

· 研究简报 ·

文章编号: 1006-3471(2003)01-0104-04

# Cd(II)在DM SO 中的电还原及其与香豆素 衍生物的配位作用

宋继国, 宋化灿\*, 杨绮琴, 陈义文, 许遵乐

(中山大学 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

**摘要:** 合成容易脱水的对甲苯磺酸镉, 首次用于有机溶剂中的电化学研究 Cd(II)在 Cd(*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+ TBA P+ DM SO 中 Pt 电极上还原时, 首先出现镉的欠电位沉积, 然后电沉积镉 4-甲基-7-羟基香豆素、3-氨基香豆素与镉离子配位, 使镉离子的还原电位向负方移动

**关键词:** 对甲苯磺酸镉; 香豆素; DM SO; Cd(II)的电还原; 欠电位沉积; 配位作用

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

随着水资源受污染日益严重, 监测水中的有害金属离子的新方法不断被开发 套索冠醚分子中兼有发色基团和配位部分, 对金属离子具有相当高的配位能力和选择性<sup>[1, 3]</sup>, 因而可以用于制作金属离子化学传感器 香豆素衍生物的发色效果好, 作为套索冠醚的侧链是适宜的 为了开发套索冠醚-镉离子选择电极, 有必要研究镉离子在有机溶剂中的电化学行为

在有机溶剂中进行电化学研究需要避免杂质水的影响, 但镉的无机盐却因较难完全脱水, 而不宜直接应用 从文献[4, 5]获知, 对甲苯磺酸稀土盐容易脱除其结晶水, 且其脱水盐不潮解 为此本文研究即从合成对甲苯磺酸镉入手, 并研究该盐脱水后在DM SO 中的电化学性能

## 1 实 验

溶剂DM SO (AR)先用 0.4 nm 分子筛浸泡两天, 然后减压蒸馏, 收取馏份, 置于暗处保存 按文献[6]制备和提纯支持电解质(*n*-Bu)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (TBA P). 无水对甲苯磺酸镉(Cd(*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)的合成方法是: 以 CdCO<sub>3</sub> 和 CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H · H<sub>2</sub>O 为原料, 于水溶液中进行反应, 所得产物为对甲苯磺酸镉晶体, 经脱水处理制得 按文献[7, 8]合成 4-甲基-7-羟基香豆素和 3-氨基香豆素 所用原料均为分析纯试剂

用DTA 1700 差示扫描仪和 TG 209 热重分析仪, 测定对甲苯磺酸镉结晶产品的差示扫描量热(DSC)曲线和热重(TG)曲线

收稿日期: 2002-06-17, 修订日期: 2002-07-12

\* 通讯联系人, Tel: (86-20)84110918 E-mail: cedc19@zsu.edu.cn

广州市科委基金(2001-J-015-01)资助

电化学实验, 使用 HDV-7V 恒电位仪, 3086X-Y 函数记录仪和 HD-1A 信号发生器 研究电极为 Pt(99.9%) 线或 Cu(99.99%) 片, 辅助电极为 Pt(99.9%) 片, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE). 实验前, 向电解池通入经过纯化的氩气, 除去溶液中的氧 并在氩气氛下进行循环伏安测试 用 EDAX 分析电沉积物的组成

## 2 结果与讨论

### 2.1 对甲苯磺酸镉的合成及其脱水研究

以  $\text{CdCO}_3$  和  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$  为原料, 于水溶液中进行反应, 所得产物为对甲苯磺酸镉晶体 图1示出对甲苯磺酸镉晶体的DSC曲线和TG曲线 由DSC曲线可知, 从30 程序升温到630 , 样品发生一次弱吸热过程(56.2~127 )和一次强放热过程(289.4~580.3 ). 相应的TG曲线在上述温度范围内分别对应2次失重过程 第1次失重是由于失水反应引起的, 根据其失重值, 得失水数为2 据此, 则对甲苯磺酸镉晶体的分子式为  $\text{Cd}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 在289.4~580.3 发生强放热失重反应, 这是由于对甲苯磺酸镉发生了分解或氧化反应

从DSC曲线和TG曲线可知, 对甲苯磺酸镉晶体于127 失去结晶水 实验时, 可在700 Pa, 120 下完全脱除其结晶水 结晶盐为无色透明晶体, 完全脱水后成白色粉末 无水盐置于大气中30 d后仍然保持干燥, 不潮解

### 2.2 CD(II)的电还原

图2脱水时  $\text{Cd}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$  在 TBA P+ DM SO 溶液中于 Pt 电极上的循环伏安图 如图, 各 CV 曲线均出现两个阴极峰 若改用 Cu 电极所得的结果也与 Pt 电极的相似 用 Cu 电极于 -0.9 V 下进行电解, 所得沉积物经 EDAX 分析证实是 Cd 据此不难揣测, 上述 CV 曲线的第2个阴极峰乃系电沉积镉引起的 为此: 在阴、阳极的扫描极限范围内不出现阴、阳极波, 所以第1阴极峰归因为吸附或其他反应引起的可能性并不大 且很可能对应于镉的欠电位沉积<sup>[9,10]</sup>.

