

1999-02-28

Electrohydrodimerization of Fumarodinitrile on Liquid Gallium Electrode

He Wei

Huang Ying

Recommended Citation

He Wei, Huang Ying. Electrohydrodimerization of Fumarodinitrile on Liquid Gallium Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1999 , 5(1): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.3162

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol5/iss1/16>

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.

在液镓电极上反丁烯二腈的电氢化二聚

何 为* 黄 颖

(电子科技大学应用化学系 成都 610054)

张胜涛

(重庆大学化工学院 重庆 400000)

摘要 在液镓电极上,反丁烯二腈(FDN)的电氢化二聚(EHD)不仅能在含离子型表面活性剂如四乙基对甲苯磺酸铵(TEA-PTS)溶液中进行,同样也能在含低浓度的强表面活性剂如 TritonX-100 溶液中进行.在不含有机表面活性剂的溶液中,FDN在滴镓电极上产生一个2电子还原波,生成名为丁二腈的饱和单体.在水溶液中加入一定浓度的 TEA-PTS 或低浓度的 TritonX-100 时,原来的2电子还原波分裂成两个连续的单电子还原波,生成相应的电氢化二聚物.

关键词 镓,电还原,电氢化二聚,极谱,反丁烯二腈

人们已广泛地研究了活性链烃的电氢化二聚(EHD),很大程度上是由于它具有很高的商业价值,例如丙烯腈的电氢化二聚产物己二腈是工业上制造 Nylon66 的中间体^[1,2].大多数 EHD 反应机理研究者一直使用低质子化能力的介质.事实上,阴离子基 R⁻是由金属将电子转移到 R 的初级产物,R⁻相当不稳定,它或者接着发生二聚化反应,或者发生电还原质子化反应生成 RH.按后者的反应路径,当存在大量的质子给予体时,通常生成饱和单体 RH₂.一般认为水是有效的质子给予体,这就解释了为什么在 EHD 研究中人们常常避免大量水的存在.尽管研究者们都一致认可水的质子给予能力,但仍可见到在水溶液中很高浓度活性链烃的 EHD 能得到较高电流效率的报道.Baizer 及其合作者^[1,2]用如 TEA-PTS 之类的亲水盐以提高丙烯腈在纯水中溶解度从而在 EHD 中合成己二腈得到了较高的产率.

近年 Guidelli 及其使用者,系统地研究了汞电极上多种活性烯烃在水溶液中 EHD 的机理^[3~8],弥补了前人工作的不足,同时还开展了另一种新型的液体金属镓电极在 32 °C 时的实验技术以及滴镓电极双电层、动力学和吸附特性电化学行为的研究^[9~12].本文采用滴镓电极研究活性烯烃(FDN)电氢化二聚的电化学行为.

1 实验部分

1.1 试 剂

电极镓(Ga)的纯度为 99.9999%.因为即使是微量的重金属杂质都将富集在液体镓的表面,从而改变了镓的表面状态.实验所用试剂全部为优级纯.镓的纯化是将镓用热的

本文 1998-06-03 收到,1998-07-20 收到修改稿 国家教委回国人员研究基金资助项目

* 通讯联系人

1 mol/L NaOH溶液洗涤多次,然后用热水洗至 pH = 8. 配制溶液所用的水是通过将蒸馏水经活性炭处理后,加入一定量的高锰酸钾蒸馏两次,再于石英烧瓶中蒸馏一次而得到的.

1.2 实验装置及设备

极谱测量恒温 32 ± 0.1 ,用滴镓电极(DGE)做工作电极,SCE做参比电极,铂丝做对电极,测量的电极电位都相对于饱和甘汞电极(SCE). 测量前通 N_2 约 15 min 以除去溶液中的氧,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.

控电位电解在一个由高温素烧陶瓷隔开的 H 型电池内进行. 电还原过程中,不断地搅拌 Ga 池阴极,对电极是圆筒形铂箔,放在阳极隔离室内,恒温 32 ± 0.1 . 电解后的阴极液经萃取分离、提纯、结晶后用测微熔点仪测定其熔点.

