

对甲苯磺酰胺电还原过程的电化学-ESR研究

黄树坤 陈林生· 谢乃贤

汪凤珍 刘国根

(湖南大学化学化工系, 长沙 410082) (中南工业大学测试中心, 长沙 410083)

关键词: 对甲苯磺酰胺, 电还原机理, 自旋捕捉技术, 对甲苯基 / 苄基自由基

对一些含硫的镀镍光亮剂电还原反应曾提出过两种反应机理, 一种是生成硫醇的机理, 一种是脱磺酸(酰)基团的机理. Brook 和 Crossley^[1] 认为这类反应是按后一种机理进行的自由基反应, 但未对中间产物作出检测. 因此目前对反应机理尚无定论. 为了阐明还原中间产物与反应本性, 本文利用自旋捕捉技术与 UV 光谱研究了对甲基磺酰胺在汞电极上的电还原过程.

1 实验

1.1 仪器

HDV-7-XFD-8-X-Y 仪组装 CV 图测量系统; 日本 JES-FE1XG 波谱仪; XJP-821 新极谱仪(长春应化所); 751G 紫外分光光度计.

1.2 主要试剂

苯亚甲基叔丁基氮氧化物(PBN), 由中科院化学所提供. 对甲苯磺酰胺(PTS)、四丁基溴化铵(TBAB)和乙腈均为分析纯试剂.

1.3 CV 图测定

使用带有烧结玻璃的 H 池三电极体系. 工作电极为铂丝镀银沾汞电极(0.02cm²). 对电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极. 研究液为 $5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ PTS + $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TBAB + CH₃CN. 摄取 CV 图前溶液用纯氮去氧. 实验温度为 22 ± 1 °C (下同).

1.4 ESR 谱测定

使用仿 JEOL 公司的 EL20 并联电极系统. 工作电极为长铂丝镀银沾汞电极(1.9cm²), 对电极为长铂丝电极, 参比电极为饱和甘汞电极. 研究液为 $5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ PTS + $0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ PBN + $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TBAB + CH₃CN. 整个电解池液用高纯氮除氧 20 分钟, 用氮氮保护. 令石英管中含氧液流出后, 根据 CV 图得的 PTS 还原峰电位值 -1.8V(vs.SCE), 于 -1.9V 进行内池原电位电解. 在共振腔中液流速度约 $2 \times 10^{-3} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 下电解 3min 后打谱. 正式测试前, 曾用硝基苯于 -1.3V 电还原时的波谱检验了整个谱仪工作系统的可靠性, 用二乙胺于 +1.3V 电氧化的叠加谱检验了 PBN 的有效性, 表明符合要求.

1.5 UV 谱测定

1993-01-08 收到初稿, 1993-10-08 收到修改稿. 联系人: 黄树坤. * 现在广州机床研究所

除工作电极为 1.2cm^2 汞池阴极外, 电解池其它部分都与 CV 法同. 电解液为 $5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{PTS} + 0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{TBAB} + \text{CH}_3\text{CN}$. 用氮气流搅拌, 以 XJP-821 新极谱仪于 -2.0V 控制电位电解 1h, 直到电流由 $5-6\text{mA}$ 降到 1mA 以下的本底电流为止, 此时可认为 PTS 已全部被电还原. 将此反应液用 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{TBAB} + \text{CH}_3\text{CN}$ 的参比液稀释 10 倍, 把部分该液放入 751G 光度计中摄取 UV 谱. 同样用 $2 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲苯 + $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{TBAB} + \text{CH}_3\text{CN}$ 标准液放入工作池中摄取 UV 谱. 参比池中的参比液皆为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{TBAB} + \text{CH}_3\text{CN}$.

