

甲基紫精对三乙胺与 C₆₀ 反应的催化作用*

孙 健 刘 扬 陈德文 张启元

(中国科学院化学研究所,分子动态与稳态结构国家重点实验室,北京, 100080)

摘要 采用 ESR 技术对甲基紫精 (MV²⁺) 在三乙胺与 C₆₀ 的电子转移反应中的催化作用进行了研究. 反应体系无 MV²⁺ 存在时, 三乙胺与 C₆₀ 并不发生电子转移反应, 得不到电荷的分离态; 在 MV²⁺ 存在的条件下, 由三乙胺向 C₆₀ 分子的电子转移得以实现, 并检测到活泼中间体 MV^{•+} 及电荷分离态 C₆₀^{•-}; MV²⁺ 实质上起到催化剂的作用.

关键词: 电子转移反应, C₆₀, 甲基紫精, 催化作用

学科代码: B030703

C₆₀ 及富勒烯化合物的研究是当前国际上十分活跃的研究领域, 自 1990 年 C₆₀ 常规量制备成功以来^[1], 在各个学科领域都引起了化学家们的极大兴趣. C₆₀ 以它独特的分子结构决定其缺电子性, 所以在电子转移反应中 C₆₀ 一般是作为电子的受体. 常见的报导是 C₆₀ 与胺类电子给体之间的光诱导电子转移反应研究^[2-7]. Rao 等人曾报导 C₆₀ 与三乙胺 (Et₃N) 等胺类给体分子虽然在基态下可以通过微弱作用而形成络合物, 但只有在光激发条件下, 这个弱络合物才能通过电荷分离产生离子对, 得到电荷转移的分离态^[12]. 进一步的 ESR 研究认为, 光照时 C₆₀ 可受激转变为三重态的 ³C₆₀, ³C₆₀ 从胺分子夺得电子生成 C₆₀^{•-}; C₆₀^{•-} 可继续得电子生成 C₆₀²⁻^[7]. 本文在研究 C₆₀/Et₃N 体系基态性质时发现在甲基紫精 (MV²⁺) 存在条件下, C₆₀/Et₃N 体系不经光照也可发生电子转移反应, 生成相应的电荷分离产物——C₆₀^{•-} 自由基, 这表明 MV²⁺ 在 Et₃N 与 C₆₀ 的基态电子转移反应中起到了催化剂的作用.

1 实验

C₆₀ 为北京大学化学系制备的样品, 纯度为 99.9% (质量分数), 甲基紫精 (MV²⁺) 是日本 TCI 公司产品, 三乙胺 (Et₃N) 是分析纯试剂, 上海试剂三厂产品, 经二次蒸馏提纯后使用, 实验试剂甲苯和二甲基亚砷 (DMSO) 均为国产分析纯试剂. 自旋捕捉剂 5,5-二甲基吡咯啉氮氧化物 (DMPO) 为 Sigma 公司产品, 苯亚甲基叔丁基氮氧化物 (PBN) 按照文献方法合成并提纯^[13].

将 C₆₀ 和 Et₃N 分别配制成 2.0 mmol·L⁻¹ 和 1.0 mol·L⁻¹ 的甲苯母液, MV²⁺ 溶解于

1999-03-12 收到初稿, 1999-05-25 收到修改稿, 联系人: 刘 扬. * 国家自然科学基金资助项目 (39890390, 29733100)

DMSO 中制成 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液. 将样品置于石英扁平池内, 全部的 ESR 谱图测定工作在德国 Bruker 公司的 ESP 300 电子顺磁共振仪上完成. 样品测定前均用高纯氮气吹泡除氧 10 min. 整个实验过程都是在严格避光条件下进行的.

实验采用的 ESR 参数分别为: 调场强度: 0.01 mT , 增益: 4.00×10^5 , 时间常数: 83.9 ms , 转换时间: 655 ms , 扫场宽度: 2.0 mT , 微波功率: 12.9 mW .