1.3 毛细管

对滴镓电极若采用与滴汞电极一样的玻璃毛细管有不少缺陷,今改用聚乙烯毛细管,其内径为 0.1 mm,外径为 0.5 mm,具体制作方法见文献^[9]. 使用前,将镓用 NaOH 溶液(0.2 ~ 0.3 mol/L)洗涤多次后,用水反复洗涤至 pH = 8. 将液镓与水一道注入玻璃蓄镓容器内,让镓表面被水覆盖以防止其氧化,这样连续工作 4 ~ 5 h 皆不会出现镓滴堵塞毛细管的现象. 由于镓柱高度的变化而引起镓滴流速变化 < 0.8%,该滴镓电极的流速为 1.5×10^{-2} g/s,滴镓周期为 1 ~ 3 s,若滴镓周期 > 1 ~ 3 s,则可通过调节蓄镓容器内 N_2 的压力达到要求. 本文在极谱测量中采用电磁敲落器以恒定滴镓周期 $t = 1$ s,镓的流速 $m = 1.6 \times 10^{-2}$ g/s,扫描速度为 2 mV/s.

2 结 果

2.1 FDN 在不含表面活性剂溶液中的极谱波

采用 0.5 mol/L LiCl 作支持电解质,分别加入浓度依次为 4×10^{-4} 、 8×10^{-4} 、 1.2×10^{-3} 、 1.6×10^{-3} mol/L 的 FDN. 在扫描范围 - 1.0 ~ - 1.70 V 内,均可以得到一个极谱波,该极谱波的特征为:在约 - 1.35 V 处出现极谱极大;在约 - 1.46 V 处出现极谱平台,且极谱扩散电流与 FDN 的浓度成正比;在 - 1.65V 处开始出现溶剂放电. 若再加入 5×10^{-5} mol/L 的 TritonX-100 强中性表面活性剂,而实验条件同前时,则极谱极大将消失,并得到一个波形良好的极谱还原波;在约 - 1.37 V 处便出现极谱平台,且扩散电流 i_d 正比于 FDN 浓度. 同理,若采用强的阳离子表面活性剂如溴化甲基三苯基磷(1×10^{-4} mol/L)、溴化十二烷基二甲铵(1×10^{-3} mol/L)或阴离子表面活性剂如对甲苯磺酸锂(1×10^{-2} mol/L)等皆可得到与加入 TritonX-100 相同的实验现象. 这与通常滴汞电极消除极谱极大的现象一致. 应注意的是上面加入少量表面活性剂仅起到消除极谱极大的作用. 所得到的 2 电子还原波,其还原产物乃为相应的饱和单体丁二腈. 这与在汞电极上研究 FDN 的 EHD 结论一致^[3]. 不同的是使用镓电极时加入了少量消除极大的表面活性剂,其还原电流比用汞电极的大得多. 这是由于镓的密度比汞小,而滴镓电极的流速又比滴汞电极至少大一个数量级,镓滴表面的切向运动更易引起表面的不均匀化,这便是用滴汞电极不出现而用滴镓电极时则出现极谱极大的原因. 另外,由于滴镓电极的流速 m_{Ga} 大于滴汞电极的流速 m_{Hg} ,这样滴镓电极的表面积 $A_{Ga} = 1.452 m_{Ga}^{2/3} t^{2/3}$ 将大于滴汞电极的表面积 $A_{Hg} = 0.85 m_{Hg}^{2/3} t^{2/3}$,故前者的还原电流大于后者.

