

乙腈中 β -萘磺酸在汞电极上的电还原机理

黄树坤^{a*} 陈德文^b 黄淑辉^c

(a 湖南大学化学化工系 长沙 410082) (b 中国科学院化学研究所 北京 100080)

(c 清华大学化学工程系 北京 100084)

摘要 用循环伏安法、电化学-ESR 现场谱学技术和自洽场分子轨道法(CNDO/2)研究了乙腈中 β -萘磺酸在汞电极上的电还原机理. 结果表明该反应属 ECE 模式, 电还原服从直接脱磺酸基团机理, 并有萘自由基中间产物的形成. 用分子轨道理论对电还原过程作了解释.

关键词 β -萘磺酸, 电还原, 电化学-ESR, 自旋捕集技术

各种萘磺酸是电镀镍的一种光亮剂, 它们在沉积镍时也发生电还原反应, 研究它们的电还原过程对于了解它们在电镀中的光亮作用机理有重要意义. 对它们的电还原过程曾提出过硫酸醇机理与直接脱磺酸基团机理. Brook 等^[1]在 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KCl}$ 水溶液中对 β -萘磺酸(β -NSA)的极谱还原作了研究, 他们根据各类萘磺酸电还原都有 $-0.8\sim-1.0\text{V}(\text{vs. SCE})$ 的半波电位, 认为电还原服从直接脱磺酸基团机理, 根据主产物为萘, 认为反应过程中有萘自由基的生成, 并提出了 EE 电还原反应过程. 由于他们使用的极谱法仅具有 $1\sim 5\text{s}$ 很窄的时间窗口, 不可能对化学偶联反应的存在进行判据, 特别是他们未能检出萘自由基的存在, 因此本文对所提机理作了进一步的研究.

按直接脱磺酸基团机理, β -NSA 电还原首先生成萘与 HSO_3^- , 然后 HSO_3^- 进一步电还原生成 S^{2-} , 对后者已有较多了解^[2], 而对萘的生成机理迄今尚缺乏深入研究. 为此我们使用循环伏安法研究了 ECE 电还原反应, 用电化学-ESR 现场谱学技术对萘自由基中间产物作了检测, 并用分子轨道法(CNDO/2)对电还原过程作了解释.

1 实验

1.1 仪器与测试方法

1.1.1 循环伏安法(CV 法) 由 XFD-8 讯号源、HDV-7 恒电位仪和 LZ-3 X-Y 仪组成 CV 测试系统. 电解池为带烧结玻璃的 H 池三电极体系, 工作电极为 0.04cm^2 汞膜电极, 对电极为大面积铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极(下同).

1.1.2 控制电位电解库仑分析 电解池除用 1.2cm^2 汞池为阴极外, 其余与上述电化学池同. 使用 HDV-7 恒电位仪于 -1.65V 控制电位电解, 直到背景电流为止.

1.1.3 紫外分光光度分析 用 751-G 紫外分光光度计分析 β -NSA 电还原产物溶液中的产物萘, 用内标法定萘.

1.1.4 电化学-ESR 测试 由 HDV-7 恒电位仪、EL20 并联电极体系和 Bruher ESR-300 型电子顺磁共振波谱仪组成测试系统. 工作电极为 1.9cm^2 长铂丝镀银沾汞电极, 对电极为与工作电极平行放置的 1.9cm^2 长铂丝电极, 在稍负于 β -NSA 电还原的电位 -1.70V 原位电解, 3min 后摄取 ESR 图谱.

1.1.5 CNDO/2 法 用 AST/386 计算机作 β -NSA 的 CNDO/2 计算, 计算所需输入的键长、键角与两面角数据取自文献[3].

1.2 试剂与溶液

1.2.1 试剂 四丁基高氯酸铵(TBAP)按文献^[4]制备, 苯亚甲基特丁基氮氧化物(PBN)按文献^[5]制备, 其他试剂如 β -NSA、乙腈(ACN)为市售 AR 级, 未作进一步提纯, 但 ESR 谱用 ACN 经加入 P_2O_5 蒸馏处理.

