Cu(II)在对甲苯磺酸铜 + DMSO 中的电还原*

宋继国 宋化灿 杨绮琴 许遵乐

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要 制备了对甲苯磺酸铜并首次用于电化学实验. 差示扫描量热和热重曲线测定表明, 对甲苯磺酸铜结晶容易脱除全部结晶水, 无水盐在空气中不潮解. 用循环伏安曲线、计时电流曲线和恒电流电解后的电位-时间曲线研究 Cu(II)在二甲基亚砜(DMSO)溶液中的电还原. 结果表明, Cu(II)电还原为 Cu 的反应分两步进行, 其中第一步是可逆过程. 测定了 Cu(II)在 DMSO 溶液中的扩散系数.

关键词: 对甲苯磺酸铜, DMSO, Cu(II), 电还原, 扩散系数

中图分类号: O646

铜离子能与多种配体, 例如冠醚^[1]、香豆素^[2]、乙醇胺和手性 1, 1'-联-2-萘酚^[3]形成配合物, 在离子选择电极、环境保护、催化等方面有广阔的应用前景. 为了促进铜离子配合物的实际应用, 有必要研究铜离子在有机溶剂中氧化还原的电化学行为, 这是其应用基础研究的重要内容之一.

非水溶剂的电化学要求电解质容易脱水, 脱水过程中不发生分解. CuCl₂ 是一种常用的铜盐, 但该盐易吸水, 给电化学研究工作带来了很大的不便. 从文献^[4-5]获知对甲苯磺酸稀土盐易脱水, 脱水后不潮解. 因此本文合成了对甲苯磺酸铜, 并对其脱水性质进行了研究.

1 实验

溶剂 DMSO(AR) 先用 0.4 nm 分子筛浸泡两天, 然后减压蒸馏, 收取中间馏份, 放于暗处保存. 按文献^[6], 制备和提纯支持电解质 (*n*-Bu)₄NClO₄ (Tetrabutyl ammonium perchlorate, TBAP). 无水对甲苯磺酸铜 Cu(*p*-CH₃C₆H₄SO₃)₂ (简称为 Cu(*p*-OTs)₂) 由对甲苯磺酸和氧化铜合成, 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, 测定对甲苯磺酸铜结晶的差示扫描量热 (DSC) 曲线和热重 (TG) 曲线.

研究电极为 Pt (*w* = 99.9%) 线, 辅助电极为 Pt (*w* = 99.9%) 片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE).

往电解池通入经过纯化的氩气, 除去溶液中的氧. 在氩气氛下进行电化学测量, 使用 HDV-7C 恒电位仪、3086 X-Y 函数记录仪和 HD-1A 信号发生器.

2 结果与讨论

2.1 对甲苯磺酸铜的合成及其 DSC 和 TG 曲线按反应式:

在 250 mL 的烧杯中, 称取 10.0 g (0.12 mol) 氧化铜和 38.1 g (0.2 mol) 对甲苯磺酸, 加入 150 mL 蒸馏水, 加热回流 2 h, 冷却, 过滤. 滤液用水蒸气蒸馏浓缩至有晶膜出现, 冷却, 有蓝色晶体析出, 为对甲苯磺酸铜晶体. 抽滤, 烘干, 得 32.3 g 产物 (产率 *Y* = 80%), 用 95% 乙醇重结晶, 得 20.1 g (*Y* = 50%).

图 1 为对甲苯磺酸铜晶体的 DSC 曲线和 TG 曲线. 由 DSC 曲线可知, 从 30 °C 程序升温到 630 °C, 样品在 58.1 ~ 186.6 °C 发生两次弱吸热过程, 在 292.8 ~ 481.7 °C 发生两次强放热过程. TG 曲线在上述温度范围内分别对应四次失重过程. 前两次小失重是由于失水反应引起的, 后两次大失重是因为对甲苯磺酸铜发生分解或氧化反应. 根据前两次失重值, 求出失水数为 4 和 2. 由此推断, 对甲苯磺酸铜晶体的分子式为 Cu(*p*-CH₃C₆H₄SO₃)₂ · 6H₂O. 从失水温度看, 在较低温度失去的 4 个结晶水可能是在晶格中的, 后失去的 2 个结晶水为配位水.