2.2 FDN 在含 TEA-PTS 水溶液中的极谱行为

在得到上面极谱波的条件下,即 0.5 mol/L LiCl + TritonX-100 + FDN(浓度分别为 4×10^{-4} 、 8×10^{-4} 、 1.2×10^{-3} 、 1.6×10^{-3} mol/L),逐渐加入 TEA-PTS 至 0.1 mol/L 均可得到一个极谱波,且 $i_d \propto C_R^*$, C_R^* 代表 FDN 的主体浓度. 当加入的 TEA-PTS 浓度 $C_{\text{TEA-PTS}}^* > 0.1$ mol/L 时,原来的那个极谱波的波高降低,在其极谱平台处出现第二个还原波,且由原极谱波分裂成的两个波的波高之和等于原极谱波的波高. 在 $C_{\text{TEA-PTS}}^* > 0.6$ mol/L,得到的两个连续波的波高相等,每一个波皆是只涉及一个电子转移的扩散控制波. 当 $C_{\text{TEA-PTS}}^* > 0.5$ mol/L 时, $C_{\text{TEA-PTS}}^*$ 增加,两个 1 电子转移还原波的 i_d 均逐渐降低,这可解释为随 $C_{\text{TEA-PTS}}^*$ 增加,溶液的粘度增加,造成反应物的扩散系数 D 减少所致. 采用 $(2.5 - x)$ mol/L LiCl + x mol/L TEA-PTS + 4×10^{-4} mol/L FDN 的极谱行为同上(见图 1). 图中数字代表 x 的值,且对每一个极谱波零电流轴是相同的.

由下面实验可以得到两个单电子极谱波的结论. 即控制电位在第一个波的极谱平台,搅拌镓池电解的库仑分析表明:对每摩尔反应物 FDN 需一摩尔电子. 瞬时电荷计时库仑分析

$$Q(t) = \int_0^t i dt$$

式中 t 表示电位控制在第一波的极谱平台处从悬镓电极上 FDN 开始电解的时间,采用加压悬汞电极装置^[10]进行. 分析结果表明满足 Cottrell 方程,即 $Q(t) \propto t^{1/2}$. 控制电位在 FDN 第一个波的电位范围内,电解制备结果也表明第一个波的还原产物为相应的二聚物.

由图 2 可见,第一个波的半波电位 $E_{1/2}$ 对每增加一个单位 $\lg[R]^*$ 将正移 20 mV, $[R]^*$ 代表 FDN 的主体浓度. 在 $[R]^* \gg [H^+]$ 的情况下,第一个波的 $E_{1/2}$ 与 pH 无关,在 $C_{\text{PTS-PTS}}^*$ 、 $[R]^*$ 保持不变的情况下,加入少量的 HCl 或 NaOH 使 pH 变化值为 4~11. FDN 的第一个波的 $E_{1/2}$ 基本保持不变. 在 $C_{\text{TEA-PTS}}^*$ 高到产生两个等波高的 1 电子波时,即 $C_{\text{TEA-PTS}}^* > 0.6$ mol/L,在 $[R]^*$ 不变的情况下, $\lg C_{\text{TEA-PTS}}^*$ 增加一个单位将引起 $E_{1/2}$ 正多 40 mV(见图 3). 图 3 中曲线 a 为 10^{-3} mol/L FDN 时的 $E_{1/2} - \lg C_{\text{TEA-PTS}}^*$ 曲线; b 为含 10^{-3} mol/L TritonX-100 的 $E_{1/2} - \lg C_{\text{TEA-PTS}}^*$ 曲线. FDN 的极谱行为与文献[3]报道的在汞电极上研究 FDN 的 EHD 基本相似. 不同的是,在汞电极上当 $C_{\text{TEA-PTS}}^* > 0.01$ mol/L 时便开始出现两个 1 电子还原波,当 $C_{\text{TEA-PTS}}^* > 0.05$ mol/L 时便得到两个波高相等的 1 电子波,而在镓电极上则在 $C_{\text{TEA-PTS}}^* > 0.1$ mol/L 时才开始出现两个 1 电子波,在 $C_{\text{TEA-PTS}}^* > 0.6$ mol/L 时才得到两个波高相等的 1 电子波.

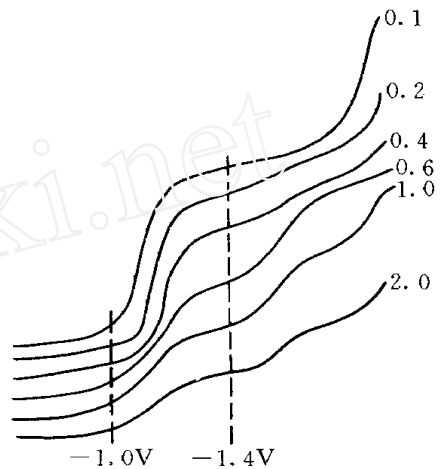


图 1 $(2.5 - x)$ mol/L LiCl + x mol/L TEA-PTS + 4×10^{-4} mol/L FDN 极谱的波

Fig. 1 Polarographic wave of $(2.5 - x)$ mol/L LiCl + x mol/L TEA-PTS + 4×10^{-4} mol/L FDN

