

## Recommended Citation

2021-10-28

Hao Guo, Dong-Fang Niu, Shuo-Zhen Hu, Xin-Sheng Zhang. Electrochemical Synthesis of p-( $\beta$ -Hydroxyethyl Sulfone) Aniline[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021, 27(5): 498-507.

## Electrochemical Synthesis of p-( $\beta$ -Hydroxyethyl Sulfone) Aniline

**Abstract:** p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline is an important intermediate for the synthesis of para-ester. In this paper, p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline was prepared by electrochemical method, having the advantages of mild reaction condition, less environmental pollution, easy reaction control and so on. It was investigated, and the reaction was carried out in a two-cell cationic diaphragm electrolytic cell. The electrolysis parameters, such as current density, electricity quantity, temperature and concentration of sulfuric acid, were firstly optimized to achieve a desirable current efficiency and excellent yield of p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline. Under the optimal conditions (current density: 300 A·m<sup>-2</sup>, electricity quantity: 6.0 m·Ah, temperature: 70°C, sulfuric acid concentration: 1.5 mol·L<sup>-1</sup>), the current efficiency and yield of the target reaction reached 92.7% and 93.0%, respectively. Moreover, the introduction of 2.0% mass fraction of titanium sulfate additive to the electrolyte could indirectly alleviate the problem of slow diffusion rate of raw material in the late stage of electrolysis, which, in turn, could further increase the yield to 97.8%. At the later stage of reaction, as the concentration of raw materials decreased, the difference between the concentration in the body solution and the electrode surface became smaller, and the diffusion rate of raw materials from the solution to the electrode surface became slower, resulting in a slow reduction reaction rate. After adding titanium sulfate, Ti<sup>4+</sup> was mainly diffused to the electrode surface in the late reaction solution, and Ti<sup>3+</sup> with strong reducing property was reduced on the electrode surface. The p-nitrophenyl- $\beta$ -hydroxyethyl sulfone and hydroxylamine intermediate of low concentrations were reduced to p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline, thus, improved the yield and current efficiency. The reduction of p-nitrophenyl- $\beta$ -hydroxyethyl sulfone to p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline was determined by cyclic voltammetry and high resolution liquid-mass spectrometry. First, p-nitrophenyl- $\beta$ -hydroxyethyl sulfone was reduced to hydroxylamine intermediate by 4 electrons, and then hydroxylamine intermediate was further reduced to p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline by 2 electrons, and the whole reaction process was a 6-electron reaction. This method provides a new process route for the syntheses of p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline and para-ester, which is beneficial to solve for the problems of environmental pollution and high production cost in the current production process.

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss5/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

[Article]

DOI: 10.13208/j.electrochem.201203

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 对-( $\beta$ -羟乙基砒)苯胺的电化学合成

郭浩, 钮东方\*, 胡硕真, 张新胜\*

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 本文研究了以对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砒为原料在铅板电极上电化学还原制备对-( $\beta$ -羟乙基砒)苯胺的反应, 探究电流密度、通电量、温度和硫酸浓度对电流效率和产率的影响。在最优条件下(电流密度  $300 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , 理论通电量  $6.0 \text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 温度  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , 硫酸浓度  $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 该反应的电流效率达到 92.7%, 产率达到 93.0%。在该最优条件的基础上向电解液中加入质量分数 2.0% 的硫酸钛可将产率提升至 97.8%, 硫酸钛的引入间接缓解了反应后期原料扩散速率慢的问题。

**关键词:** 对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砒; 对-( $\beta$ -羟乙基砒)苯胺; 电化学还原; 硫酸钛

## 1 引言

对-氨基苯基- $\beta$ -羟乙基砒硫酸酯, 也称对-( $\beta$ -羟乙基砒硫酸酯)苯胺, 俗称对位酯, 是制备乙烯砒型活性染料最重要的中间体, 可用于制备活性淡黄、活性蓝、活性黑等含乙烯砒基的活性染料。该类型的染料具有色谱齐全, 牢固耐洗, 应用简便, 价格低廉, 适应性强等优点, 是纤维素纤维和部分合成纤维最主要的一类染料<sup>[1-3]</sup>。

对-( $\beta$ -羟乙基砒)苯胺是合成对位酯的重要中间体, 通常由对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砒(p-nitrophenyl- $\beta$ -hydroxyethyl sulfone, p-NBHES)还原来制备。目前, 将芳香硝基化合物还原为芳胺的传统制备方法主要包括铁粉还原法<sup>[4-6]</sup>、催化加氢法<sup>[7-10]</sup>、水合肼还原法<sup>[11-14]</sup>及硫化碱还原法<sup>[15, 16]</sup>。铁粉还原法是目前工艺最成熟的还原方法, 适用于绝大部分硝基化合物的还原, 该方法对设备要求低, 还原产率高, 铁粉价格低廉, 但反应后产生大量含有芳胺化合物的铁泥和废水, 对环境污染严重, 因此该法正逐步被其他生产工艺所替代。催化加氢法工艺

简单, 能实现大规模的工业生产, 且产品质量高, 几乎不生成对环境有害的产物, 是目前工业上使用较多的工艺方法, 也是还原对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砒的主要方法。但该方法需要在加氢加压的条件下反应, 对设备要求高, 并且使用大量有机溶剂及钨、铂、铑等贵金属作为催化剂, 催化剂回收再利用过程复杂, 成本较高。水合肼还原法反应条件温和, 选择性高, 副产物仅有氮气和水, 对环境友好, 但由于水合肼(80%)价格较高, 约 15000 元/吨, 目前仅适用于小批量、短路线和高附加值的芳胺合成。硫化碱还原法反应条件温和, 产物易分离, 对设备的腐蚀较小, 但由于使用硫化碱溶液作为原料导致其成本较高, 并产生大量的废液, 对环境有害。

采用电化学方法还原芳香硝基化合物是近年来的研究热点<sup>[17-20]</sup>, 其具有工艺流程简单、反应条件温和、对环境污染少以及反应易控制等优点, 具有很强的发展潜力和工业应用前景。本研究拟采用镀钛铁网作阳极, 铅板作阴极, 对电化学还原对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砒制备对-( $\beta$ -羟乙基砒)苯胺的

引用格式: Guo H, Niu D F, Hu S Z, Zhang X S. Electrochemical synthesis of p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline. *J. Electrochem.*, 2021, 27(5): 498-507.

