

原位光谱法研究烷基紫精电氧化 还原的缔合行为*

何 宜 王晓昀 梁兆熙

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要 用原位光谱法研究了烷基紫精和相应聚紫精第一还原态 ($V^{\cdot+}$) 的缔合行为, 电还原过程中, 在电极表面烷基紫精的 $V^{\cdot+}$ 主要以缔合体存在, 这与电极对 $V^{\cdot+}$ 的吸附有关. 具有较短烷基的聚紫精, $V^{\cdot+}$ 也主要以缔合体存在, 但具有较长烷基的聚紫精, $V^{\cdot+}$ 则主要以单分子体存在, 可能是柔顺的烷基链节会减弱 $V^{\cdot+}$ 的缔合. 缔合平衡随时间向单分子体移动, 这与电极对 $V^{\cdot+}$ 的吸附和解吸附有关, 电还原的缔合行为还与光还原和化学还原进行了比较, 同时, 也观察了 β -环糊精的包结作用对紫精在电还原过程中 $V^{\cdot+}$ 缔合行为的影响.

关键词 紫精, 聚紫精, 电还原, 原位光谱法, 缔合平衡

分类号 O633.2

紫精通过化学、光化学和电化学方法进行氧化还原反应已经有着广泛的研究^[1], 第一步还原反应具有较高的可逆性且伴随着显著的颜色变化(图 1), $V^{\cdot+}$ 因分子结构和氧化还原条件的不同而有不同的缔合倾向, 缔合对氧化还原的可逆性有重要影响, 因此研究其缔合行为具有一定的理论意义和实际意义, 常用的循环伏安法、电位阶跃法和脉冲极谱法研究紫精电氧化还原过程难以直接获得 $V^{\cdot+}$ 缔合行为的信息, 根据 $V^{\cdot+}$ 与 $(V^{\cdot+})_2$ 的吸收波长 (λ) 有显著的差别, 本文用 ITO 透明电极建立原位光谱法观察烷基紫精 (I, $n=3, 4$ 和 6 相应为 PrV, BV 和 HxV)、相应结构的聚紫精 (II, $n=2, 3, 4$ 和 6 相应为 PEV, PPrV, PBV 和 PHxV) 和紫精二聚体 (III, EV-Hx-EV) (图 2) 的第一电还原过程光吸收 (A) 的变化以及紫精分子结构与 $V^{\cdot+}$ 缔合行为的关系.

1 实 验

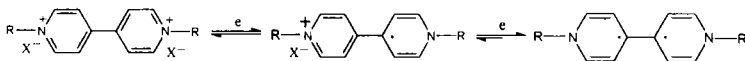
1.1 紫精的合成

1.1.1 紫精与聚紫精的合成 按文献 [2] 进行.

1.1.2 EV-Hx-EV 的合成 以 4:1 (mol 比) 的 4, 4'-联吡啶和 1, 6-二溴己烷溶于 DMF, 70°C 反应 54 h, 沉淀用乙醚洗涤多次, 真空干燥, 得 1, 6-二(4, 4'-联吡

* 国家自然科学基金资助课题

收稿日期: 1993-12-03 何宜, 男, 58 岁, 副教授



氧化态 (V^{2+}) 无色 第一还原态 (V^+) 紫蓝色 第二还原态 (V^0) 无色

图 1 紫精氧化还原和颜色变化

Fig. 1 Redox and colour changes of viologen

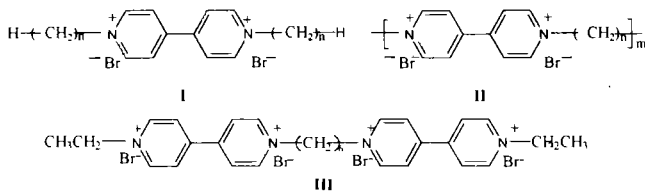


图 2 烷基紫精的分子结构

Fig. 2 The molecular structure of alkyl viologen

啶盐) 己烷 ($V-Hx-V$). 充分过量的溴乙烷与 $V-Hx-V$ 溶于 DMF, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 72 h, 沉淀用乙醚洗涤多次, 真空干燥, 制得 $EV-Hx-EV$.