1.2.2 溶液 以 $(5\sim 10)\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\beta\text{-NSA} + 0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{TBAP} + \text{ACN}$ 为研究液, $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{TBAP} + \text{ACN}$ 为空白液, 而库仑分析用空白液再加 $10\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Na}_2\text{SO}_3$ 以消除 HSO_3^- 电还原对电量测定的影响, 至于 ESR 谱用研究液与空白液都加有 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{PBN}$. 所有溶液使用前用高纯氮除氧.

2 结果与讨论

2.1 总电极反应

首先由图 1a 看出仅在 -1.5V 处有一 β -NSA 电还原峰, 而且实测峰电流与不可逆单电子还原波计算的峰电流相近(图 1b), 可认为 β -NSA 在给定研究液电还原时, 无明显的 β -NSA 吸附于电极表面. 其次 $E-\lg i$ 图线对电位轴为凸状, 表明没有与 β -NSA 并行的电还原反应. 又考虑到 β -NSA 不可能和 TBAP, AN 有配合作用, 因此可认为 β -NSA 电还原时主反应物为投入溶液中的 β -NSA.

由图 2 中看出在 $265\sim 272\text{nm}$, $278\sim 285\text{nm}$ 处有两个较宽的吸收区存在, 而且也是前者比后者的吸收性较强, 加入萘标样后这两个吸收峰相应增高, 因此可认为主产物为萘. 至于这两个吸收峰加宽与红移, 除溶剂效应外, 可归结于部分联萘产物存在. 此外, 我们从 β -NSA 电还原产物的 CV 图

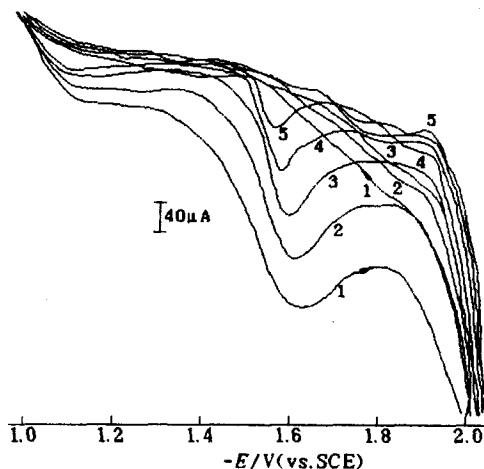
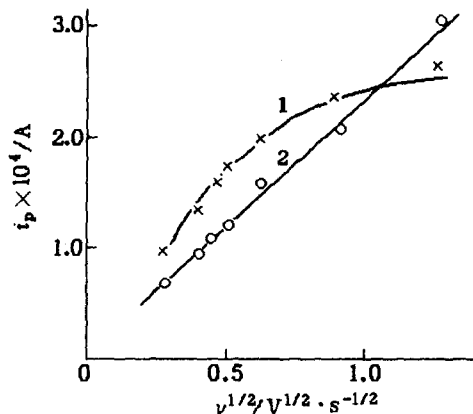


图 1a β -NSA 在汞电极上的 CV 图

溶液: $10\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\beta\text{-NSA} + 0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{TBAP} + \text{ACN}$

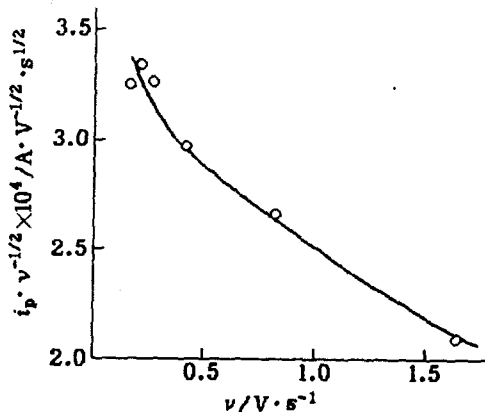
扫速 (mV/s): 1—1650; 2—825; 3—412; 4—206; 5—41

中, 可看出 -0.55V 有一峰值出现, 它与 HSO_3^- 极谱还原的半波电位 -0.65V 相近^[2], 可认为有 HSO_3^- 伴随萘的生成. 使用控制电位电解库仑分析, 在扣除背景电解液对电量的贡献后可求得 β -NSA 电还原生成萘的耗电量, 而由 β -NSA 电还原产物液用内标法可测定生成的萘量, 这样便可由法拉第定律测定反应电子数 n , 所得值 $n = 1.85 \approx 2$.