收稿日期: 2020-12-03, 修订日期: 2021-01-10. \* 通讯作者, Tel: (86-21)64253469, E-mail: dfniu@ecust.edu.cn; xszhang@ecust.edu.cn

国家重点研发计划项目(No. 2017YFB0307502)资助

反应机理及工艺条件进行探究。

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砜(纯度 98%, 河南纳宇新材料有限公司), 甲醇(AR, 上海泰坦科技股份有限公司), 浓硫酸(AR, 国药集团化学试剂有限公司), 硫酸钛(AR, 上海麦克林生化科技有限公司), 氢氧化钠(AR, 上海泰坦科技股份有限公司), 水为实验室自制去离子水。

定制 H 型电解槽, 低温恒温槽(DC-0510, 上海衡平仪器仪表厂), 恒温磁力搅拌器(82-1 型, 上海司乐仪器有限公司), 旋转蒸发器(RE-2000B, 上海亚荣生化仪器厂), 高效液相色谱仪(1260SL, 安捷伦科技有限公司), 高分辨液质联用仪(\*Q-Exact plus, 赛默飞世尔科技公司), 电子轰击(EI)-高分辨飞行时间质谱仪(GCT Premier, 沃特世科技(上海)有限公司), 电化学工作站(PGSTAT302N, 瑞士万通中国有限公司), 等离子体发射光谱仪(725, 美国 Agilent 公司)。

### 2.2 电解合成实验

电解合成实验采用双室 H 型电解槽, 阳极室和阴极室采用阳离子交换膜 Nafion PFSA Membranes(N-324)隔开。阳极采用镀铱钛网(几何面积  $22.5 \text{ cm}^2$ ), 阴极采用铅板或铜板(面积  $22.5 \text{ cm}^2$ )。电解前用细砂纸打磨阴极电极, 用 250 mL 容量瓶配置  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫酸溶液, 分别加入阴极室和阳极室。称量 5 g 原料对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砜加入阴极室中, 即原料浓度为  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 电解液用循环恒温槽加热至目标温度并保持恒温, 通电电解。反应过程中保持电流恒定, 当通入电量达到目标通电量后停止电解, 对阴极液取样分析。

### 2.3 阴极电解液分析

反应结束后, 用移液枪移取 0.5 mL 阴极液至 25 mL 容量瓶, 并用甲醇定容, 用量筒量取阴极液体积。原料及产物均采用高效液相色谱仪进行定性和定量分析, 液相分析条件如下: Phenomenox 反向色谱柱( $4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ , 固定相为  $4 \mu\text{m}$  C18 填料); 检测波长 254 nm; 流动相为甲醇水溶液, 甲醇:水(V:V) = 25:75; 流速  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 进样量  $5 \mu\text{L}$ 。

### 2.4 计算公式

$$\eta = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中,  $\eta(\%)$  为电流效率;  $m_1(\text{g})$  为该电量下实际生成的对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺质量;  $m(\text{g})$  为该电量下理论生成的对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺质量。

$$Y = \frac{m_2}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中,  $Y(\%)$  为对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺产率;  $m_2(\text{g})$  为实际生成的对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺质量;  $m_0(\text{g})$  为消耗的对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砜理论生成的对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺质量。

### 2.5 循环伏安实验

循环伏安测试采用三电极体系, 在单室玻璃电解池中进行, 铜或铅作工作电极(工作面积  $3.14 \text{ mm}^2$ ), 铂网作对电极, 银/氯化银( $3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氯化钾溶液)作参比电极, 测试前向电解液中通入半小时  $\text{N}_2$ 。

### 2.6 对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺的制备及表征

按照如下所述的流程制备对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺, 采用上述电解合成实验步骤进行反应, 通入 1.3 倍理论电量( $7.8 \text{ F} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 反应结束后, 将阴极液冷却至常温, 加入稍过量氢氧化钠中和电解液至碱性,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  下旋蒸得到硫酸钠和对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺, 由于硫酸钠不溶于甲醇, 用甲醇将得到的固体溶解后过滤 2~3 次除去硫酸钠, 再将滤液在  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  下旋蒸除去甲醇, 即可得到淡黄色的对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺固体。

为验证上述得到的产物为对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺, 采用质谱、红外及核磁进行表征。对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺分子式  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$ , 相对分子质量为  $201.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与图 1 中的质谱结果吻合( $m/z = 201.0$ )。

对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺的红外谱图如图 2 所示, 与有关专利<sup>[21]</sup>报道一致。

对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺的  $^1\text{H NMR}$  核磁谱图如图 3 所示,  $^1\text{H NMR}$  ( $600 \text{ MHz}$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 7.46(m, 2H), 6.63(m, 2H), 6.12(s, 2H), 4.81(t, 1H), 3.60(m, 2H), 3.24(t, 2H); 3.33(s, 样品残余水峰), 2.50(m, 溶剂 $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )。测试结果与结构一致, 综合上述表征, 证明该物质为目标产物。

## 3 结果与讨论

### 3.1 对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砜电还原行为的研究

对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砜, 测试结果如曲线 b 所示, 在  $-0.22 \text{ V}$  处出现一个明显的还原峰, 同时