2 结果与讨论

为了探讨基态下 C_{60} 与 Et_3N 作用的初始阶段, 即形成络合物的过程中是否有电荷转移的分离态产生, 我们分别采用流动法以及自旋捕捉 ESR 法 (DMPO 和 PBN 作自由基捕捉剂) 对 $\text{C}_{60} / \text{Et}_3\text{N}$ 体系进行了研究. 实验中未检测到任何有关 C_{60}^{\bullet} 或 $\text{Et}_3\text{N}^{\bullet}$ 的 ESR 信号 (流动实验参见图 1-a; 自旋捕捉实验谱图略), 这表明室温基态下 C_{60} 与 Et_3N 之间未发生任何电子转移过程, 其结果可与 Rao 等人关于两者之间基态条件下仅形成弱络合物的结论相互印证. 然而, 基态下 C_{60} 与 Et_3N 为何不能反应? 需要什么条件才能引发电子转移? 有很多有趣的问题有待解决.

从热力学角度分析, Et_3N 的标准氧化还原电位 = $1.15 \text{ V}^{[8]}$, C_{60} 的标准氧化还原电位 $E_{1/2}(\text{C}_{60}^{\bullet-} / \text{C}_{60}) = -0.40 \text{ V}$ (参考电极均为 SCE) ^[9], 再据标准自由能与标准氧化还原电位关系式计算从三乙胺向 C_{60} 的电子转移反应的自由能 ΔG_{et}^{\ominus} 约为 $-150.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$\Delta G_{et}^{\ominus} = -F(E_{ox}^{\ominus} - E_{red}^{\ominus}) \quad (1)$$

式(1)中 E_{ox}^{\ominus} 和 E_{red}^{\ominus} 分别代表 Et_3N 和 C_{60} 的单电子标准氧化还原电位, $\Delta G_{et}^{\ominus} < 0$, 所以此电子转移反应在热力学上是允许的. 然而, 室温下 ESR 实验证明 Et_3N 与 C_{60} 的直接电子转移反应并未发生, 只有在适当波长的可见光激发下, 才可检测到光诱导产生的 C_{60}^{\bullet} 的 ESR 信号. 究竟是什么原因致使室温下该反应不能发生呢? 分析其原因, 只可能是电子转移反应的过渡态存在一个较高的能垒, 其活化能很高, 以至于常温下未经光照反应无法进行, 只有在光激发下才能通过使反应物转变成激发态越过此能垒而引发电子转移. 如果在室温下向反应体系内加入另一种氧化还原电位介于两者之间、且又能降低活化能势垒的化合物, 间接引发从 Et_3N 到 C_{60} 的基态电子转移反应. 在此, 该化合物实际上是起到催化剂的作用. 为了验证上述设想, 作者采用常见的电子给体甲基紫精 (MV^{2+}) 作中介化合物, 设计了以下两组实验.

当向 Et_3N 和 C_{60} 的电子转移反应体系中加入适量的电子给体甲基紫精 MV^{2+} , 组成 $\text{Et}_3\text{N} / \text{MV}^{2+} / \text{C}_{60}$ 三元电子转移反应体系的混合溶液并充分除氧后, ESR 波谱立即检测到一个 $g = 2.0000$ 的单峰自由基信号 (见图 1-b), 根据 g 因子^[7]和分析体系中可能存在的自由基反应物中间体, 判断此单峰归属为单阴离子 $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ 信号. 对比来看, 未加 MV^{2+} 前的 $\text{Et}_3\text{N} / \text{C}_{60}$ 体系虽经快速连续流动 ESR 实验也不能测得任何自由基信号 (见图 1-a), 综合图 1 的实验结果显示 MV^{2+} 的存在的确使产生 C_{60}^{\bullet} 的电子转移反应得以发生.

为进一步阐明 MV^{2+} 参与的基态电子转移过程中的催化作用, 进而设计了另外一组实验.

首先向 MV^{2+} 的 DMSO 溶液中加入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Et_3N , 避光条件下高纯氮气充分除氧后, 在室温下测得一多重峰的 ESR 谱图, 如图 2 所示. 经 ESR 谱图解析, 该信号来自甲基紫精正离子自由基 $\text{MV}^{\bullet+}$, 谱图中的超精细裂分常数为: $a_N = 0.421 \text{ mT}$, $a_H(\text{CH}_3) = 0.40 \text{ mT}$, $a_H(2) = 0.133 \text{ mT}$, $a_H(3) = 0.154 \text{ mT}$, 与文献值相符合^[10]. 甲基紫精 (MV^{2+}) 具有较强的接受电子能力, 通常在电子转移反应中作为电子的受体; 而三乙胺 Et_3N 有较强的给电子能力, 在电子转

