

专·论·与·综·述

可溶性导电高分子的合成

戴黎明 冒怀庆

(CSIRO, Division of Chemicals and Polymers Private
Bag 10, Clayton, Victoria 3168, Australia)

钱人元

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 本文以聚乙炔类导电高分子为重点简要地综述了可溶性导电高分子的合成与研究现状。

关键词 聚乙炔, 可溶性导电高分子, 有机合成

Shirakawa 等人^[1]在 1977 年首先发现聚乙炔经碘“掺杂”(doping)后,其电导率可增加 13 个数量级。这一发现促进了导电高分子学科的诞生。近 20 年来,随着对聚乙炔导电机理研究的不断深入和合成方法的不断改进,聚乙炔的电导率已被提高到 $10^5 \text{S/cm}^{[2]}$ 。与此同时,大量的新型导电高分子材料见诸报道(见表 1)^[3~6]。从表 1 可见,共轭双键或共轭双键与带有未成键 p -轨道的杂原子(如 N、S 等)的偶合是高分子导电的必要条件。这是因为象金属导电需有自由电子和供电子运动的轨道一样,高分子导电需要具备 2 个条件:(1)需要有电荷载体;(2)可供电荷载体自由运动的分子轨道。由于大多数有机高分子本身并不含有电荷载体,故导电高分子所必需的电荷载体得由“掺杂”过程来提供。而导电高分子链中的共轭结构则为这些电荷载体的自由运动提供了分子轨道。共轭结构一方面为高分子导电提供了必要条件,另一方面由于其固有的刚性和易氧化性而导致导电高分子材料加工性能差、稳定性低,使得导电高分子材料难于实用化。近年来,人们在研究如何提高导电高分子材料的稳定性(由于篇幅所限,不在本文讨论之中)的同时,也在设法改善其加工性能。提高导电高分子材料加工性能的重要途径之一是合成可溶性导电高分子。大量的研究

结果表明^[7~9],可溶性导电高分子可通过以下几条途径制得:(1)引入侧基;(2)共聚;(3)中间体转换。下面将以聚乙炔类导电高分子为重点简要地综述上述各类反应和相应可溶性导电高分子的合成。

1 引入侧基

一般来说,高聚物的性能会随侧基的引入起很大的变化。如由反应式-1 合成的聚甲基乙炔和聚苯基乙炔可溶于大多数有机溶剂。经碘“掺杂”后,发现其电导率较导电聚乙炔低几个数量级^[10,11]。导致取代聚乙炔电导率低可能是



戴黎明 研究员。1961 年生,1983 年毕业于浙江大学,1991 年获澳大利亚国立大学化学博士学位,1990~1992 年,在英国剑桥大学 Cavendish 实验室做博士后研究,1992 年 6~10 月在美国 University of Illinois at

Urbana-Champaign 短期访问、研究后到澳大利亚联邦科学和工业研究院(CSIRO)工作至今。主要研究方向包括导电高分子材料的合成和改性、高分子溶液及其界面结构的研究、医用高分子材料的合成和改性。已在国际性刊物上发表学术论文及专利近 30 篇。曾被收入世界名人录。

* 本文的编写得到中国科学院上海有机化学研究所史观一教授的鼓励和帮助,谨致谢忱。

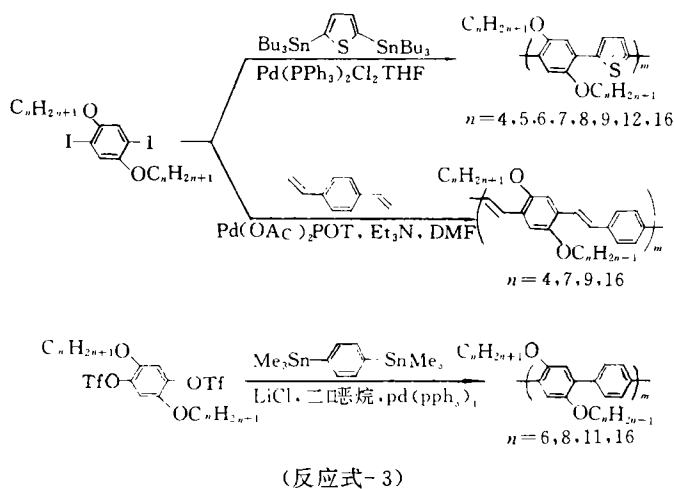
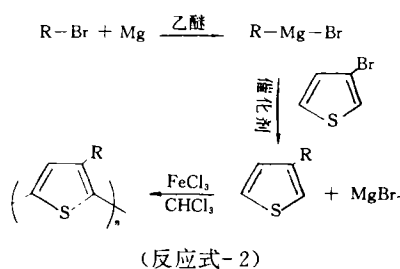
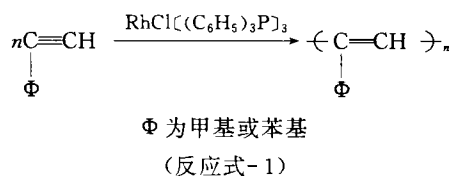
表 1 导电高分子