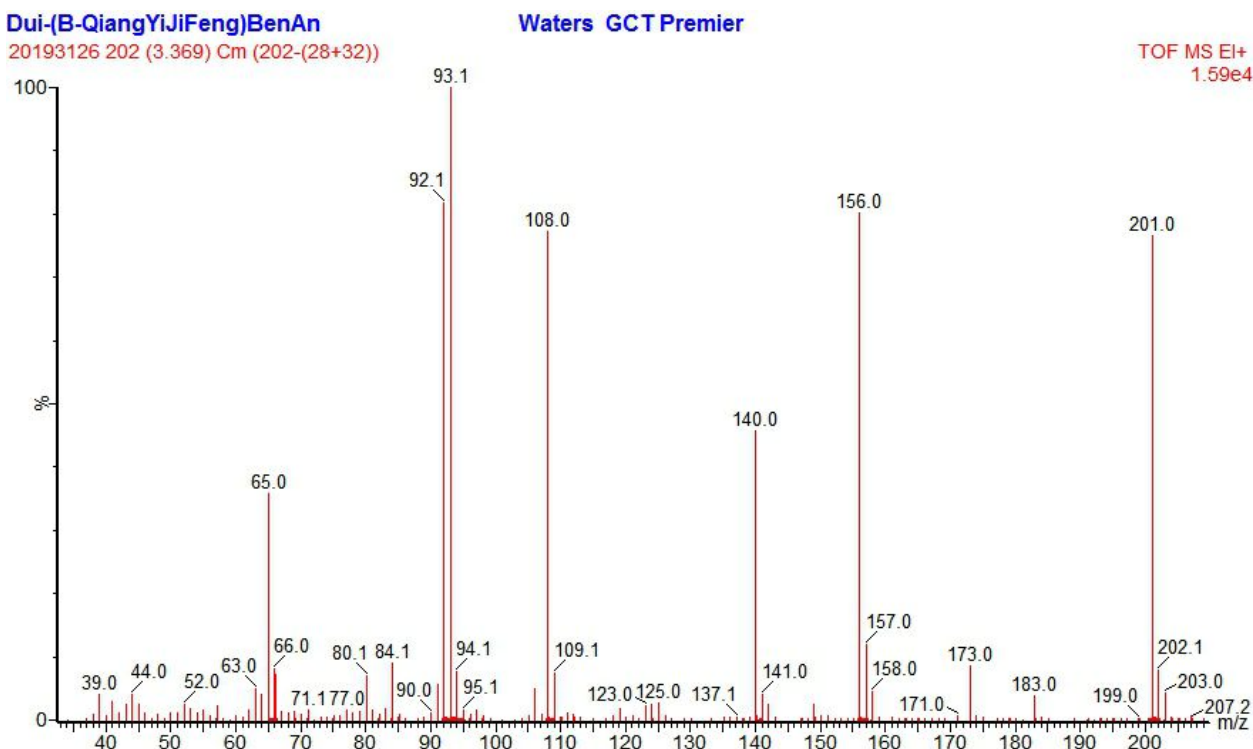


图 1 对-(β-羟乙基砜)苯胺质谱

Figure 1 Mass spectrum of p-(β-hydroxyethyl sulfone) aniline

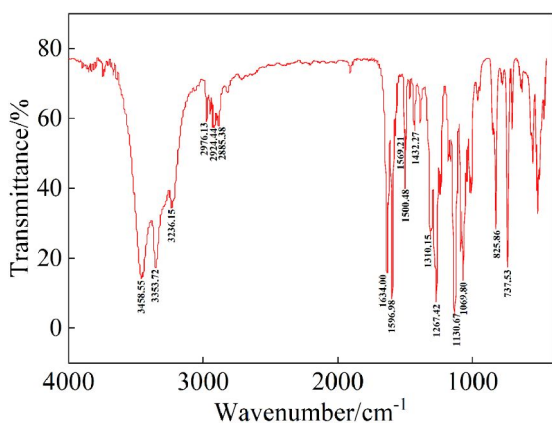


图 2 对-(β-羟乙基砜)苯胺的红外谱图(网络版彩图)

Figure 2 Infrared spectrum of p-(β-hydroxyethyl sulfone) aniline (color on line)

在 -0.52 V 左右处出现了一个较小的还原峰。结合相关文献<sup>[22, 23]</sup>及芳香硝基化合物的反应机理,硝基苯类化合物在酸性体系中还原会经历亚硝基,羟胺中间体,再到苯胺类化合物的一个过程,理论上应出现三个还原峰,但该反应在实际测试中仅出现了两个还原峰。原因可能是生成的亚硝基苯类

中间体在酸性溶液中不稳定,又迅速还原生成羟胺中间体。因此在曲线 b 中出现的两个还原峰分别对应对-硝基苯基-β-羟乙基砜还原为羟胺中间体及羟胺中间体还原为对-(β-羟乙基砜)苯胺。

图 5 是在铅电极上测得的循环伏安曲线,曲线 a 是在 0.50 mol·L<sup>-1</sup> 硫酸溶液中的测试结果,可以看到,在 -0.53 V 和 -0.41 V 出现一对氧化还原峰,分别对应硫酸铅还原为铅和铅氧化为硫酸铅。在 0.50 mol·L<sup>-1</sup> 硫酸溶液中加入 3 mmol·L<sup>-1</sup> 对-硝基苯基-β-羟乙基砜,结果如曲线 b 所示,相比于曲线 a 来说,曲线 b 在 -0.49 V 出现另一个还原峰,为硝基还原为羟胺中间体的峰,但在更负的电位未观察到羟胺中间体还原为对-(β-羟乙基砜)苯胺的峰。

采用高分辨液质联用仪分别测试铜和铅作工作电极的电解液中反应物组成,均存在羟胺中间体和 对-(β-羟乙基砜)苯胺,说明羟胺中间体在铅电极上可继续还原为对-(β-羟乙基砜)苯胺,循环伏安测试未出现对应的羟胺中间体还原峰,可能是与析氢反应的峰发生重合。综合上述结果可认为对-硝基苯基-(β-羟乙基砜)还原为对-(β-羟乙基