移反应中常常充当电子的给体。在乙腈溶剂中, Et_3N 的标准氧化还原电位 $E_{1/2}(\text{Et}_3\text{N}/\text{Et}_3\text{N}^+) = 1.15 \text{ V}$, 据文献值推算^[11], MV^{2+} 的标准氧化还原电位 $E_{1/2}(\text{Et}_3\text{N}^+/\text{Et}_3\text{N}^{2+}) = -0.42 \text{ V}$. 据此电位数据, 再结合关系式 (1) 可求出电子由 Et_3N 向 MV^{2+} 的迁移反应的自由能变, 此处 E_{ox}^\ominus 和 E_{red}^\ominus 分别表示 Et_3N 和 MV^{2+} 的单电子标准氧化还原电位, $\Delta G_{\text{et}}^0 < 0$ (约为 $-152.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 显然此电子转移反应在热力学上是允许的。上述 ESR 实验也恰好证明: 室温下三乙胺与甲基紫精间确实发生了电子转移反应, 甲基紫精从三乙胺分子中夺得电子, 生成甲基紫精正离子自由基 MV^+ 。

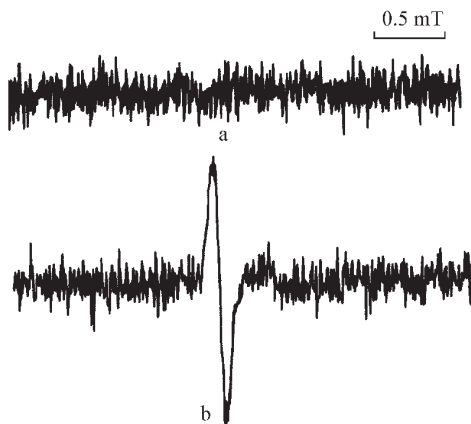


图 1 室温下 $\text{Et}_3\text{N}/\text{C}_{60}$ 二元和 $\text{Et}_3\text{N}/\text{MV}^{2+}/\text{C}_{60}$ 三元体系电子转移反应的 ESR 谱图

Fig. 1 ESR spectra detected in the process of electron transfer reaction at room temperature
(a) $\text{Et}_3\text{N}/\text{C}_{60}$ system (operated in continue flow condition)
(b) $\text{Et}_3\text{N}/\text{MV}^{2+}/\text{C}_{60}$ systems

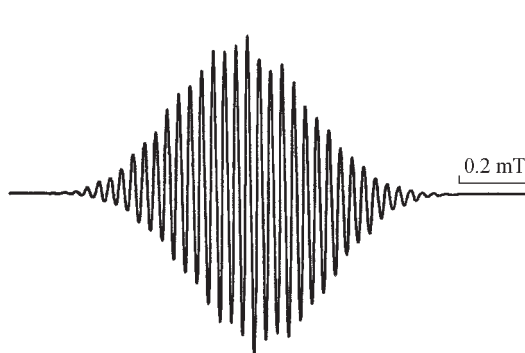


图 2 室温下 $\text{Et}_3\text{N}/\text{MV}^+$ 二元电子转移反应体系的 ESR 谱图

Fig. 2 ESR spectrum of MV^+ radicals upon the addition of excess Et_3N to methyl viologen at room temperature

再者, 当进一步向上述 $\text{Et}_3\text{N} / \text{MV}^+$ (Et_3N 过量) 二元电子转移反应体系中加入 C_{60} 后, 甲基紫精正离子自由基 MV^+ 的信号即刻消失, 随即可检测到一个与图 1 - b 极相似的 ESR 单峰 ($g = 2.0000$), 根据 g 因子^[7] 和与图 1 - b 结果对比, 可判断此单峰亦为单阴离子 $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ 的信号。显然, 这两组实验说明, 室温下 $\text{Et}_3\text{N}/\text{MV}^{2+} / \text{C}_{60}$ 三元体系的电子转移反应历程可分为两步, 电子首先从 Et_3N 转移到甲基紫精 MV^{2+} 生成 MV^+ , 而后又从 MV^+ 转移到 C_{60} 分子上, 生成 $\text{C}_{60}^{\cdot-}$; 与此同时, MV^+ 又被氧化到最初的 MV^{2+} 正二价离子。



