物进行了结构表征, 并对苯胺四聚体及最终产物进行了电化学性能测试. 结构表征证明反应按照设计路线成功进行并得到了理想的产物; 循环伏安特性曲线表明, 共聚物基本保留了苯胺四聚体的电化学性能, 可以发生从还原态到中间态再到氧化态的转变.

关键词 苯胺齐聚物; 聚乙二醇; 嵌段共聚物; 星型共聚物

Synthesis and Characterization of Tetraaniline-Polyethylene Glycol Block and Star-shaped Copolymers

Lu, Weitao Yang, Jiping*

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract In this paper, three block or star-shaped tetraaniline-polyethylene glycol copolymers were obtained using a series of methylbenzenesulfonyl chloride homologous compounds as intermediates. To achieve this goal, firstly, tetraaniline was synthesized by 4-aminodiphenylamine through redox reaction in an acidic acetone solution; tetraaniline was then reacted with 4-toluene sulfonyl chloride, 2,5-dimethylbenzenesulfonyl chloride and 2-mesitylenesulfonyl chloride, respectively, to give a series of sulfamide intermediate products with different amounts of capped methyl groups on the benzene ring. These sulfamide intermediate products were oxidized by potassium permanganate, to turn the capped methyl groups equally into carboxyl groups. At last, methoxy polyethylene glycol (PEG) was reacted with these carboxyl groups through esterification reaction to give the tetraaniline-polyethylene glycol copolymers, in which the number of PEG chains was determined by the number of methyl groups on the intermediate products mentioned above. Structure characterization of all related products within the routes, as well as electrical chemical property test of tetraaniline and final products, was carried out using FT-IR, ¹H NMR, UV-Vis, GPC and electrochemical workstation. The results of structure characterization suggested that ideal products were synthesized successfully through designed routes, the cyclic voltammogram and conductivity data suggested that the electrical chemical property of these copolymers was similar with that of tetraaniline, possessing the typical change of oxidation-reduction states. As polyaniline is a typical electrochromism material, whose electrochromism capability is majorly succeeded by tetraaniline, these copolymers could be used in an electrochromism device, in which tetraaniline acts as electrochromism material, while polyethylene glycol acts as ion conducting material. Compared with electrochromism devices formed by polyaniline and polyethylene glycol separately, the ones formed by these copolymers would be much more compatible and processible. Furthermore, the micro structure of an electrochromism device could be formed through copolymers' self-assembly, and the micro phase morphology of the structure could be modified by adjusting the molecular weight of each segment, as well as the number of polyethylene glycol chains.

Keywords aniline oligomer; polyethylene glycol; block copolymer; star-shaped copolymer

1 引言

在聚乙炔的导电能力于1977年被发现之后^[1], 近年来, 导电高分子材料逐渐成为了导电材料研究的热点. 聚苯胺作为一种常见的导电高分子材料, 因其同时具有的电致变色等特殊性能^[2,3], 而在众多导电高分子中备受关注. 高分子材料作为电致变色材料的独特优势在于, 这类材料分子可设计性强、对比度高、响应时间短、

着色效率高, 具有良好的商业应用前景^[4~6].

在实际应用的电致变色器件中, 电致变色材料需要与离子传导材料配合使用^[2], 电致变色材料多为刚性分子链, 离子传导材料多为柔性分子链, 二者之间存在相容性不佳的问题^[7,8]. 如果能够合成这两类材料的共聚物, 则可以完美解决这一问题. 而电致变色器件也因此而有可能通过合适条件诱导下的自组装而自然成型^[9,10], 节省了大量成本.

* E-mail: jyang@buaa.edu.cn; Tel: 010-82338955

Received November 17, 2012; published December 6, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21174009).

项目受国家自然科学基金(No. 21174009)资助.

