

# 取代丙基聚紫精的合成和还原特性

何宜 黎文 沙锋 梁兆熙

(高分子研究所)

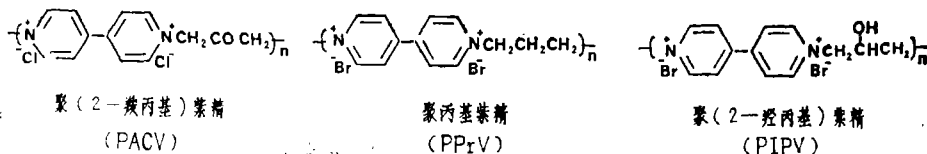
## 摘 要

合成了聚(2-羧丙基)紫精(PACV)、聚(2-羟丙基)紫精(PIPV)和聚丙基紫精(PPrV)。稀溶液的化学还原和光还原,第一还原态, PACV以非缔合体, PIPV和PPrV以二缔合体存在。聚合速率和光还原速率, PACV最快。在PVA膜上的光还原,三种聚紫精的第一还原态均以二缔合体存在。聚合速率和还原行为与单体和聚合物的分子结构相关。

## 一、前 言

紫精化合物具有优良的氧化还原性能,其氧化还原过程中伴随有显著的颜色变化,因而得到广泛的研究和应用。在光致变色和电致变色材料方面的应用较有前途,并可望代替发光二极管和液晶显示材料<sup>[1]</sup>。

本文继文[2]的工作,合成了带有羧基和羟基的聚丙基紫精(PV<sup>2+</sup>):



比较了它们的化学和光还原性能。聚合过程是联吡啶对二卤代烷的亲核取代逐步聚合反应。PACV带有吸电子的羧基,合成的聚合速率和光还原速率都较快。在稀溶液中它们的第一还原态存在形式, PACV主要以非缔合体、PPrV和PIPV主要以二缔合体存在;在聚乙烯醇(PVA)膜中,它们都以二缔合体存在。PACV分子链上的羧基,在一定条件下显示出一定的特性。

本文1985年12月收到

## 二、实验部分

### 1. 试剂与溶剂

4,4'-联吡啶按文献[3]合成, m. p. 112-114°C; 1,3-二氯丙酮, 含量>95%, m. p. 39-41°C; 1,3-二溴丙醇-2, b. p. 104.5-106°C/16mmHg; 1,3-二氯丙醇-2, 含量95%, b. p. 174-180°C; 1,3-二溴丙烷, b. p. 66.1-66.2°C/16mmHg; PVA, 聚合度1000-1200, 醇解度90.0%; 丙醇-2(i-PrOH)和所用溶剂经蒸馏或减压蒸馏纯化。

### 2. 实验

(1)PV<sup>2+</sup>合成 按文献[2]。产物用无水乙醇洗涤多次, 在80°C/10mmHg真空干燥。差热分析仪测定m. p. .

(2)化学还原 硼砂-NaOH水溶液(pH=10.8)作溶剂, PV<sup>2+</sup>链节浓度([PV<sup>2+</sup>]) 1.0×10<sup>-4</sup>M。还原剂Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>用量是PV<sup>2+</sup>的紫外-可见特征吸收峰(UV-VIS, ~262nm)刚好消失, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的UV-VIS(315nm)不出现。溶液在测定光谱前配制。

(3)光还原 ①在i-PrOH溶液的光还原, 含i-PrOH 1.0M(在KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液中, pH=6.8)的PV<sup>2+</sup>溶液, 在石英比色皿中通N<sub>2</sub>10分钟, 密封, 间歇紫外线辐射(250w高压汞灯, 最大光强波长365nm, 灯-样品距20cm)。溶液在测光谱前配制。②在PVA膜的光还原, 在10%PVA水溶液中, [PV<sup>2+</sup>]=1.0×10<sup>-2</sup>M, 在石英片上涂膜, 在暗箱放至干燥。间歇紫外线辐射。

