

2008-02-28

Synthesis of 2,2'-dichlorohydrazobenzene Using an Ion Exchange Membrane

Chao ZHANG

Pei-jin LI

Recommended Citation

Chao ZHANG, Pei-jin LI. Synthesis of 2,2'-dichlorohydrazobenzene Using an Ion Exchange Membrane[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(1): 61-65.

DOI: 10.61558/2993-074X.1864

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss1/13>

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.

文章编号: 1006-3471(2008)01-0061-05

离子交换膜法合成 2, 2'-二氯化偶氮苯

张超, 李培金*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 应用离子交换膜法电解邻氯硝基苯合成 2, 2'-二氯化偶氮苯. 讨论了电极活化条件、电流密度、电解液温度等因素对电解还原反应的影响. 结果表明: 在反应温度 $t=80^{\circ}\text{C}$, 阴极、阳极电解液分别为 10% 和 30% (by mass) 的 NaOH 溶液, 电流密度 $4.2\text{A}/\text{dm}^2$ 条件下电解, 电流效率最高, 可达 73%, 收率为 83%.

关键词: 2, 2'-二氯化偶氮苯; 离子交换膜; 电解还原; 活化条件

中图分类号: O 625. 3

文献标识码: A

2, 2'-二氯化偶氮苯在强酸性介质中会发生内分子重排生成 3, 3'-二氯联苯胺, 此物是联苯胺黄、联苯胺黄 G 和永固黄 HR 等各种黄色颜料的中间体. 目前, 工业化生产 2, 2'-二氯化偶氮苯主要有甲醛水合肼法^[1]和催化加氢法^[2]两种方法, 此外还有甲醛 (先还原至氧化偶氮化合物) 电解法^[3]及电解还原法. 甲醛水合肼法不仅水合肼价格昂贵, 而且产品收率及纯度都不是很好, 同时还会产生大量废水. 与此相比, 催化加氢法污染小, 收率高, 且产品质量好, 但其催化剂使用 Pd 或 Pt 等贵金属, 价格昂贵. 与其他工艺相比, 电解还原邻氯硝基苯有许多优点, 比如易于操作, 产品收率高, 成本低, 没有因其他物质参与反应而生成的副产物, 所以产品容易分离, 纯度高. 同时也无废渣、废水产生, 被认为是一种“绿色”化学工艺.

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

邻氯硝基苯, 工业品, (河南开普化工公司); 氢氧化钠, 分析纯, (北京化工厂); 离子交换膜, (杜邦 NX-966); Nicolet-210 型傅里叶变换红外光谱仪, (美国); DM ax2500 型 X 射线衍射仪 (日本理学); ShMADZU LC-10A_{vp} (日本岛津).

1.2 二氯化偶氮苯的合成

电解还原邻氯硝基苯实验装置如图 1 所示. 阳

极为不锈钢板 ($\delta=1\text{mm}$), 阴极为铅板 ($\delta=2\text{mm}$), 将离子交换膜紧贴在阳极内侧表面. 阴极槽内盛为 10% 的氢氧化钠 (by mass) 溶液, 阳极槽内盛 30% 的氢氧化钠溶液. 开动搅拌机, 将阴极液加热升温至 50°C , 通电 30 min 然后, 将槽电流维持在需要的强度上, 温控 80°C , 并向阴极室缓慢加入邻氯硝基苯 (总量 150g), 连续记录电流表及电压表读数. 当阴极液的颜色由红棕色转变成无色时, 停止通电, 再将阴极液加热至 95°C 并迅速转移盛入烧杯, 使其重结晶, 得到米黄色粒状晶体, 此即 2, 2'-二氯化偶氮苯. 电解反应后期, 为了控制副产物邻氯联苯胺的生成量, 应该把电流密度适当调低.