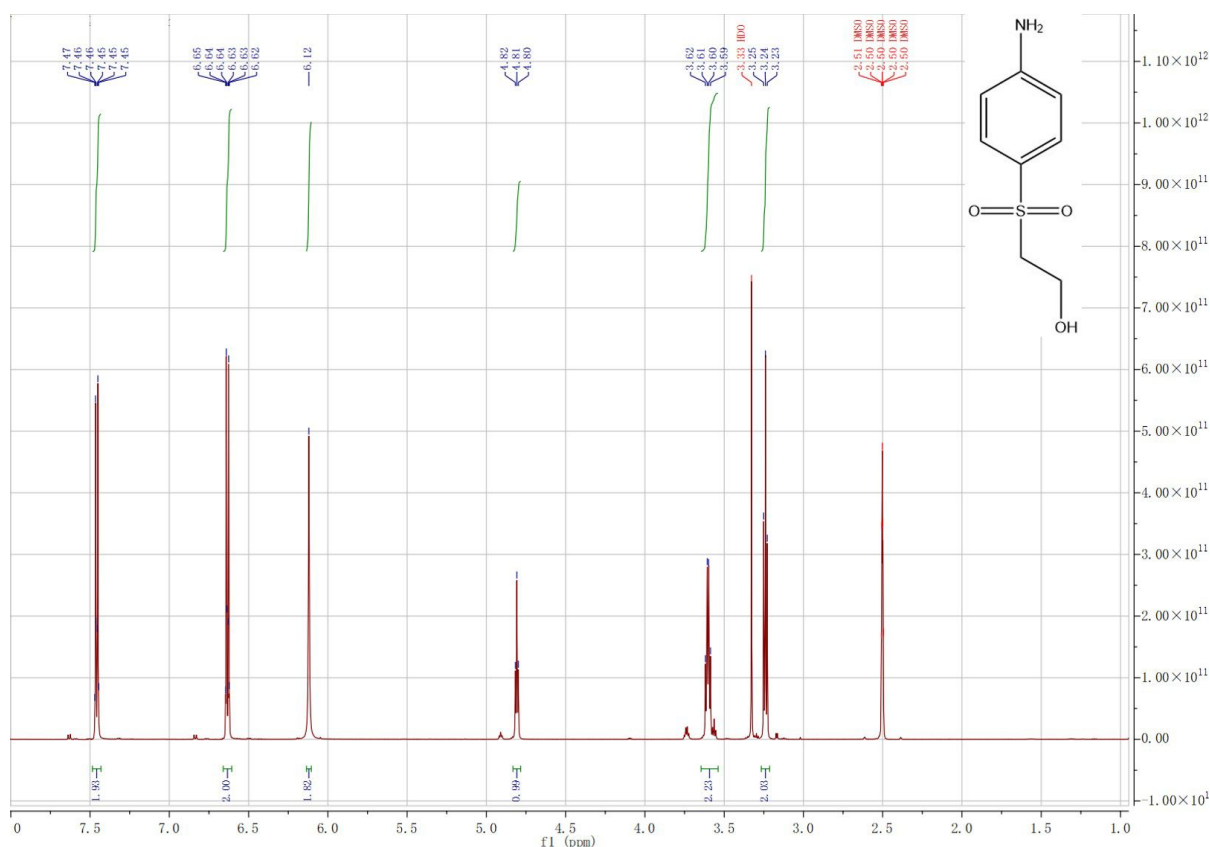


图 3 对-( $\beta$ -羟乙基砒)苯胺的  $^1\text{H}$  NMR 核磁共振谱图(网络版彩图)

Figure 3  $^1\text{H}$  NMR of p-(hydroxyethyl sulfone) aniline (color on line)

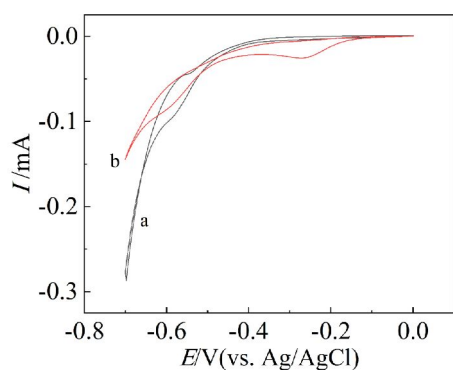


图 4 (a)  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  和 (b)  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砒在铜电极上的循环伏安图(扫速  $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (网络版彩图)

Figure 4 Cyclic voltammograms on the copper electrode in (a)  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  and (b)  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  p-NBEHS (Scan rate:  $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (color on line)

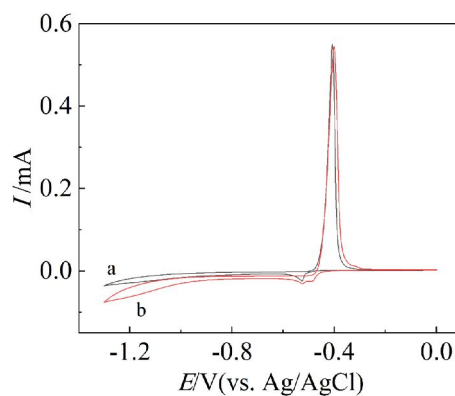


图 5 (a)  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  和 (b)  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砒在铅电极上的循环伏安图(扫速  $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (网络版彩图)

Figure 5 Cyclic voltammograms on the lead electrode in (a)  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  and (b)  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  p-NBEHS (Scan rate:  $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (color on line)

砒)苯胺的途径如图 6 所示,对-硝基苯基-( $\beta$ -羟乙基砒)还原生成羟胺中间体,然后羟胺中间体进一步还原生成对-( $\beta$ -羟乙基砒)苯胺。

### 3.2 加入添加剂硫酸钛的电化学行为研究

已有相关文献<sup>[24, 25]</sup>报道在芳香硝基化合物电还原反应中,向电解液中加入硫酸钛有利于该反

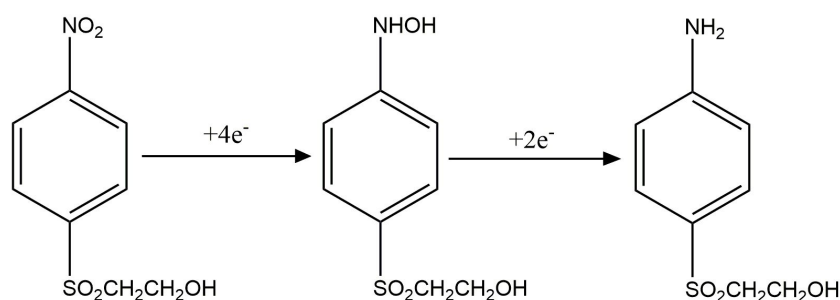


图 6 对-硝基苯基-( $\beta$ -羟乙基磺)电还原为对-( $\beta$ -羟乙基磺)苯胺的反应途径(网络版彩图)

Figure 6 The reaction pathway for electroreduction of p-nitrophenyl- $\beta$ -hydroxyethyl sulfone to p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline (color on line)

应,因为硫酸钛中的  $Ti^{4+}$  还原后生成的  $Ti^{3+}$  具有强还原性,可将芳香硝基化合物还原为芳胺。为了探究硫酸钛在该电化学反应中的具体作用,采用铜作工作电极进行了循环伏安测试。如图 7 所示,曲线 a 是在  $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸溶液中加入  $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸钛的测试结果,在  $-0.58 \text{ V}$  和  $-0.56 \text{ V}$  出现一对氧化还原峰,分别对应  $Ti^{4+}$  还原为  $Ti^{3+}$  及  $Ti^{3+}$  氧化为  $Ti^{4+}$ 。在上述含有硫酸钛的溶液中加入  $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基磺,测试结果如曲线 b 所示, $-0.26 \text{ V}$  处为硝基还原为羟胺中间体的峰, $-0.58 \text{ V}$  处为  $Ti^{4+}$  还原为  $Ti^{3+}$  的峰, $Ti^{3+}$  氧化为  $Ti^{4+}$  的峰几乎消失,可能是因为  $Ti^{3+}$  与电解液中的有机物发生化学反应直接生成了  $Ti^{4+}$ 。

为验证  $Ti^{3+}$  离子的还原性,进行以下实验,配制含有  $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸钛的硫酸溶液,通入  $1.5 \text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$  电量将  $Ti^{4+}$  还原为  $Ti^{3+}$ ,停止通电后,加入  $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基磺,搅拌 1 h 后取样测试,测得原料转化率为 20.4%,对-( $\beta$ -羟乙基磺)苯胺产率为 20.5%,由结果可知, $Ti^{3+}$  具有将对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基磺和羟胺中间体直接还原为对-( $\beta$ -羟乙基磺)苯胺的还原能力,上述关于  $Ti^{3+}$  的氧化峰消失的推测成立。