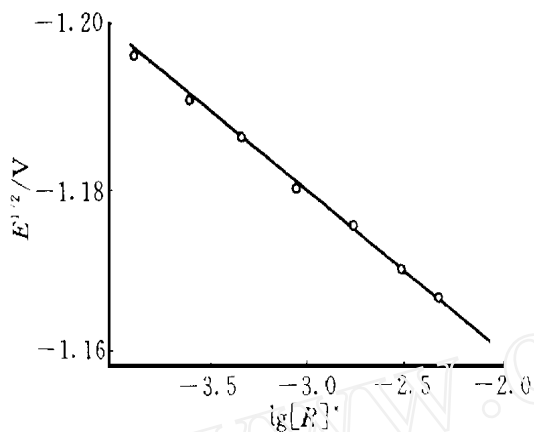


图 2 0.5 mol/L TEA-PTS 的 FDN 水溶液的 $E_{1/2}$ 与 $\lg[R]^*$ 关系

Fig. 2 Relation between $E_{1/2}$ and $\lg[R]^*$ in the FDN aqueous solution of 0.5 mol/L TEA-PTS
 $[R]^*$ is FDN concentration

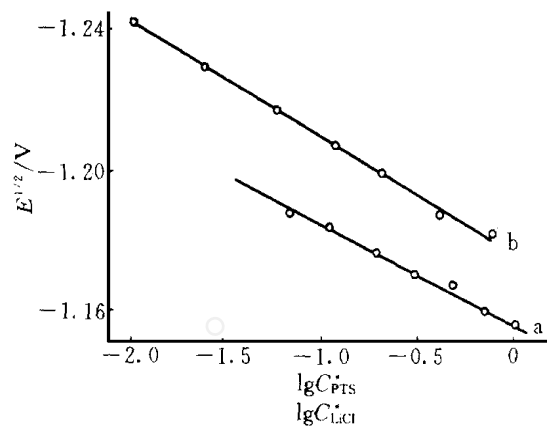


图 3 FDN (10^{-3} mol/L) 的 $E_{1/2} - \lg C_{\text{TEA-PTS}}^*$ 曲线(a) 及 TritonX-100 (10^{-3} mol/L) 的 $E_{1/2} - \lg C_{\text{LiCl}}^*$ (b) 曲线

Fig. 3 $E_{1/2} - \lg C_{\text{TEA-PTS}}^*$ curve (a) of 10^{-3} mol/L FDN and $E_{1/2} - \lg C_{\text{LiCl}}^*$ curve (b) of 10^{-3} mol/L TritonX-100

2.3 存在强吸附表面活性剂溶液中 FDN 的极谱行为

在过去的研究工作[3]中特别强调阳离子四甲基铵 (TEA) 通过稳定阴离子基 R- 时不易发生质子化反应, 有利于发生电氢化二聚反应. 但实际的实验发现, FDN 的 EHD 在中性或阴离子表面活性剂溶液中同样能进行, 更为重要的是仅需低浓度的强吸附表面活性剂如 TritonX-100 便可达到相同目的. 图 4 表明, FDN 在阴离子表面活性剂对甲苯磺酸锂 (Li-PTS) (曲线 b)、阳离子表面活性剂 TEA-PTS (曲线 a)、强吸附中性表面活性剂 TritonX-100 (曲线 d)、强吸附阳离子表面活性剂溴化甲基三苯基磷 (曲线 c) 的溶液中被还原显示出两个 1 电子波. 第一个波均生成氢的二聚物, 且波形及电位范围基本相同. 第二个 1 电子波生成相应的饱和单体, 其波形则依赖于所采用的表面活性剂.