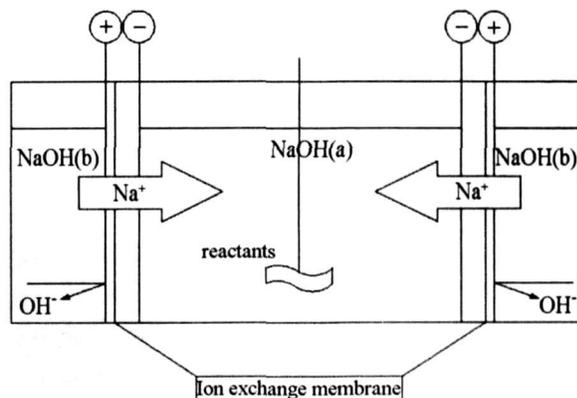
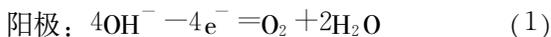


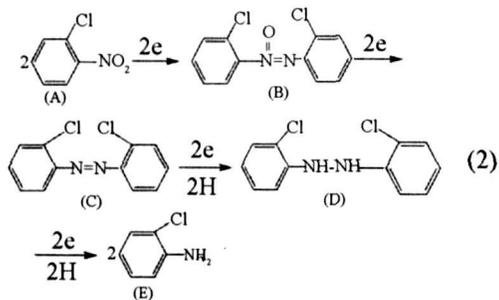
图 1 邻氯硝基苯电解装置示意

Fig 1 Schematic view of the electrolysis of o-chloronitrobenzene

1.3 电极反应^[4]



阴极: 其电解还原反应包含多个步骤, 如下:



A) 邻氯硝基苯 (*o*-chloronitrobenzene); B) 2,2'-二氯氧化偶氮苯 (2,2'-dichloroazoxybenzene); C) 2,2'-二氯偶氮苯 (2,2'-dichloroazobenzene); D) 2,2'-二氯氢化偶氮苯 (2,2'-dichlorohydrazobenzene); E) 邻氯苯胺 (*o*-chloroaniline)

2 结果与讨论

2.1 电解邻氯硝基苯中间产物生成量随时间的变化

图 2 给出电解邻氯硝基苯各中间产物 (见式 2) 生成量 (由液相色谱测定) 随电解时间的变化。

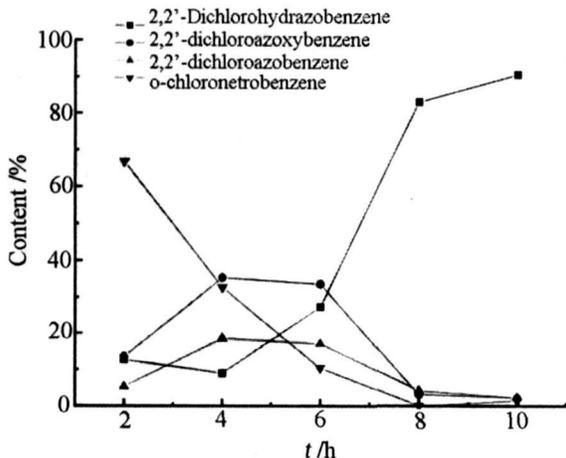


图 2 电解邻氯硝基苯中间产物生成量随电解时间变化
Fig 2 Variation of the content of intermediates with electrolysis time for electrolysis of the *o*-chloronitrobenzene

如图, 随着电解时间的延长, 氧化偶氮苯和偶氮苯的生成量呈先升高后下降趋势, 氢化偶氮苯的生成量则先下降而后升高; 这是由于在电解还原初期, 有少量快速生成的氢化偶氮苯结晶析出, 吸附在阴极板上, 故而造成溶液中溶解的氢化偶氮苯存

在量有所下降。

2.2 邻氯硝基苯电还原反应槽电压的变化

图 3 示出恒电流电解邻氯硝基苯槽电压随电解时间变化曲线。如图所示, $E \sim t$ 曲线出现两个峰, 表明该电解过程还原反应包括两个阶段。第 1 阶段主要是两个邻氯硝基苯分子缩合成氧化偶氮苯, 第 2 阶段即氧化偶氮苯先还原成偶氮苯, 再还原为氢化偶氮苯。显然, 反应过程中体系的邻氯硝基苯浓度是不断下降的, 而氧化偶氮苯的浓度则由于反应初期逐渐积累而升高。但其后, 由于氧化偶氮苯的进一步还原, 浓度随之下降, 最终生成氢化偶氮苯的浓度也因此而升高, 这就是 $E \sim t$ 曲线分别出现第 1 和第 2 个峰的原因。又因为上述整个反应过程各个还原中间产物都同时存在, 故可以认为这是一步生成 2,2'-二氯氢化偶氮苯的电解工艺。

