

在碱性DMSO体系中酚红 电还原机理研究

路双兴* 胡志彬

(北京师范大学化学系)

本文应用电化学方法、顺磁共振—电化学技术、光谱电化学三种方法详细研究了酚红在碱性(四丁基氢氧化铵)二甲亚砜(DMSO)溶液中的电化学还原行为,确定了中间产物自由基,并拟定了该自由基的结构,提出了后续化学反应的决速步骤为歧化反应的EC机理。

从本世纪三十年代起,就有人对酚红的电还原机理进行过研究。因为酚红具有醌式电活性基团,所以它的电还原机理也就非常引人注目。

直到目前为止,酚红的电还原机理研究都是在水-醇体系中进行的。许多作者分别使用了脉冲极谱^[1]、普通极谱、循环伏安法^[2,3]和恒电位电解等方法,提出了经过一个中间自由基,然后发生歧化反应的机理^[2-3],但是对于该自由基还没有得到直接证明。

本文首先对酚红在非水介质中的电化学行为进行了研究,然后利用高灵敏度的ESR装置就地检测了酚红电还原过程中生成的自由基并且研究了该自由基的性质,同时还应用紫外-可见光谱电化学方法就地研究了自由基发生的化学反应,使我们证实了自由基发生歧化反应的实验现象,从而提出了酚红的电还原机理。

实 验 部 分

1. 实验仪器与装置 用美国Princeton Model 370型电化学系统进行电化学实验,用日本电子公司(JEOL)生产的JES-FE1XG型ESR波谱仪进行ESR与电化学联用技术的实验;用日本岛津UV-240型双光束自动扫描光谱仪进行光谱电化学实验;用福建三明无线电厂生产的HDV-7型恒电位仪进行恒电位电解实验。

ESR电解装置所采用的电解池参阅文献[4]中图1的b、c两种;测定电子转移数所用的电解池为自制;光谱电化学实验中所用的光透薄层电极参照文献[5]-用金属网栅电极;用400筛目的铜网作为基底,在铜上镀银,银上面再沾汞,最后将网上多余的汞移走,这样就形成一个汞膜光透网栅电极,其透光率 $\geq 36\%$ 。

循环伏安图中正、反向峰高的测量采用文献[6]中的切线峰高测量法。

1988年4月23日收到初稿,1989年4月10日收到修改稿。
北京轻工业学院化工系。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人地址

2. 实验试剂、溶液及条件 实验中, 四丁基氢氧化铵为化学纯溶液, 含量约12%, 其它试剂都为分析纯试剂, 所有试剂为北京化工厂生产, 没有进一步提纯。

研究体系: 0.15 mol L^{-1} 四丁基碘化铵, 约 $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的四丁基氢氧化铵, 溶液含水约2%, 酚红含量为 $0.5\text{--}2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, DMSO 为溶剂。

实验温度为 $22 \pm 2^\circ\text{C}$, 所有电位均相对于饱和甘汞电极 (SCE), 所有溶液 实验前 均用高纯氮除氧 15 分钟, 在光谱电化学实验前还须预电解 15 分钟。

结果与讨论

1. 电化学研究 酚红在碱性二甲亚砜体系中于汞膜电极上的循环伏安图见图 1。从其循环伏安特性图可以得出, 酚红在此体系中的电还原可能为一复杂的电还原机理。

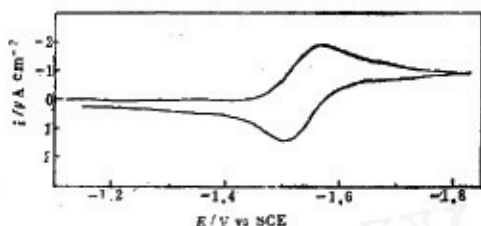


图1 酚红的循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammogram ($\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$) of 1.02 mmol L^{-1} phenol red in DMSO