在存在低浓度的强吸附表面活性剂 TritonX-100、溴化甲基三苯基磷溶液中 FDN 第一个波的极谱行为与使用 $C_{\text{TEA-PTS}}^*$ 0.6 mol/L 时完全相同, 当增加一个单位 $\lg[R]^*$ 时, $E_{1/2}$ 正移 20 mV, 且在 $\text{pH} > 4$ 时, 与之无关. 在存在少量 TritonX-100, 而 $[R]^*$ 保持不变的情况下, 每

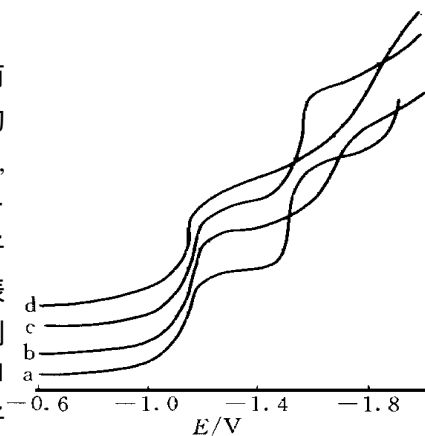


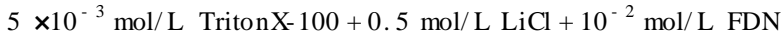
图 4 FDN (10^{-3} mol/L) 在不同表面活性剂中的极谱还原波

Fig. 4 Polarographic reduction wave of 10^{-3} mol/L FDN in the different surfactants
 (a) TEA-PTS, (b) Li-PTS, (c) Phosphatide tribenzol methyl bromide, (d) TritonX-100

增加一个单位的支持电解质 $\lg[\text{LiCl}]^*$, $E_{1/2}$ 正移 40 mV (见图 3)。

2.4 制备性电解

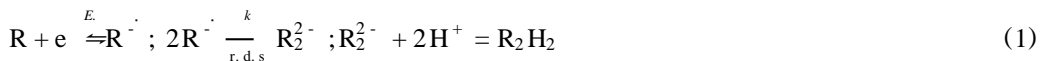
按实验部分介绍的恒电位电解装置进行制备性电解,并鉴定电解产物.控制电位 $E = -1.30 \text{ V}$, 电解液组成为:



电解后的阴极液用 CH_2Cl_2 重复萃取,将萃取的混合物减压蒸馏除去 CH_2Cl_2 得到由两种不同晶体组成的白色固体.用 Kofler 测微熔点方法测定熔点,其中一种晶体(约占总量的 60%)熔点为 $122 \sim 123$, 而另一种(约占总量的 40%)熔点在 $135 \sim 140$ 之间.第一种晶体与文献[3]报道的 FDN 的氢化二聚物的顺式异构体一致.而另一种较其相应的反式异构体熔点($148 \sim 152$)低一些,这可能是由于在该熔化物中存在顺式异构体所致.这与汞电极上研究 FDN 的 EHD 所得结果一致^[3].渗透压法测定该混合物的平均分子量为 151,与该二聚物的理论分子量 158 基本一致.该二聚物为 1,2,3,4-四氰基丁烷.

3 讨 论

根据 EHD 的诊断标准^[13],每增加一个单位 $\lg[\text{R}]^*$ 时, $E_{1/2}$ 正移 20 mV, $E_{1/2}$ 与 pH 值无关,在含 TEA-PTS、TritonX-100 及其他表面活性剂溶液中 FDN 的第一个波所表现出的实验现象表明其可能的电极反应机理为:



上述速度决定步骤 (r. d. s) 为电还原产生的 R^- 的均相配对. 式(1)的进一步证实可从由 E 对 $\lg[1 - (i/i_d)/(i/i_d)^{2/3}]$ 作图得一直线. 该直线的斜率为 $2.303 RT/F = 59 \text{ mV}$, 与式(1)的极谱波电位电流方程一致.

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{F} \ln \left[2^{1/3} \frac{1 - (i/i_d)}{(i/i_d)^{2/3}} \right] \quad (2)$$

式中 $E_{1/2} = E_0 + RT/3F \ln [k[\text{R}]^*{}^2/3D]$; δ 为扩散层厚度; k 为 R^- 均相配对反应速度常数; D 为反应物 R 的扩散系数.