另一个制约聚苯胺材料商业应用的重要问题是,聚苯胺材料因其不溶不熔而后续加工困难.有研究者发现,分子量较低的苯胺齐聚物,例如苯胺四聚体,拥有与大分子量聚苯胺材料相类似的光电性能^[11~13].而苯胺齐聚物的加工性能则因为分子量的降低而有了很大提高.

针对这一系列问题,合成苯胺齐聚物与离子传导材料——聚乙二醇的共聚物被认为是一种有效的改性手段^[14].为了实现对其自组装结构尺寸的控制,本文通过改变共聚物中聚乙二醇链段的臂数合成了一系列新型共聚物,这些共聚物的合成及表征研究为制备新型电致变色器件奠定了基础.

2 结果与讨论

2.1 反应路线设计

本文通过四步反应分别得到了三种 PEG 臂数不同的 OAni-PEG 共聚物,按照 PEG 臂数的不同分别命名为 CP01, CP02 和 CP03,以 CP01 为例的反应路线图如图 1 所示.

CP02 和 CP03 的合成与 CP01 合成的差别在于第二步反应中,与苯胺四聚体反应的试剂分别为 2,5-二甲苯磺酰氯和 2,4,6-三甲基苯磺酰氯,以获得不同数量的取代甲基,如图 2 所示.

图 1 合成 CP01 的反应历程示意图
Figure 1 Schematic synthesis route of CP01

2.2 产物结构表征

我们对上述三种产物以及反应历程中的中间产物进行了充分的表征.本文将对三种最终产物,以及产生其电化学性能的根源组分——苯胺四聚体的测试结果进行详细介绍,中间产物则以 CP01 合成路线中的几种中间产物为例进行简要说明.

本文中第一步反应的产率为 87%,得到的苯胺四聚体为紫黑色晶体.

附图 1 和 2(见支持信息)所示为苯胺四聚体的核磁共振谱和红外谱图.其中,附图 1 中核磁测试的实验溶剂为氘代甲醇,图中 4.906, 3.330 处为溶剂峰,其余的峰位归属如下: A: 7.291; B: 7.149; C: 7.091; D: 7.016; E: 6.931; F: 6.910; G: 6.791; H: 6.770; I: 2.177. 其中 A~F 的峰面积积分与 G~H 的峰面积积分比约等于 3,这正是理论上苯胺四聚体结构内苯环结构与醌式结构的含量比.

附图 2(见支持信息)的红外谱图中, 3380 cm^{-1} 归属于 NH_2 的吸收, 1510 和 1600 cm^{-1} 则分别对应苯和醌结构的吸收, 1300 cm^{-1} 归属于 C-N 吸收, 825 和 505 cm^{-1} 是对位取代苯环的吸收, 740 cm^{-1} 则是单取代苯环的特征吸收.与四聚体相比,作为反应物的 4-氨基二苯胺在 3380 cm^{-1} 以及 740 cm^{-1} 的吸收更为明显.

附图 3(见支持信息)为苯胺四聚体的紫外-可见光谱图及其循环伏安曲线.紫外光谱以四聚体的 5×10^{-6}

图2 2,5-二甲基苯磺酰氯和2,4,6-三甲基苯磺酰氯的结构式
Figure 2 Structural formula of 2,5-dimethylbenzenesulfonyl chloride and 2-mesitylenesulfonyl chloride

g/mL 乙醇溶液测试, 四聚体在 307 nm 处和 590 nm 处出现了两个吸收峰, 分别对应了苯式共轭结构和醌式共轭结构. 电化学测试中, 电解液采用 1.0 mol/L 的盐酸, 扫描速率为 50 mV/s. 四聚体的测试结果与文献中聚苯胺的 CV 曲线相似^[16], 在 0.46 和 0.69 V 处出现两对氧化峰, 0.24 和 0.50 V 则是与氧化峰对应的可逆还原峰.

第二步反应中, 三种磺酰胺中间体的产率分别为 97%, 72% 和 54%, 三种产物均为紫黑色粉末.