应用恒电位电解法, 同时测量电解前后酚红的浓度变化和所耗的总电量, 测得其总反应电子转移数为 2。

根据薄层循环伏安理论^[17], 应用薄层循环伏安法近似测得速度控制电子转移数在 1.2 左右。

上述结果表明酚红的电还原不是一个简单的电子转移反应。薄层循环伏安方法测得的结果提示在此还原过程中可能存在有自由基。

2. ESR 研究 应用高灵敏度的 ESR 就地检测装置, 排除了阳极干扰, 检测到在酚红的电还原过程中产生的自由基信号。

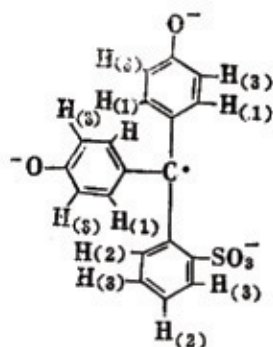
仔细地研究该自由基的 ESR 谱, 测定了它的 g 值 (2.003), 应用流动法^[14]测定了它的精细分裂谱图 (见图 2a)。按酚红的分子结构并参照三苯甲基的自由基波谱参数^[18], 用电子计算机解析和模拟了该自由基的 ESR 波谱图 (见图 2b)。模拟出氢的参数见表 1。

根据以上的解析结果, 认为酚红电还原生成的自由基结构式可能为:

表1 计算机模拟出的氢的参数
Table 1 Hydrogen Parameters Simulated by Computer

No.	N	a/g
1	4	2.98
2	2	2.23
3	6	0.75

这个结果说明未配对电子主要定域在中心碳原子上, 同时在三个苯环上也具有一定的分布, 即同三个苯环具有一定的共轭性, 但因分裂值不大, 所以其共轭性也不会太大^[19]。进行循环伏安-ESR 联合研究, 能得到与文



酚红电还原自由基的结构式
Structure of phenol red radical produced by electroreduction

献[10]中的图9A类似的图,它说明该自由基具有一定的稳定性,这与用电化学方法测试得出的结论一致。

利用流动法^[4]产生稳定浓度的自由基以后,突然停止电解,同时停止流动,这时可以观

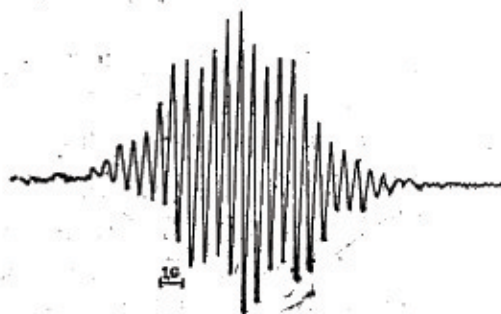


图2a 酚红电还原自由基的ESR精细谱
Fig.2a ESR fine spectrum of phenol red radical produced by reduction at -1.8V vs SCE in DMSO. phenol red, 1.4mmol L⁻¹

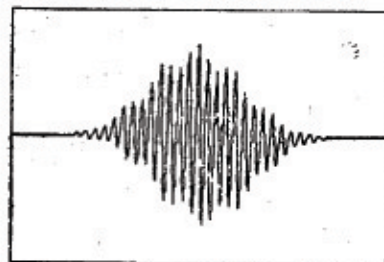


图2b 计算机模拟出的ESR波谱图
Fig.2b ESR fine spectrum of phenol red radical simulated by computer. ESR simulation parameters, LW=0.3G, LR=170%, XG=0.01G, XL=30G