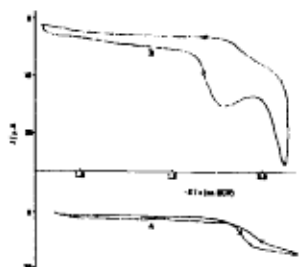


图 1 PTS 的循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammogram of PTS at Sweep rate $0.3\text{V} \cdot \text{S}^{-1}$

A. $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{TBAB} + \text{CH}_3\text{CN}$,

B. $5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{PTS}$

+ $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{TBAB} + \text{CH}_3\text{CN}$

Scan rate $0.3\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

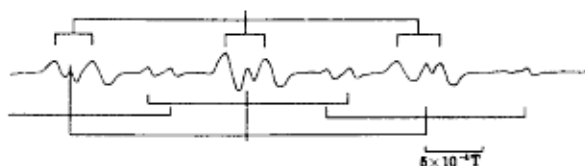


图 2 $5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{PTS} + 0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{BN} + 0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{TBAB} + \text{CH}_3\text{CN}$ 的 ESR 谱

Fig.2 ESR spectrum in a $5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{TS} + 0.01 \cdot \text{dm}^{-3} \text{PBN} + 0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{TBAB} + \text{CH}_3\text{CN}$ solution

2 结果和讨论

实验结果见图 1-3. 图 1 表明 PTS 在 -1.8V 发生电化学反应, 因无对应的阳极峰出现, 因此它为一不可逆的电还原反应. 同时无氧化波也说明反应中间物不甚稳定. 为此我们采用自旋捕集技术对该反应作了进一步研究.

图 3 表明 PTS 电还原产生了有自由基反应特性的产物甲苯. 只是由于溶剂不同, 它的两个吸收峰略有红移. 标准谱图集中甲苯在环己烷溶剂中的这两个吸收峰为 260nm 、 270nm . Круглицков 和 Волков^[2] 在研究 PTS 于 Watts 镀镍液中电还原时, 也曾用 UV 谱检测到有产物甲苯.

对体系 $0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{PBN} + 0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{TBAB} + \text{CH}_3\text{CN}$ 作原位电解还原并作 ESR 检测, 无 ESR 信号, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 常用作氨基保护基团, 不可能在铂阳极上电氧化, 因此图 2 中的 ESR 谱只能来自 PTS 在汞阴极上的电还原反应.

由理论杆谱可认为图 2 所得的波谱为两种自由基分别与 PBN 形成加合物的叠加谱. 其一是 $3(1:1:1) \times 2(1:1)$ 六重峰, 超精细耦合常数为 $\alpha_n^N = 14.88\text{G}$, $\alpha_\beta^H = 1.93\text{G}$, 它与乙腈中对甲苯自由基与 PBN 加合物的 $\alpha_n^N = 13.22\text{G}$, $\alpha_\beta^H = 2.37\text{G}$ ^[3] 相近, 也与苯中苄基与 PBN 自旋加合物的 $\alpha_n^N = 13.88\text{G}$, $\alpha_\beta^H = 2.44\text{G}$ ^[4] 相近.

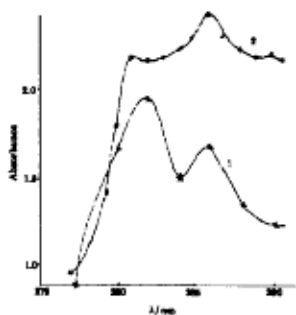
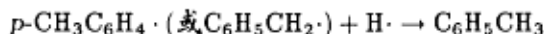
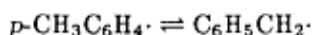
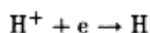
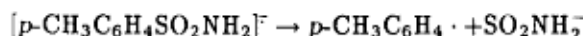
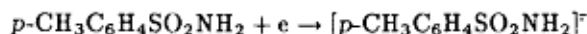


图 3 PTS 电还原产物的 UV 谱

Fig.3 UV spectrum of products of electroreduction for PTS

- ① Standard solution $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ taluene + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TBAB + CH_3CN
 ② Test solution $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ PTS + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TBAB + CH_3CN



