

· 研究简报 ·

## 烯丙醇电还原自由基中间产物的ESR 研究<sup>①</sup>

张敬东\*\* 旷亚非 黄树坤\* 谢乃贤

(湖南大学化学化工系,长沙 410082)

汪风珍

陈德文

(中南工业大学测试中心,长沙 410083) (中国科学院化学研究所,北京 100080)

Horanyi<sup>[1]</sup>、陈剑<sup>[2]</sup>等人对酸性水溶液中烯丙醇在铂电极上的电还原作过研究,认为在生成反应物丙烯、丙烷过程中有H·、烯丙基与正丙基自由基中间产物的形成,但这些自由基的存在未经实验证实,本文利用自旋捕集技术对上述电还原自由基中间产物作了ESR研究.

### 1 实验部分

仪器:日本JES-FE1XG 电子顺磁共振波谱仪,循环伏安(CV)测试系统由国产DHX-Ⅱ恒电位仪和XFD-8A—HDV-7—X-Y 记录仪组合.

试剂:烯丙醇(AA)经蒸馏提纯,NaClO<sub>4</sub>和HClO<sub>4</sub>为AR级.

溶剂与捕捉剂:乙醇(AR级),二次蒸馏水,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.

电化学-ESR测试 先由循环伏安法确定AA电还原电位,所用电解池为H池,以0.04 cm<sup>2</sup>镀铂黑铂丝为工作电极、大面积铂片为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极,研究液组成为0.005 mol·dm<sup>-3</sup> AA+0.1 mol·dm<sup>-3</sup> NaClO<sub>4</sub>+0.06 mol·dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O(1:3体积比). ESR图谱的摄取使用外池法,外部电解池结构与CV测试的H池相似,阴、阳极室相距12 cm,中间有多孔玻璃隔膜,以2 cm<sup>2</sup>镀铂黑铂丝为工作电极,阴极室中盛约15 mL上述研究液,另加0.01 mol·dm<sup>-3</sup> PBN. 测试前通N<sub>2</sub>除氧20 min,由DHX-Ⅱ电位仪于AA电还原电位下控制电位电解5 min,吸取该电解液于石英水样品管中,再将样品管插入谱仪谐振腔,立即进行ESR波谱检测.

### 2 结果与讨论

AA电还原的CV曲线如图1所示,可见AA在比H<sub>2</sub>析出稍正的-0.35 V(vs. SCE)下发生电还原反应. 当外电池在-0.35 V下电解还原时,如电解液中无AA或无PBN时,均未能检测到

<sup>①</sup> 本文1995-12-06收到,1996-04-05收到修改稿; 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课题. \*\*现在长沙水利电力学院化学系

ESR 信号,唯在电解液中同时加入 AA 和 PBN 时才能出现 ESR 信号(图2).

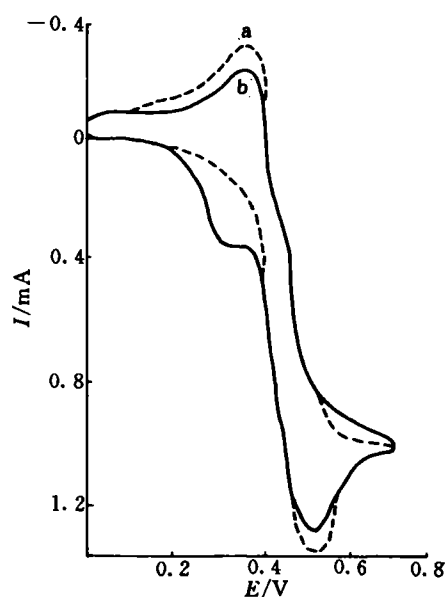


图1 AA 电还原循环伏安图

a. 空白液:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4 + 0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$  (1 : 3 体积比)  
b. 研究液: a +  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AA}$   
电位扫速:  $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 1 Cyclic voltammograms of electroreduction of allyl alcohol

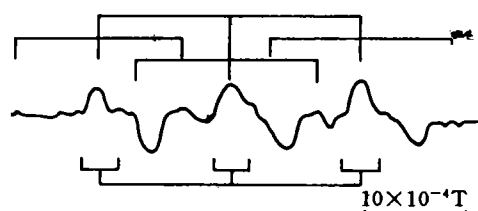


图2 AA 电还原ESR 谱 研究液:  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AA} + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ PBN} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4 + 0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$  (1 : 3 体积比), 控制电位:  $-0.35 \text{ V}$

Fig. 2 ESR spectra of electroreduction of allyl alcohol

对图2 进行图谱分析,通过理论计算即可认为,图2 的波谱当系两种自由基分别与PBN 形成加合物的叠加谱,即  $3(1 : 1 : 1) \times 3(1 : 2 : 1)$  九重峰和  $3(1 : 1 : 1) \times 2(1 : 1)$  六重峰,表1 列出相关的超精细耦合常数( $a$  值).