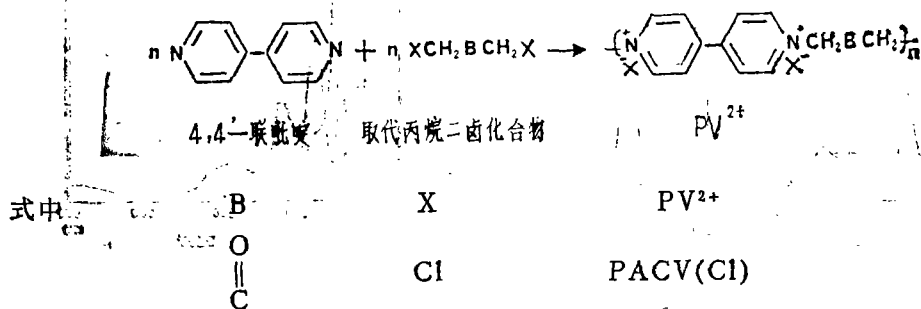
### 3. 谱图测定

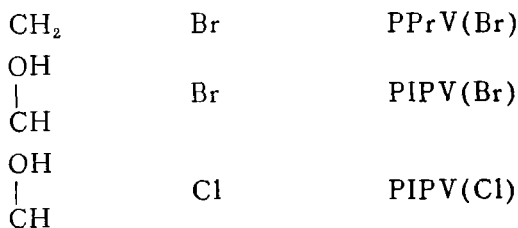
红外光谱(IR)测定, Unicam Sp1100型红外分光光度计(英)。UV-VIS测定, 岛津UV-240分光光度计(日本)。极谱测定, PRINCETON384型极谱分析仪(美), 参比电极Ag/AgCl, [PV<sup>2+</sup>]=1.0×10<sup>-4</sup>M(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液, pH=6.8), 高纯N<sub>2</sub>除O<sub>2</sub>, 扫描速度4mv/s。

## 三、结果和讨论

### 1. PV<sup>2+</sup>的合成

聚合过程是联吡啶对二卤化合物的亲核取代逐步聚合反应:





联吡啶N上含有一对孤电子，为亲核体，二卤化合物为亲电体，键能C-Cl>C-Br，羰基是吸电子基团，羟基是推电子基团，因此，聚合反应中，取代丙烷二卤化合物的活性

有如下顺序： $X-CH_2-C(=O)-CH_2-X > X-CH_2-CH_2-CH_2-X > X-CH_2-CH(OH)-CH_2-X$ , BrCH<sub>2</sub>BCH<sub>2</sub>Br > ClCH<sub>2</sub>BCH<sub>2</sub>Cl.

聚合反应的结果如表1。聚合产物的IR和UV-VIS如图1和表2。IR峰与PV<sup>2+</sup>所含取代基相一致。在PACV的UV-VIS谱图中，除264nm处有一般紫精和聚紫精的特征吸收外，在465nm处尚有次强峰，说明PACV烷链上在一定条件下可能存在共轭结构，即可能存在酮式与烯醇互变异构体：

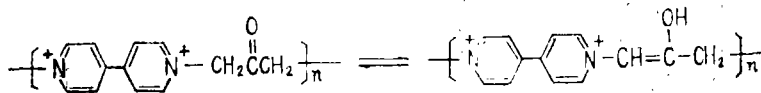


表1 聚合反应时间与PV<sup>2+</sup>产率(%)

产物 PV <sup>2+</sup>	聚合反应时间 (小时)					PV <sup>2+</sup>	
	5	10	15	20	75	外观	分解温度(°C)
PACV (Cl)	76.1	89.4	98.2	99.5		棕色固体	253
PPrV (Br)			91.7			黄色固体	235
PIPV (Cl)					0		
PIPV (Br)				81.5		棕色固体	264

