

2009-08-28

Electrochemical Reduction of Nitrobenzene in Different Ionic Liquids

Jun-li FAN

Wei-lin YE

Rong WANG

Li-qun XU

Xia-qin WU

Recommended Citation

Jun-li FAN, Wei-lin YE, Rong WANG, Li-qun XU, Xia-qin WU. Electrochemical Reduction of Nitrobenzene in Different Ionic Liquids[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(3): 260-263.

DOI: 10.61558/2993-074X.1991

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss3/5>

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.

不同离子液体中硝基苯的电化学还原

樊俊丽, 叶伟林, 王 荣, 徐立群, 吴霞琴*

(上海师范大学生命与环境科学学院, 上海 200234)

摘要: 研究了硝基苯在 N 甲基咪唑对甲基苯磺酸 ([M im][PhSO₃]) 和 1 丁基-3 甲基咪唑六氟磷酸 ([Bm im][PF₆]) 两种离子液体中的电化学还原反应. 循环伏安法测试显示, 硝基苯在 [M im][PhSO₃] 中只出现一个还原峰, 是一个受扩散控制的不可逆电化学反应, 而在 [Bm im][PF₆] 中出现两对氧化还原峰, 表明其还原产物随离子液体性质的不同而异.

关键词: 硝基苯; 离子液体; 循环伏安法; 电化学还原

中图分类号: O646.5

文献标识码: A

苯胺、偶氮苯和氧化偶氮苯等是医药、染料和农药等生产的重要中间体, 由硝基苯还原制备这些物质是精细化工领域的重要方向. 其中, 电化学法具有成本低、工艺流程简便、可减少环境污染等优势^[1]. 硝基化合物电化学还原作为绿色合成的方向之一而备受关注. 然而, 介质的不同可能导致还原产物之改变, 如由于介质是酸性或碱性而使其主要产物为苯胺或对氨基苯酚等^[2-3]. 又因为硝基化合物在水溶液中的溶解度较低, 反应速率较慢以及大量的支持电解质和副产物的存在, 致使它在电化学还原的绿色化应用受到极大限制. 室温离子液体 (Room temperature ionic liquid RTILs) 具有独特的物理化学性质, 如高的热稳定性、低熔点、可忽略的蒸汽压、高的离子导电性、宽的电化学窗口等, 而受到众多广泛关注^[4-8], 是近年来发展较快的一种新型的绿色溶剂, 并在电化学有机合成方面的应用研究引起了极大兴趣的同时, 也取得了很大的进展^[9-10].

本文应用循环伏安法研究硝基苯在两种离子液体中电化学还原行为, 以期深入考察离子液体的功能, 为这一反应机制的探究积累信息.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

N 甲基咪唑, 对甲基苯磺酸, 溴代正丁烷, 乙酸乙酯, 六氟磷酸钾, 硝酸银, 硝基苯 (以上均为国药集团产品), 根据需要, 使用前作适当处理.

循环伏安测量使用电化学工作站 (CHI750, 上海辰华), 常规三电极体系, 以铂电极作对电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (文中电位为 V, vs SCE), 玻碳电极 (Glassy carbon GC) 作工作电极. 玻碳电极使用前先在金相砂纸上轻轻打磨, 然后用氧化铝粉末蘸水在麂皮上抛光至镜面, 依次经蒸馏水、乙醇超声清洗.

除考察温度影响的实验之外, 循环伏安测量一般在室温下进行.

1.2 离子液体制备

N 甲基咪唑对甲基苯磺酸 ([M im][PhSO₃]): 按 1:1 摩尔比分别称取一定量的 N 甲基咪唑和对甲基苯磺酸, 将对甲基苯磺酸放入三颈烧瓶, 在冰浴条件下, 用滴液漏斗缓慢滴加 N 甲基咪唑, 反应 24 h.

1 丁基-3 甲基咪唑六氟磷酸盐 ([Bm im][PF₆]) 制备: 将重蒸后的溴代正丁烷按 1:1 摩尔

比缓慢滴加到重蒸过的 N 甲基咪唑中, 室温、磁力搅拌下反应 24 h 至溶液分层后取其下层溶液, 用一定量的乙酸乙酯洗涤 3 次, 真空干燥后得到溴化 1 丁基-3 甲基咪唑盐, 加入大量超纯水予以溶解, 在磁力搅拌下, 按摩尔比 1:1.1 的量缓慢加入六氟磷酸钾(六氟磷酸钾稍过量), 12 h 后, 溶液分层, 取下层有机相, 并用超纯水洗涤至水相溶液经硝酸银溶液检验无白色沉淀产生为止, 常温下真空干燥备用.