图 1b $i_p - \nu^{1/2}$ 关系

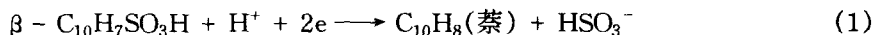
× 实验值, ○ 计算值, 按 $n=1$ 时 CV 不可逆波计算,

D 取 $8.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [1] 其它同 1a

图 1c $i_p \cdot \nu^{-1/2} - \nu$ 关系

其它同 1a

综上所述, 不考虑 HSO_3^- 电还原时的电极总反应为:



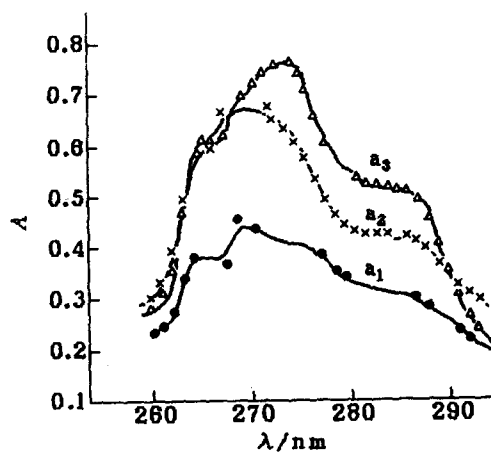
它与 β -NSA 在水溶液中电还原的反应[1]一致.

2.2 电极反应的特征

由图 1 可知, 随扫速 ν 增加峰电位负移, 反扫时无阳极峰 (ν 增加时), 表明 β -NSA 电还原为一不可逆电极反应. 由 (1) 可知, 所研究的电极反应总反应电子数为 2, 而图 1b 则表现该反应为一单电子不可逆还原波, 而不是一个两电子不可逆还原波, 说明反应 (1) 不是一个简单的电荷传输过程, 它至少包含有两个单电子传输步骤.

电流函数 $i_p/\nu^{1/2}$ 随 ν 增加而下降, 并从图 1a 看到 ν 增大时 CV 图无阳极波, ν 减小时则有阳极波出现, 这些都是两个电子传输步骤间有化学偶联反应步骤存在的证据[6]. 因此反应 (1) 并不是如文献 [1] 所述为 EE 型反应, 而是属于 ECE 型反应.

ν 增大时, 由于化学偶联反应的特征寿命小于 CV 法的时间窗口, 电化学反应无化学步骤的干扰, 这时我们在 CV 图上看到的还原波只是第一个单电子转移步骤的不可逆还原波. 当 ν 减小时, 化学偶联步骤可以发生, 而可发生第二个单电子转移步骤. 这时如第二个电子转移步骤比第一个电子转移步骤的电位为

图 2 β -NSA 电还原产物的 UV 图

a_1 : $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \beta$ -NSA + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TBAP
+ ACN 的电还原产物溶液 (稀释 10 倍),
 a_2, a_3 : 分别加入了 $1.0, 1.6 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$
萘标样的上述溶液

正, 我们应可看到一个($n_1 + n_2$)两电子不可逆还原波^[6]. 但 ν 减小时观察到的仍是一个单电子不可逆还原波, 因此只能认为第二个电子转移步骤发生在比第一个电子转移步骤稍负的电位. 也就是说我们观察到的“单”电子还原波, 实际上是 $n_1 = 1, n_2 = 1$ 的两个淹没的单电子传递^[6]. 我们在图 1a 中观察到的峰电位较宽也可表明这点. 文献^[1]中的极谱波按 Ikovic 公式计算的反应电子数 $n = 1$, 而不是 $n = 2$ 也可作类似的解释.

关于 β -NSA 电还原三个分步步骤的相对速度, 从 ν 增大表现为不可逆波和实测 Tafel 系数为 0.120V, 说明第一个电子转移步骤不可逆, 它的反应速度最慢. 在 ν 减小时出现阳极波, 但阳、阴极峰电位分离($E_{pa} - E_{pc}$)大于 28.5mV, 可认为第二个电子转移步骤为较快的准可逆反应. $i_p/\nu^{1/2}$ 随 ν 增加而下降, 说明化学偶联反应速度也并非是很快的. 从 $\nu \leq 0.2 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 出现阳极波来看, 这时 CV 法的时间窗口约在 10^{-2} s ^[6], 因此化学偶联反应的速度常数约为 10^2 s^{-1} .