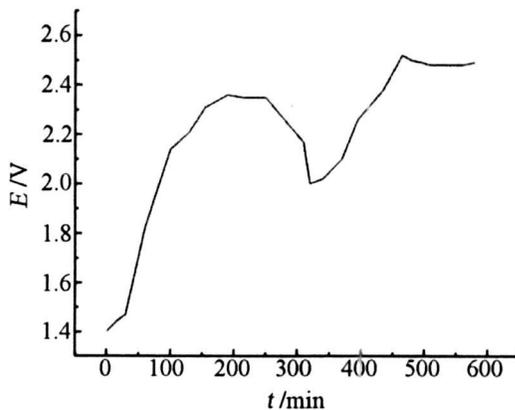


图 3 电解邻氯硝基苯槽电压随电解时间变化曲线

Fig 3 Variance of the electrolysis voltage with time for electrolysis of the *o*-chloronitrobenzene

2.3 电极活化条件对电还原反应的影响

实验表明, 按图 1 装置电解邻氯硝基苯, 如果铅阴极未经活化, 则电解产物 ($I = 4.2 \text{ A/dm}^2$, $t = 80^\circ\text{C}$, 电解时间 1 h) 绝大部分是油状的氧化偶氮苯, 电流效率也低。若先将铅电极在 $I = 6 \text{ A/dm}^2$, $t = 50^\circ\text{C}$ 条件下活化 1 h 再投料电解 ($I = 4.2 \text{ A/dm}^2$, $t = 80^\circ\text{C}$, 电解时间 1 h), 那么, 所得产物绝大部分已是晶粒状的氢化偶氮苯, 而且电流效率甚高。由此可见, 活化电极对上述电还原反应有着重要的影响。图 4 分别给出在高 (a)、低 (b) 电流密度下活化的铅电极的 XRD 图谱。

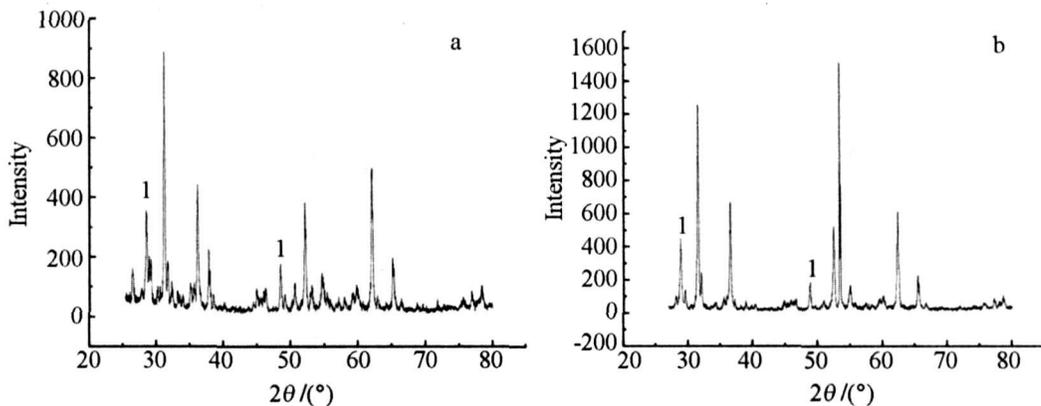


图 4 电解邻氯化硝基苯在高电流密度 (a)和低电流密度 (b)活化铅阴极的 XRD 谱图

Fig 4 XRD pattern of the Pb cathode at different activated condition for electrolysis of the o-chloronitrobenzene current density a) $6\text{A}/\text{dm}^2$, b) $2\text{A}/\text{dm}^2$, electrolysis temperature $t=50^\circ\text{C}$

图中峰 1 的出现表明该阴极铅板表面有 PbO 晶相存在,而其它尖锐的峰则分别对应于 Pb 晶不同晶面的衍射峰.就上述邻氯硝基苯电还原而言, PbO 是反应的主催化剂,其催化活性要高于 Pb^[5].据图,在高电流密度下形成的 PbO 晶相,其衍射峰强度均略高于低电流密度下的,说明在高电流密度下活化更有利于在铅板表面生成 PbO.

