

8-羟基喹啉-5-磺酰肼的电化学行为^{*}

何 为^{**}

(电子科技大学应用化学系 成都 610054)

【摘要】 研究了 8-羟基喹啉-5-磺酰肼(OSH)的极谱电还原行为,结果表明其电还原过程在酸性或碱性介质中分别以单步或两步过程进行,形成相应的二氢化合物。恒电位电解的结果表明,电子转移数为 2。并提出了合理的电还原机理。

关键词 极谱; 电还原; 8-羟基喹啉-5-磺酰肼

中图分类号 O657.14

文献[1~3]研究了 8-羟基喹啉-5-磺酸、8-羟基喹啉的极谱电化学行为,和极谱活性或非活性取代基的喹啉衍生物的电还原行为。但文献均未涉及对磺酰肼取代基的喹啉衍生物的极谱电化学行为的研究,本文研究了 8-羟基喹啉-5-磺酰肼的电化学行为,并提出了合理的电还原机理。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器及装置

所用试剂均采用分析纯。溶液由经 Mill-Q 水处理系统的蒸馏水配制而成;所用汞由湿法过程纯化并经过 3 次蒸馏。所有电位测定都是相对于饱和甘汞电极(SCE),极谱测量恒温 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$,用滴汞电极作工作电极,SCE 作参比电极,铂丝作对电极。测定前通入 N_2 以除去溶液中的氧,在测量过程中保持溶液上方有 N_2 通过。采用具有正反馈补偿的 AMEL473 极谱分析仪,用 Haak ModelF₃ 恒温器恒温,用 Metrohm 6.0102.00 玻璃电极测定溶液的 pH 值。控制滴汞电极的流速 $m = 1.50 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$,滴汞周期 $t_d = 4.0 \text{ s}$,汞柱高度为 50 cm。分析的实验结果均采用 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度。

控制电位电解在一个由高温素烧陶瓷隔开的 H 型电池内进行。在电解的过程中,连续搅拌汞池阴极,对电极是圆筒形的铂箔安放在阳极隔离室内。电解后的阴极液用高效液相色谱 HPLC 结合 Perkin Elmer LC 分析器分析。

1.2 OSH 的制备

实验用 OSH 由以下步骤制备:8-羟基喹啉用氯磺酸处理得到氯磺酸的衍生物,然后将其与 98% 的水合肼回流反应一小时,过滤,在乙醇-水混合溶剂中重结晶。所制备的化合物用红外光谱检测其纯度,经过分析得到的化合物为 OSH,其结构式如图 1 所示。

2 实验结果及讨论

2.1 OSH 的极谱波

$5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ OSH, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 用不同的缓冲体系控制 pH 范围为 3~11 的极谱

1997 年 3 月 11 日收稿,1997 年 6 月 9 日修改定稿

* 国家教委回国人员基金项目

** 男 39 岁 硕士 副教授

波如图 2 所示。



图 1 OSH 结构式

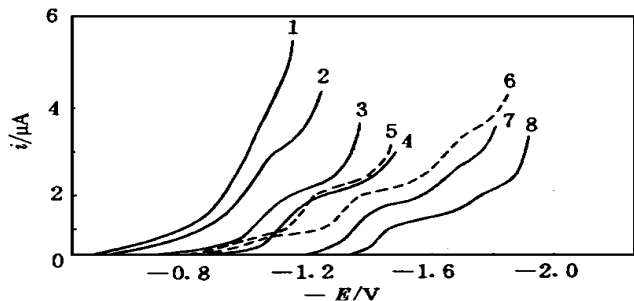


图 2 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ OSH 在不同 pH 值的极谱图

注: pH 值: 1~3; 2~4.04; 3~5.2; 4~6.06

5~7; 6~9.06; 7~9.93; 8~11.03

由图 2 可知, 当 pH 值为 3~7 时, 极谱图由单个还原波组成。当增加溶液的 pH 值时, 极谱波的波高降低, 且半波电位 $E_{1/2}$ 向负方向移动(见表-1)。然而在 $\text{pH} > 7$ 时, 原来的一个波分裂成两个波, 且第一个波的波形比第二个波好, 而且当 pH 越高, 分裂后的两个波向负方向移动的程度越大。很明显, 在酸性介质 $\text{pH} < 7$ 时, 还原过程通过单步进行; 而在 $\text{pH} > 7$ 时的碱性介质中, 还原过程通过两步进行。从图 2 还可看出, 当 $7.00 < \text{pH} < 9.06$, 波形变形, 但其极谱波与去极化剂(OSH)的浓度无关, 这或许是由于 OSH 在汞电极上的吸附现象造成的, 这与文献[4]中 8-羟基喹啉衍生物的研究结果一致。由于上面提到的实验结果与文献报道的 8-羟基喹啉、8-羟基喹啉磺酸的结果类似^[1-2], 所以说取代基 $-\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ 是非极谱还原活性的, OSH 的电还原产物是形成相应的二氢化合物, 这与下面讨论的控制电位电解后电解产物的分析结果一致。