### 3.3 电解条件的优化

为了优化反应的工艺条件,分别探究了阴极材料、电流密度、通电量、温度、硫酸浓度及硫酸钛加入量的影响。

#### 3.3.1 阴极材料的影响

在电化学反应中,工作电极是影响电化学反应的重要因素之一,不同材料会影响反应物在电极表面的反应过程,并且析氢反应的竞争程度也不相同。目前,绝大多数关于芳香硝基化合物电还

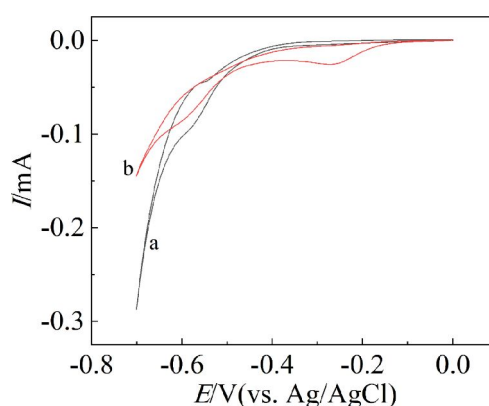


图 7 (a)  $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4/0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ti}(\text{SO}_4)_2$  和 (b)  $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4/0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ti}(\text{SO}_4)_2/3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基磺在铜电极上的循环伏安图(扫速  $0.01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (网络版彩图)

Figure 7 Cyclic voltammograms on the copper electrode in (a)  $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4/0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ti}(\text{SO}_4)_2$  and (b)  $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4/0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ti}(\text{SO}_4)_2/3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  p-NBEHS (Scan rate:  $0.01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (color on line)

原的文献<sup>[26-29]</sup>均采用铜或铅作为阴极材料,本实验在相同反应条件下(阳极镀铍钛网,原料  $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,电流密度  $500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,理论通电量  $6 \text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,温度  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,硫酸浓度  $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )比较了铜板和铅板分别作阴极对对-( $\beta$ -羟乙基磺)苯胺产率的影响。反应后测得铅板作阴极的产率为 87.5%,铜板作阴极的产率为 70.2%,铅板效果更好。这是因为铅板具有比铜板更负的析氢过电位,在该电化学体系中有利于抑制析氢反应,因此本实验采用铅板作为阴极。

#### 3.3.2 电流密度的影响

通常来说,电化学反应的电流密度越大,反应

速度越快,电解所需时间越短,但电流密度的增大也会导致析氢反应程度增大。在电化学反应中选择合适的电流密度尤为重要,因此本实验探究了电流密度对该反应的影响,实验中不同电流密度下的反应均控制通电量为  $6\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。图 8 显示了在恒电流条件下,不同电流密度对该反应的影响,结果表明,在选定的电流密度范围内,产率随着电流密度的增大而降低,在  $200\sim 300\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  的电流密度下,产率可达到  $92.0\%$  以上。随着电流密度的增大,工作电极的电位负移,析氢反应加剧,导致产率降低。

对于电流效率来说,其与产率有相同的下降趋势,当电流密度增大时,析氢反应加剧,未反应的原料增多,电流效率下降。虽然  $200\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  的电流密度下具有更高的电流效率和产率,但与  $300\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  的电流密度相比较而言,差距不大,并且  $200\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  电流密度下的电解时间是  $300\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  电流密度的  $1.5$  倍,反应速度慢,在实际应用中意义不大。因此,综合考虑,确定  $300\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  的电流密度为最佳的电流密度。

### 3.3.3 通电量的影响

在该电化学反应中,电子作为还原剂参与反应,因为析氢副反应的存在,通入电量无法完全用于对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砜的还原反应,因此探究了通电量对该反应的影响。结果如图 9 所示,在恒电流条件下,产率随着通电量的增加而增大,当通电量达到  $0.5$  倍理论电量( $3.0\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ )时,产率仅有  $39.6\%$ ,当通电量为  $1.3$  倍理论电量( $7.8\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ )时,

该反应完全进行,产率可达到  $100\%$ 。

对于该反应来说,反应初期产率很低是因为主要生成的是羟胺中间体,随着反应的进行,原料浓度降低,羟胺中间体浓度升高,主要反应变为羟胺中间体进一步还原生成对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺,因此产率逐渐增大。当通电量达到理论电量( $6.0\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ )时,此时产率为  $93.1\%$ ,继续增加通电量,产率上升幅度很小,这是因为随着电解反应的进行,电解液中原料的浓度降低,产物生成速率减慢。

而该反应的电流效率随着通电量的增加呈现先增大后减小的趋势,在理论电量( $6.0\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ )时,电流效率最大,为  $92.7\%$ 。通电量小于理论电量时,产物中存在较多的羟胺中间体,电流效率低;而当通电量大于理论电量时,主要发生析氢反应,从而降低了电流效率。因此,综合考虑电流效率和产率,选定理论通电量( $6.0\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ )为最优通电量。

### 3.3.4 温度的影响

在有机电化学反应中,温度会影响原料的溶解度,反应的过电势等,从而影响最终反应结果,因而探究了温度对该反应的影响。结果如图 10 所示,可以看到,随着温度的升高,电流效率与产率均呈现先增大后减小的趋势,在  $70\text{ }^\circ\text{C}$  时产率达到最大,为  $93.8\%$ 。当温度升高时,一方面原料在硫酸水溶液中的溶解度增加,另一方面电极反应超电势下降,反应速度加快,有利于提高产率。但温

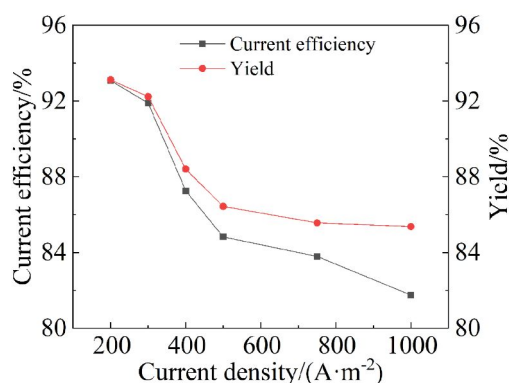


图 8 电流密度对对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺电流效率和产率的影响(网络版彩图)

Figure 8 Effects of current density on current efficiency and yield of p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline (color on line)

