

炔丙醇电还原自由基中间产物的 ESR 研究*

旷亚非 李国希 黄树坤

陆道惠 陈德文

(湖南大学化学化工学院, 长沙 410082)

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词: 炔丙醇, 电还原, 电化学-ESR, 自旋捕集技术

炔丙醇 (PA) 为电镀镍与化学镀镍的一种光亮剂, 它在镀镍时自身也发生电还原反应. 一些研究工作^[1-3]表明, PA 的电还原中间产物和最终产物与电极材料、电极电位及 pH 有关, 有的研究者^[3]认为电还原中间产物中有 $C_3H_3\cdot$ 和 H 自由基的形成, 但未经实验证实. 为此本文使用加有自旋捕捉剂的电化学-ESR 波谱技术对 PA 电还原自由基中间产物作了检测与研究.

1 实验部分

仪器: DHZ-1 型电化学综合测试仪、LZ3 型 X-Y 函数记录仪与电化学池构成循环伏安 (CV) 测试系统; 德国 Bruker-300 型 ESR 波谱仪.

试剂: PA 经蒸馏提纯, $NaClO_4$, $HClO_4$ 及 C_2H_5OH 为市售分析纯试剂. 自旋捕捉剂苯亚甲基叔丁基氮氧化物 (PBN) 由中国科学院化学研究所合成并提纯, 5,5-二甲基-1-吡咯啉-1-氧化物 (DMPO) 为 Aldrich 产品, 配成 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液备用.

研究电极体系: 铂黑电极 / $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}PA + 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} PBN$ (或 $DMPO$) + $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} NaClO_4 + 0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} HClO_4 + 1:3$ (体积比) $C_2H_5OH:H_2O$.

电化学-ESR 测试: 外部电解池法, 与烯丙醇 (AA) 电还原自由基中间产物的检测方法^[4]相同.

2 结果与讨论

图 1 为 PA 电还原的循环伏安图, 可看出在约 -0.42 V (vs. SCE, 下同) 出现了一个较宽的电还原峰. 与空白液相比, 可认为 PA 与 H^+ 在相近电位发生了电还原反应. 多次连续循环扫描在 -0.35 V 未出现 AA 的电还原峰, 可认为 PA 电还原时无显著量的 AA 产生.

图 2 为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} PA$ 在 -0.42 V 电位下电解 10 分钟后取样液在约 10 分钟内摄取的 ESR 谱图. 曾在 $-0.40, -0.42, -0.45$ 与 -0.47 V , 使用 5, 10 与 $20 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 炔丙醇电还原, 在电解 5, 10, 15, 25 与 35 分钟后取样液摄取 ESR 谱, 所得谱图皆与图 2 一样, 仅峰强有所变化. 由图 2 看出 PA 电还原后只产生了一种烃自由基与 PBN 加合物的 $3(1:1:1) \times 2(1:1)$ 六重峰. 由 PA 电

1997-01-21 收到初稿, 1997-05-18 收到修改稿. 联系人: 黄树坤. * 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资助项目

还原产物有丙炔、丙烯与丙烷^[3]来看,可能产生的烃自由基相应有 $C_3H_3\cdot$ 、 $C_3H_5\cdot$ 、 $C_3H_7\cdot$ 三种.

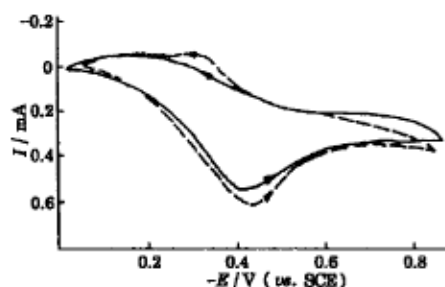


图 1 炔丙醇电还原循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammograms of electroreduction of propargyl alcohol

- 1) Blank solution: $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4 + 0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 1:3$ (ratio in volume) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (A)
- 2) Test solution: $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PA} + \text{A}$; Scan rate: $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

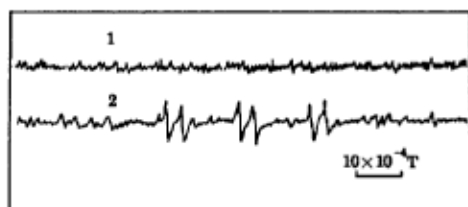


图 2 加入 PBN 时炔丙醇电还原产物的 ESR 谱

Fig.2 ESR spectrum of the products of electroreduction of propargyl alcohol in the presence of phenyl tert-butyl nitron(PBN)

- 1) Blank solution: $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PBN} + \text{A}$
- 2) Test solution: $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PA} + 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PBN} + \text{A}$
controlled potential: -0.42 V (vs. SCE)

据 PA 电还原产物的质谱分析^[3],丙炔的产率比 AA 的产率大 10 倍,因此由 AA 电还原产生的 $C_3H_5\cdot$ 量少,且炔丙醇还原产生烃类的反应过程中,由 $C_3H_3\cdot$ 与 H 偶联形成丙炔的速率比 $C_3H_3\cdot$ 加氢形成 $C_3H_5\cdot$ 的速率大得多,而 $C_3H_5\cdot$ 与 $C_3H_3\cdot$ 在醇水溶液中的溶解度都是相近的,因此可认为 $C_3H_3\cdot$ 在液相中的平衡浓度要比 $C_3H_5\cdot$ 大得多.铂上丙烯双键两个碳上加氢产生丙烷几乎是同步进行的,加氢过程中产生的 $C_3H_7\cdot$ 解吸到溶液中的可能性小,且 $C_3H_7\cdot$ 比 $C_3H_3\cdot$ 和 $C_3H_5\cdot$ 在液相中的溶解度小,由此可认为 $C_3H_7\cdot$ 在液相中的平衡浓度比 $C_3H_5\cdot$ 的更低.综上所述,可认为 $C_3H_3\cdot$ 是溶液中存在的主要的烃自由基品种.

