

氧化还原活性的聚对苯二酚的研究进展

张爱娟, 张文静, 张拥军, 关 英*

(功能高分子材料教育部重点实验室, 南开大学化学学院高分子化学研究所, 天津 300071)

摘要:聚对苯二酚是一类主链完全由醌和氢醌组成的氧化还原聚合物, 保持了醌、酚的性质, 具有良好的氧化还原可逆性, 并能进行二电子的氧化还原; 同时, 与醌和酚相比, 热稳定性高。该聚合物氧化还原电位低, 电子转移速率快, 可应用于生物传感器中的电子媒介体。此外, 该聚合物还能快速捕获自由基, 可做为抗氧化剂和生物传感器、抗氧化剂等的应用。

关键词:聚对苯二酚; 氧化聚合; 可逆氧化还原; 电子媒介体; 抗氧化剂

氧化还原活性聚合物(Redox Polymer)是含有氧化还原活性中心的聚合物。除可用作高分子氧化还原试剂、抗氧化剂外, 氧化还原活性聚合物还可作为酶与电极之间传递电子的媒介, 应用于电化学生物传感器和生物燃料电池。电化学生物传感器已广泛应用于生物医药领域。在能源危机的大背景下, 作为可再生资源的生物燃料电池也日益得到人们的重视。

氧化还原活性聚合物的电活性功能基团可为二茂铁、配位金属离子、紫精^[1]、醌^[2]、酚^[3]、富瓦烯(TIF)^[4]、四氰基对二甲基苯醌(TCNQ)^[5]及有机染料^[6~13]等。其中醌类聚合物由于其独特的电学性质而倍受关注, 早在 19 世纪 80 年代就有报道, 由醌制备了无色、结晶、高粘度的寡聚物^[14]。

聚对苯二酚(PHQ)是一种主链型含醌类聚合物。与其它含醌类聚合物不同, 它完全由醌和氢醌单元组成, 具有氧化还原可逆性, 并且能进行二电子氧化还原, 因此得到了很多研究者的青睐。本文主要综述 PHQ 的制备方法、结构特征及其氧化还原电化学性质, 并简单介绍其在生物传感器、抗氧化剂等领域的应用。

1 聚对苯二酚的制备

制备聚对苯二酚的单体主要是对苯二酚(HQ)和对苯醌(BQ)及其衍生物, 主要方法有化学氧化聚合、电化学氧化聚合、酶催化氧化聚合和有机金属催化缩聚法等。

1.1 化学氧化聚合

1959 年, Hay 等用 CuCl/吡啶催化 2,6-二甲基苯酚聚合^[15], 第一次实现化学氧化聚合制备高分子量酚类聚合物。最早制备 PHQ 的方法也是化学氧化聚合, 其中 Ragimov 等做了大量的工作, 主要有路易斯酸催化聚合、碱催化聚合和热聚合。

对苯二酚或对苯醌化学氧化聚合的机理较复杂, 不同条件下聚合机理不同。路易斯酸催化 BQ 聚合为阳离子聚合; BQ 在碱性水溶液中聚合为阴离子聚合和自由基聚合两种机理共存, 而在碱性乙醇溶液中只有阴离子聚合; HQ 在碱性水溶液中为自由基聚合; BQ 热聚合为自由基聚合机理。

1.1.1 路易斯酸催化聚合 AlCl₃、ZnCl₂、BF₃·OEt₂、SnCl₄、SnCl₂ 等路易斯酸甚至 H₂SO₄ 均可催化对苯醌聚合^[16~21], 催化效率顺序为: BF₃·OEt₂ > AlCl₃ > ZnCl₂^[18], 其中 BF₃·OEt₂ 催化聚合产率最高, 得到的 PHQ 纯度最高, 热稳定性最好, 且具有半导体和电子交换的性能。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 20974049), 科技部国际科技合作项目(No. 2007DF A50760), 教育部博士点基金新教师项目(No. 20070055079)和高分子材料工程国家重点实验室开放课题(四川大学);

作者简介:张爱娟(1985—), 女, 硕士研究生, 主要从事功能高分子材料研究;

* 通讯联系人: E-mail: yingguan@nankai.edu.cn

AlCl_3 作为催化剂时, BQ 在庚烷、苯、 CH_2Cl_2 、 MeNO_2 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 中及其本体均可发生聚合。在非极性溶剂苯、 CH_2Cl_2 中聚合反应速率较慢。得到的固体产物能溶于丙酮、乙醇、DMF、碱性水溶液和浓 H_2SO_4 。溶剂对聚合物的热稳定性也有较大的影响^[17]。

Yassin 等发展了以 SnCl_4 ^[22, 23] 和 SnCl_2 ^[24] 为催化剂的对苯醌本体固相聚合。 SnCl_2 和 SnCl_4 不仅是催化剂还参与反应, 形成 $\text{Sn}-\text{Sn}$ 键或 $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ 键, 聚合产物热稳定性高达 400°C 。