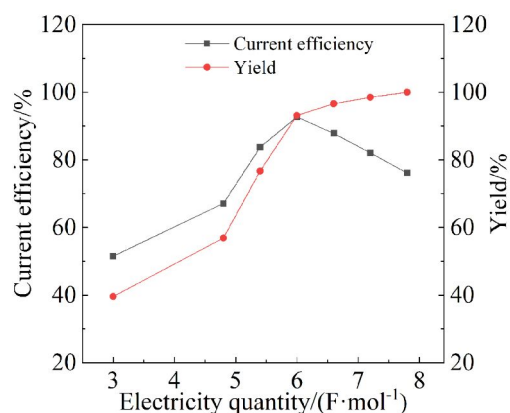


图 9 通电量对对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺电流效率和产率的影响(网络版彩图)

Figure 9 Effects of electricity quantity on current efficiency and yield of p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline (color on line)

度升高同样会使析氢副反应加剧,从而降低产率。同时,阳离子膜在高温下会降低其使用寿命。对于电流效率来说,产生该趋势的原因和产率相同。综合来看,确定 65 °C ~ 70 °C 为较优的温度范围,本实验中采用 70 °C 作为反应温度。

### 3.3.5 硫酸浓度的影响

由于该反应是在硫酸溶液中进行,因此本实验还探究了硫酸浓度对该反应的影响。图 11 显示了在不同硫酸浓度条件下对反应的影响。可以看出,随着硫酸浓度的升高,产率呈现先增大后降低的趋势,但是在 1.0 mol·L<sup>-1</sup> ~ 2.0 mol·L<sup>-1</sup> 的硫酸浓度范围内,产率差距不大,均在 91.0% ~ 93.0% 左右,因此可以认为在该硫酸浓度范围内,对反应的

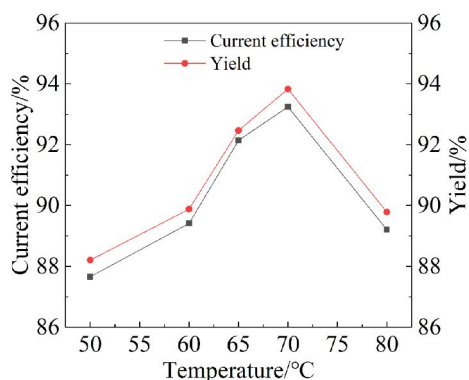


图 10 温度对对-(β-羟乙基砜)苯胺电流效率和产率的影响 (网络版彩图)

Figure 10 Effects of temperature on current efficiency and yield of p-(β-hydroxyethyl sulfone) aniline (color on line)

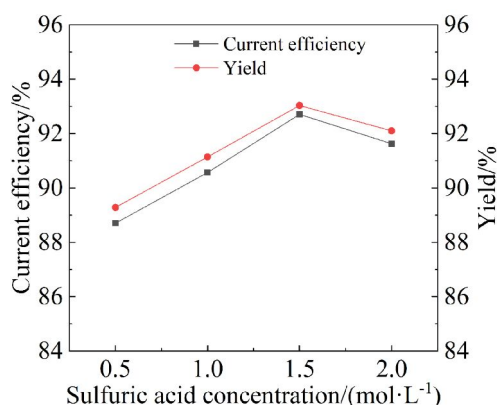


图 11 硫酸浓度对对-(β-羟乙基砜)苯胺电流效率和产率的影响 (网络版彩图)

Figure 11 Effects of sulfuric acid concentration on current efficiency and yield of p-(β-hydroxyethyl sulfone) aniline (color on line)

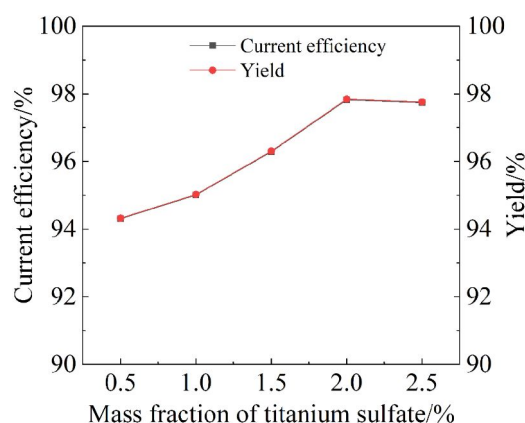


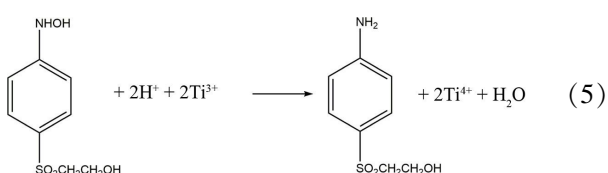
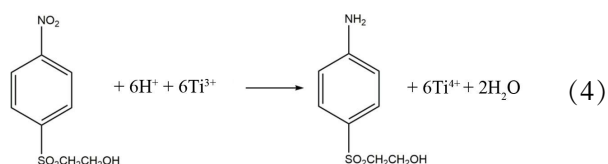
图 12 硫酸钛加入量对对-(β-羟乙基砜)苯胺电流效率和产率的影响

Figure 12 Effects of titanium sulfate on current efficiency and yield of p-(β-hydroxyethyl sulfone) aniline

影响不大。而在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的硫酸浓度下,产率相对较低,为 88.7%,可能原因是在阴极电反应中 H<sup>+</sup> 是反应物之一,H<sup>+</sup> 浓度较低时该反应的反应速率较慢。综合来看,在硫酸浓度 1.0 mol·L<sup>-1</sup> ~ 2.0 mol·L<sup>-1</sup> 的条件下均可得到较高的产率,本实验中采用 1.5 mol·L<sup>-1</sup> 的硫酸浓度。

### 3.3.6 硫酸钛加入量对产物产率和电流效率的影响

在上述最优条件下向阴极电解液中分别加入质量分数为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 的硫酸钛。所得结果如图 12 所示,可以看出,加入硫酸钛有利于提高电流效率和产率,由循环伏安测试及实验结果可知,电解液中加入硫酸钛后,Ti<sup>4+</sup> 电还原为具有强还原性的 Ti<sup>3+</sup>,因而溶液中除了发生对-硝基苯基-β-羟乙基砜电还原为对-(β-羟乙基砜)苯胺的反应外,还会发生如方程式(3)、(4)、(5)的反应。当硫酸钛质量分数达到 2.0% 及以上时,电流效率最大达到 97.7%,产率最大达到 97.8%。