图 3 所示为 XA01 的核磁及红外测试谱图. 核磁测试溶剂为氘代甲醇, 与苯胺四聚体的核磁谱图相比, 一个新苯环的引入使得化学位移 6~8 范围内的峰位变得更为复杂, 此外 XA01 在化学位移 2.587 处出现了新峰, 它归属于 XA01 的端甲基. 与苯胺四聚体的红外谱图相比, XA01 在 1150 cm^{-1} 处出现了一个明显的强峰, 它归属于新形成的磺胺键.

第三步反应中, 三种羧酸中间体的产率分别为 74%, 82% 和 56%, 三种产物均为黑色粉末.

图 4 所示为 SS01 的核磁及红外测试谱图. 核磁测试溶剂为氘代甲醇, 与 XA01 相比, SS01 的核磁图谱中, 端甲基的峰消失; 但由于 SS01 只能溶于有限几种氘代溶剂, 致使本应出现在高化学位移位置的端羧基峰位, 由于 SS01 与溶剂的活泼氢交换而未能出现. 与 XA01 的红外谱图相比, SS01 在 1710, 850, 680 cm^{-1} 等处出现的一系列峰都是羧酸基团的典型特征, 其中 1710 cm^{-1} 为 C=O 伸缩振动峰, 850 cm^{-1} 为 C-O 键的变形振动峰, 680 cm^{-1} 为 O-H 键的变形振动峰.

最后的酯化反应中, 三种最终产物的产率分别为 56%, 51% 和 57%, 三种产物均为黑色粉末. 经 GPC 测试, 三种产物的分子量与理论吻合较好, 并表现出了不错的单分散性, 经 GPC 测试三者的分子量分别为 1211(理论值 $M_n=1250$)、1923(理论值 $M_n=2000$) 以及 2542(理论值 $M_n=2750$), 分子量分布系数则分别为 1.3, 1.3 和 1.4.

室温下, 在 100 mL 乙醇中, 三种产物的溶解度分别为 10 mg, 16 mg 和 21 mg.

图 5 所示为三种产物的红外和紫外光谱谱图. 由红外谱图中可以看到, 连上新的 PEG 链之后, 几个苯胺四聚体的典型特征峰, 例如 1510, 1600 以及 1300 cm^{-1} 等得到了保留, 而几个明显的新峰, 例如 3400 cm^{-1} 处以及 1100 cm^{-1} 处归属于 -CH₂-O- 长链的宽大吸收峰, 以及 1650 cm^{-1} 处归属于酯基的窄小吸收峰, 都证明了 PEG 链段的成功引入. 此外值得注意的是, 3400 cm^{-1} 处代表

图3 XA01 的核磁氢谱和红外光谱
Figure 3 ¹H NMR and infrared spectra of XA01

PEG 链段的峰高与 1510 cm^{-1} 处代表苯胺四聚体链段的峰高之比从上到下依次递增, 这也证明了共聚物中 PEG 的含量是依次增加的.

几种产物的紫外光谱谱图分别以它们的 5×10^{-6} g/mL 的乙醇溶液测试, 图中同样出现了对应于苯式共轭结构和醌式共轭结构的两个吸收峰, 但发生了微小的蓝移, 且三种产物蓝移的量随 PEG 臂数的增加而逐渐加大. 图中 CP01 两个吸收峰分别出现在 302 nm 和 581 nm, CP02 的吸收峰位于 298 nm 和 577 nm, CP03 的吸收峰则蓝移到了 297 nm 和 557 nm. 这与 PEG 链段引入后, 苯胺四聚体上电子云的偏移有关, 偏移的量随 PEG 臂数而增加.