路易斯酸催化对苯醌的聚合一般为阳离子聚合机理, 见图 1。由于催化剂较难除去, 路易斯酸催化体系较大的障碍是产物的提纯^[18]。

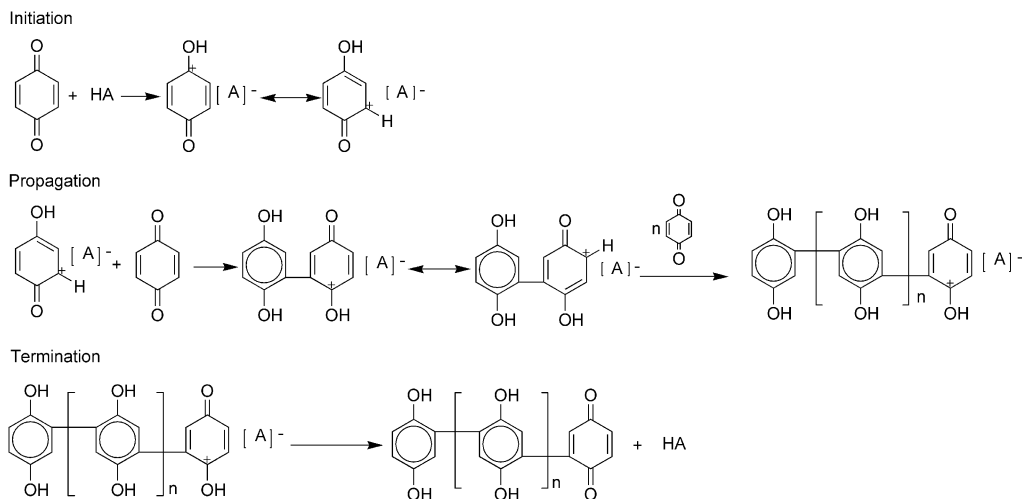


图 1 路易斯酸催化对苯醌的阳离子聚合机理^[20]

Figure 1 The mechanism of polymerization^[20] of *p*-benzoquinone catalyzed by Lewis acid

1.1.2 碱催化聚合 醌在碱性条件下的聚合首次报道于 1889 年^[25]。对苯醌作为最简单的醌在 KOH 、 NaOH 、氨水等碱性水溶液中均可进行聚合, 产物聚合度为 5~8, 但在有氧和无氧条件下得到的产物结构有所不同^[25~28]。BQ 聚合的最佳条件为: 室温下, 对苯醌和碱(KOH)等摩尔比, 碱的浓度 1mol/L , 产率为 92.0%。元素分析、IR 等结果显示氧气参加反应, 以 OH 的形式存在。上述条件下得到的无定形聚合物能溶于乙醇、DMF、浓硫酸, 部分溶于丙酮、吡啶, 不溶于非极性溶剂^[26]。

无氧乙醇溶液中, 催化量的 KOH ^[29]、 EtONa ^[20] 也能引发 BQ 聚合。该聚合反应级数对 KOH 为 1, 对单体为 2; 聚合反应活化能为 6.1kcal/mol 。反应机理为阴离子反应机制, 如图 2 所示。对苯醌的还原态对苯二酚在有氧碱性水溶液中也能聚合, 其聚合机理为自由基偶联氢转移机理^[27], 如图 3 所示。碱性条件下对苯醌聚合时会产生对苯二酚, 因此该条件下阴离子聚合和自由基聚合两种机理并存, GPC 曲线的双峰证实了这点^[19]。

1.1.3 热聚合 高压下对苯醌可发生本体热聚合, 但由于醌环被打开, 聚合产物失去了可逆氧化还原能力^[30]。在无氧水溶液中, 对苯醌可发生热聚合, 且芳香环结构没有被破坏, 典型的热聚合产物为聚合物(约 60%(wt), $M_n=1230$)和对苯二酚的混合物^[31]。

Razimov 等发现对苯醌消耗动力学曲线和聚合产物形成动力学曲线不一致, 它们对 BQ 的反应级数分别为 1 和 2.2, 活化能分别为 28.3kcal/mol 和 24.3kcal/mol , 这可能是由于聚合过程中存在许多平行反应^[31]。

1.2 电化学氧化聚合

电化学氧化聚合是 Tsuchida 等提出的一种制备 PHQ 的方法^[38~43]。在氮气保护下, 电解溶有对苯二酚和四丁基高氯酸铵的硝基甲烷溶液, 就可在电极表面生成电活性的 PHQ。在硝基甲烷中, 对苯二酚可被电化学氧化成质子化苯醌^[32]。一定浓度下(大于 0.1M), 质子化的苯醌作为活性种引发对苯二酚聚合。电解体系须是酸性, 在 DMF、DMSO 等碱性溶剂中, 活性种质子化苯醌不能稳定存在^[33], 则对苯二酚不能发生聚合, 机理如图 4 所示。

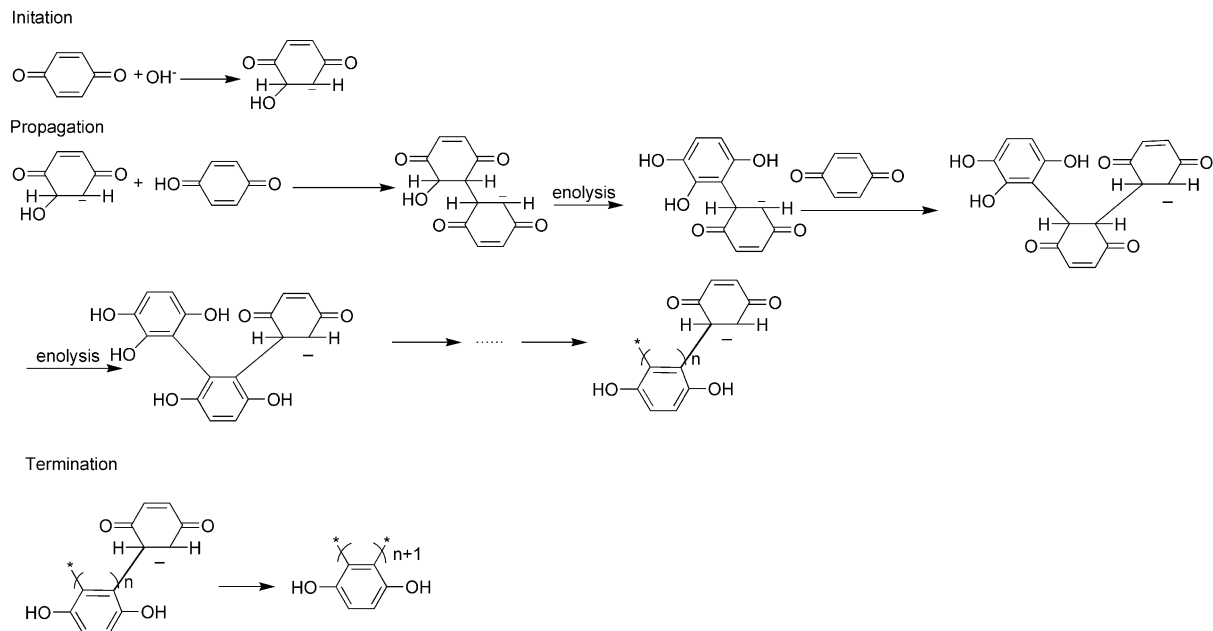
图 2 碱催化对苯醌的阴离子聚合机理^[29]