1.2 聚紫精分子量测定

聚紫精溶于 0.1 mol/L KBr 水溶液中, 用 KMX-6 型小角激光光散射仪测定.

1.3 紫精氧化还原过程中吸收光谱测定

1.3.1 电氧化还原-原位光谱法 $[V^{2+}] = 5 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ (其它还原方法相同), $[KBr] = 0.3\text{ mol/L}$ 和 $\text{pH} = 6.8$ 的紫精水溶液置于石英比色皿中, 浸进 ITO 电极^[3], 通 N_2 密封, 石英比色皿放入 UV240 型紫外-可见分光光度计 (Shimadzu, 日本) 样品室, 向 ITO 电极施加 0.7 V 恒定直流电压, 紫精在 ITO 电极上电还原, 测定 V^+ 的吸收谱图.

1.3.2 光氧化还原 含 $i\text{-PrOH}$ 1.0 mol/L (在 $\text{pH} = 6.8$ KH_2PO_4 水溶液中) 的紫精溶液, 在石英比色皿中通 N_2 10 min, 密封, 间歇紫外线辐射, 溶液在测定光谱前配制.

1.3.3 化学还原 硼砂- $NaOH$ 水溶液 ($\text{pH} = 10.8$) 作溶剂, 加入 $Na_2S_2O_4$, 其用量刚好是 V^{2+} 的特征吸收峰消失, 且 $Na_2S_2O_4$ 的吸收 (315 nm) 也不出现, 溶液在测定光谱前配制.

2 结果和讨论

2.1 紫精电还原第一还原态的缔合行为

紫精的 V^+ 存在单分子体和缔合体的缔合平衡, 它们有不同的特征吸收^[4].



紫精电还原 V^+ 的 λ_{max} 见表 1. 对于小分子紫精和烷基不太大的聚紫精如 PEV 和 PBV 的 λ_{max} 在 540 nm 附近, 它们主要以缔合体存在, 在电还原过程中, V^+ 吸附在电极表面, 分子堆积较密集, 容易发生分子间缔合. 对于烷基较大的聚紫精 PH_xV 及其二聚

体紫精 EV-Hx-EV 在 550 和 600 nm 附近均有较强的吸收(图 3), 单分子体和缔合体同时存在, 这是由于烷基相对较大的聚紫精具有柔顺性链节, 使紫精基团的相互作用有所减弱, 因此缔合减少。

对于同一紫精, 电还原时间不同, 缔合程度也不同, 以 PBV 为例(图 4), 电还原初期, V^{+} 主要在 550 nm 附近(缔合体)有吸收, 电还原时间增长, 同时在 600 nm 附近(单分子体)也有吸收。在电极上的电还原过程, 电极对 V^{+} 有吸附作用, 容易产生 V^{+} 的缔合, 因而前期以缔合为主, 但吸附到

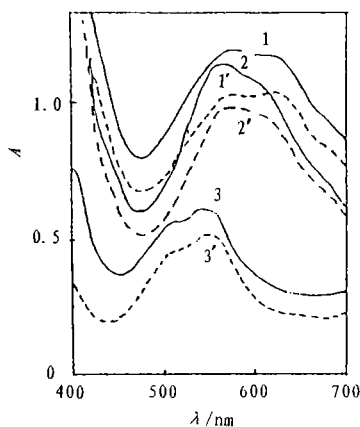


图 3 HxV, EV-Hx-EV 和 PHxV 的电氧化还原吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of HxV, EV-Hx-EV and PHxV in electroredox

1, 1' PHxV; 2, 2' EV-Hx-EV; 3, 3' HxV
——还原, --- 氧化

表 1 V^{+} 在各种还原中的 λ_{\max}

Tab. 1 λ_{\max} of V^{+} on various reduction

紫 精	λ_{\max}/nm		
	电还原	光还原	化学还原
PrV	550	600	598
BV	554	500	—
HxV	548	605	580
EV-Hx-EV	570	—	—
PEV	554	600	600
PPrV	536	495	500
PBV	558	530	530
PHxV	580	605	620