溶剂二甲基乙酰胺，聚合温度80 ± 0.2°C

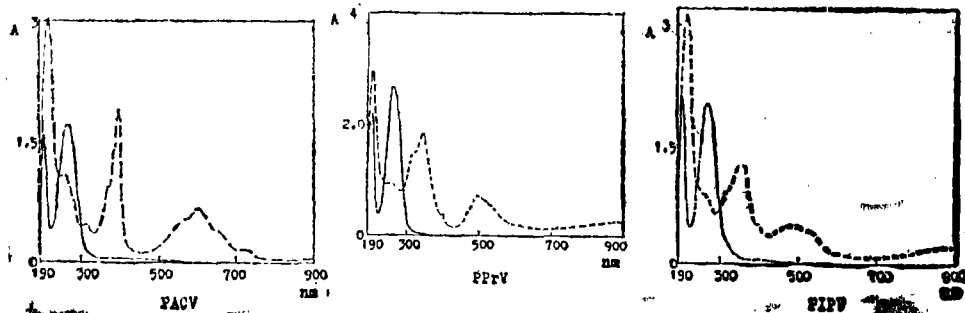


图1 PV<sup>2+</sup>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>化学还原的UV-VIS  
——还原前    ---- 还原后

表 2 PV<sup>2+</sup>的IR和UV-VIS

PV <sup>2+</sup>	IR		UV-VIS	
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	特征吸收	$\lambda$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$ (l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
PACV	1640	$=\text{N}^+$ (联吡啶季胺盐)   的特征吸收 <sup>(4)</sup>	264	1.97
	1730	$\begin{matrix} \text{O} \\    \\ -\text{C}- \end{matrix}$ 伸缩振动 <sup>(5)</sup>	465	0.30
PPrV	1640	$=\text{N}^+$ 特征吸收 	265	2.46
PIPV	1640	$=\text{N}^+$ 特征吸收 	266	2.32
	3440	-OH 伸缩振动		
	1420	-OH 面内变形与CH <sub>2</sub>		
	1330	面外变形作用 <sup>(5)</sup>		

IR KBr压片, UV-VIS 水溶液

465nm的吸收度(A<sub>465</sub>)尚与pH值和样品的封存时间(表3)有关,这与烯醇式存在的条件基本上是相符的<sup>(6)</sup>。

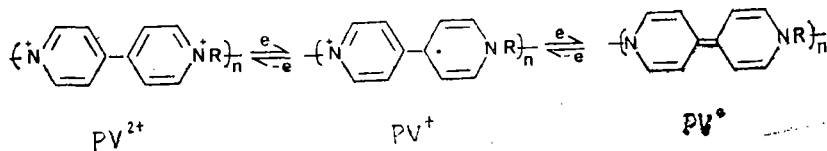
表 3 PACV在不同pH值的A<sub>464</sub>

pH	10.2	8	7.0	6.8	3.5	1.3	1.0			
样品封存时间(分)	10	10	10	60	隔日	10	隔日	10	10	10
A <sub>465</sub>	0	0.15	0.46	0.30	0	0.62	0	0.08	0.06	0.05

[PACV] = 1.0 × 10<sup>-4</sup>M

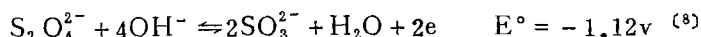
### 2. PV<sup>2+</sup>的化学还原

PV<sup>2+</sup>在还原剂的作用下还原为第一还原态(PV<sup>•+</sup>)和第二还原态(PV<sup>•0</sup>)<sup>(7)</sup>;

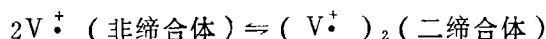


分别用Zn和Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>作还原剂, PV<sup>2+</sup>的颜色变化和PV<sup>•+</sup>的UV-VIS见表4和图1。

由微分脉冲极谱测得  $PV^{2+}$  的第一和第二还原电位 ( $E_1$  和  $E_2$ ) 见表 5。同 Zn 和  $Na_2S_2O_4$  的标准电位 ( $E^\circ$ ) 相比较, Zn 和  $Na_2S_2O_4$  比较容易还原  $PV^{2+}$  为  $PV^+$ 。



$PV^+$  的链节存在如下平衡<sup>(7)</sup>:



UV-VIS(nm): ~398, ~603                      ~345, ~495, ~865

从图 1 和表 4 可知,  $PV^{2+}$  被  $Na_2S_2O_4$  还原后的  $PV^+$ , PACV 主要以  $V^+$ , 而 PPrV 和 PIPV 主要以  $(V^+)_2$  形态存在。由于溶液浓度比较稀,  $(V^+)_2$  只能是分子内缔合。PACV 烷基上连有羰基, 分子链较僵硬, 影响分子内缔合。