Figure 2 The mechanism of polymerization of *p*-benzoquinone catalyzed by a base^[29]

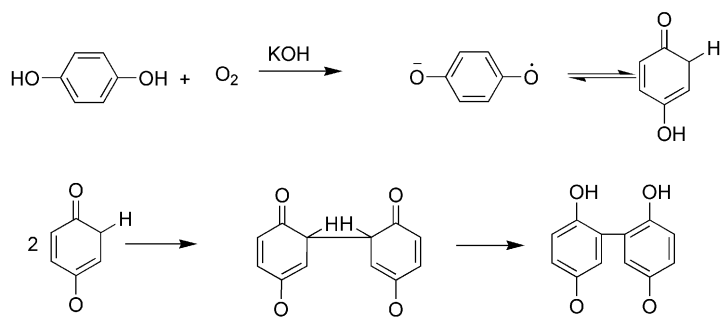
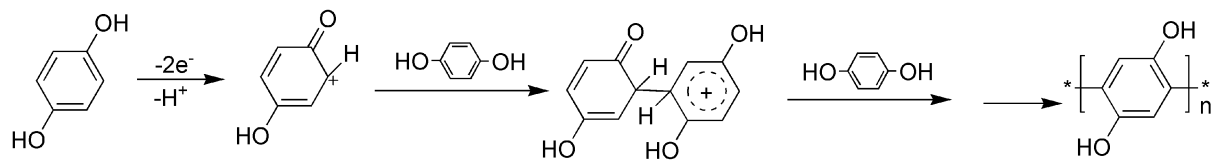
图 3 对苯二酚的自由基聚合机理^[27]Figure 3 Mechanism of radical polymerization of hydroquinone^[27]

图 4 对苯二酚的电化学氧化聚合机理^[33]

Figure 4 The mechanism of electrooxidative polymerization of hydroquinone^[33]

另外,PHQ 还可由聚-1,4-二甲氧基苯经脱甲基得到^[34],而后者可由 1,4-二甲氧基苯经电化学氧化聚合得到^[34,35]。

1.3 酶催化氧化聚合

PHQ 一般由化学或电化学方法制备,但聚合产物分子量较小(聚合度为 5~6)且有大量二聚体产生^[19,34]。Dordick^[36,37]和 Kobayashi 等^[38]发展了酶催化氧化法,即以过氧化物酶催化聚合。目前使用的酶主要是辣根过氧化物酶(HRP)和豆壳过氧化物酶(SBP)^[36~39]。据报道豆壳过氧化物酶(SBP)的催化活性是辣根过氧化物酶(HRP)的四倍,聚合产率也高^[38]。反应体系中除反应物和酶外,还需加入过氧化氢作为氧化剂^[36~39]。反应路线见图 5。与化学氧化和电化学氧化聚合不同,酶催化聚合的单体主要是对

苯二酚的衍生物,如 Dordick 使用的是葡萄糖- β -D-对苯二酚^[36,37](如图 5 所示),Kobayashi 使用的是 4-羟苯基苯甲酸酯^[38]。由对苯二酚衍生物聚合得到的产物再经酸性或碱性水解,即得到了 PHQ^[36~39]。个别报道辣根过氧化物酶(HRP)也可直接催化对苯二酚聚合,氧化剂为空气中氧气^[40]。

酶催化聚合反应体系中,有机溶剂、缓冲溶液 pH 及两者的比例都不同程度的影响了 PHQ 的产率、分子量和分子量分布。IR 结果显示,Kobayashi 等用 4-羟苯基苯甲酸酯得到的产物是亚苯基和氧化亚苯基结构单元的混合物^[38]。酶催化聚合得到的 PHQ 分子量较大(聚合度可到达 12),但能溶于极性有机溶剂,如 THF、DMSO、DMF、丙酮和甲醇^[36,37]。虽然电化学聚合产物聚合度比较低,但不溶于有机溶剂中^[34],这可能是由于两者之间结构的差异。良好的溶解性和更高的电化学活性,可扩大 PHQ 的应用领域。

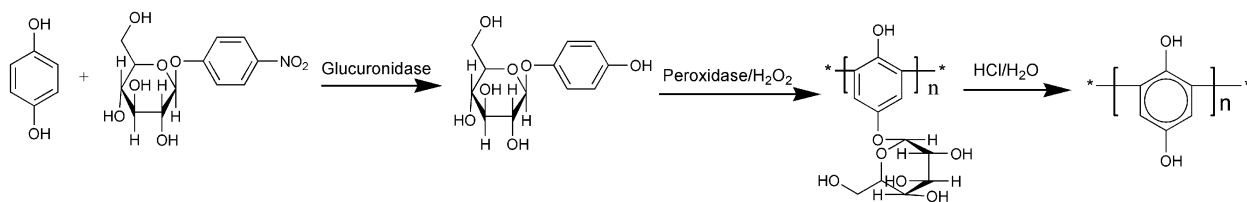


图 5 酶催化聚合合成 PHQ 路线^[36,38]

Figure 5 Scheme of preparation of polyhydroquinone via chemoenzymatic methodology^[36,38]