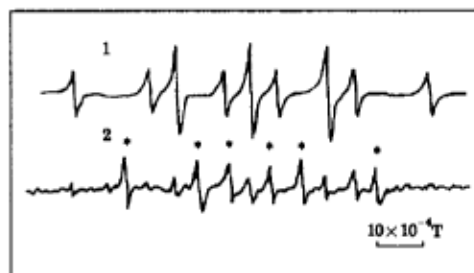


图 3 加入 DMPO 时炔丙醇电还原产物的 ESR 谱

Fig.3 ESR spectrum of the products of electroreduction of propargyl alcohol in the presence of 5,5-dimethyl-1-pyrroline-1-oxide(DMPO)

- 1) Standard spectrum of H atom;
- 2) Test solution: $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PA} + 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ DMPO} + \text{A}$; Controlled potential: -0.42 V (vs. SCE)

图 2 与 AA 电还原的 ESR 图谱^[4]有所不同.在 AA 电还原的 ESR 图谱中,除六重峰外还有叠加于氢谱九重峰中的三重峰谱线,它们所属加合物分别为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{N}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$,其偶合常数分别为 $\alpha_{\text{N}}^{\text{N}}=16.5 \times 10^{-4} \text{ T}$, $\alpha_{\text{H}}^{\text{H}}=5.0 \times 10^{-4} \text{ T}$ 与 $\alpha_{\text{N}}^{\text{N}}=16.1 \times 10^{-4} \text{ T}$,且取样液 5 ~ 10 分钟内摄取的六重峰与三重峰有明显衰变.而本文图 2 的谱图无三重峰,仅有一种六重峰,它所属加合物的偶合常数 $\alpha_{\text{N}}^{\text{N}}=16.1 \times 10^{-4} \text{ T}$, $\alpha_{\text{H}}^{\text{H}}=3.4 \times 10^{-4} \text{ T}$,且取样液 5 ~

10分钟内的六重峰无衰变。这些表明图2六重峰表征的加合物不是 $C_3H_5\cdot$ 与 PBN 的加合物。从上述 $C_3H_3\cdot$ 为烃自由基主要品种及所得加合物谱比 $C_3H_5\cdot$ 与 PBN 加合物谱稳定来看, 可认为被检测的只有 $C_3H_3\cdot$ 与 PBN 的加合物 $C_6H_5CH(C_3H_3)N(O)C(CH_3)_3$, $C_3H_5\cdot$ 与 $C_3H_7\cdot$ 在溶液中的平衡浓度低而难以检测。

在图2中未出现 H 与 PBN 加合物的九重峰谱线, 这是因为 H 与 PBN 的加合物半衰期约为 5 分钟^[5], 它的谱线衰变速度较快, 为此本文使用了与 H 能形成稳定加合物的捕捉剂 DMPO 对 H 进行检测。图3为 PA 在 -0.42 V 电还原, 电解 10 分钟后取样液在约 10 分钟内摄取的 ESR 图谱, 将它与 H-DMPO 加合物的标准谱图比较, 便可知 PA 电还原时也有 H 的产生。图中带*的六重峰拟为 $C_3H_3\cdot$ 与 DMPO 加合物的谱线, 它的偶合常数 $\alpha_\alpha^N=16.0\times 10^{-4}T$, $\alpha_\beta^H=23.4\times 10^{-4}T$ 。

根据上述实验结果, 可认为 PA 电还原有 $C_3H_3\cdot$ 与 H 生成已得到实验证实。

参 考 文 献

- 1 Rogers G, Tayler K. *Electrochim. Acta*, 1966, 11:1685
- 2 Horanyl G, Inzelt G, Torkos K. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 101:101
- 3 刘佩芳, 王 辉, 查全性等. 化学学报, 1993, 51:151
- 4 张敬东, 旷亚非, 黄树坤等. 电化学, 1996, 2:343
- 5 Kasal P, Mclead D. *J. Phys. Chem.*, 1978, 82:619

An ESR Study of Radical Intermediates in Electroreduction of Propargyl Alcohol

Kuang Yafei Li Guoxi Huang Shukun

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

Lu Daohui Chen Dewen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract Electrochemical-ESR technique (*ex situ* method) with spin traps phenyl tert-butyl nitron (PBN) and 5,5-dimethyl-1-pyrroline-1-oxide (DMPO) has been applied to the detection of radical intermediates produced during electroreduction of propargyl alcohol (PA) at platinized platinum electrode in an acidified alcohol-aqua solution. Propargyl radical and H have been detected by PBN and DMPO, respectively. As a result of the discovery of these radicals, an evidence for a radical mechanism of the electroreduction of PA put forward by some authors might be obtained beyond all doubt.

Keywords: Propargyl alcohol, Electroreduction, Electrochemical-ESR, Spin trapping