聚合物名称 (电导率发现日期)	结 构	电导率 S/cm
I. 聚乙炔类		
聚乙炔 (1977)		1.7×10^5
聚吡咯 (1979)		7.5×10^3
聚噻吩 (1981)		10^3
II. 聚苯类		
聚对苯 (1979)		10^3
聚对乙苯 (1979)		5×10^3
聚苯胺 (1980)		200

在噻吩和吡咯环上引入烷基支链可制得可溶性的聚噻吩和聚吡咯等导电高分子^[12~15]。当这些烷基支链的末端带有磺酸基时所得的取代聚噻吩或聚吡咯可溶于水^[14,15]。有关烷基取代聚吡咯的报道尚不多见,主要是由于烷基取代吡咯较难合成^[16]。合成烷基取代聚噻吩的最常见方法见反应式-2^[5,17]。由这一方法制得的取代聚噻吩不但可溶、可熔融,而且有非常有趣的热致变色效应(thermochromism)的溶致变色效应(solvatochromism)^[18~21]。经碘“掺杂”后其最高电导率为:聚甲基噻吩(450~510S/cm),聚乙基噻吩(270 S/cm)。带有较长烷基支链的聚噻吩其电导率随支链长度的增加而降低^[22,23]。

用引入侧基的方法人们亦制得了可溶性的

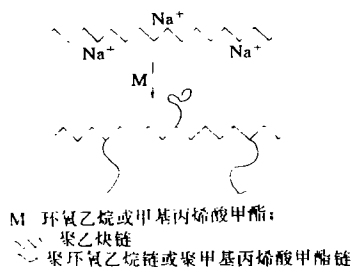
由于取代基的空间位阻作用使共轭双键主键扭曲而导致 *p*-轨道电子云有效重叠率降低。



取代聚苯和聚苯胺^[24,25](虽然后者本身即可溶于少数有机溶剂和质子酸,如 *N*-甲基吡咯烷酮、 H_2SO_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 和 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)^[26,27]。近来, Yu 等人用钯类催化体系将不同长度的烷基以支链的形式引入到共轭双键主链上而制得一系

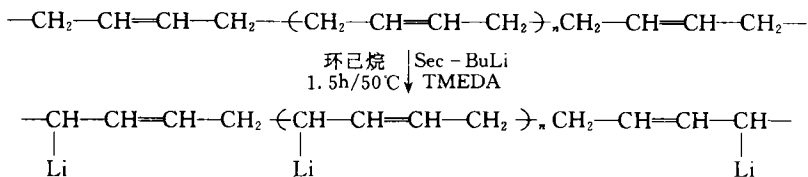
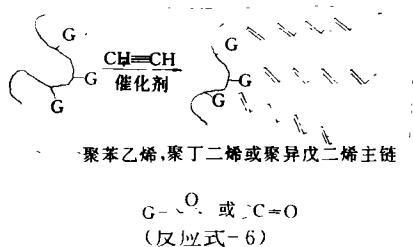
列可溶性导电高分子(见反应式-3)^[8]。他们发现这类聚合物不但具有液晶的性能而且其他与共轭结构密切相关的物理性能(如光导性、非线性光学特性等)均随液晶的有序取向而有所加强。

1S/cm。其电导率之所以不高是因为：(1)聚环氧乙烷不能导电；(2)聚环氧乙烷支链破坏了共轭结构的连续性。聚乙炔/聚甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物的电导率尚未见报道。



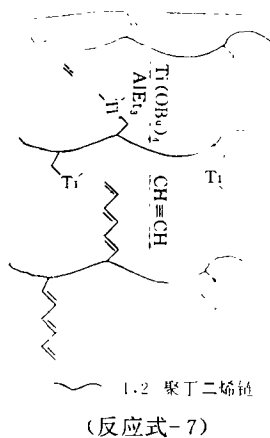
(反应式-5)