1.4 缩合聚合

利用有机金属化合物与芳香二卤代物之间的缩合聚合反应可制备 PHQ 前驱体,再进一步反应得到 PHQ。如 Kitamura 等^[41]用镍催化 1,4-二溴-2,5-二异丙氧基苯缩聚得到聚 2,5-二异丙氧基 1,4-苯,然后浓硫酸水解得到 PHQ。Yamanoto 等^[42,43]继续发展了此方法,用零价镍络合物对 1,4-二溴-2,5-二乙酸基苯进行脱卤素缩聚,得到单一确定结构的聚 2,5-二乙酸基苯。产物经氢化铝锂和盐酸处理后得到 PHQ,如图 6 所示。

与其它三种合成方法^[14,18,19,29,31,33,37,38,44]不同,这一方法的显著优点是苯环重复单元之间的键合方式是明确的。产物重均分子量可达 8500,是所有方法中最高的。产物可溶于 DMF 和 DMSO(部分溶解),但不溶于乙腈、氯仿、丙酮、THF、甲醇和水。

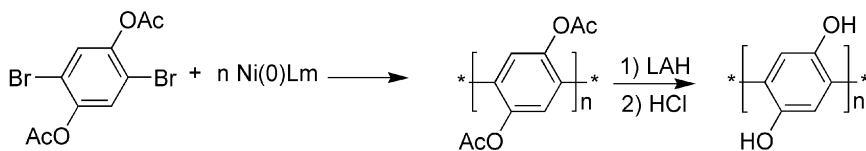


图 6 缩和聚合制备 PHQ 示意图^[42]

Figure 6 Scheme of preparation of polyhydroquinone via polycondensation^[42]

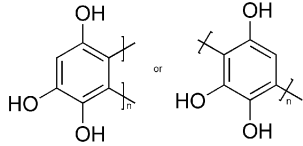
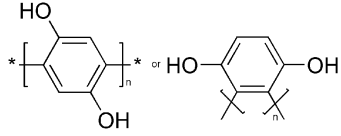
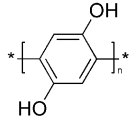
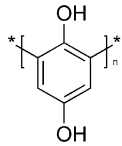
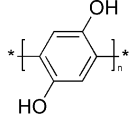
2 聚对苯二酚的结构

表征 PHQ 结构的方法主要有元素分析、IR、GPC、¹H-NMR、¹³C-NMR、紫外吸收等^[19,25,27~29,37,45,46]。不同聚合方法和聚合条件下得到的 PHQ 的结构和组成有很大的差别,见表 2。元素分析结果显示:在氧化剂存在时,对苯醌和对苯二酚化学氧化聚合时被羟基化,聚合物中每个单体单元中含有三个羟基。

目前所有方法制备的 PHQ 的分子量都较低,聚合度在 3~12,严格意义上说不是高分子而只是低聚物。这可能是由于分子链达到一定长度后,由于超共轭作用,活性中心(包括自由基、阴离子、阳离子)活性降低;再或者,分子增长链向单体的转移起着重要作用^[19]。

表 2 不同制备条件下得到的 PHQ 结构

Table 2 The structures of PHQ obtained under different polymerization conditions

Polymerization conditions	Structure
Alkaline medium in the presence of oxygen or air ^[19, 26, 27, 47, 48]	
Alkaline medium in the absence of oxygen or air ^[25, 29, 47] or in the presence of Lewis acids ^[17, 18]	
Electrooxidative polymerization ^[32]	
Chemoenzymatic polymerization ^[37]	
Polycondensation	

3 聚对苯二酚的电化学性质

早在 19 世纪 80 年代 Furlani 等就对掺杂 PHQ 的导电性做了研究^[28], 发现碘掺杂 PHQ 具有很好的导电性。PHQ 具有氧化还原聚合物的电化学性质, 每个对苯二酚结构单元能同时失去两个电子氧化成苯醌, 且该过程为可逆过程。加入石墨粉后, PHQ 的氧化还原电位基本不变。但由于增加了电极面积, 改善了导电性, 峰电流增大到原来的 15 倍^[36]。和其它醌类相比, PHQ 具有更好的电化学可逆性和活性, 如与接在聚硅醚上的苯醌相比, PHQ 的氧化还原电位相差更小(250mV/770mV)^[49]; 且 PHQ 的半波电位约为 0mV, 远远低于胺-醌共聚物(>90mV)^[50]。

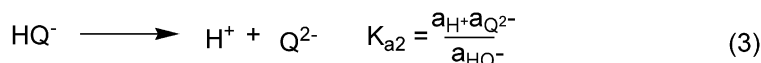
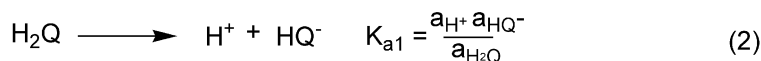
研究 PHQ 电化学性质主要采用循环伏安法, 一般将 PHQ 涂在玻碳电极^[37]、Pt 电极^[32]或石墨电极^[39]上形成工作电极, 或直接电解 PHQ 的溶液。两者相比 PHQ 的存在状态不同, 前者为固态薄膜, 后者为溶液。制备 PHQ 修饰电极常用两种方法: 可电化学聚合对苯二酚直接得到沉积在电极上的 PHQ 薄膜, 或将 PHQ 溶液在电极上浇铸成膜。

PHQ 的电极反应可认为是基于单体形式的氧化还原反应^[39]。苯醌(Q)的电极反应为转移两个电子伴随两个质子的转移, 如图 7, 反应电位对 pH 的依赖性总结如图 7 中式 4; 对苯二酚的 pK_a 是 10.35, 在中性条件下的酸解离可忽略。

PHQ 具有较低的氧化还原电位, 较快的电子转移速率, 较强的电荷储存能力, 其制备过程、存在状态、电解液的组成和 pH 等均对其电化学性质有重要影响。

3.1 氧化还原电位随电解液酸度的变化

氧化还原电位的高低表征 PHQ 发生可逆氧化还原反应的难易程度。关于 PHQ 的氧化还原电位随



$$E_{ppa} = E' + \frac{RT}{2F} \ln(a_{H^+}^2 + K_{a1}a_{H^+} + K_{a1}K_{a2}) \quad (4)$$