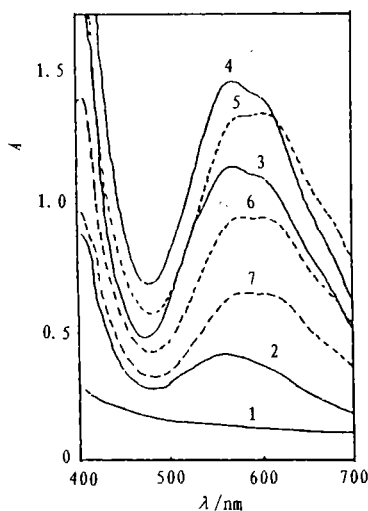


图 4 PBV 电氧化还原在不同时间的光谱变化

Fig. 4 Time-dependence of the spectral changes of PBV in electroredox

1~4 还原时间: 0, 0.5, 2.0, 3.5 min
5~7 氧化时间: 1.0, 2.5, 4.5 min

一定程度, 存在着吸附和解吸附的平衡^[5], 因此也存在着 V^{+} 单分子体和缔合体的缔合平衡。

2.2 紫精第一还原态氧化过程的缔合现象

紫精电还原一段时间后, 断开电源, V^{+} 自动氧化, 氧化过程 V^{+} 单分子体与缔合体的吸收同时存在, 且缔合体的吸收下降更快(图 4), 即 V^{+} 在氧化时, 缔合首先解缔, 然后以单分子形态氧化。

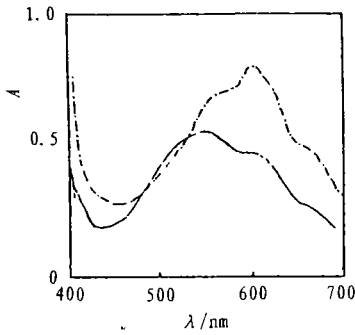


图 5 PrV 电还原和化学还原吸收光谱
Fig. 5 Absorption spectra of PrV after electroreduction and chemreduction
——电还原, ---化学还原

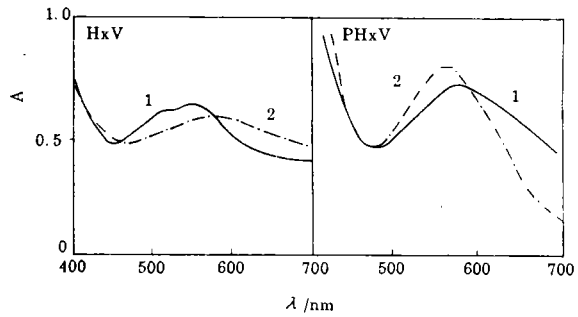


图 6 HxV 和 PHxV 在加入 β -CD 前后的电还原吸收光谱
Fig. 6 Absorption spectra of electroreduction for HxV and PHxV before and after adding β -CD
1 加入 β -CD 前, 2 加入 β -CD 后

2.3 紫精在各种氧化还原方法中第一还原态缔合行为的比较

从表 1 可知, 不同还原方法得到 $V^{\cdot+}$ 的分子形态是不同的. 对于小分子烷基紫精, 在电还原过程中, $V^{\cdot+}$ 的 λ_{\max} 在 540 nm 附近, 它们主要以缔合体存在, 在光还原和化学还原过程中, $V^{\cdot+}$ 的 λ_{\max} 在 600 和 600 nm 附近, 它们主要以单分子体存在. 典型的小分子紫精 PrV 的电还原和化学还原吸收谱图见图 5. 与电还原相比较, 光还原和化学还原过程中, 浓度不高的 $V^{\cdot+}$ 可以均匀地分布在反应体系中, 分子间相对距离比较远, 所以 $V^{\cdot+}$ 主要以单分子体存在. 对于聚紫精 $V^{\cdot+}$ 显示出大分子结构的特性, 在 3 种还原中, 对于烷基较短的聚紫精 PPrV 和 PBV 的 $V^{\cdot+}$, 主要以缔合体存在. 对于 PHxV, $V^{\cdot+}$ 主要以单分子体存在, 由于大分子具有柔顺性链节, $V^{\cdot+}$ 呈现较强的单分子吸收, PEV 烷基较短, 光还原和化学还原中, $V^{\cdot+}$ 主要以单分子体存在 (λ_{\max} 在 600 nm), 在电还原中, $V^{\cdot+}$ 则呈现缔合现象 (λ_{\max} 在 554 nm) (见表 1). 前者由于 PEV 烷基较短的特定结构, 在稀溶液体系中, 分子间发生缔合的可能性小, 分子链中紫精基团的相互作用受到阻碍而难于发生分子内缔合^[6], 后者如前所述, 由于电极的吸附作用, 可发生分子间的缔合.