本文利用四探针法测试了苯胺四聚体以及三种产物经盐酸掺杂后的电导率, 根据四探针测试结果, 苯胺四聚体的电导率为 $\approx 10^{-2}$ S/cm, 而 CP01, CP02, CP03 的电导率均为 $\approx 10^{-5}$ S/cm, 可见在 PEG 链段引入后, 聚合物的电导率下降较为明显, 但仍有保留. 电活性方面, 图 6 所示是三种产物的循环伏安特性曲线, 实验中电解液采用 1.0 mol/L 的盐酸, 扫描速率为 50 mV/s. 与苯胺四聚体相比, CP01 与 CP02 的相应峰值随着 PEG 链段的

图4 SS01的核磁共振谱和红外光谱
Figure 4 ^1H NMR and infrared spectra of SS01

增加循序向高电位方向发生移动,这是由于依次增强的PEG链段的吸电子作用所导致;另外,柔性的PEG链段对苯胺四聚体的包裹作用也使得在苯胺四聚体氧化还原过程中离子的注入和抽出变得困难,使这一过程越来越难以发生,峰高逐渐降低,峰值也越来越不明显.对于CP03,我们只能通过曲线的起伏判断氧化还原过程的发生,而难以判断峰的具体位置.这也可以对前述电导率的变化趋势作出解释.可以预测,如果继续增加PEG链段的含量,将难以保存苯胺四聚体的电活性,而CP03应该较为接近此一含量的临界值.故而可以得出结论,本文制备的一系列共聚物较好地保留了苯胺四聚体原有的电活性,可以用于相关电化学应用.

3 结论

本文通过化学氧化反应合成了苯胺四聚体,并通过自主设计反应路线合成了苯胺四聚体与不同臂数的PEG相连接的共聚物.红外、紫外、GPC等多种测试结果证明了产物的成功合成.通过循环伏安曲线的测试,证明这一系列共聚物均基本保留了苯胺四聚体的电化学活性,可以用于电化学相关应用.如果能够利用嵌段

图5 三种产物的红外(上)和紫外光谱图(下)
Figure 5 Infrared (top) and UV-Vis (bottom) spectra of three copolymers CP01, CP02 and CP03

共聚物的特性实现此系列产物的可控自组装,则这一系列共聚物在电子元器件制造方面必将具有无比光明的应用前景.

4 实验部分

反应路线以CP01为例,其他产物的合成可参考CP01进行.

4.1 第一步:苯胺四聚体的制备

苯胺四聚体参考文献合成^[13,16],具体步骤如下:向500 mL三口烧瓶中加入250 mL丙酮和200 mL的1.0 mol/L稀盐酸混合液,投入5.50 g (30.0 mmol) 4-氨基二苯胺,于冰浴中搅拌使其完全溶解得溶液A;将25 mL丙酮和25 mL去离子水混合,加入5.50 g (24.0 mmol)过硫酸铵,搅拌使其完全溶解,剧烈搅拌状态下滴加到溶液A中.继续冰浴反应4 h,产物用砂芯漏斗减压抽滤,滤饼经0.1 mol/L稀盐酸和丙酮洗涤,最后在大量0.1 mol/L的氨水中搅拌过夜脱掺杂,抽滤,产物在烘箱中干燥24 h后移至真空烘箱50 °C干燥48 h.所得苯胺四聚体在无水乙醇溶液中重结晶后使用.

图6 CP01 (a), CP02 (b)及CP03 (c)薄膜在 1.0 mol/L 的 HCl 溶液中的 CV 曲线

Figure 6 Cyclic voltammetry curves of CP01 (a), CP02 (b) and CP03 (c) films in 1.0 mol/L HCl solution, where 1.0 mol/L HCl was used as electrolyte, the scanning rate was 50 mV/s

4.2 第二步: 端氨基上的取代反应

将 200 mL 无水 THF 加入 500 mL 单口烧瓶中, 加入 1.84 g (5.0 mmol) 苯胺四聚体和 1.01 g (10.0 mmol) 三乙胺, 置于冰浴中搅拌 30 min; 将 1.14 g (6.0 mmol) 对甲苯磺酰氯溶于 50 mL 无水 THF 中, 置于恒压滴液漏斗

滴入上述混合溶液中. 撤除冰浴后, 于室温下密封反应 12 h, 之后将反应混合物倾入大量 0.1 mol/L 稀盐酸中, 过滤后以乙醚清洗滤饼, 最后以蒸馏水洗涤多次, 干燥后使用. 记之为 XA01.