表 4  $PV^{2+}$  化学还原的颜色变化和  $PV^+$  存在形态的 UV-VIS

$PV^{2+}$	还原剂	颜色变化	$PV^+$ 存在形态							
			$V^+$				$(V^+)_2$			
			$\lambda$	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\lambda$	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\lambda$	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\lambda$	$\epsilon \times 10^{-3}$
PACV	$Na_2S_2O_4$	棕黄→紫蓝	398	18.7	600	6.5	365	9.2	—	—
	Zn	棕黄→紫蓝								
PPrV	$Na_2S_2O_4$	浅黄→紫红	398	3.8	—	—	345	18.3	495	7.0
	Zn	浅黄→紫红								
PIPV	$Na_2S_2O_4$	棕黄→紫蓝	398	5.4	—	—	350	13.5	490	5.2
	Zn	棕黄→紫蓝								

吸收波长( $\lambda$ )nm, 吸收系数( $\epsilon$ )  $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

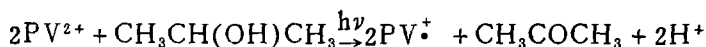
表 5  $PV^{2+}$  微分脉冲极谱峰电位

$PV^{2+}$	$-E_1$ (V)	$-E_2$ (V)	$PV^+$	
			成膜性	颜色
PACV	0.712	1.036	好	紫红
PPrV	0.924	1.172	好	红
PIPV	0.772	1.036	好	紫蓝

### 3. $PV^{2+}$ 的光还原

#### (1) 在 i-PrOH 水溶液的光还原

紫精化合物在 i-PrOH 中的光还原机理已经比较清楚<sup>(7)</sup>, 总的反应式可以表示为:



PV<sup>2+</sup>稀溶液在大量*i*-PrOH存在下, 吸收度(*A*)随光照时间(*t*)的变化, 还原初期1/*A*-*t*曲线符合线性关系(图2), 表明符合上式为2级反应。

从表6可知, 光照还原速率常数(*k*)的顺序: PACV > PIPV, PPrV. PACV带有吸电子羰基, 通过诱导效应有利于吡啶环接受电子, 故还原速率较快. PIPV虽有推电子羟基, 但由于处在大量*i*-PrOH中, 因此未显出与PPrV有较大的区别. 还原形态, PACV主要以V<sup>·+</sup>, PIPV和PPrV主要以(V<sup>·+</sup>)<sub>2</sub>. 同化学还原一样, 在稀溶液中, PACV由于羰基的存在, 不利于分子内缔合。

PV<sup>2+</sup>光还原伴随颜色的变化与化学还原相同. 以PACV为例, 在*i*-PrOH水溶液中间歇光照, 溶液由棕黄色变为无色(264nm峰下降, 465nm峰消失), 然后呈蓝色(PV<sup>·+</sup>), 最终呈无色(PV<sup>°</sup>). 全过程的UV-VIS见图3。

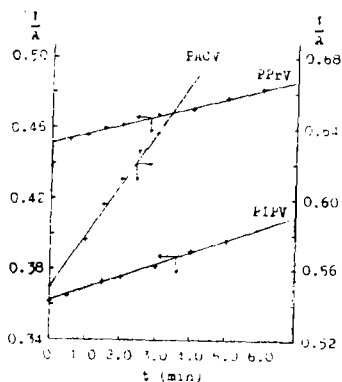


图2 PV<sup>2+</sup>-*i*-PrOH光还原1/*A*-*t*关系曲线  
斜率(*k'*): PACV  $2.99 \times 10^{-2}$ ,  
PPrV  $5.05 \times 10^{-3}$ , PIPV  $7.08 \times 10^{-3}$   
(曲线经最小二乘法校正)

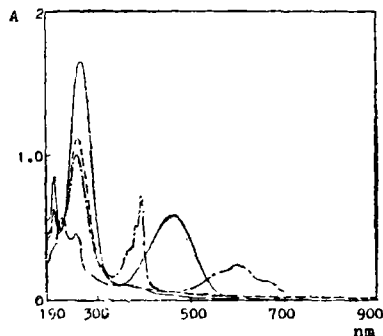


图3 PACV-*i*-PrOH光还原UV-VIS谱图  
——还原前    ---- 刚呈蓝色  
—•—继续还原    - - - V<sup>°</sup>