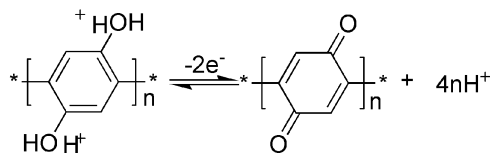
$$E_{ppa} = E' + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+} \quad (5)$$

图 7 对苯醌的电极反应及电位方程^[39]Figure 7 Electrode reaction of p-benzoquinone and the potential equation^[39,51]

电解液 pH 的变化有大量的报道。

酶催化聚合得到的 PHQ 经浇铸成膜形成玻碳或石墨-PHQ 电解电极^[36,37,39], 在不同 pH 下的水溶液中进行循环伏安法扫描, 得到半波电位 $E_{1/2}$ 对 pH 成线性函数, 在检测的 pH 范围内斜率为 $-58 \sim -59 \text{ mV/pH}$, 这符合式 5 (见图 7)。式 5 为式 4 在酸性条件下 $\text{pH} \ll \text{p}K_{a1}, \text{p}K_{a2}$ 的简化式, 表明反应中每转移两个电子伴随转移 $2H^+$ ($2e^-/2H^+$)。在检测的 pH 范围内, 半波电位对 pH 的依赖性没有变化, 说明吸附在电极上的 PHQ 没有去质子化。pH 外推至 0 时, 半波电压 ($E_{1/2}$) 为 410 mV (SCE) 。

以电化学聚合得到的 Pt-PHQ 电极为电解电极, 不同 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 浓度的 Et_4NClO_4 硝基甲烷溶液为电解液进行循环伏安扫描, 得到上述类似的结果^[32,33]; 但线性关系的斜率为 -120 mV/pH , 表明反应中每转移两个电子伴随转移 $4H^+$, 于是建议如图 8 所示的反应机理。

图 8 PHQ 电极反应机理^[32]Figure 8 Mechanism of electrode reaction for PHQ^[32]

在酸性介质中, 氧化还原反应循环伏安曲线的面积, 即电极反应转移的总电荷, 随着酸浓度的增加而增加^[33]。因此, 酸性介质增强 PHQ 电化学活性。除了在水溶液中, 也可在有机溶液中进行循环伏安扫描^[37], 如在含有 0.1 M 苯磺酸的乙腈溶液中, PHQ 的氧化还原电位分别为 820 和 550 mV 。无论在有机溶液还是在水溶液中, 经数十次上百次乃至成千次循环后 PHQ 的氧化还原电位均没有变化, 所以 PHQ-苯醌间的相互转化是稳定且可逆的^[32,33,37,39]。

3.2 峰电流随扫描速率的变化

峰电流大小表征 PHQ 转移电子的快慢程度, 但与扫描速率有较大关系。用对苯二酚电化学聚合得到的电极或酶催化聚合修饰的 PHQ 电极进行循环伏安扫描时, 峰电流 i_{pa} 与扫描速率 μ 成正比^[32,33,36,39]。表明在重复的氧化还原中, 电子转移非常快, 聚合物膜很稳定且能很好的粘附在电极上。但 Nakano 发现: 以 KCl 水溶液为电解液, 扫描速率超过 200 mV/s 时, 开始出现非线性。Nakano 认为该电极反应为表面反应, 达到一定扫描速率后, 电子转移的动力学开始影响线性关系^[39]。循环伏安曲线的非理想性还可能是因为电氧化形成的醌结构单元吸附在电极表面。但 Yamamoto^[42]得到了不同的结果, 循环伏安扫描 PHQ 的 DMF 溶液 (含 $0.1 \text{ M} [\text{NEt}_4]\text{ClO}_4$), 在扫描速率 μ 为 $50 \sim 900 \text{ mV/s}$ 的范围内, 峰电流正比于 $\mu^{1/2}$ 。

3.3 PHQ 的物理形态对电化学性质的影响^[42]

PHQ 的物理形态, 溶液或固体薄膜, 对其电化学性质影响很大。循环电解 PHQ 的 DMF 溶液 (含 $[\text{NEt}_4]\text{ClO}_4$), 重复扫描得到几乎相同的曲线, 说明 PHQ 在溶液中稳定存在。但以 PHQ 修饰的 Pt 电极

为电解电极, $[\text{NBu}_4]\text{PF}_6$ 的 CH_3CN 溶液为电解液进行扫描得到不同的结果, 第二次及以后的扫描曲线与第一次的完全不同, 两个主要的氧化峰变得很小或消失。这可能是因为氧化过程从薄膜中释放 H^+ , 但还原时薄膜又不能从溶液中顺利的捕获到 H^+ , 因此也就不能由醌转化成酚的形式。形成的醌负离子将捕获溶液中的 NBu_4^+ 代替 H^+ , 这样便形成了掺杂, 因此, 从第二次以后得到的扫描曲线与溶液状态的 PHQ 基本相似。以水为电解液也得到了相似的结果。

3.4 电荷储存能力

PHQ 发生氧化还原反应时转移的电荷数量与其形成时基本成线性关系, 这表明 PHQ 在电极上是没有钝化的连续沉积, 即使在 $\text{ca. } 10\sim 100\text{nm}$ 的聚合物薄膜中, 氧化还原活性点仍能有效地发挥作用^[33]。与其它导电聚合物如聚吡咯、聚苯胺相比^[52], PHQ 作为导电聚合物, 能更有效的储存电荷, 有更高的电子转移速率, 主要是因为它是双电子转移且有 π -共轭结构。

4 聚对苯二酚的应用

PHQ 保持了醌、酚的性质, 每个对苯二酚结构单元都能直接快速转移两个电子, 且有很高的电荷密度, 具有良好的可逆氧化还原性质, 同时相比单体, 热稳定性得到大幅度提高。因而, PHQ 可作为电子媒介体、抗氧化剂、高分子氧化还原试剂等。本文以前两者为例, 简单介绍其用途。

