

对硝基偶氮苯胺的电化学研究^{*}

黎 昱¹⁾ 刘建平²⁾ 童叶翔²⁾ 梁兆熙¹⁾ 刘冠昆²⁾

(1)中山大学高分子研究所,广州 510275; 2)中山大学 化学系)

关键词 对硝基偶氮苯胺,电化学

分类号 O 646

对硝基偶氮苯胺(DO3)是一种应用广泛的偶氮染料,具有非线性光学特性,但对其电化学性质尚未见报导.利用苯胺甲磺酸化过程,合成了对硝基偶氮苯胺,并用循环伏安法研究了 DO3在 DM F中的电化学性质.对进一步研究其推-拉电子效应结构很有意义.

1 实验部分

1.1 DO3的合成与表征 首先用逆加法将对硝基苯胺重氮化,同时将苯胺甲磺酸化,再与重氮盐偶合.然后水解制得对硝基偶氮苯胺.表征数据证明已得到目标化合物($C_{12}H_{10}N_4O_2$).元素分析 $w\%$ 实测值(理论值): C 59.76(59.50); H 3.84(4.13); N 23.20(23.14); IR(KBr压片) ν/cm^{-1} : 3492(苯胺 N-H), 1335(硝基 NO_2), 1426($-N=N-$); 1H NMR(90 MHz, $DM SO-D_6$) δ/ppm : 8.36~8.42, 2H; 7.80~8.02, 4H; 6.76~6.84, 2H; 4.82~5.00, 2H. UV-Vis $\lambda^{E_{10H}}$: 443 nm.

1.2 循环伏安法的测定 DMF(AR)使用前经活化的 0.4 nm分子筛干燥数日,测定前通 Ar 20 min并在 Ar保护下进行.使用 HDV-7B型恒电位仪,DCD-3型低频-超低频信号发生器和 3086X-Y函数记录仪.铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝为工作电极,四丁基高氯酸钾($0.1 mol \cdot L^{-1}$)为支持电解质.DO3的浓度约为 $1.0 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$.

2 结果与讨论

DO3在 DM F中不同扫描速度下的循环伏安曲线如图 1.从图 1中可知有 5对氧化还原峰.从各峰电位(E_p)基本不随扫速变化和 i_p 大致正比于 $v^{1/2}$ 可知它们均为准可逆过程.

其中出现在+ 1.39 V的还原峰(e')和+ 1.05 V的氧化峰(e)相应于苯环上硝基得到一个电子形成阴离子自由基的准可逆电极反应,这与硝基在 CH_3CN 中的第一还原峰的 $E_{1/2}$ + 1.14 V相近^[1].在+ 0.85 V的还原峰(d')和+ 0.50 V的氧化峰(d)相应于偶氮基团的还原,它与对氨基偶氮苯在中性溶液中的半波电位+ 0.496 V相近^[2].还原电位负移可认为是硝基的吸电子效应引起.

* 广东省自然科学基金(950029)资助项目

收稿日期: 1996-11-15 黎昱,男,26岁,博士生

氧化峰 c 可认为是偶氮基团失去一个电子, 峰 c' 是其还原峰. 氧化峰 b 可认为是苯环上的氨基失去一个电子, 峰 b' 是其还原峰. 氧化峰 a 可认为是苯环上的氨基再失去一个电子, 峰 a' 是其还原峰.

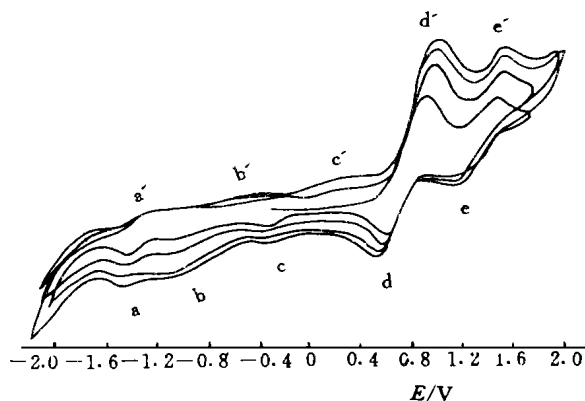


图 1 DO3 在不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig. 1 Voltammetry of DO3 at different scanning speed on Pt electrode
 25°C , $c = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $A = 0.0314 \text{ cm}^2$, 静止电位: -0.627 V vs SCE
 $v_1 = 50 \text{ mV/s}$, $v_2 = 100 \text{ mV/s}$, $v_3 = 200 \text{ mV/s}$, $v_4 = 300 \text{ mV/s}$

参 考 文 献

- 1 Geske D H, Maki A H. Electrochemical generation of free radicals and their study by electro spin resonance spectroscopy. J Am Chem Soc, 1960, 82 2671
- 2 Schwabe K. Polargraphie und Chemische Konstitution Organischer Verbindungen. Berlin Akademik Verlag. 1957

Electrochemistry Properties of 4-[(4-Nitrophenyl)azo]-Benzenamine

Li Yu* Liu Jianping Tong Yexiang Liang Zhaoxi Liu Guankun

Abstract 4-[(4-Nitrophenyl)azo]-benzenamine has been characterized by element analysis and IR. Its electrochemistry properties also been studied in the DM F by cyclic voltammetry.

Keywords 4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzenamine, electrochemistry

* Institute of Ploymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275