佐证如下: 在  $0.0086 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$  溶液

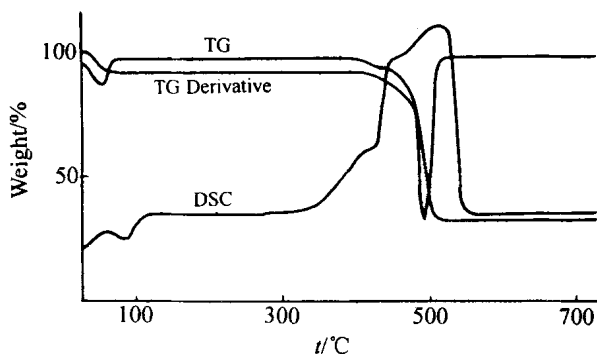


图1 对甲苯磺酸镉晶体的DSC曲线和TG曲线

Fig. 1 DSC curve and TG curve of Cadmium *p*-toluenesulfonate crystal

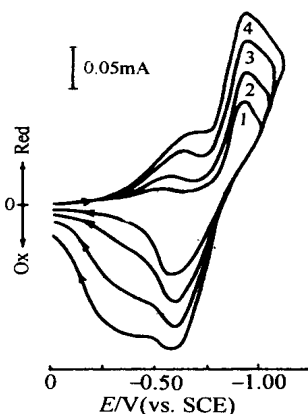


图2  $\text{Cd}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$  ( $0.0086 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 在  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TBA P+ DM SO 溶液中于 Pt 电极( $0.096 \text{ cm}^2$ )的循环伏安曲线 301 K

Fig. 2 Cyclic voltammograms in  $\text{Cd}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$  ( $0.0086 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TBA P+ DM SO solution at Pt electrode( $0.096 \text{ cm}^2$ )  $T = 301 \text{ K}$   
Scan rate  $v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ :  
(1) 50, (2) 100, (3) 200, (4) 300

中,  $\text{Cd}(\text{II}) + 2\text{e} = \text{Cd}$  的平衡电位为  $-0.70 \text{ V}$ , 据此如将伏安扫描电位的起点选定在  $-0.63 \text{ V}$ , 结果发现 CV 曲线于  $-0.24 \text{ V}$  和  $-0.18 \text{ V}$  处分别明显出现一对相应的还原峰和氧化峰(图略), 由此可知当电位正于平衡电位时, 已发生  $\text{Cd}(\text{II})$  的吸附沉积, 这正是欠电位沉积的特征<sup>[11]</sup>.

### 2.3 香豆素衍生物对 $\text{Cd}(\text{II})$ 还原的影响

于  $\text{Cd}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 + \text{TBA P} + \text{DM SO}$  溶液中, 加入 4-甲基-7-羟基香豆素或 3-氨基香豆素再进行伏安扫描, 均可发现此时对应于  $\text{Cd}(\text{II})$  还原的 2 个阴极等负向移位, 但 4-甲基-7-羟基香豆素的峰电位改变值  $E_{\text{PC}}$  大于 3-氨基香豆素的  $E_{\text{PC}}$  (数据见表 1). 由于这两种香豆素衍生物都能与  $\text{Cd}(\text{II})$  发生配位, 致使  $\text{Cd}(\text{II})$  还原需要更高的能量. 7-羟基香豆素的配位作用比 3-氨基香豆素的强, 因为, 后者 3-位氨基上的孤对电子除了与香豆素环发生共轭外, 还与羟基相连, 而羰基的吸电子作用必将削弱氨基的配位能力. 这些结果对如何选择套索冠醚的侧链, 提供了参考依据.