2 结果与讨论

2.1 硝基苯在 [M im][PhSO₃] 离子液体中的电化学行为

图 1 给出硝基苯在 N 甲基咪唑对甲基苯磺酸离子液体中的循环伏安曲线. 如图, 在 GC 电极上 N 甲基咪唑对甲基苯磺酸无明显的电流峰 (a), 表明在此窗口内离子液体不发生任何电化学反应. 当加入硝基苯以后, 约在 -0.9 V 处呈现一明显的还原电流峰 (b), 可归因于硝基苯在 GC 电极上还原为苯胺, 反扫时无氧化峰出现, 可见该反应为不可逆的电极过程.

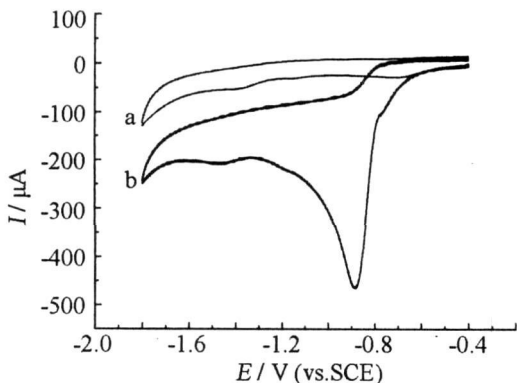


图 1 玻碳电极在有 (b)、无 (a) 1 mmol/L 硝基苯的离子液体中的 CV 曲线 扫描速率 100 mV/s

Fig 1 Cyclic voltammograms of GC electrode in [M im][PhSO₃] (a) and presence of 1 mmol/L nitrobenzene (b) scan rate, 100 mV/s

图 2 是不同扫速下、在含有硝基苯的离子液体中测得的 CV 曲线 (A) 及其还原峰电流随扫描速率平方根的变化 (B). 由图可见, 还原峰电流随扫描速率的增大而增大、峰电位略有负移 (A), 以峰

电流对扫速的平方根作图, 得一线性良好的直线 (B), 相关系数 r 为 0.9999, 表明该过程是一受扩散控制的不可逆电极反应^[11].

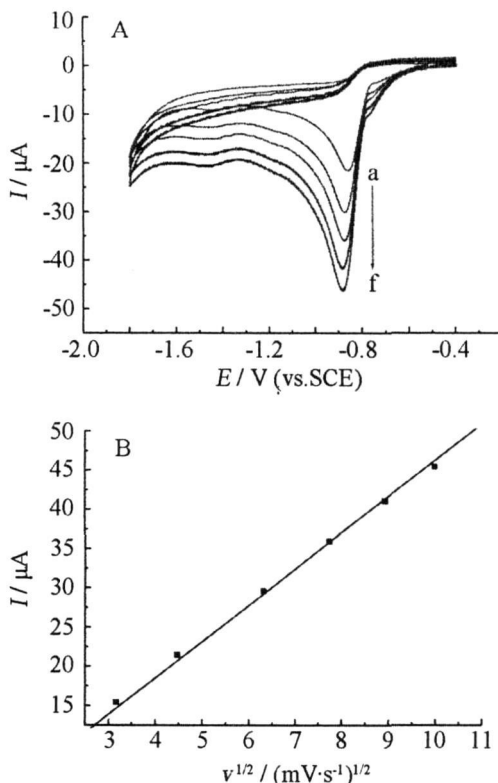


图 2 玻碳电极在含 1 mmol/L 硝基苯的离子液体中于不同扫速下的 CV 曲线 (A) 及峰电流随扫速平方根的变化 (B) 扫速 a~f/mV·s⁻¹: 10, 20, 40, 60, 80, 100

Fig 2 Cyclic voltammograms of GC electrode in [M im][PhSO₃] containing 1 mmol/L nitrobenzene at different scan rates (A) and its plot of peak current versus scan rates (B) scan rates (a~f) /mV·s⁻¹: 10, 20, 40, 60, 80, 100

图 3 是在不同温度下于含有 7.6 mmol/L 硝基苯的离子液体中测得的 CV 曲线. 由图可清楚地看到, 升高温度, 表征硝基苯还原的峰电流明显增大, 且峰电位随温度升高而略有正移. 这是由于离子液体的黏度下降, 有利于电活性的硝基苯向电极表面扩散, 从而加快了电极反应的速率. 以峰电流对温度作图呈现良好的线性关系 ($r=0.9998$), 温度系数小于 2%, 进一步证明反应不是由电化过程控制的^[10].