表6 PV<sup>2+</sup>-*i*-PrOH光还原速率与PV<sup>·+</sup>存在形态

PV <sup>2+</sup>	[PV <sup>2+</sup> ] × 10 <sup>5</sup> (M)	λ <sub>max</sub> (nm)	ε × 10 <sup>-4</sup> (l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	<i>k</i> (l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	<i>A</i> <sub>398</sub> / <i>A</i> <sub>345</sub> (V <sup>·+</sup> / (V <sup>·+</sup> ) <sub>2</sub> )	
					初期	后期
PACV	9.87	264	1.70	8.5	1.12	1.53
PPrV	10.0	264	2.40	2.0	0.74	0.38
PIPV	9.96	266	2.16	2.5	0.82	0.65

$$k = k' \epsilon C \quad (C \text{ 样品池厚度 cm})$$

(2)PV<sup>2+</sup>在PVA膜的光还原

反应机理和反应式的表示与在*i*-PrOH的光还原大体相同. 但三种PV<sup>·+</sup>主要以(V<sup>·+</sup>)<sub>2</sub>存在(表7). 说明在此实验条件下固态时, 联吡啶环间较接近, 有利于相互的缔

合,故PACV也以 $(V^{\cdot+})_2$ 形态存在,  $1/A-t$ 曲线的 $k'$ 值以起始 $A_0=1$ 的曲线进行比较,三种 $PV^{2+}$ 的还原活性相差不大(表7)。说明PVAC在PVA膜的光还原与在i-PrOH水溶液中有所不同。同PPrV和PIPV相比, PACV的还原活性有所下降,这可能是在固态的环境中,分子的排列已相对固定下来, PACV分子中虽然有吸电子羰基,也不易影响吡啶环与给电子体的作用。

表7  $PV^{2+}$ -PVA膜光还原的 $k'$ 值与 $PV^{\cdot+}$ 存在形态

$PV^{2+}$	$\lambda_{max}$ (nm)	$k' \times 10^2$	$A_{\sim 345}/A_{\sim 398} ((V^{\cdot+})_2/V^{\cdot+})$	
			10秒	30秒
PACV	264	3.0	1.4	2.08
PPrV	264	2.2	4.0	5.8
PIPV	266	2.4	1.2	2.6

$$1/A = k't \quad A_0 = 1$$

### 参 考 文 献

- [1] C. L. Bird and A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.*, 10(1981), 1, 49.
- [2] 黎文, 梁兆熙等, 中山大学学报(自然科学版), 1985, 4, 105.
- [3] (a) *CA*, 65, 693f; 83, 206108p; 85, 142987.  
(b) C. R. Smite, *J. Am. Chem. Soc.*, 46(1924), 416.
- [4] H. Sato and T. Tamamura, *J. Appl. Polymer Sci.*, 24(1979), 2079.
- [5] 王宗明等, 实用红外光谱学, 石油工业出版社, 1978, 180—199.
- [6] 邢其毅等, 基础有机化学(上册), 人民教育出版社, 1980, 371.
- [7] M. Furue, S. Yamanaka, et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 19(1981), 2636.
- [8] F. A. 科顿等, 高等无机化学(上册), 1980, 618.

## The Syntheses and Reduction Behavior of Substituted Polypropylviologens

He Yi    Li Wen    Sha Feng    Liang Zhaoxi

### Abstract

Polyacetyleneviologen (PACV), poly(2-hydroxylpropyl)viologen (PIPV) and polypropylviologen (PPrV) have been synthesized by Menshutkin reaction. The synthesis rate of PACV is the fastest. The chemical reduction and photoreduction of these substituted polypropylviologens in dilute aqueous solution have been studied. It has been found that the photoreduction rate of PACV in solution is much higher and the produced radical cations of both PIPV and PPrV exist in associated form. However, the photoreduction rates of these polyviologens in PVA film state are almost the same, and three kinds of the radical cations exist in associated form. Obviously, the chemical reduction and photoreduction behavior are related to the structure of monomers and polymers.