4.1 聚对苯二酚修饰电极作为生物传感器

氧化还原聚合物膜的电子转移速率常数高, 能在电极表面形成有效的电子转移通道, 因而可作为生物传感器的电子媒介体或中继体, 以加速电极与底物之间的电子传递速率^[53]。其电荷传递过程和电极过程动力学特征都有深入的研究, 如 Dahms-Ruff 理论^[54~57]、Mareus 电子转移理论^[58]和 Kaufman^[59]提出的电子跳跃(Electron hopping)机理, 另外, Anson^[60]、Saveant 和 Andrieux^[61]、Saveant 和 Bard^[62]、Albery 和 Hillman^[63]相继提出各自的电催化稳态模型。

Wang 等^[36]制备了一种葡萄糖电化学传感器, 其电极表面涂有一层由 PHQ(酶催化聚合制备)、石墨粉和葡萄糖氧化酶组成的薄膜。他们发现 PHQ 在固态仍保持氧化还原活性并且可逆。PHQ 可有效地在电极和葡萄糖氧化酶之间传递电子, 因此该传感器在 1min 内就可对葡萄糖溶液产生稳定的响应信号。该传感器可在较低电位下工作(100 mV vs SCE), 因此大大减轻了其它物质的干扰。

Laurinavicius 等^[64]设计了另一种葡萄糖电化学传感器。他们将酶催化聚合的 PHQ 与葡萄糖脱氢酶通过共价键连接在一起, 修饰后酶的表现米氏常数与失活速率不变。电化学研究表明连接在酶上的苯醌基团可作为酶与电极表面的媒介, 因此传感器可在较低电位下工作。

邹小勇等发现^[65]PHQ 修饰的电极(PHQ/CME)对抗坏血酸(AA)存在灵敏的催化氧化作用, 氧化峰电位为 0.226V , 比裸 GCE 电极负移了 0.177V , 峰电流也显著增加。采用微分脉冲伏安法(DPV)对 AA 进行定量分析。在 pH 为 7.0 的缓冲溶液中, 氧化峰电流与 AA 浓度在 $3.3\times 10^{-5}\sim 1.7\times 10^{-2}\text{M}$ 的范围内呈良好的线性关系, 检出限为 $3.3\times 10^{-6}\text{M}$ 。对 0.1mM 的 AA, 在相对误差 $\pm 5\%$ 的范围内, 10 倍的下列共存物不干扰测定: 葡萄糖、柠檬酸、草酸、乙酸、甘氨酸。由此, 该法的选择性很好, 可以有效地应用于实际样品的测定。

李将渊等^[66]发现 PHQ 修饰电极可以用来检测多巴胺和 L-色氨酸, 检出限均可达到 μM 。

Nakano 等^[39]利用麦克尔加成反应将 DNA 片段固定在 PHQ 修饰的电极上, 制备了 DNA 传感器。利用电化学石英晶体微天平检测, 该传感器能有选择性的检测目标 DNA, 对其它 DNA 没有明显的响应。

4.2 抗氧化剂

理想的抗氧化剂应具有高抗氧化活性、很好的热稳定性, 并且能与基体完全互溶、不易发生迁移^[67]。对苯醌容易升华, 限制了其作为抗氧化剂的应用, 而 PHQ 提高了自身的热稳定性, 同时保持了醌的特性, 因此 PHQ 作为抗氧化剂有更广阔的应用前景。

H_2SO_4 催化对苯醌聚合的产物可作为 SBR^[68]和天然橡胶与顺丁胶的共混物(60/40)^[69]的抗氧化剂, 由于 $\cdot\text{OH}$ 自由基活动性较大, 能与抗氧化剂中酚羟基的 H 原子结合, 同时产生酚氧自由基, 后者经

过平衡态能接枝到聚合物分子链的自由基位点上,除去了自由基,同时又固定了抗氧化剂。

等量对苯醌聚合物和胺基抗氧化剂(6PPD)的混合物是 SBR 的非常好的抗氧化剂,同时保持橡胶的机械性质和流变学行为不变^[68]。

SnCl_4 和对苯醌的固相聚合产物可作为丁基橡胶的光稳定剂,醌-锡聚合物能快速捕获自由基,同时能较容易的接枝到聚合物链上的自由基位点, Sn-Sn 起着重要作用^[22],形成的醌- Sn-O 能吸收紫外光,进一步增加光稳定效率。

SnCl_2 和对苯醌的固相聚合产物可作为 PVC 的热稳定剂^[70]。PVC 的热降解为自由基机理,且形成的 HCl 能进一步催化降解。醌-锡聚合物不仅能捕获 Cl 原子,还能与 HCl 反应阻止其催化降解^[70],由于醌-锡聚合物能同时捕获自由基和去除 HCl,所以具有更高的抗氧化效率。

作为抗氧化剂,PHQ 除了可以应用于高分子材料,还可应用于食品业和环境保护领域。另外,PHQ 还可以作为烯烃类单体的阻聚剂^[71];与陶瓷和金属有很好的黏附强度^[72],如辣根过氧化物酶(HRP)催化聚合的 PHQ 能很好地粘附在人工心脏瓣膜上^[40];PHQ 薄膜具有的半导体性质^[72~76]使其在半导体领域也有较大的应用前景。

5 结束语

PHQ 是一类重要的氧化还原聚合物,氧化还原电位低,电子转移速率快。然而 PHQ 的研究却没有得到足够的重视,经历了二十世纪六、七十年代的发展,九十年代以后的研究进展显得相对缓慢。近年来 PHQ 电极在葡萄糖传感器和 DNA 传感器中的应用再次使得 PHQ 的聚合及其结构与电化学性能的研究成为关注点。因此,采用新的方法^[77]设计合成高分子量、结构确定、形态可控的 PHQ,研究其化学结构、形态结构与电化学性能之间的关系,将有助于控制其电化学性质,提高可操作性,除了能设计制备新颖的含 PHQ 的生物传感器、抗氧化剂外,还可扩展 PHQ 的实际应用范围。