SO_2NH_2 为吸电子基团, 与卤化烃类似^[7], PTS 还原时电子易从阴极转移到 PTS LUMO 的 σ 轨道, 而形成负离子基 $[p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2]^-$, 这样容易致使 C-S 键断裂生成自由基 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot$, $[p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2]^-$ 荷负电, 不易发生加合反应而被 PBN 捕捉, 而 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot$ 则易被捕捉. 由于 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-H}$ 的 C-H 键离解能分别为 $427 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $356 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且苄基的形成增大了自由基的共振稳定性, 因此 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot$ 可部分发生自由基重排反应生成 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2 \cdot$, 反应过程中两种自由基可能并存, 二者加合物波谱相近, 电解液中少量水与乙腈没有大的缔合作用, 它和 TBAB 皆可作为乙腈中的质子供给剂而电还原生成 H. 对甲苯基和苄基自由基易与 H 发生偶联反应生成甲苯.

另一个为 $3(1:1:1) \times 3(1:2:1)$ 九重峰, $\alpha_{\alpha}^{\text{N}} = 15.56 \text{ G}$, $\alpha_{\beta}^{\text{H}} = 8.40 \text{ G}$, 它与 KClO_4 水溶液中 H 与 PBN 自旋加合物的 $\alpha_{\alpha}^{\text{N}} = 16.7 \text{ G}$, $\alpha_{\beta}^{\text{H}} = 10.8 \text{ G}$ ^[5] 相近. 它们之间的数值差异可部分归结为溶剂效应. 因此可认为 PTS 电还原有对甲苯基与苄基自由基形成. 如 PTS 电还原按硫醇机理进行, 应能检测到 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ 或 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$ 存在, 其 $\alpha_{\alpha}^{\text{N}}$ 应在 $6\text{-}9 \text{ G}$ ^[6], 而上述的 $\alpha_{\alpha}^{\text{N}}$ 在 $13\text{-}15 \text{ G}$, 在一般烷基 $\alpha_{\alpha}^{\text{N}}$ 的 $10\text{-}15 \text{ G}$ 之内, 同时还考虑到非水溶剂中, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 难水解, 因此 PTS 电还原可能是按脱磺酰胺基机理进行的, 与 [1] 的推测一致.

对甲苯基、苄基自由基的形成可初步作如下解释:

参 考 文 献

- 1 Brook P A, Crossley J A. *Electrochim. Acta.*, 1966, 11:1189
- 2 Кругликов С С Волков В А. *Электрoхимия*, 1970, 6: 1033
- 3 刘 扬, 徐广智. *波谱学杂志*, 1987, 4 (1): 29
- 4 Janzen E G, Blackburn B J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90 (21): 5909
- 5 Kasal P H, Mclead J D. *J. Phys. Chem.*, 1978, 82 (5):619
- 6 高振衡编. *物理有机化学* (上册), 北京: 人民教育出版社, 1982, 182
- 7 Fukui K, Morokuma K, Kato H, et al. *Bull. Chem. Soc., Japan*, 1963, 36:217

Electrochemical-ESR Study of Electroreduction Process of *p*-toluene Sulfonamide

Huang Shukun Chen Linsheng Xie Naixian

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

Wang Fengzhen Liu Guogen

(Centre Laboratory, Centre South University of Technology, Changsha, 410083)

Abstract Electron spin resonance trapping technique with phenyl *t*-butyl nitron (PBN) have been used to study the process of electroreduction of *p*-toluene sulfonamide at mercury electrode. The results showed that the reaction is a free radical one. *p*-toluene/benzyl radicals formed via a stage of detaching sulfonamide group have been identified by the hyperfine spectrum of the radical adducts.

Keywords: *p*-toluene sulfonamide, Electroreduction mechanism, Spin trapping technique, *p*-toluene/Benzyl radicals