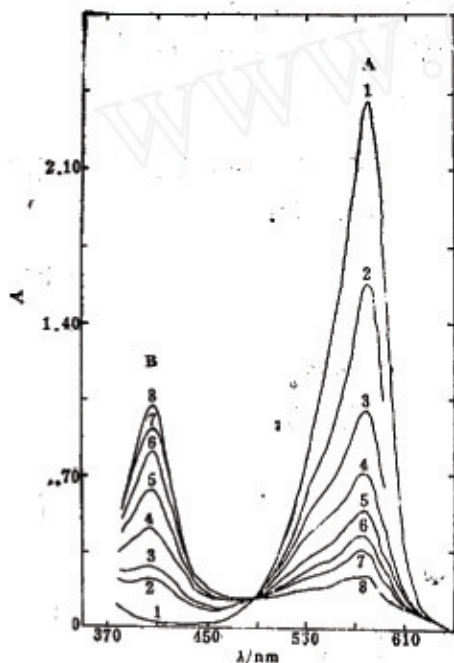


图3 电位跃-计时吸收光谱。
Fig.3 Potential step-chronoabsorbance spectra. Spectra recorded during reduction of 1.02mmol L⁻¹ phenol red at OTE by potential step ($E = -1.8V$ vs SCE). (1), before electrolysis. (2-8), during electrolysis each spectrum was recorded between equivalent time.

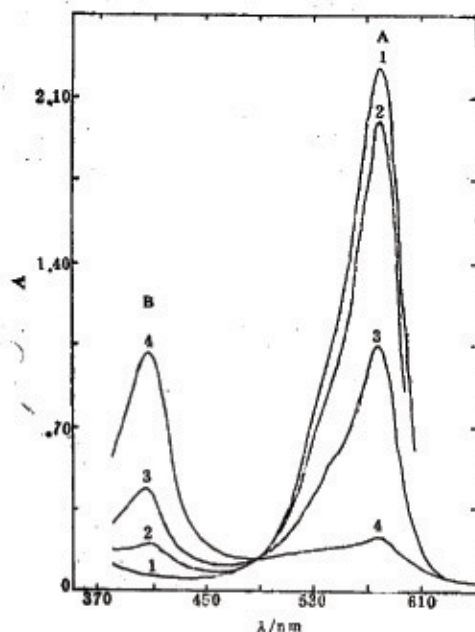


图4 电位跃-开路计时吸收光谱图
Fig.4 Potential step-opening circuit chronoabsorbance spectra. Spectra recorded after reduction of 1.36mmol L⁻¹ phenol red at OTE by potential step ($E = -1.8V$ vs SCE) for 2 min.. Each spectrum was recorded after opening circuit between equivalent time.

测自由基的寿命。停止电解后，即停止电化学生成自由基，此时自由基信号会越来越弱，最后完全消失。由于采用流动法，我们可以近似地采用均相化学动力学的方法来处理自由基的动力学衰变规律，由此测得自由基的衰变级数为 2，因为 $1/s-t$ 作图是一条很好的直线 (s -自由基信号强度、 t -时间)。

3. 光谱电化学研究 应用薄层光谱电化学方法，我们测定了酚红电解时的电位跃-薄层计时吸收谱 (紫外-可见光谱区域)，测定的结果见图 3。图中 A 峰为酚红的共轭吸收峰，B 峰为酚红自由基的共轭吸收峰。B 峰为自由基的吸收峰是经过以下的实验证实而得出的结论。

电解前 B 峰并不存在，随着酚红电解，A 峰越来越小 (见图 3)，并且 B 峰开始出现而且越来越大。停止电解以后，则 B 峰会逐渐消失，而 A 峰此时会慢慢增大 (见图 4)。这说明 B 峰是代表不稳定中间产物的峰，该不稳定中间产物衰变的产物之一包括原反应物酚红。做其循环伏安-吸收值曲线，得到了同文献 [10] 中图 9A 的类似图，这些结果同 ESR-电化学联合研究的结果相比较，可以看出：B 峰可能代表自由基的吸收峰。同样由于采用光透薄层电极，应用近似的处理方法^[11]和电位跃-开路驰豫计时吸收谱法测定了 B 峰的衰变曲线，应用此衰变曲线测得了对 B 峰代表物的衰变级数为二级，因为我们用吸光度 (A) 的倒数对时间 (t) 作图也得到和用 ESR 法一样好的直线。