由于上述方法存在打断共轭结构连续性的缺点，后来将共轭链接枝到可溶性高分子主链上的方法引起人们更大的关注。其要点是用可溶性高分子主链上的活性点来引发乙炔接枝聚合，或者将共轭链用化学偶联的方法接枝到可溶性的高分子主链上。例如，Baker 和 Bates 首先用间氯过苯甲酸氧化分子量单分散的聚异戊二烯或聚苯乙烯主链使其产生环氧亲电性活性中心，然后用 $Ti(OBu)_4/AlEt_3$ 催化体系将乙炔在这些活性点上引发聚合^[33,34]。与此法类似，Baker 和 Bates 也曾将醛或酮等活性基团引入到聚苯乙烯、聚丁二烯或聚异戊二烯分子链上，然后在这类活性基团上引发聚合乙炔(见反应式-6)^[35]。

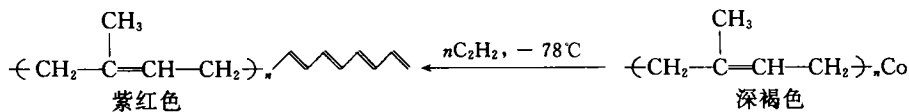


由反应式-6 可见，聚乙炔活性链有可能被另一载体分子上的活性基团终止而形成分子间 C—C 链。但所得聚乙炔链的长度是可以适当选择所加入的单体与活性基团的比例而加以控制的。当所生成的共聚物中聚乙炔链较短时，可溶于常见的有机溶剂且呈紫红色。光散射结果表明^[36]，这些共聚物在溶液中以凝聚态存在，聚乙炔链形成拉长的非晶态核心。当聚乙炔链较长时，所得共聚物不溶于合成时所用的溶剂(即甲苯)，且聚乙炔链结晶析出^[37]。

此外，Destri 等人^[38,39] 曾用 $Ti(OBu)_4/AlEt_3$ 改性 1,2-聚丁二烯使之产生活性点来引发乙炔接枝聚合(见反应式-7)。与此同时，他们亦用丁基锂处理 1,4-聚丁二烯在其分子链上



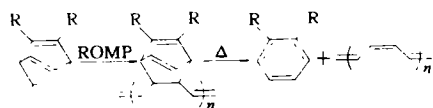
引入活性锂，然后使之与 $Ti(OBu)_4$ 反应形成 Ziegler-Natta 催化体系来引发乙炔接枝聚合(见反应式-8)^[40,41]。由这一方法制得的接枝聚乙炔虽然可溶于有机溶剂，但从光谱和形态来看与聚乙炔均聚物差别不大。其溶液产生凝聚现象。因此，这一体系很可能是一种悬浮液^[42]。



(反应式-10)

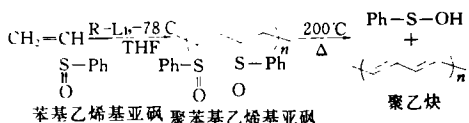
3 中间体转换法

最常见的由中间体转换制取聚乙炔的方法之一是由 Feast 等人报道的开环聚合反应(见反应式-11)^[50]。这一方法已被用于制取可溶性聚苯乙烯与聚乙炔等嵌段共聚物中的聚乙炔链段^[51,52]。



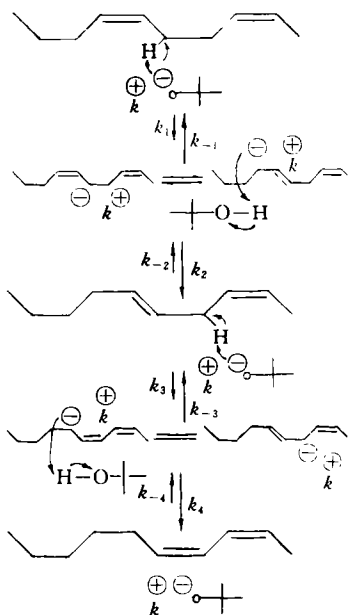
(反应式-11)

类似地,人们亦用加热聚苯基乙烯基亚砜〔Poly(phenyl vinyl sulfoxide)〕产生聚乙炔的方法(见反应式-12)^[53],由聚苯基乙烯基亚砜的嵌段共聚物来制取可溶性聚苯乙烯与聚乙炔等嵌段共聚物^[54]。