图1 对甲苯磺酸铜晶体的 DSC 曲线和 TG 曲线
Fig. 1 The DSC curve and TG curve of copper *p*-toluenesulfonate crystal

从 DSC 和 TG 曲线可知, 对甲苯磺酸铜晶体在 187 °C 失掉结晶水. 故实验时, 在 667 Pa, 120 °C 下可完全脱除结晶水. 结晶盐为蓝色晶体, 完全脱水后为绿色粉末. 无水盐置于大气中 30 天后仍然保持干燥, 不潮解.

2.2 Cu(II) 在 DMSO 中的电还原

2.2.1 循环伏安曲线

Pt 电极在 TBAP + Cu(*p*-OTs)₂ + DMSO 中的循环伏安曲线见图 2. 图中出现两个阴极峰, 这是 Cu(II) 还原引起的, 分别在两个阴极峰电位处进行恒电位电解, 结果发现, 在第一个阴极峰电位处, 电极表面无明显变化, 在第二个阴极峰电位处, 电极表面沉积了一层黑色的铜, 该沉积物质地松散, 呈粉末状. 表明 Cu(II) 还原为 Cu 是分两步进行的. 在图 2 中的阴极峰的电位都不随电位扫描速度而变化, 对第一个阴极峰的峰电流与扫描速度的平方根作图, $I_p \sim v^{1/2}$ 成线性关系, 因此, 可认为 Cu(II) 电还原的第一步, 即 $\text{Cu(II)} + e = \text{Cu(I)}$ 是可逆的.

Cu(II) 在非水溶液中电极过程的研究比较缺乏, Cu(II) 在尿素 - 氯化物熔体 (125 °C) 中电还原是两步一电子传递过程^[7]. 上述 Cu(II) 在 DMSO 溶液中的电还原与其在尿素熔体中情况相类似.

对于反应物和产物都是可溶的可逆电荷传递, 遵从 Randles-Sevcik 公式^[8]

$$I_p = 0.4463 (nF)^{3/2} (Dv/RT)^{1/2} Ac \quad (1)$$

式中 I_p 为还原峰电流, D 为 Cu(II) 的扩散系数, A 为电极面积, c 为 Cu(II) 本体浓度, n 为电子转移数. v 为扫描速率. 从 $I_p \sim v^{1/2}$ 直线的斜率 (0.25 mA · V^{-1/2} · s^{1/2}) 和公式 (1), 算出 Cu(II) 离子在 DMSO 溶液中的 D 值为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (301K).

图2 Pt 电极 (0.096 cm²) 在 0.05 mol · L⁻¹ TBAP + 0.01 mol · L⁻¹ Cu(*p*-OTs)₂ + DMSO 中的循环伏安曲线
Fig. 2 The CV curve of 0.05 mol · L⁻¹ TBAP + 0.01 mol · L⁻¹ Cu(*p*-OTs)₂ + DMSO in a Pt(0.096 cm²) electrode
 $T = 301 \text{ K}$; scan rate (V · s⁻¹): 1) 0.02; 2) 0.03; 3) 0.04; 4) 0.05; 5) 0.06

2.2.2 计时电流曲线

图 3 为 Pt 电极在 TBAP + Cu(*p*-OTs)₂ + DMSO 中的计时电流曲线. 从图可见电位阶跃到 -0.10 V、-0.12 V、-0.14 V 的曲线重合, 表明已到达极限扩散. 极限扩散电流 (I_L) 与时间平方根的倒数 ($t^{-1/2}$) 作图为一一直线, 从所得斜率 (0.048 mA · s^{1/2}), 根据下列公式^[8]

$$I_L = nF\pi^{-1/2} AcD^{1/2} t^{-1/2} \quad (2)$$

求出 Cu(II) 离子在 DMSO + TBAP 溶液中的扩散系数 $D = 0.82 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

图3 Pt(0.096 cm²) 电极在 0.05 mol · L⁻¹ TBAP + 0.01 mol · L⁻¹ Cu(*p*-OTs)₂ + DMSO 中的计时电流曲线
Fig. 3 Chronoamperogram of Pt(0.096 cm²) electrode in 0.05 mol · L⁻¹ TBAP + 0.01 mol · L⁻¹ Cu(*p*-OTs)₂ + DMSO
 E/V : 1) 0.05; 2) 0.02; 3) -0.10; 4) -0.12; 5) -0.14

图4 恒电流电解断电后的电位 - 时间曲线

Fig. 4 $E_{oc} - t$ curve after galvanostatic electrolysis on Pt electrode in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAP + $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(p\text{-OTs})_2$ + DMSO; $Q = 1.50 \text{ mC}$, 301 K