2.3 自由基电还原中间产物的检测

CV 图只在 -1.5V 有一个 β -NSA 的电还原峰, 无电还原中间产物的还原与氧化峰, 说明电还原中间产物不稳定, 为此我们以 PBN 为捕捉剂于 -1.7V 摄取了 β -NSA 电还原的 ESR 图, 结果得到了一个 3×2 的六重峰波谱(图 3). 这说明电还原中间产物中有自由基的生成, 因而可认为 β -NSA 电还原属自由基反应.

在图 3 所示的电解液中, 应同时考虑到直接脱磺酸基团机理与硫醇机理生成自由基的可能性. 与烯丙基磺酸钠的电还原过程类似^[7], β -NSA 电还原时两种机理的反应过程可表示如下:

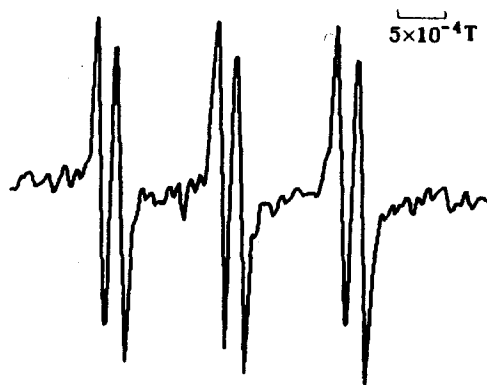
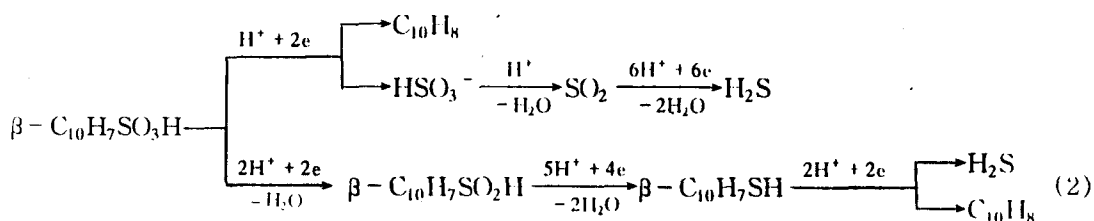
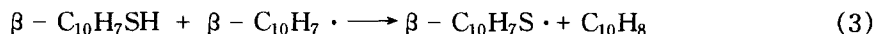


图 3 β -NSA 电还原的 ESR 谱

溶液: $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \beta\text{-NSA} + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{PBN} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{TBAP} + \text{ACN}$, 电解电位: $-1.70 \text{ V (vs. SCE)}$



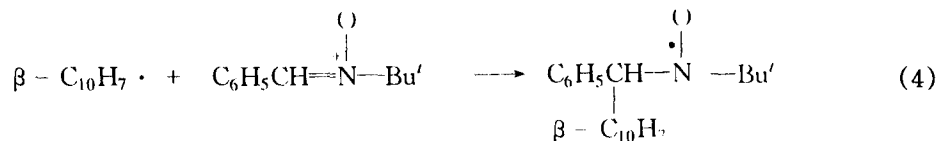
按此式, β -NSA 电还原可能生成的自由基有 $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot$, $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\cdot$ (或 $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}\cdot$) 以及按文献[8]反应



生成的 $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{S}\cdot$.

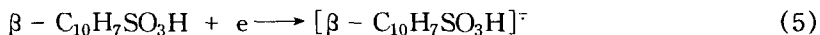
在图 3 中只得到一组六重峰, 且谱峰尖锐, 说明电还原只有一种自由基生成. 这种自由基与 PBN 的加合物 $a_n^N = 14.0 \times 10^{-4} \text{ T}$, $a_p^H = 2.55 \times 10^{-4} \text{ T}$, 这是使用 PBN 作捕捉剂时芳烃碳中心自由基中的未偶电子与 N 核和一个 β 质子间超精细偶合作用的典型数据^[9]. 并且我们由谱图得到的 $g = 2.0052$, 而硫中心自由基的 g 因子约为 2.0070^[10], 因此可以认为 β -NSA 电还