参考文献:

- [1] Martre A, Laguitton-Pasquier H, Deronzier A, Harriman A. *J Phys Chem B*, 2003, 107(12): 2684~2692.
- [2] Ciszewski A, Milczarek G. *Anal Chem*, 2000, 72(14): 3203~3209.
- [3] Cheng L, Liu J Y, Dong S J. *Anal Chim Acta*, 2000, 417(2): 133~142.
- [4] Decker I, Delabouglise D. *J Electronal Chem*, 2001, 506(2): 178~181.
- [5] Chambers J Q, Scaboo K, Evans C D. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(10): 3039~3045.
- [6] Persson B, Lee H S, Gorton L, Skotheim T, Bartlett P. *Electroanalysis*, 1995, 7(10): 935~940.
- [7] Chen S M, Lin K C. *J Electronal Chem*, 2001, 511(1-2): 101~114.
- [8] Cai C, Xue K. *J Electronal Chem*, 1997, 427(1-2): 147~153.
- [9] Cai C X, Xue K H. *Anal Chim Acta*, 1997, 343(1-2): 69~77.
- [10] Chen S M, Fa Y H. *J Electronal Chem*, 2003, 553: 63~75.
- [11] Dong-Mei Zhou H Y C. *Electroanalysis*, 1997, 9(5): 399~402.
- [12] Shu H C, Wu N P. *Talanta*, 2001, 54(2): 361~368.
- [13] Persson B, Hung Sui Lee, Lo Gorton, Terje Skotheim, Philip Bartlett, *Electroanalysis*, 1995, 7(10): 935~940.
- [14] Erdtman H, Hogberg H E. *Tetrahedron*, 1979, 35(4): 535~540.
- [15] Hay A S, Blanchard H S, Endres G F, Eustance J W. *J Am Chem Soc*, 1959, 81(23): 6335~6336.
- [16] Ragimov A V, Sadykh-Zade S I. *SU*, 70-1465306 376411. 19700722.
- [17] Berlin A A, Ragimov A V, Sadykh-Zade S I, Gadzhieva T A. *Polym Sci USSR*, 1973, 15(4): 887~891.
- [18] Berlin A A, Ragimov A V, Sadykh-Zade S I, Gadzhieva T A, Takhmazov B M. *Polym Sci USSR*, 1975, 17(1): 126~134.
- [19] Ragimov A V, Mamedov B A, Kuzayev A I, Liogon'kii V I. *Polym Sci USSR*, 1989, 31(1): 104~109.
- [20] Sabaa M W, Madkour T M, Yassin A A. *Polym Deg Stab*, 1988, 22(3): 195~203.
- [21] Ragimov A V, Gadzhieva T A, Chalabiev C A. *Azerbaidzhanskii Khimicheskii Zhurnal*, 1974, (2): 75~9.
- [22] Yassin A A, Sabaa M W. *Polym Deg Stab*, 1982, 4(4): 313~318.
- [23] Yassin A A, Sabaa M W. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1980, 18: 2513~2521.
- [24] Yassin A A, Sabaa M W, Mohamed N A. *Polym Deg Stab*, 1985, 13(2): 167~181.