表 1 香豆素衍生物对  $\text{Cd}(\text{II})$  还原峰电位的影响\*

Tab. 1 Influence of Coumarin derivatives to the reductive peak potential of  $\text{Cd}(\text{II})$  \*

	Cathode peak potential/V		The change of cathode peak potential/V	
	$E_{\text{PC1}}$	$E_{\text{PC2}}$	$\Delta E_{\text{PC1}}$	$\Delta E_{\text{PC2}}$
$\text{Cd}(\text{II})$	$-0.66$	$-0.92$	—	—
$\text{Cd}(\text{II}) + 3\text{-aminocoumarin}$	$-0.70$	$-0.94$	$-0.40$	$-0.20$
$\text{Cd}(\text{II}) + 4\text{-methyl-7-hydroxycoumarin}$	$-0.75$	$-1.00$	$-0.90$	$-0.80$

\* Experimental condition: Pt electrode in  $0.0044 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} 3\text{-aminocoumarin}$  (or  $0.013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} 4\text{-Methyl-7-hydroxycoumarin}$ ) +  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ TBA P} + \text{DM SO}$

## Electroreduction of $\text{Cd}(\text{II})$ in DM SO and Complexation of $\text{Cd}(\text{II})$ with Coumarin Derivates

SONG Jirguo, SONG Hua-can\*, YANG Qirgin, CHEN Yirwen, XU Zun-le

(School of Chem. and Chem. Eng., Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Cadmium *p*-toluenesulfonate was synthesized and tested electrochemically for the first time. This salt can lose all the hydrated water easily and the dehydrated salt does not deliquesce in the air. Hence, the cadmium *p*-toluenesulfonate is suitable for the electrochemical studies in organic solvents. When the  $\text{Cd}(\text{II})$  reduced on Pt electrode in  $\text{Cd}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$  solution, the CV curve showed two cathodic peaks at  $-0.24 \text{ V}$  and  $-0.18 \text{ V}$ , which were attributed to the reduction of  $\text{Cd}(\text{II})$  and the reduction of the complexed  $\text{Cd}(\text{II})$ , respectively. The peak potential of the reduction of  $\text{Cd}(\text{II})$  shifted to more negative potentials when the complexed  $\text{Cd}(\text{II})$  was added. The shift of the peak potential was more negative for 4-methyl-7-hydroxycoumarin than for 3-aminocoumarin. These results provide a reference for the selection of the side chain of the crown ether.

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 + \text{TBA P} + \text{DM SO}$ , underpotential deposition of cadmium occurred at first, and then cadmium deposited. 4-Methyl-7-hydroxycoumarin and 3-aminocoumarin coordinate with Cd(II) respectively, as a result the reductive potentials of Cd(II) moved to the negative direction.

**Key words:** Cadmium *p*-toluenesulfonate, DM SO, Coumarin, Electroreduction of Cd(II), Underpotential deposition, Complexation

## References:

- [1] Prodi L, Bargossi C, Montalti M, et al. An effective fluorescent chemosensor for mercury ions[J]. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122: 6769.
- [2] Rurack K, Kolmannsberger M, Resch-Genger U, et al. A selective and sensitive fluorophore for  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , and  $\text{Cu}^{2+}$  with virtually decoupled fluorophore and receptor units[J]. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122: 968.
- [3] Hua-can Song, Yi-wen Chen, Ji-guo Song, et al. Synthesis of diazadi( and tri) tita-21-crown-7 ethers containing 8-hydroxyquinoline side arms[J]. J. Heterocyclic Chem. 2001, 38: 1369.
- [4] Qi-qin Yang, Peng Liu, Yan-sheng Yang, et al. Study on electroreduction of Eu(III) and electrodeposition of Eu-Co in europium toluenesulfonate+ DMF[J]. J. Electroanal Chem. 1998, 456: 223.
- [5] Peng Liu, Qi-qin Yang, Ye-xiang Tong, et al. Electrodeposition of Gd-Co film in organic bath[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 2147.
- [6] House H O, Feng E, Meites L. A comparison of various tetraalkylammonium salt as supporting electrolytes in organic electrochemical reactions[J]. J. Org. Chem. 1971, 36: 2371.
- [7] Org. Synthesis, Coll, Vol 3, 282.
- [8] Yi-feng Sun (孙一峰), Hua-can Song (宋化灿), Zun-le Xu (许遵乐), et al. Synthesis of 3-aminocoumarin and its derivatives[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni (中山大学学报), 2002, 41 (6).
- [9] Christopher Stuhmann, Zin Park, Christian Bach, et al. An ex-situ study of Cd underpotential deposition on Cu(111)[J]. Electrochimica Acta 1998, 44: 993.
- [10] Daisuke Oyama, Susumu Kuwabata, Hiroshi Yoneyama. Underpotential deposition behavior of metals onto gold electrode[J]. J. Electroanal Chem. 1999, 473: 59.
- [11] Hong Li (李红), Lincai Jiang (江琳才), Xiong Jiang (蒋雄). Underpotential Deposition of Antimony (III) at a Platinum[J]. Acta Phys.-Chim. Sin. (物理化学学报), 1994, 10(11): 1049.