2.4 电流密度对电还原反应的影响

实验发现,在较低的电流密度下电解虽有利于降低浓差极化和电化学极化,并提高电流效率同时降低副产物邻氯苯胺的生成.但电流密度亦不宜过低.反之,倘如电解时电流密度过高又难免产生过高的过电位,从而使反应物处于较高的活泼状态,结果有可能导致副反应增加,造成电流效率和产率降低.即如表 1 所示,在电流密度为 $4.2\text{A}/\text{dm}^2$ 的条件下电解,其电流效率和产率达到最高.

表 1 电解邻氯硝基苯电流密度对电流效率和产率的影响

Tab 1 Effect of the current density on current efficiency and yield for electrolysis of o-chloronitrobenzene

$i/(\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	4	4.2	5	7.7	11.1
$\eta/\%$	45	73	66	53	39
$y/\%$	60	83	75	70	58

Electrolyte concentration: 30% NaOH at the anode and 10% NaOH at the cathode $t=80^\circ\text{C}$

2.5 反应温度对电还原反应的影响

温度也是影响邻氯硝基苯电解反应的重要因

素之一.从表 2 可以看出,电解反应的电流效率 (η)和产率 (y)随温度的升高而增大,至 80°C 时, η 和 y 二者均达到最大值.主要原因: 1) 升高电解温度可使 Na^+ 透过离子交换膜的迁移数增高,有助于电流效率和产率的提高; 2) 该电解反应是非均相反应,当电解温度较低时,电解液相分离严重,溶液不均匀性表现明显,致使反应物不能均匀地吸附在阴极板上,造成电流效率降低,进而使产率降低.本实验的最佳操作温度选择在 80°C 左右.

表 2 电解邻氯硝基苯电解温度对电流效率和产率的影响
Tab 2 Effect of temperature on current efficiency and yield for electrolysis of the o-chloronitrobenzene

No	$t/^\circ\text{C}$	$\eta/\%$	$y/\%$
1	65	43	60
2	70	55	66
3	75	62	70
4	80	73	83

Electrolyte concentration: 30% NaOH at the anode and 10% NaOH at the cathode $I=4.5\text{A}/\text{dm}^2$

2.6 产物的表征

图 5 是上述邻氯硝基苯电解主产物的 FTIR 谱图.由图指认, 3322.15cm^{-1} 、 3262cm^{-1} 峰是 N-H 键的伸展振动吸收峰; 1594.68cm^{-1} 、 1500.13cm^{-1} 峰是苯环上 C=C 的伸缩振动吸收峰. 744.93cm^{-1} 峰是苯环上 C-H 面外弯曲振动吸收峰,此外 1311.43cm^{-1} 峰为 $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{N}$ 的伸缩振动峰;