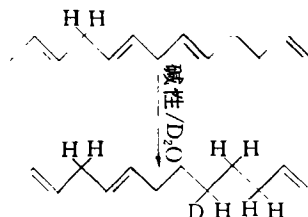
(反应式-12)

McCarthy 和 Dias 等人^[55]将 1,4-聚丁二烯视作乙炔和乙烯的交替共聚物,并对其进行位移异构化使之转变成含较长聚乙炔链段的聚乙炔和聚苯乙烯的共聚物。他们发现用碱作催化剂在 THF/DMSO 溶液里对聚丁二烯进行改性即可实现上述转化(见反应式-13)。由这一方法制得的聚乙炔共聚物其电导率约在 10^{-7} S/cm 左右。类似的方法曾被 Tolbert 等人用于改性乙炔和丁二烯的无规共聚物^[56]。他们所用的乙炔和丁二烯的无规共聚物是根据 Furukawa 等人在 1983 年报道的方法合成



(反应式-13)

的^[57]。这些无规共聚物极易在烷基锂的作用下脱去质子。在碱性条件下用重水再生脱掉的质子即可制得含共轭结构的可溶性聚合物(见反应式-14)。

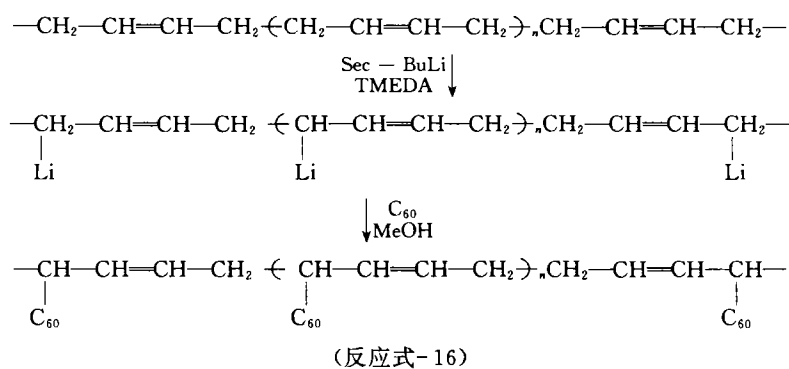
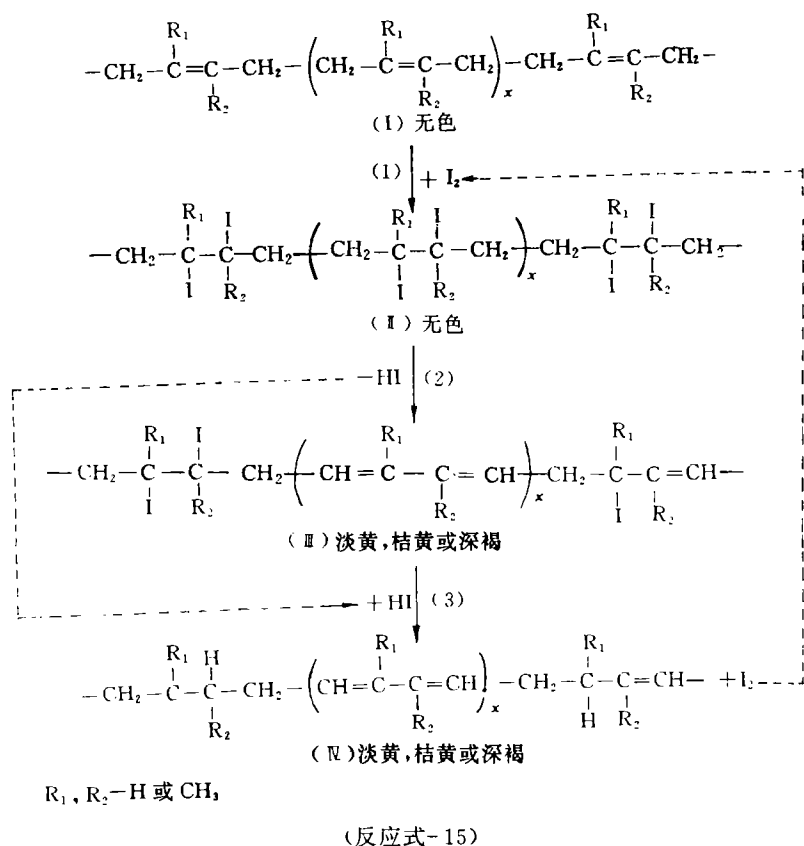