原生成的自由基为 $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot$. 图 3 的六重峰为 $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot$ 与 PBN 加合物的波谱, 加合物的 N 核产生 1:1:1 的一级裂分, 它的 $\beta\text{-H}$ 进一步产生 1:1 的二级裂分, 即形成 3×2 的六重峰. 加合反应为:



2.4 $\beta\text{-NSA}$ 电还原机理的推定

一个物质的电还原电位与它的 LUMO 能量有关. LUMO 能极高, LUMO 与 HOMO 能隙大, 则它的还原电位越负而难以还原. 从 $\beta\text{-NSA}$ 的 CNDO/2 计算得到的 $E_{\text{LUMO}} = +0.93\text{eV}$, $E_{\text{HOMO}} = -11.56\text{eV}$, $\Delta E_{\text{L-H}} = 12.49\text{eV}$, 它的 E_{LUMO} , $\Delta E_{\text{L-H}}$ 比可电还原的卤代苯还较低^[11]. 因此在一定的还原电位下, 处于汞电极上 Fermi 能极的电子和自溶液扩散进入电极表面的 $\beta\text{-NSA}$ 分子的 LUMO 间可发生电子转移反应, 形成 $\beta\text{-NSA}$ 的负离子基, 而负离子基又可短暂存在于极性非质子型溶剂 ACN 中, 这样 $\beta\text{-NSA}$ 电还原的第一个分步步骤可为:



$[\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}]^-$ 是一个不满足八偶体的体系, 属于一种短寿命的反应中间体, 它可发生化学解离反应. 由于稠环有很大的共振稳定性, 化学解离易于发生在净电荷密度较大的 C—S 与 S—OH 的活性位置上. 单从 $\beta\text{-NSA}$ 分子中 C—S 与 S—OH 上的归并重叠布居数分别为 -0.500 与 -0.465 来看, 已可认为 C—S 较 S—OH 易于断裂. 进一步当 $\beta\text{-NSA}$ 分子的 LUMO 上占有一个电子形成负离子基后, 因吸电子基团 SO_3H 对稠环中 LUMO 上 π 电子的诱导效应, 使集中分布在稠环上的 LUMO π 电子也部分离域在 C—S 与 S—OH 键上, 并使 LUMO 对 C—S 与 S—

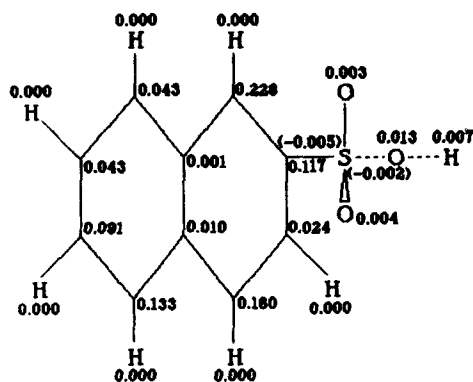
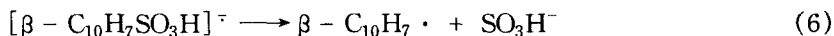
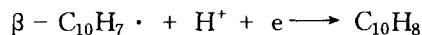


图 4 $[\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}]^-$ 在 LUMO 上的电荷分布与分键级
(\cdot) 表示分键级

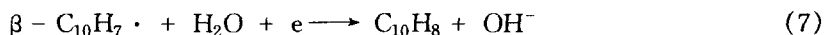
OH 的分键级为负. 而且由于 C—S 键离稠环近, 受到的诱导效应强, 使 C—S 键中的 LUMO 电子密度比 S—OH 键上的较大, 分键级更负(图 4). 这样就有可能在负离子基中的 C—S 键比 S—OH 键更易断裂而发生直接脱磺基的消去反应. 此外, 由于 S 比 C 的电子亲和势较大, $[\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}]^-$ 裂解形成 $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot$ 比形成 $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7^-$ 的倾向大. 因而 $[\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}]^-$ 的化学解离反应可为:



在疏水介质中, 外来质子杂质(如试剂中的少量水)甚至溶剂 ACN 和支持电解质烷基阳离子 R_4N^+ 本身都可能作为供质子源^[12], 因此 $\beta\text{-NSA}$ 电还原的第二个电子转移步骤为:



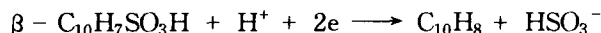
或



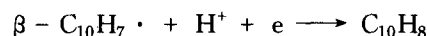
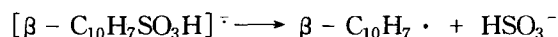
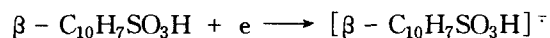
决定于溶液中介质的供质子能力,可存在 $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot$, H^+ 和电极上电子结合的竞争. 我们在 ESR 谱图中未发现 H 与 PBN 加合物的 3×3 九重峰,可认为在给定的经去水处理的乙腈溶液中无 H 的生成. 因此可能不是 $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot$ 与 H 偶联,而是由碳负离子 $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7^-$ 与 H^+ 结合或 $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7^-$ 水化产生萘.

3 结论

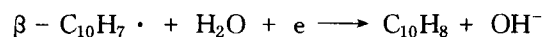
乙腈中 $\beta\text{-NSA}$ 在汞电极上的电还原反应



为自由基反应. 无论从总反应电子数 $n=2$, 电还原反应中间产物 ESR 波谱分析为 $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot$ 与 CNDO/2 计算的 $\beta\text{-NSA}$ 分子结构参数来看,可认为给定条件下 $\beta\text{-NSA}$ 电还原服从直接脱磺酸基团机理,这与文献^[1]的推测一致. 其机理为 ECE 模式:



或



其中第一个电子转移步骤为速控步骤.

致谢 中南工业大学化学系龙翔云教授作了 CNDO/2 计算,并进行了有益的讨论,湖南大学化学化工系刘小平、汪红英同学作了部分电化学测试与 UV 图谱的实验工作,特此致谢.

参考文献

- 1 P. A. Brook, J. A. Crossley, *Electrochim. Acta*, **1966**, *11*, 1189.
- 2 I. M. Kolthoff, J. J. Lingane 著, 许大兴译, “极谱学”, 第二册, 科学出版社, 北京, **1957**, 第 547 页.
- 3 廖沐真, 吴国是, 刘洪霖, “量子化学从头计算法”, 清华大学出版社, 北京, **1989**, 第 176 页.
- 4 O. T. Sawyer, J. I. Roberts, “*Experimental Electrochemistry for Chemists*”, John Wiley, New York, **1974**.
- 5 W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 5739.
- 6 A. J. Bard, L. R. Faulkner 著, 谷林瑛, 吕鸣祥, 宋诗哲, 许淳译, “电化学方法”, 化学工业出版社, 北京, **1986**, 第 271, 495, 516, 529 页.
- 7 H. Gotthard, D. Trivich, *Electrochim. Acta*, **1962**, *7*, 369.
- 8 穆光照编, “自由基反应”, 高等教育出版社, 北京, **1985**, 第 208 页.
- 9 刘 扬, 徐广智, 赵瑶兴, 孙祥玉, “波谱学杂志”, **1987**, *4*, 29.
- 10 张建中, 赵保路, 化学通报, **1988**, (1), 27.
- 11 K. Fukui, K. Morokuma, K. Hirshi, H. Kato, T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1963**, *36*, 217; **1963**, *36*, 47.
- 12 M. Baizer, H. Lund, “*Organic Electrochemistry*”, 2nd., Marcel Dekker INC., New York, **1983**, p. 244.

A Mechanistic Study on the Electrochemical Reduction of β - Naphthyl Sulfonic Acid in Acetonitrile Solution at Mercury Electrode

HUANG Shu - Kung^a CHEN De - Wen^b HUANG Shu - Hui^c

(a Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha, 410082)

(b Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

(c Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084)

Abstract The mechanism of electroreduction of β - naphthyl sulfonic acid at mercury electrode has been studied by means of cyclic voltammetry, electrochemical - ESR spectroscopy *in situ* and SCFMO method (CNDO/2). The results showed that its electroreduction obeys ECE scheme involving the detachment of sulfonic acid group and the formation of β - naphthyl radical. Some explanation for the electroreduction process has been put forward using molecular orbital theory.