2.4 β -环糊精对紫精的包结作用

不同类型的环糊精, 因其空腔尺寸不同可以包结不同结构的小分子紫精从而降低紫精 $V^{\cdot+}$ 的缔合行为^[7]. 本文用 β -环糊精 (β -CD) 加入紫精溶液中观察电还原过程中 $V^{\cdot+}$ 缔合行为的变化. 对于小分子紫精, 加入 β -CD 后, $V^{\cdot+}$ 的吸收在 500 和 550 nm 附近明显减弱, 600 nm 附近的吸收显著增强 (图 6), 即缔合平衡向单分子体方向移动, 这符合 β -CD 对紫精分子包结的一般规律. 烷基较短的聚紫精, 加入 β -CD 后, $V^{\cdot+}$ 仅有缔合体的吸收, 对于烷基较长的 PHxV 加入 β -CD, $V^{\cdot+}$ 的吸收在 500 nm 处有增加, 580 nm 处减弱, 即其缔合趋势有所增大 (图 6). 聚紫精分子链比较长, β -CD 只能包结大分子链的 2 个端基链节, 由于端基被包结, 可能使分子链中紫精基团更易于相互作用, 因而在一定程度上缔合倾向会增大.

参 考 文 献

- 1 Bird C L, Kuhn A T. Electrochem of the viologens. Chem Soc Rev 1981, 10 (1); 49
- 2 黎文, 龙晓明, 梁兆熙等. 紫精化合物的合成. 中山大学学报 (自然科学版), 1985, 4: 105
- 3 Liang Zhaoxi, Wang Xiaoyun, He Yi. Electroreduction kinetics of alkyl polyviologens studied by in-situ spectroscopy. Macromolecular Reports, 1995, A32 (Suppl. 1&2): 113
- 4 Furuc M, Nozakura S. Photoreduction of bisviologen compounds, viologen - $(\text{CH}_2)_n$ - viologen by 2-propanol. Bull Chem Soc Jpn, 1982, 55: 513
- 5 Sato H, Tamamura T. Polymer effect in electrochromic behavior of oligomeric viologens. J Appl Polym Sci, 1979, 24: 2075
- 6 Liang Zhaoxi, Li Wen, Li Manfu. Photoreduction of alkyl viologens and polyviologens in 2-propanol aqueous solution. Chinese J Polym Sci, 1987, 5 (3): 252
- 7 Yasuda A, Mori H, Seto J. Electrochromic properties of alkylviologen cyclodextrin systems. J Appl Electrochem, 1987, 17: 567

The Association Behaviour of Alkyl Viologens in Electroredox Studied by In-situ Spectroscopy

He Yi* Wang Xiaoyun Liang Zhaoxi

Abstract The association behaviour of the first reduced state of alkyl viologens and the corresponding polyviologens (V^+) has been studied by in-situ spectroscopy. In electroreduction process, V^+ of alkyl viologens exist predominantly in the association form on the electrode surface, this phenomenon is attributed to the absorption of V^+ on the electrode. V^+ of polyviologens with shorter alkyl groups also exist mainly in the association form. However, V^+ of polyviologens with longer alkyl groups exist mainly in the monomeric form because the flexible segments may weaken the V^+ association. The equilibrium shifts to the monomeric form gradually during the electroreduction process, which is attributed to the absorption and desorption of V^+ on the electrode. The association behaviour of electroreduction has been compared with that of photoreduction as well as chemical reduction. In addition, the effect of β -cyclodextrin inclusion on the association behaviour of V^+ in electroreduction has also been investigated.

Keywords alkyl viologen, polyviologen, electroreduction, in-situ spectroscopy, association equilibrium

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275