实验发现, 在 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, OSH 的极谱波高与浓度成正比, 用尤考维奇方程可计算出其扩散系数为 $3.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

表 1 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ OSH 在不同 pH 值的极谱数据

pH	i_d / μA	$E_{1/2}$ / V	α ($n_a=1$)	$0.059/\alpha n_a$ (S_1)	$\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH}$		$E_{3/4} - E_{1/4}$ / V	$\lg i/\lg h$
					pH 4.66~7.00	pH 8.3~11.02		
4.04	2.45	0.95	0.614	0.096	0.091	0.081 ⁽¹⁾ 0.079 ⁽²⁾	0.091	0.58
5.20	1.50	1.042	0.630	0.093			0.088	
6.06	1.40	1.100	0.776	0.076			0.072	
7.00	1.10	1.165	0.920	0.064			0.061	0.61
9.06 ⁽¹⁾	1.00	1.300	0.756	0.078			0.074	
9.06 ⁽²⁾	1.10	1.589	0.648	0.091			0.086	
9.93 ⁽¹⁾	1.15	1.340	0.747	0.079			0.075	0.61
9.93 ⁽²⁾	1.10	1.635	0.590	0.100			0.095	

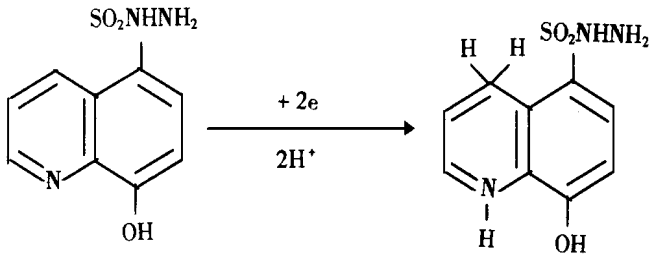
注: (1) 第一波; (2) 第二波。

2.2 电还原过程中电子转移数及电还原产物

涉及电极过程的电子转移数通过用极谱法监测 OSH 的浓度的库仑测定法得到电子转移数为 2。实验分别在 $\text{pH}=4.04$ 和 $\text{pH}=9.06$ 的酸性和碱性介质中进行, 得到了一致的结果。

采用实验部分介绍的装置进行恒电位电解, OSH 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 控制 $\text{pH}=5.20$, $E=-1.10 \text{ V}$ 。电解后, 阴极液用 HPLL 技术分析, 分析结果表明, OSH 的电还原产物为相应的二氢化

合物, 电解选择性为 100%, 电子转移数为 2, 电流效率为 82%。即:



2.3 电还原行为及可能的还原机理

由表 1 $|E_{3/4} - E_{1/4}|$ 的值可知, 它比可逆过程 2 电子转移的 0.029 V 大得多, 说明该电还原过程是不可逆的。 $\lg \bar{i} / (\bar{i}_a - \bar{i})$ 对 E 作图为一一直线, 由其斜率可求得相应的电荷转移系数 α , 见表 1。

对单极谱波在 pH 4.00 ~ 7.00 时, $E_{1/2}$ 对 pH 作图斜率为 0.091 mV, 在 pH > 7 时两个极谱波的斜率分别为 0.081 V, 0.079 V。

与 pH 值的依赖关系表明 OSH 的质子化步骤可能前于速度决定步骤, 也可能是直接参与速度决定步骤。一般地, 电荷转移系数 α 接近 0.5 的事实表明, 电子转移步骤是速度决定步骤, 而 OSH 的质子化步骤是前于电子转移步骤的准平衡过程。要了解该电还原机理的详细情况还有待于进一步的深入研究。

参 考 文 献

- 1 Gupta S L, Raghavan P S. The electroreduction behavior of 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid on mercury. *Electrochimica Acta*, 1971, 16: 1613 ~ 1621
- 2 Tiwari G D, Mishra M N. Polarographic behavior of 8-hydroxyquinoline derivative. *Curr Sci*, 1981, 50: 809 ~ 816
- 3 Mostafa M, Kamal. Electrochemical behavior of quinoline derivatives. *Annali di chimica*, 1991, 79: 97 ~ 102

Polarographic Behavior of 8-Hydroxyquinoline-5-Sulphonyl Hydrazide (OSH)

He Wei

(Dept. of Appl. Chem., UEST of China Chengdu 610054)

Abstract The polarographic behavior of 8-hydroxyquinoline-5-sulphonyl-hydrazide is investigated. The study reveals that the electroreduction process leads to the formation dihydro compound through single or double reduction steps in acidic and alkaline media respectively. The result of controlled potential electrolysis shows that the number of electrons involved in electrode process is equal to 2. The reasonable mechanism for the electroreduction of OSH is put forward.

Key words polarography; electroreduction; 8-hydroxyquinoline-5-sulphonyl-hydrazine