通过上述实验可认为在该反应后期,随着原料浓度降低,本体溶液中的浓度与电极表面的浓度差变小,原料从溶液扩散至电极表面的扩散速率慢,导致还原反应速率慢。而加入硫酸钛后,反应后期溶液中以  $Ti^{4+}$  向电极表面扩散为主,在电极表面还原生成具有强还原性的  $Ti^{3+}$ ,将低浓度的对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砜和羟胺中间体还原为对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺,硫酸钛的引入间接上缓解了反应后期原料扩散速率慢的问题,从而提高了产率和电流效率。

### 3.3.7 电解液中铅离子含量的测定

本实验中对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砜的电化学还原反应是在铅板上进行,电解反应过程中可能会引入少量的铅离子,因此测定了阴极电解液中铅元素的含量。采用 Agilent 725 ICP-OES 测试,经测定阴极电解液中铅元素的含量为  $55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。溶液中铅元素主要来自于铅板电极,由于铅板在放置过程中会被空气氧化,从而在铅板表面生成氧化铅,且在潮湿和含有二氧化碳的空气中,表面生成碱式碳酸铅,电极的前处理过程无法做到完全打磨干净,在电解还原过程中,会有少量的铅元素进入电解液中。

## 4 结论

本文以对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砜为原料,在阴极电还原制备对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺,综合考虑各反应条件,确定最优条件为:阴极铅板,电流密度  $300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ,理论通电量 ( $6.0 \text{ F} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),温度  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,硫酸浓度  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在该条件下电流效率可达到 92.7%,产率达到 93.0%。并且当通入 1.3 倍理论电量后,原料可完全反应生成对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺。对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砜还原为对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺的反应途径为两步还原,首先对-硝基苯基- $\beta$ -羟乙基砜得到 4 电子还原为羟胺中间体,然后羟胺中间体得到 2 电子进一步还原为对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺,整个反应过程为 6 电子反应。

电解液中加入硫酸钛有利于提高该反应的电流效率和产率,反应后期溶液中原料浓度低,扩散速率慢,而硫酸钛的引入在间接上缓解了这一问题,反应后期溶液中以  $Ti^{4+}$  向电极表面扩散为主,电还原生成具有强还原性的  $Ti^{3+}$ ,将低浓度的原料和羟胺中间体进一步还原为对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺。通过实验发现在上述最优条件下加入质量分数 2.0% 的硫酸钛能将对-( $\beta$ -羟乙基砜)苯胺的产率

从 93.0% 提升至 97.8%。

## 参考文献(References):

- [1] Tian Y(田勇), Liu C Y(刘传玉), Hu Y L(胡永玲), Zhang X B(张秀斌), Li Q(黎庆)[J]. Synthesis technology and present situation of manufacture of p-aminophenyl- $\beta$ -sulfatoethylsulfone[J]. Chem. Adhesion(化学与黏合), 2011, 33(1): 63-66.
- [2] Gan H L, Yi C H. Synthesis and characterization of a novel waterborne epoxy resin dye containing diazo sulfatoethyl-sulfone chromophore[J]. Fiber. Polym., 2015, 16(1): 17-22.
- [3] Zhu Z H, Jiang L M. Studies on new reactive dyes having two vinyl sulfone groups. Part II: Kinetic studies of the condensation reaction between C.I. Reactive Red 120 and m- and p-( $\beta$ -sulfatoethyl-sulfonyl) aniline[J]. Dyes Pigments, 1998, 36(4): 355-363.
- [4] Shesterkina A A, Strekalova A A, Kustov L M. Selective liquid phase hydrogenation of aromatic nitro compounds in the presence of Fe-Cu nanoparticles[J]. Russ. J. Phys. Chem. A, 2020, 94(6): 1180-1183.
- [5] Lee N R, Bikovtseva A A, Cortes C M, Gallou F, Lipshutz B H. Carbonyl iron powder: a reagent for nitro group reductions under aqueous micellar catalysis conditions [J]. Org. Lett., 2017, 19(24): 6518-6521.
- [6] Zhu K J(朱孔杰), Li X Q(李秀琴), Zhuang W M(庄文明). Study on synthesis of 2-chloropyridine-4-amine[J]. Shandong Chem. Ind.(山东化工), 2016, 45(15): 13-14.
- [7] Mironenko R M, Belskaya O B, Stepanova L N, Gulyaeva T I, Trenikhin M V, Likhobolov V A. Palladium supported on carbon nanoglobules as a promising catalyst for selective hydrogenation of nitroarenes[J]. Catal. Lett., 2020, 150(3): 888-900.
- [8] Yang X F, Wang A Q, Qiao B T, Li J, Liu J Y, Zhang T. Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis[J]. Acc. Chem. Res., 2013, 46(8): 1740-1748.
- [9] Jadbabaei N, Slobodjan R J, Shuai D M, Zhang H C. Catalytic reduction of 4-nitrophenol by palladium-resin composites[J]. Appl. Catal. A - Gen., 2017, 543: 209-217.
- [10] Lang L M, Pan Z R, Yan J. Ni-Au alloy nanoparticles as a high performance heterogeneous catalyst for hydrogenation of aromatic nitro compounds[J]. J. Alloy. Compd., 2019, 792: 286-290.
- [11] Zhang J W, Lu G P, Cai C. Chemoselective transfer hydrogenation of nitroarenes by highly dispersed Ni-Co BMNPs[J]. Catal. Commun., 2016, 84: 25-29.
- [12] Kaslik J, Medrik I, Ranc V, Varma R S, Zboril R, Gawande M B. Synthesis of flower-like magnetite nano-