从以上 ESR-电化学联合研究结果与薄层光谱电化学实验结果的比较可以得出 B 峰就是酚红电还原产生的自由基的吸收峰。从图 4 所示的实验结果可以得出：停止电解后，酚红自由基继续衰变，衰变的产物之一包括酚红。这说明酚红自由基的衰变是一歧化反应。

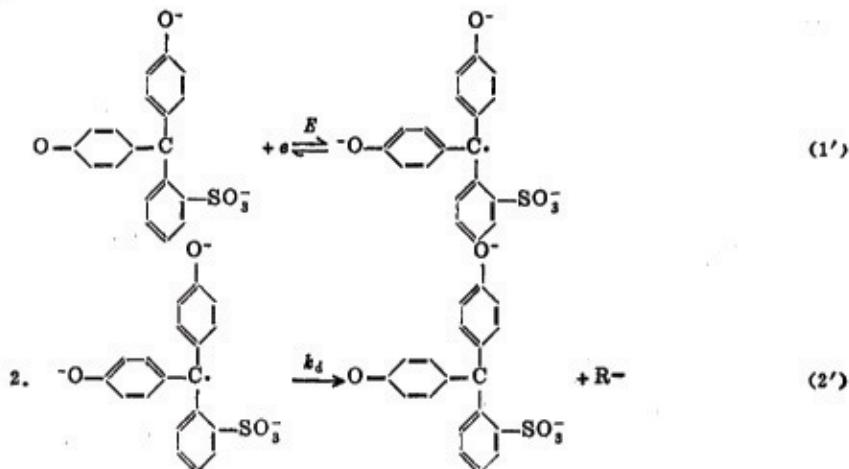
结 论

考虑到酚红电还原的表现电子数为 2，同时酚红的电还原又是经过一个自由基歧化反应的机理。因此我们可以得出酚红在碱性 DMSO 体系中的电还原机理为：



O 表示酚红， R^{\cdot} 表示电还原产生的自由基， R^- 表示二电子还原产物。

由于推断出了酚红自由基的结构式，所以其电还原机理可表示为：



对于歧化反应后生成 R^- 以后的机理, 肯定是快反应, 它不可能是决速步。

本文工作曾得到吴仲达、汪正浩、胡渝、沈嘉昭等同志的大力协助, 在此谨向他们表示衷心地感谢。

参 考 文 献

- [1] 汪尔康、宋惠琴, 中国科学院应用化学研究所集刊, 1965, B, 18.
- [2] Senne, J.K., Marple, L.W., *Anal. Chem.*, 1970, 42 (11), 1147.
- [3] Kudirka, P.J., Nicholson, R.S., *Anal. Chem.*, 1971, 44 (11), 1786.
- [4] 汪正浩、胡志彬, 中国科学, 1987, B(9), 911.
- [5] Murry, R.W. *et al.*, *Anal. Chem.*, 1987, 39(13), 1666.
- [6] 汪正浩、李世瑜, 北京师范大学学报, 1983, 4, 57.
- [7] 董绍俊等, 中国科学, 待发展.
- [8] Chesnut, P.B., Sloan, G.J., *J. Chem. Phys.*, 1960, 33, 637.
- [9] 袁祖文, “电子自旋共振波谱”, 科学出版社, 1980.
- [10] Goldberg, I.B., Bard, A.J., *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 3281.
- [11] 董绍俊, 分析化学, 1985, B(11), 70.

A STUDY OF THE ELECTROREDUCTION MECHANISM OF PHENOL RED IN ALKALINE DMSO SYSTEM

Lu Shuangxing* Hu Zhibin

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing, China)

ABSTRACT

Electrochemical methods, ESR-Electrochemical methods and Spectroelectrochemical methods have been used to make a detailed study of the electroreduction of phenol red in alkaline DMSO with tetrabutyl ammonium hydroxide as supporting electrolyte. It was found that the free radical thus generated was consumed through a second order disproportionation reaction.