表1 某些  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHRN}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$  加合物的偶合常数( $\times 10^{-4} \text{ T}$ )

Tab. 1 Hyperfine coupling constants ( $\times 10^{-4} \text{ T}$ ) of some adducts  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHRN}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$

R ·	反应介质	$a_N^N$	$a_H^H$	文献
R · (九重峰)	$\text{NaClO}_4 - \text{HClO}_4$ 的 1 : 3 醇水溶液	16.1	11.4	本工作
R · (六重峰)	$\text{NaClO}_4 - \text{HClO}_4$ 的 1 : 3 醇水溶液	16.5	5.0	本工作
H	苯	14.25	7.13	[3]
H	0.1 M $\text{KClO}_4$ 水溶液	16.7	10.6	[4]
$\text{CH}_3 \cdot$	苯	14.19	3.44	[3]
$\text{CH}_3 \cdot$	$\text{NaOAc} - \text{HOAc}$ 水溶液	15.8	4.75	[5]

由表可知,九重峰的 $\alpha$ 值与 $\text{KClO}_4$ 水溶液中H与PBN加合物的 $\alpha$ 值基本一致,可判断此谱乃系电还原产生的H的加合物波谱.六重峰的 $\alpha$ 值与 $\text{NaOAc-HOAc}$ 水溶液中脂肪族烃自由基( $\text{CH}_3\cdot$ )与PBN加合物的 $\alpha$ 值相近,从产物的分析<sup>[2]</sup>来看,它们可能是 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$ 与PBN加合物波谱. $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\cdot$ 的稳定性及在极性醇水溶剂中的溶解度均大于 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$ ,且由于乙醇对丙烯氢化为丙烷有阻抑作用<sup>[1]</sup>,故可认为溶液中主要存在 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\cdot$ 与PBN加合物,并显示出相应的六重峰信号.至于上述九重峰、六重峰的 $\alpha$ 值分别比苯中H、 $\text{CH}_3\cdot$ 与PBN加合物的 $\alpha$ 值大,似可归结于醇水溶液强的氢键作用使加合物中N核与 $\beta\text{-H}$ 核的自旋密度增大所致<sup>[3]</sup>.如于水溶液中加入一定量的乙醇,可望增加自由基的产率,减少自由基在电极表面的吸附量,提高液相中自由基的捕集效率.

## An ESR Study of Free Radicals in Electroreduction Process of Allyl Alcohol

Zhang Jindong    Kuang Yafei    Huang Shukun    Xie Naixian

(Dept. of Chem. and Chem. Eng., Hunan University, Changsha 410082)

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

Chen Dewen (Inst. of Chem., Academia Sinica, Beijing, 100080)

**Abstract** Electrochemical-ESR technique with spin trap phenyl-t-butyl nitron (PBN) was used to study the intermediates of electroreduction of allyl alcohol at platinized platinum electrode in acidic alcohol-aqua solution. Hydrogen and allyl group and (or) propyl group radicals were identified by a hyperfine spectrum of the radical adducts, and that provided a direct evidence for the presence of these radicals in the electroreduction of allyl alcohol.

**Key words** Allyl alcohol, Electroreduction, Electrochemical-ESR, Spin trapping

### References

- 1 Horanyi, G. Electrocatalytic reductive splitting of  $\text{C}=\text{O}$  and  $\text{C-OH}$  bonds at platinum electrodes. *Electrochim. Acta*, 1986, 31(9):1 095
- 2 陈剑,刘佩芳等. 不饱和醇电还原的质谱—电化学循环伏安(MSCV)法研究. 化学学报, 1993, 51: 150
- 3 Janzen E G. Blackburn B J. Detection and identification of short-lived free radicals by electron spin resonance trapping techniques (spin trapping). Photolysis of organolead, -tin, and -mercury compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91(16):4 481
- 4 Kasal P H, Mclead D. Detection by spin trapping of H and OH radicals generated during electrolysis of water. *J. Phys. Chem.*, 1978, 82(5):619
- 5 Kraeutler B, Jaeger C D, Bard A J. Direct observation of radical intermediates in the photo-kolbe reaction-heterogenous photocatalytic radical formation by electron spin resonance. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100(15):4 903