- [25] Medvedev Y V, Sidorkina N V, Kol'tsov A I, Purkina A V, Koton M M. *Polym Sci USSR*, 1975, 17(3); 641~648.
- [26] Sadykh-Zade S I, Ragimov A V, Suleimanova S S, Liogon'kii V I. *Polym Sci USSR*, 1972, 14(6); 1395~1403.
- [27] Ragimov A V, Ragimov I I, Mamedov B A, Guseinov S A, Liogon'kii B I. *Polym Sci USSR*, 1982, 24(10); 2434~2440.
- [28] Furlani A, Russo M V, Cataldo F. *Synthetic Metals*, 1989, 29(1); 507~510.
- [29] Ragimov A V, Mamedov B A, Liogon'kii B I. *Polym Sci USSR*, 1977, 19(11); 2922~2928.
- [30] Gonikberg M G, Zhulin V M. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1969, 185; 828~831.
- [31] Razimov A V, Bekmashi F T, Liogon'kii B I. *Polym Sci USSR*, 1975, 17(12); 3164~3170.
- [32] Yamamoto K, Asada T, Nishide H, Tsuchida E. *Chemistry Letters*, 1989, 18(1); 65~68.
- [33] Yamamoto K, Asada T, Nishide H, Tsuchida E. *Bull Chem Soc Jpn*, 1990, 63(4); 1211~1216.
- [34] Foos J S, Erker S M, Rembetsy L M. *J. Electrochem. Soc.; Solid-State Sci. Technol.*, 1986, 133(4); 836~841.
- [35] Yamamoto K, Nishide H, Tsuchida E. *Polymer Bulletin*, 1987, 17; 163~168.
- [36] Wang P, Amarasinghe S, Leddy J, Arnold M, Dordick J S. *Polymer*, 1998, 39(1); 123~127.
- [37] Wang P, Martin B D, Parida S, Rethwisch D G, Dordick J S. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(51); 12885~12886.
- [38] Tonami H, Uyama H, Kobayashi S, Rettig K, Ritter H. *Macromol. Chem Phys*, 1999, 200(9); 1998~2002.
- [39] Nakano K, Hirayama G, Toguchi M, Nakamura K, Iwamoto K, Soh N, Imato T. *Sci Technol Adv Mater*, 2006, 7(7); 718~725.
- [40] Benson A M, Omrane K, Graves E M, Haas A L, Bryant E, Mandalaywala M, Mueller A. *Polym Adv Technol*, 2005, 16(2-3); 117~122.
- [41] Kitamura T, Hasumi K, Fujisawa N. *JP*, 84-165692 61044920. 19840809.
- [42] Yamamoto T, Kimura T. *Macromolecules*, 1998, 31(8); 2683~2685.
- [43] Yamamoto T, Kimura T, Shiraishi K. *Macromolecules*, 1999, 32(26); 8886~8896.
- [44] Furlani A, Russo M V, Cataldo F, 1989, 29(1); 4.
- [45] Yamamoto T, Shiraishi K. *Chem Lett*, 1998, 27(9); 895~896.
- [46] Madkour T M. *Polym J*, 1997, 29(8); 670~677.
- [47] Ragimov A V, Mamedov B A, Guseinov S A, Ragimov I I, Liogon'kii V I. *Polym Sci USSR*, 1983, 25(4); 903~909.
- [48] Ragimov A V, Sadykh-Zade S I, Suleimanova S S, Liogon'kii B I. *Polym Sci USSR*, 1974, 16(6); 1413~1419.
- [49] Inagaki T, Lee H S, Hale P D, Skotheim T A, Okamoto Y. *Macromolecules*, 1989, 22; 4641~4643.
- [50] Kaku T, Okamoto Y, Charles L, Holness W, Karan H I. *Polymer*, 1995, 36(14); 2813~2818.
- [51] Conant J B, Kahn H M, Fieser L F, Kurtz S S. *J Am Chem Soc*, 1922, 44(6); 1382~1396.
- [52] LaCroix J C, Diaz A F. *J Electrochem Soc*, 1988, 135(6); 1457~1463.
- [53] Cameron C. Enhanced rates of electron transport in conjugated-redox polymer hybrides. Newfoundland; Memorial University of Newfoundland, Jan. 2000.
- [54] Botar L, Ruff I. *Chem Phys Lett*, 1986, 126(3-4); 348~351.
- [55] Dahms H. *J Phys Chem*, 1968, 72(1); 362~364.
- [56] Ruff I, Friedrich V J. *J Phys Chem*, 1971, 75(21); 3297~3302.
- [57] Ruff I, Friedrich V J, Demeter K, Csillag K. *J Phys Chem*, 1971, 75(21); 3303~3309.
- [58] Marcus R A. *J Chem Phys*, 1965, 43(2); 679~701.
- [59] Kaufman F B, Engler E M. *J Am Chem Soc*, 1979, 101(3); 547~549.
- [60] Anson F C. *J Phys Chem*, 1980, 84(25); 3336~3338.
- [61] Andrieux C P, Dumas-Bouchiat J M, Sav  nt J M. *J Electronal Chem*, 1982, 131; 1~35.
- [62] Leddy J, Bard A J, Maloy J T, Sav  nt J M. *J Electronal Chem*, 1985, 187(2); 205~227.
- [63] Albery W J, Hillman A R. *J Electronal Chem*, 1984, 170(1-2); 27~49.
- [64] Laurinavicius V, Kurtinaitiene B, Liauksmas V, Jankauskaite A, Simkus R, Meskys R, Boguslavsky L, Skotheim T, Tanenbaum S. *Talanta*, 2000, 52(3); 485~493.
- [65] Chen X, Wang R, Zhao G, Zou X. *Chin. J Anal Chem*, 2006, 34(8); 1063~1066.
- [66] 姚军, 李将渊, 周颖, 赵亮亮. *化学试剂*, 2009, 31(5); 355~358.
- [67] Amarapathy A M A, Scott G. J. *Rubber Research Institute of Sri Lanka*, 1977, 54(2); 520~530.
- [68] Sabaa M W, Madkour T M, Yassin A A. *Polym Deg Stab*, 1988, 22(3); 205~222.
- [69] Sabaa M W, Madkour T M, Yassin A A. *Polym Deg Stab*, 1989, 26(4); 347~359.
- [70] Yassin A A, Sabaa M W, Mohamed N A. *Polym Deg Stab*, 1985, 13(3); 225~247.
- [71] Liogon'kii B I, Pereplechikova T L, Rostokin G A. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1986, 290(2); 390~393.
- [72] Vidadi Y A, Khalilov S K, Ragimov A V. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1979, 53(12); 3120~3124.
- [73] Vidadi Y A. *Physica Status Solidi A; Applied Research*, 1980, 61(1); K59~K62.

- [74] Vidadi Y A, Ragimov A V, Mamedov B A, Mamedov F S, Liogonkii B I. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1980, 253(1), 135~8.
- [75] Vidadi Y A, Ragimov A V, Mamedov F S, Mamedov B A. Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya B; Kratkie Soobshcheniya, 1985, 27(3), 188~191.
- [76] Khalilov S K, Gamidov S G, Nurullaev Y G. Izvestiya Akademii Nauk Azerbaidzhanskoi SSR, Seriya Fiziko-Tekhnicheskikh i Matematicheskikh Nauk, 1982, 3(5), 99~102.
- [77] 贺剑, 关英, 张拥军. 高分子学报, 2009, (6), 572~575.

Progress on Synthesis and Applications of Redox Poly (hydroquinone)

ZHANG Ai-juan, ZHANG Wen-jing, ZHANG Yong-jun, GUAN Ying

(Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Institute of Polymer Chemistry, College of Chemistry,
Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Polyhydroquinone (PHQ) is a polymer that only contains quinone and hydroquinone groups in its main chain. PHQ retain the characters of quinones, such as redox activity and reversibility consisting of two electron transfer. Compared with monomer, the polymer PHQ has shown improved heat-resistance. As a redox polymer, PHQ has a low redox potential and a fast electron transfer rate, and has been used as an electron mediator for bio-sensors and as an antioxidant or a redox polymer agent since it can capture radicals quickly. The progress on the preparation of PHQ, and on the study of their structure and redox properties and applications is summarized.

Key words: Poly (hydroquinone) (PHQ); Oxidative polymerization; Reversible redox; Electron mediator; Antioxidant