4.3 第三步: 甲基的氧化反应

向 500 mL 三口烧瓶中加入 200 mL 蒸馏水, 加入 2.09 g (4.0 mmol) XA01 和 0.0728 g (0.2 mmol) 十六烷基三甲基溴化铵, 搅拌分散并升温至 50 °C; 将溶于 50 mL 蒸馏水中的 1.42 g (9.0 mmol) 高锰酸钾水溶液滴入上述混合液. 反应 6 h 后过滤反应混合液, 以大量 0.1 mol/L 稀盐酸淋洗滤饼, 使产物充分酸化, 之后水洗至 pH 为中性, 干燥所得固体粉末在无水乙醇溶液中重结晶后使用. 记之为 SS01.

4.4 第四步: 酯化反应

向 500 mL 三口烧瓶加入 150 mL 无水 THF, 依次加入 0.5530 g (1.0 mmol) SS01, 1.1250 g (1.5 mmol) 聚乙二醇单甲醚和 0.0240 g (0.2 mmol) 4-二甲氨基吡啶, 搅拌溶解; 将 0.3840 g (2.0 mmol) 1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐溶于 50 mL 无水 DMF 中, 滴入上述溶液, 50 °C 油浴下反应 24 h. 将反应混合物蒸干后, 以二氯甲烷淋洗一次, 之后以 70 °C 热水淋洗多次, 干燥即得到最终产物, 记为 CP01.

References

- [1] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc.* **1977**, 16, 578.
- [2] Somani, P. R.; Radhakrishnan, S. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 77, 117.
- [3] Zeng, X.; Ko, T. *Polymer* **1998**, 39, 1187.
- [4] Cihaner, A.; Mert, O.; Demir, A. S. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 1333.
- [5] Sangeeth, C. S. S.; Jaiswal, M.; Menon, R. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, 21, 1.
- [6] Beaupre, S.; Breton, A. C.; Dumas, J.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1504.
- [7] Argun, A. A.; Aubert, P. H.; Thompson, B. C.; Schwendeman, I.; Gauppi, C. L.; Hwang, J.; Pinto, N. J.; Tanner, D. B.; MacDiarmid, A. G.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4401.
- [8] Yin, B.; Jiang, C.; Wang, Y.; La, M.; Liu, P.; Deng, W. *Synth. Met.* **2010**, 160, 432.
- [9] Huang, L.; Hu, J.; Lang, L.; Chen, X.; Wei, Y.; Jing, X. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1559.
- [10] Hu, J.; Zhuang, X.; Huang, L.; Lang, L.; Chen, X.; Wei, Y.; Jing, X. *Langmuir* **2008**, 24, 13376.
- [11] Lu, F.; Wudl, F.; Novak, M.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8311.
- [12] Wang, Y.; Tran, H. D.; Kaner, R. B. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 35.
- [13] Zhang, Z.; Yang, J. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 1247. (张增阳, 杨继萍, 化学学报, **2011**, 69, 1247.)
- [14] Deepa, M.; Ahmad, S.; Sood, K. N.; Alam, J.; Ahmad, S.; Srivastava, A. K. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 7453.
- [15] Chen, W. K.; Hu, W. C.; Hsu, C. Y.; Ho, K. C. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 4408.
- [16] Sun, Z.; Kuang, L.; Jing, X.; Wang, X.; Li, J.; Wang, F. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, 23, 496. (孙再成, 邝力, 景遐斌, 王献红, 李季, 王佛松, 高等学校化学学报, **2002**, 23, 496.)

(Cheng, B.; Lu, Z.)