基态的 C_{60} 与 Et_3N 的氧化还原电位差在热力学上足以使电子转移反应自发进行, 但由于反应的活化能太高, 致使 Et_3N 与 C_{60} 间的电子转移反应是由动力学因素控制。 MV^{2+} 的存在对电子转移过程实际上起到了催化的作用, 克服阻碍反应发生的较高活化能势垒。具体来讲, 当反应体系中存在 MV^{2+} 时, MV^{2+} 的标准氧化还原电位 (-0.42 V) 较 Et_3N 的标准氧化还原电位 (1.15 V) 负得多, 实验又表明其动力学活化能也足够低, 因此室温下电子较易从 Et_3N 传递给 MV^{2+} 形成 MV^+ 自由基; 对第二步由 MV^+ 向 C_{60} 的电子转移反应, 虽然 $\text{C}_{60}/\text{C}_{60}^{\cdot-}$ 的标准氧化还原电位 (-0.40 V) 比 $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^+$ 的值 (-0.42 V) 略高, 但实验中作者控制 Et_3N 和 MV^{2+} 的浓度

较 C_{60} 浓度远远过量, 从而使得这步反应在热力学上也得以进行 (调控 Nernst 方程中的浓度参量), 最终获得电子转移的产物 $C_{60}^{\bullet-}$. 换言之, MV^{2+} 的存在改变了反应途径并降低了电子转移过程的活化能, 使得 Et_3N 与 C_{60} 的单电子转移反应在室温下不经光照亦可发生.



3 结论

三乙胺 Et_3N 与 C_{60} 的基态电子转移反应是热力学允许而受动力学因素控制的过程, 过高的反应活化能阻碍其反应进行. 甲基紫精 MV^{2+} 在三乙胺 Et_3N 与 C_{60} 的电子转移反应中起到了催化的作用. MV^{2+} 首先从三乙胺分子夺得电子生成 $MV^{\bullet+}$, 然后又将电子传递给 C_{60} 分子, 甲基紫精降低了电子转移反应的活化能, 使电子转移反应在室温下不经光照亦可发生.

参 考 文 献

- 1 Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R. *Nature*, **1990**, **347**: 354
- 2 Sension R J, Szarka A Z, Smith G R, Hochstrasser R M. *Chem. Phys. Letter*, **1991**, **185**: 179
- 3 Arbogast J W, Foote C S, Kao M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**: 2277
- 4 Wang Y. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 764
- 5 Palot D K, Ghosh H N, Pal H, *et al. Chem. Phys. Letter*, **1992**, **198**: 113
- 6 Seshadri R, Rao C N R, Pal H, *et al. Chem. Phys. Letter*, **1993**, **205**: 395
- 7 Vlasta B, Andrej S, Peter R, *et al. J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 16234
- 8 Loveland J W, Dimeler G R. *Anal. Chem.*, **1961**, **33**: 1196
- 9 Krishnan V, Moninot G, Dubois D, *et al. J Electroanal. Chem.*, **1993**, **356**: 93
- 10 Johnson C S Jr, Gutowsky H S. *J. Chem. Phys.*, **1963**, **39**: 58
- 11 Tetsuo O, Theodore K. *J. Electroanal. Chem.*, **1969**, **22**: 389
- 12 Palit D K, Ghosh H N, Rao C N R, *et al. Chem. Phys. Lett.*, **1992**, **198**(1): 113
- 13 Emmons W D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, **79**: 5739

Catalysis of Methyl Viologen in the Reaction between C_{60} and Et_3N *

Sun Jian Liu Yang Chen Dewen Zhang Qiyuan

(State Key Laboratory of Structural Chemistry for Unstable and Stable Species, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The catalytic role of MV^{2+} in the electron transfer reaction between C_{60} and Et_3N was directly proved by means of ESR technique. The active radical intermediate produced during the catalysis was confirmed to be $MV^{\bullet+}$ and $C_{60}^{\bullet-}$ radicals. In contrast, without the presence of MV^{2+} the process of the electron transfer can not proceed at room temperature any more.

Keywords: Electron transfer reaction, C_{60} , Methyl viologen, Catalysis