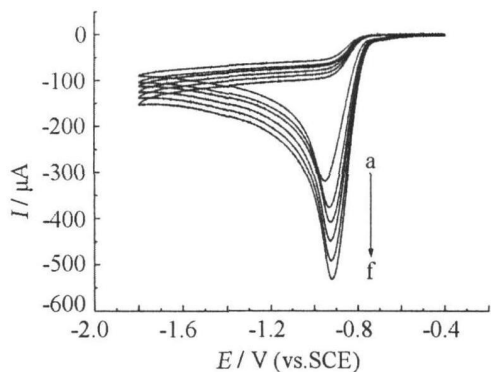


图 3 GC 电极在含有硝基苯 (7.6 mmol/L) 的离子液体中于不同温度下的 CV 曲线 扫速: 100 mV/s

Fig 3 Cyclic voltammograms of GC electrode in [Bm im][PF₆] containing 7.6 mmol/L nitrobenzene at various temperatures T/K: a 298, b 303, c 308, d 313, e 318, f 323, scan rate, 100 mV/s

2.2 硝基苯在 [Bm im][PF₆] 离子液体中的电化学行为

图 4 是 GC 电极在另一种离子液体 [Bm im][PF₆] 中加入硝基苯前 (a) 和后 (b) 的循环伏安曲线, 这与硝基苯在 [M im][PhSO₃] 中只有一个还原峰显然不同, 图中, 曲线 b 出现了两对氧化还原峰. 二者差异主要可归因于两种离子液体的酸碱性不同所致. 相对于 [Bm im][PF₆], [M im][PhSO₃] 是一种酸性较强的离子液体, 有利于质子参与反应. 由此而言, 离子液体的性质不同可导致硝基苯还原的产物不同. 为了进一步确定上述两对氧化还原峰的对对应关系, 以下考察了不同电位区间对该体系伏安扫描的影响.

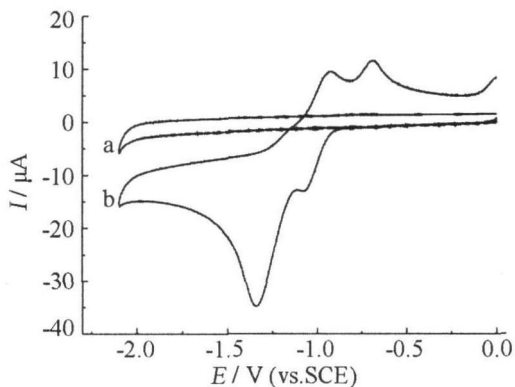


图 4 玻碳电极在 [Bm im][PF₆] 中于加入硝基苯前 (a) 后 (b) 的 CV 曲线 (扫描速率: 100 mV/s)

Fig 4 Cyclic voltammograms of GC electrode in [Bm im][PF₆] (a) and containing 3.26 mmol/L nitrobenzene (b) scan rate, 100 mV/s

图 5 是 GC 电极在含有硝基苯的 [Bm im][PF₆] 离子液体中于不同电位区间内测得的 CV 曲线. 如图, 曲线 a (扫描范围 0 ~ -2.1 V) 与图 4 一样出现两个氧化峰 (峰 1、2) 和两个还原峰 (峰 3、4); 但当电位窗口缩小到 0 V 至 -1.1 V 时 (曲线 b), 则只出现一对可逆氧化还原峰 (峰 2、3), 对此可认为峰 3 还原的产物在峰 2 的电位处被可逆地再氧化; 又如将起始电位从 0 V 移至 -1.1 V, 则其 CV 曲线也同样出现两组氧化还原峰, 可以断定, 峰 4 电位处还原的产物也会被再氧化 (峰 1), 但 ΔE_p 相对很大, 可逆性不佳, 还原产物不易被氧化的现象恰恰表明该产物比较稳定. 详细的产物鉴定及其反应机制将在随后研究报道.