(反应式-14)

最近,Dai 和 White 发现聚异戊二烯类不饱和聚烯与碘在甲苯、环己烷等有机溶剂里作用首先进行加成反应,随后脱去 HI 即可引入共轭双键(见反应式-15)^[58]。这样制得的共轭聚异戊二烯其电导率可达 10^{-1} S/cm^[59,60]。UV/VIS 光谱测试发现共轭链段与溶液里的游离碘

可形成电子转移络合物^[61]。X 光小角散射分析表明,随着反应的进行聚异戊二烯链有从无序线团向棒状结构转变的趋势^[62,63]。更有意思的是他们还发现顺式 1,4-聚丁二烯在室温下与碘作用仅进行加成反应而无脱去 HI 的反应,因而不能产生共轭结构致使“碘化”后的顺式 1,4-聚丁二烯并不导电。反之,反式 1,4-聚丁

二烯在同样的条件下与碘作用产生共轭结构^[64]。利用这一现象,他们已经成功地制得了尺寸在微米级的导电高分子图案^[65]。另外,Dai 等人还用 C₆₀对聚异戊二烯类不饱和聚烯进行改性而制得可溶性的 C₆₀接枝(共轭)聚二烯(见反应式-16)^[66],为 Buckyballs 的推广应用开辟了一条新途径。



4 参考文献

- 1 Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid A G, Chiang C K, Heeger A J. *J Chem Soc Chem Commun*, 1977, 578
- 2 Naarmann H, Theophilou N. *Synth Met*, 1987, 22: 1
- 3 Chein J C W. *Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material Science*. London: Academic Press, 1984
- 4 Skotheim T A (Ed.). *Handbook of Conducting Polymer*. New York: Marcel Dekker, 1986
- 5 Bredas J L, Silbey R (Eds.). *Conjugated Polymers*. London: Kluwer Academic Publishers, 1991
- 6 Bowden M J, Turner S R (Eds.). *Electronic and Photonic Applications of Polymers*. Washington: Advances in Chemistry Series 218. ACS, 1988
- 7 Qian R. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1990, 33: 327
- 8 Yu L, Bao Z. *Adv Mater*, 1994, 6: 156 (and references therein)
- 9 Stowell J A, Amass A J, Beevers M S, Farren T R. *Polymer*, 1989, 30: 195
- 10 Kern R J. *J Polym Sci, Part A - 1*, 1969, 7: 621
- 11 Ferraro J R, Williams J M. *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*. California: Academic Press, 1987
- 12 Sato M, Tanaka S, Kaeriyama K. *J Chem Soc Chem Commun*, 1986, 873
- 13 Jen K Y, Miller G G, Elsenbaumer R L. *J Chem Soc Chem Commun*, 1986, 1346
- 14 Patil A O, Ikenoue Y, Wudl F, Heeger A J. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 1858
- 15 Patil A O. *Synth Met*, 1989, 28: C495
- 16 Ruth J, Ezquerro T A, Wegner G. *Synth Met*, 1989, 28: C177
- 17 Tamao K, Kodama S, Nakajima I, Kumada M, Minato A, Suzuki S. *Tetrahedron*, 1982, 38: 33477
- 18 Inganas O, Salaneck W R, Osterholm J - E, Laakso J. *Synth Met*, 1988, 22: 395
- 19 Inganas O, Gustafsson G, Salaneck W R. *Synth Met*, 1989, 28: C377
- 20 Rughooputh S D D V, Heeger A J, Wudl F. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1987, 25: 1071
- 21 Iwasaki K - I, Fujimoto H, Matsuzaki S. *Synth Met*, 1994, 63: 101
- 22 Sato M - A, Tanaka S, Kaeriyama K. *J Chem Soc Chem Commun*, 1985, 713
- 23 Sato M - A, Tanaka S, Kaeriyama K. *Synth Met*, 1987, 18: 229
- 24 Tour J M. *Adv Mater*, 1994, 6(3): 190
- 25 Storrier C D, Colbran S B, Hibbert D B. *Synth Met*, 1994, 62: 179
- 26 Angelopoulos M, Asturias G E, Ermer S P, Ray A, Scherr E M, MacDiarmid A G, Akhtar M, Kiss Z, Epstein A J. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1988, 160: 151
- 27 Andreatta A, Cao Y, Chiang J C, Heeger A J, Smith P. *Synth Met*, 1988, 26: 383
- 28 Chien J C W, Wnek G E, Karasz F E, Hirsch J A. *Macromolecules*, 1981, 14: 479
- 29 Ito T, Shirakawa H, Ikeda J. *J Polym Sci*, 1974, 12: 11
- 30 Yang Z, Karasz F E, Geise H J. *Polymer*, 1994, 35(2): 391
- 31 Dandreaux G F, Galvin M E, Wnek G E. *J Physique, Colloque C3*, 1983, 44: 135
- 32 Kminek I, Trekoval J. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1984, 5: 53
- 33 Bates F S, Baker G L. *Macromolecules*, 1983, 16: 704
- 34 Baker G L, Bates F S. *J Physique, Colloque C3*, 1983, 44: 11
- 35 Baker G L, Bates F S. *Macromolecules*, 1984, 17: 2619
- 36 VanNice F, Bates F S, Baker G L, Carroll P J, Patterson G D. *Macromolecules*, 1984, 17: 2626
- 37 Baker G L, Bates F S. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1985, 117: 15
- 38 Destri S, Catellani M, Bolognesi A. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1984, 5: 353
- 39 Bolognesi A, Cattellani M, Destri S, Porzio W, Meille S, Pedemonte E. *Makromol Chem*, 1986, 187: 1287
- 40 Bolognesi A, Catellani M, Destri S. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1985, 117: 29
- 41 Bolognesi A, Catellani M, Destri S, Porzio W. *Polymer*, 1986, 27: 1128
- 42 Porzio W, Bolognesi A, Catellani M, Destri S, Meille S V, Pedemonte E. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1985, 117: 71
- 43 Aldissi M. *Synth Met*, 1986, 13: 87
- 44 Galvin M E, Wnek G E. *Polym Bull*, 1985, 13: 109
- 45 Armes S P, Vincent B, White J W. *J Chem Soc Chem Commun*, 1986, 1525
- 46 Luttinger L B. *J Org Chem*, 1962, 27: 1591
- 47 Dai L, White J W, Kerr J, Thomas R K, Penfold J, Aldissi M. *Synth Met*, 1989, 28(3): 69
- 48 Dai L, White J W. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1993, 31: 3
- 49 Hamnett A, Kerr J C H, White J W, Dai L. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1993, 89(2): 277
- 50 Edwards J H, Feast W J. *Polymer*, 1980, 21: 595
- 51 Stelzer F, Fischer W, Leising G, Heller C. *Springer Series in Solid State Sciences*, 1992, 107: 23