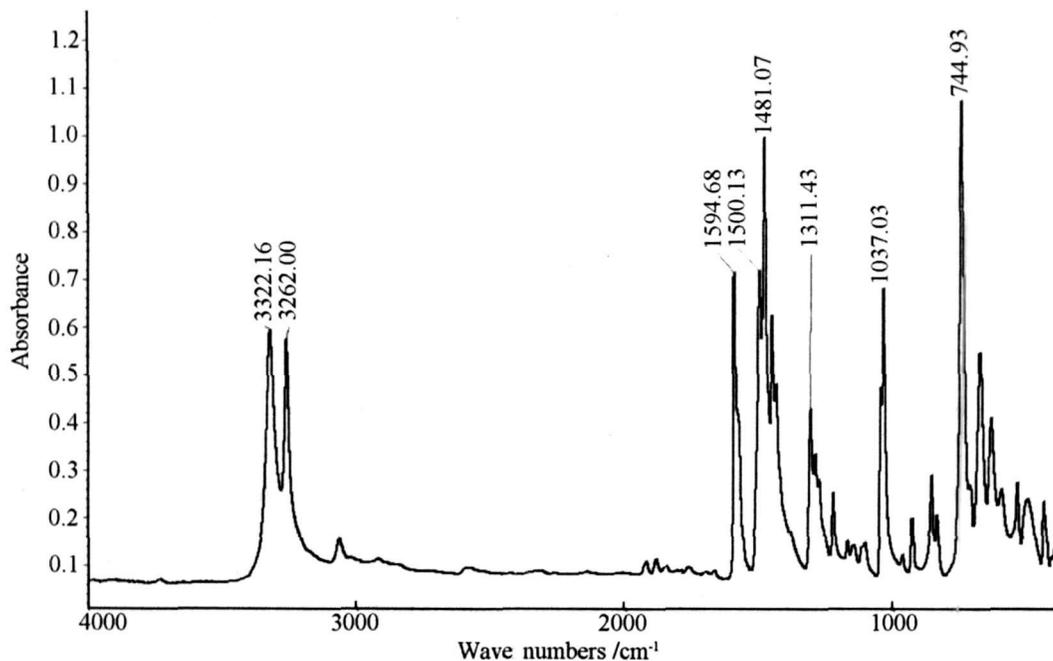


图 5 氯化偶氮苯的 FTIR 谱图

Fig 5 FTIR spectrum of 2,2'-dichlorohydroazobenzene

1037.03 cm^{-1} 峰是 $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{Cl}$ 键的伸缩振动峰. 1481.07 cm^{-1} 是邻位取代苯环 $\text{C}=\text{C}$ 双键的变形振动峰. 据此就可判断, 该电解合成的主产物分子中必含有芳核, 而且取代类型是 1,2-二取代芳香化合物. 这无疑是 2,2'-二氯化偶氮苯.

3 结 论

1) 应用离子交换膜法电解合成二氯化偶氮苯, 在电流密度 $4.2 \text{ A}/\text{dm}^2$, 温度为 80°C 下电解邻氯硝基苯, 电流效率可达到 73%, 收率 83%.

2) 根据反应体系的特点, 可认为本法是一步法合成二氯化偶氮苯的电解工艺. 但整个反应过程包含两个阶段: 第一阶段主要生成氧化偶氮苯, 第二阶段主要生成二氯化偶氮苯.

3) PbO 是该电还原反应的主催化剂. 铅电极 (铅板) 在高电流密度下活化更有利于其表面生成 PbO .

凤明). Preparation of 1,2-diaminobenzene by catalytic hydrogenation[J]. Dyes Industry, 1993, 30(4): 23-26, 14.

[3] Wang Y L(王亚林), Mu W Y(木文宇), Qin X Q(邱显权). New synthetic technology of 3,3'-dichlorobenzidine hydrochloride[J]. Journal of Chemical Technology, 1998, 12(4): 22-27.

[4] Jiang L C(江琳才). Electrical syntheses[M]. Beijing: High Education Press, 1993. 53-54.

[5] Zhai Z Y(翟振月), Wang L A(王领安). Study on electrosyntheses technology of 2,2'-dichlorohydroazobenzene[J]. Chemical Technology of HeBei, 2005, 3: 44-46.

[6] Ma C A(马淳安). Introduction of electro-organic syntheses[M]. Beijing: Science Press, 2003. 221-223.

[7] Wang Y D(王雅丹), Wang Q N(王其南), Li P J(李培金). Synthesis of dichlorobenzidine hydrochloride using an ion exchange membrane[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2006, 33(3): 61-63.

参考文献 (References):

[1] Xu K X(徐克勋). Fine organic chemical technology raw material and intermediate[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998. 3-411.

[2] Song C M(宋车明), Li S D(李树德), Zhang F M(张

[8] Hoomann D, Kubon C. Analysis and minimization of cell voltage in electro-organic syntheses using the solid polymer electrolyte technology[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 507: 215-225.

Synthesis of 2, 2'-dichlorohydrazobenzene Using an Ion Exchange Membrane

ZHANG Chao LI Pei-jin*

(College of Materials Science and Engineering Beijing University of Chemical Technology
Beijing 100029, China)

Abstract Using an ion exchange membrane as a separator, the 2, 2'-Dichlorohydrazobenzene is synthesized by the electrolytic reduction of o-chloronitrobenzene. The effects of electrode activation condition, current density, electrolyte temperature on electrolytic reduction are discussed. It was found that the optimum reaction temperature is 80°C. When the electrolyte concentration was 30% NaOH at the anode and 10% NaOH at the cathode, current density is 4.2 A/dm², the current efficiency reached 73% and yield is 83%.

Key words 2, 2'-Dichlorohydrazobenzene; ion exchange membrane; electrolytic reduction; activation condition