2.2.3 恒电流电解断电后的电位 - 时间曲线

图4是Pt电极在TBAP + $\text{Cu}(p\text{-OTs})_2$ + DMSO溶液中,在电流为 0.075 mA ,恒电流通电 20 s 后断电的电位 - 时间曲线。沉积前Pt电极的开路电位为 0.40 V 。从图4可见曲线有两个台阶,第一、二台阶电位约为 -0.1 V 、 $+0.15 \text{ V}$,从图2的CV曲线已知铜的电还原分两步进行,分别对应于 $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ 和 $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu}$ 。由此可知,这两个台阶分别相应于 $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ 和 $\text{Cu}/\text{Cu(I)}$ 。

根据循环伏安曲线和恒电流电解后断电的电位 - 时间曲线,可以认为 Cu(II) 在DMSO溶液中电还原是两个可逆的单电子传递步骤。

3 结 论

(1) 用氧化铜和对甲苯磺酸制备对甲苯磺酸

铜,所得结晶盐在 667 Pa , $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,可完全脱去结晶水。无水对甲苯磺酸铜放置在大气中不潮解,适用于在有机溶液中的电化学研究。

(2) 在实验的电位扫描速度范围内, Cu(II) 在DMSO溶液中铂电极上的电还原过程包含两个可逆的单电子传递步骤。常温下 Cu(II) 离子在DMSO溶液中的扩散系数 D 为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

References

- 1 Chen, Y. W. Ph. D. Dissertation. Guangzhou: Zhongshan University, 2002 [陈义文. 博士学位论文. 广州: 中山大学, 2002]
- 2 Song, H. C.; Song, J. G.; Yang, Q. Q.; Chen, Y. W.; Xu, Z. L. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, **2002**, *41*(5): 51 [宋化灿, 宋继国, 杨绮琴, 陈义文, 许遵乐. 中山大学学报 (*Zhongshan Daxue Xuebao*), **2002**, *41*(5): 51]
- 3 Song, J. G.; Song, H. C.; Tan, D. M.; Yang, Q. Q.; Xu, Z. L. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, **2002**, *41*(6): 117 [宋继国, 宋化灿, 谭端明, 杨绮琴, 许遵乐. 中山大学学报 (*Zhongshan Daxue Xuebao*), **2002**, *41*(6): 117]
- 4 Yang, Q. Q.; Liu, P.; Yang, Y. S.; Tong, Y. X. *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, *456*: 223
- 5 Liu, P.; Yang, Q. Q.; Tong, Y. X.; Yang, Y. S. *Electrochimica Acta*, **2000**, *45*: 2147
- 6 House H. O.; Feng E.; Meites L. *J. Org. Chem.*, **1971**, *36*: 2371
- 7 Liu, P.; Yang, Q. Q.; Liu, G. K. *Transactions Nonferrous Met. Soc.*, **1996**, *6*(2): 41
- 8 Bard A. J.; Faulkner L. R. *Electrochemical Methods*, New York: Wiley, 1980: 268

Electroreduction of Cu(II) in $\text{Cu}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$ + DMSO*

Song Ji-Guo Song Hua-Can Yang Qi-Qin Xu Zun-Le

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Copper *p*-toluenesulfonate was synthesized and has been applied to the electrochemical test for the first time. This salt can lose all its hydrated water easily and the dehydrated salt does not deliquesce in air. Hence, the copper *p*-toluenesulfonate is suitable to the electrochemical studies in organic solvents. The cyclic voltammetry, chronoamperometry and potential-time curve after galvanostatic electrolysis were used to study the electroreduction of Cu(II) on Pt electrode in $\text{Cu}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$ + TBAP + DMSO. The electroreduction of Cu(II) to Cu proceeds by two steps: $\text{Cu(II)} + e = \text{Cu(I)}$, $\text{Cu(I)} + e = \text{Cu}$. The first step is reversible. The diffusion coefficient of Cu(II) in DMSO is determined as $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 301 K .

Keywords: Copper *p*-toluenesulfonate, DMSO, Cu(II) , Electroreduction, Diffusion coefficient

Received: July 2, 2002; Revised: October 16, 2002. Correspondent: Song Hua-Can (E-mail: cedc19@zsu.edu.cn; Tel.: 020-84110908).

*The Project Supported by the Foundation of Guangzhou Scientific Committee (2001-J-015-01)