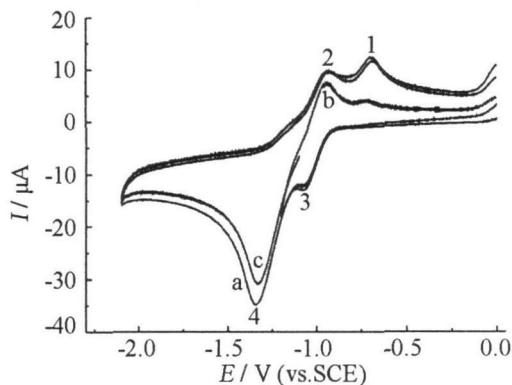


图 5 玻碳电极在含有硝基苯 (3.26 mmol/L) 的 ([Bm im][PF₆]) 中于不同电位区间内的 CV 曲线 (扫描速率 100 mV/s)

Fig 5 Cyclic voltammograms of GC electrode in [Bm im][PF₆] containing 3.26 mmol/L nitrobenzene with different potential windows a -2.1 ~ 0 V, b -1.2 ~ 0 V, c -2.1 ~ 0 ~ -1.1 V scan rate, 100 mV/s

3 结 论

以离子液体兼作溶剂和支持电解质, 可用于硝基苯的电化学还原, 并可减少有机溶剂对环境的污染.

硝基苯在两种离子液体中的电化学还原反应结果表明, 离子液体的酸碱性不同, 会影响硝基苯的还原行为, 其还原产物也会有所不同.

参考文献 (References)

[1] Polat K, Aksu M L, Pekel A T. Electroreduction of nitrobenzene to p-aminophenol using voltammetric and

- semi pilot scale preparative electrolysis techniques [J]. *J Appl Electrochem*. 2002, (32): 217-223.
- [2] DING Ping (丁平), XU Wen-Lin (许文林), ZHU Zhong-Nan(朱中南), et al Synthesis of p-aminophenol by electrochemical reduction of nitrobenzene [J]. *Shanghai Chemical Industry*. 1989, 17: 26-29.
- [3] LU ShiGang (卢世刚), YANG HangXi(杨汉西), WANG Chang-Fa(王长发). Research on electrochemical reduction of nitrobenzene using storing hydrogen alloy as catalytic electrode [J]. *Electrochemistry*. 1995, 1(1): 15-20.
- [4] Welton T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis [J]. *Chem Rev*. 1999, (99): 2071-2083.
- [5] Pierre B, Ana-Paula D, Nicholas P, et al Hydrophobic highly conductive ambient-temperature molten salts [J]. *Inorg Chem*. 1996, (35): 1168-1178.
- [6] Jonathan G H, Ann E V, Matthew W R, et al Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation [J]. *Green Chem*. 2001, (3): 156-164.
- [7] Akihiro N, Kikuko H, Masayoshi W. Pulsed-gradient spin-echo ^1H and ^{19}F NMR ionic diffusion coefficient viscosity and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids [J]. *J Phys Chem B*. 2001, (105): 4603-4610.
- [8] Marisa C B, Russell G E, Richard G C. Non-haloborate room-temperature ionic liquids in electrochemistry—A review [J]. *Chem Phys Chem*. 2004, (5): 1106-1120.
- [9] MA Chun-An. Synthesis of organic electrochemistry [M]. Beijing: Science Press. 2002. 89-90.
- [10] WANG Huan (王欢), YE XiaoHe (叶小鹤), CHEN LiMing (陈黎明), et al Electrochemical reduction of behavior of m-nitrophenol on GC electrode in ionic liquids [EMM]Br [J]. *Chem J Chinese Universities* 7 2005, 26 (2): 326-329.
- [11] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* [M]. New York: John Wiley and Sons Inc. 2001. 156-222.
- [12] YANG YiQin (杨绮琴), FANG BeiLong (方北龙), TONG YeXiang (童叶翔). *Applied electrochemistry* [M]. Guangzhou: Zhongshan University Press. 2001. 54.

Electrochemical Reduction of Nitrobenzene in Different Ionic Liquids

FAN Jun-li, YE Wei-lin, WANG Rong, XU Li-qun, WU Xia-qin*

(College of Life and Environment Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: Electrochemical reduction of nitrobenzene at glassy carbon electrode in different ionic liquids such as N-methylimidazolium p-toluene sulfonic acid ($[\text{Mim}][\text{PhSO}_3]$) and ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ($[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$) have been investigated by cyclic voltammetry. Experimental results showed that only a cathodic current peak was observed in $[\text{Mim}][\text{PhSO}_3]$, which is a diffusional controlled irreversible reaction. And two pairs of current peaks were obtained in $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ in the same potential range indicating showed that the reduction products of nitrobenzene were different in different ionic liquids.

Key words: nitrobenzene; ionic liquids; cyclic voltammetry; electrochemical reduction