- assembly: application in the efficient reduction of nitroarenes[J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7: 11585.
- [13] Hauser J L, Amberchan G, Tso M, Manley, R, Bustillo K, Cooper J, Golden J H, Singaram B, Oliver S R J. A mesoporous aluminosilicate nanoparticle-supported nickel-boron composite for the catalytic reduction of nitroarenes[J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, 2(3): 1472-1483.
- [14] Nandi D, Siwal S, Choudhary M, Mallick K. Carbon nitride supported palladium nanoparticles: an active system for the reduction of aromatic nitro-compounds[J]. *Appl. Catal. A - Gen.*, 2016, 523(5): 31-38.
- [15] Acelas M, Sierra A F, Sierra C A. Exploring the nitro group reduction in low-solubility oligo-phenylenevinylene systems: rapid synthesis of amino derivatives[J]. *Synthetic Commun.*, 2020, 50(9): 1335-1352.
- [16] Xu Y, Lv X J, Chen Y, Fu W F. Highly selective reduction of nitroarenes to anilines catalyzed using MOF-derived hollow  $\text{Co}_3\text{S}_4$  in water under ambient conditions[J]. *Catal. Commun.*, 2017, 101: 31-35.
- [17] Kang C, Lee J, Silvester D S. Electroreduction of 2,4,6-trinitrotoluene in room temperature ionic liquids: evidence of an  $\text{EC}_2$  mechanism[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(20): 10997-11005.
- [18] Raheem A A, Gopi S, Kathoresan M, Praveen C. Electropolymerization of thienyl tethered comonomers and application towards the electrocatalytic reduction of nitrobenzene[J]. *RSC Adv.*, 2019, 9(4): 1895-1902.
- [19] Viswanathan P, Ramaraj R. Polyelectrolyte assisted synthesis and enhanced catalysis of silver nanoparticles: electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide and catalytic reduction of 4-nitroaniline[J]. *J. Mol. Catal. A - Chem.*, 2016, 424: 128-134.
- [20] Zhang P L, Sheng X, Chen X Y, Fang Z Y, Jiang J, Wang M, Li F S, Fan L Z, Ren Y S, Zhang B B, Timmer B J J, Ahlquist M S G, Sun L C. Paired electrocatalytic oxygenation and hydrogenation of organic substrates with water as the oxygen and hydrogen source[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(27): 9155-9159.
- [21] Hu Y L(胡永玲), Han D W(韩大维), Tian Y(田勇). P-aminophenyl-beta-hydroxyethyl sulfone preparation method: CN, 200810137180: A[P]. 2009-02-11.
- [22] Richard W, Evrard D, Gros P. New insight into 4-nitrobenzene diazonium reduction process: evidence for a grafting step distinct from  $\text{NO}_2$  electrochemical reactivity[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2012, 685: 109-115.
- [23] Niu D F(钮东方), Zhang H H(张辉辉), Zhang X S(张新胜). Electrosynthesis of 2,6-dichloro-4-aminophenol on a three-dimensional copper mesh cathode[J]. *Fine Chem. (精细化工)*, 2015, 32(4): 447-450+456.
- [24] Lemaire A, Hapiot P, Geneste F. Ti-catalyst biomimetic sensor for the detection of nitroaromatic pollutants [J]. *Anal. Chem.*, 2019, 91(4): 2797-2804.
- [25] Ravi M D, Sivasankarapillai V N, Anantharaman P N. Electroreduction of m-nitroaniline to m-phenylene diamine using  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  redox system[J]. *B. Electrochem.*, 1988, 4(3): 241-244.
- [26] Fan J H(樊金红), Xu W Y(徐文英), Gao T Y(高廷耀). Electrochemical reduction characteristics of nitrobenzene at the copper electrode[J]. *J. Electrochem. (电化学)*, 2005, 11(3): 341-345.
- [27] Ma C A(马淳安), Zheng Q A(郑勤安), Zhou Q(周强), Xu Y H(徐颖华). Electrosynthesis of p-aminobenzenearsonic acid[J]. *J. Electrochem. (电化学)*, 2010, 16(1): 70-73.
- [28] Ma C A(马淳安), Ge X F(葛小芳), Zhu Y H(朱英红), et al. Study on electroreduction performance and mechanism of substituted aryl nitrobenzene[J]. *J. Chem. Eng. Chin. Univ. (高校化学工程学报)*, 2006, 20(5): 728-733.
- [29] Liu Y Z, Zhang A J, Wang H, Zhang L, Lu J X. Synthesis of 1,5-diaminonaphthalene by electrochemical reduction [J]. *Chinese J. Org. Chem.*, 2008, 28(5): 804-809.

## Electrochemical Synthesis of p-( $\beta$ -Hydroxyethyl Sulfone) Aniline

Hao Guo, Dong-Fang Niu\*, Shuo-Zhen Hu, Xin-Sheng Zhang\*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Para-ester is the most important intermediate for the preparation of ethylene sulfone type reactive dyes, which is usually used in the dyeing of cellulose fibers and synthetic fibers. P-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline is an important intermediate for the synthesis of para-ester. In this paper, p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline was prepared by electrochemical method, having the advantages of simple process, mild reaction condition, less environmental pollution, easy reaction control and so on. It has strong development potential and industrial application prospect. The electrochemical reduction of p-nitrophenyl- $\beta$ -hydroxyethyl sulfone on a lead plate electrode to prepare p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline was investigated, and the reaction was carried out in a two-cell cationic diaphragm electrolytic cell. The electrolysis parameters, such as current density, electricity quantity, temperature and concentration of sulfuric acid, were firstly optimized to achieve a desirable current efficiency and excellent yield of p-( $\beta$ -Hydroxyethyl Sulfone) Aniline. Under the optimal conditions (current density:  $300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , electricity quantity:  $6.0 \text{ F} \cdot \text{mol}^{-1}$ , temperature:  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , sulfuric acid concentration:  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), the current efficiency and yield of the target reaction reached 92.7% and 93.0%, respectively. Moreover, the introduction of 2.0% mass fraction of titanium sulfate additive to the electrolyte could indirectly alleviate the problem of slow diffusion rate of raw material in the late stage of electrolysis, which, in turn, could further increase the yield to 97.8%. At the later stage of reaction, as the concentration of raw materials decreased, the difference between the concentration in the body solution and the electrode surface became smaller, and the diffusion rate of raw materials from the solution to the electrode surface became slower, resulting in a slow reduction reaction rate. After adding titanium sulfate,  $\text{Ti}^{4+}$  was mainly diffused to the electrode surface in the late reaction solution, and  $\text{Ti}^{3+}$  with strong reducing property was reduced on the electrode surface. The p-nitrophenyl- $\beta$ -hydroxyethyl sulfone and hydroxylamine intermediate of low concentrations were reduced to p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline, thus, improved the yield and current efficiency. The reduction of p-nitrophenyl- $\beta$ -hydroxyethyl sulfone to p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline was determined by cyclic voltammetry and high resolution liquid-mass spectrometry. First, p-nitrophenyl- $\beta$ -hydroxyethyl sulfone was reduced to hydroxylamine intermediate by 4 electrons, and then hydroxylamine intermediate was further reduced to p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline by 2 electrons, and the whole reaction process was a 6-electron reaction. This method provides a new process route for the syntheses of p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline and para-ester, which is beneficial to solve for the problems of environmental pollution and high production cost in the current production process.

**Key words:** p-nitrophenyl- $\beta$ -hydroxyethyl; p-( $\beta$ -hydroxyethyl sulfone) aniline; electrochemical reduction; titanium sulfate