- 52 Graupner W, Leising G, Fischer W, Strlzer F, Reibel D, Mathis C. *Synth Met*, 1993, 55: 43
- 53 Reibel D, Nuffer R, Mathis C. *Macromolecules*, 1992, 25: 7090
- 54 Kanga R S, Hogen - Esch T E, Randrianalimanana E, Soum A, Fontanille M. *Macromolecules*, 1990, 23: 4241
- 55 Dias A J, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1985, 18: 869
- 56 Tolbert L M, Schomaker J A, Holler F J. *Synth Met*, 1986, 15: 195
- 57 Furukawa J, Kobayashi E, Kawagoe T. *J Polym Sci, Polym Lett Edn*, 1983, 11: 573
- 58 Dai L, White J W. *Polymer*, 1991, 32: 2120
- 59 Thakur M. *Macromolecules*, 1988, 21: 661
- 60 Calvert P. *Nature*, 1988, 333: 296
- 61 Dai L. *J Phys Chem*, 1992, 96(5): 6469
- 62 Dai L. *Eur Polym J*, 1993, 29(5): 645
- 63 Dai L, White J W. *Eur Polym J* (in press)
- 64 Dai L, Mau A W H, Griesser H J, Winkler D. *Macromolecules*, 1994, 24 (in press)
- 65 Dai L, Mau A W H, Griesser H J, Winkler D, Spurling T H, Hong X, Yang Y, White J W. *Synth Met*, (in press)
- 66 Dai L, Mau A W H, Griesser H J, Spurling T H, White J W. (in preparation)

Synthesis of Soluble Conducting Polymers

Dai Liming, Mao Huaiqing

(CSIRO, Division of Chemicals and Polymers, Private Bag 10, Clayton, Vic. 3168, Australia)

Qian Renyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

Summary In this paper, the synthesis of soluble conducting polymers was reviewed with emphasis on polyacetylene and its derivatives. Their structure, property and recent development are also described

Key words Polyacetylene, Soluble conducting polymers, Organic synthesis