为解释 FDN 在仅含少量消除极谱极大表面活性剂水溶液中产生一个 2 电子波,在电极表面形成 R 的相应饱和单体 RH_2 , 我们必须假定吸附在电极表面的水分子比非吸附的水分子有更强的质子给予能力. 该假定的论证见文献^[14], 几种有机化合物电还原初级产物的 H^+ 异相质子化证明了文献^[14]假定的正确性. 吸附水分子比非吸附水分子对 R^- 来说质子给予能力强得多, 这一点已在加入少量的强吸附表面活性剂 FDN 水溶液中的 EHD 实验中得到证实. TritonX-100 的作用对说明该问题是十分有益的, 当加入 $10^{-3} \text{ mol/L TritonX-100}$ 时, 该中性表面活性剂有利于 R^- 的均相配对, 而阻碍与之平行的 R^- 质子化反应. 上面说法可解释为, 当加入的表面活性剂的浓度足以达到在滴镓周期的初期从镓电极表面完全取代吸附的水分子, 使吸附水分子变成非吸附水分子, 由于非吸附水分子的质子化能力弱, 便不能与 R^- 作用生成质子化产物 RH_2 .

增加 TEA-PTS 的浓度或在存在少量 TritonX-100 时增加 LiCl 的浓度, 使 FDN 的第一个

1 电子还原波的 $E_{1/2}$ 向正方向移动,可能的电极反应机理可表示如下:



式(3c)是速度决定步骤,式(3)的极谱电流-电压方程仍可用式(2)表示,但

$$E_{1/2} = E_0 + (RT/3F) \ln [k [R]^*{}^2 K [C^+]^* (1 + K [C^+]^*) / 3D] \quad (4)$$

式中 $[C^+]^*$ 是支持电解质阳离子主体浓度; $K = \frac{[C^+ R^-]}{[C^+][R^-]}$ 是式(3b)离子配对平衡常数.

假如平衡向未配对方向移动,即 $K [C^+]^* \ll 1$,则式(4)表明在 $[C^+]^*$ 不变时,每增加一个单位 $\lg [R]^*$, $E_{1/2}$ 正移 20 mV,与实验结果一致(见图 2). 在 $[R]^*$ 恒定时,每增加一个单位 $\lg [C^+]^*$, $E_{1/2}$ 正移 40 mV(见图 3). 式(3)已被普遍采用在 EHD 研究中^[1~8].

这里还需说明一点,用滴镓电极比用滴汞电极在研究 FDN 的 EHD 所加入的表面活性剂的浓度大至少一个数量级,这是由于采用滴镓电极比滴汞电极的流速大一个数量级以上,从而造成滴镓电极的表面积比滴汞电极大约一个数量级,这样便需加入比用滴汞电极大的表面活性剂浓度以取代吸附在滴镓电极表面的吸附水分子.

Electrohydrodimerization of Fumarodinitrile on Liquid Gallium Electrode

He Wei* Huang Ying

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

Zhang Shengtao

(Coll. of Chem. and Chem. Eng., Chongqing Univ., Chongqing 400044)

Abstract Electrohydrodimerization (EHD) of fumarodinitrile on liquid gallium electrode can take place not only in hydrotropic solution of tetraethylammonium p-toluenesulphonate (TEA-PTS), but also in aqueous solution containing low concentration of strong surfactants, such as TritonX-100. In solution without organic surfactant, FDN yields a single two-electron reduction wave corresponding to the formation of a saturated monomer called as butanedinitrile. If some TEA-PTS or TritonX-100 is added into the solution, the original two-electron wave is splitted into two continuous single-electron reduction wave and corresponding EHD of fumarodinitrile is obtained.

Key words Gallium, Electroreduction, Electrohydrodimerization, Polarography, Fumarodinitrile

References

- 1 Baizer M M, Petrovickh J P. Progress in physical organic chemistry. New York: Interscience, 1970, 17: 189 ~ 227
- 2 Baizer M M. Organic electrochemistry. New York: Marcel Dekker, 1973:679~704
- 3 Moncelli M R, Guidelli R. Mechanism of electrohydrodimerization fumarodinitrile on mercury from aqueous media. J. Electroanal. Chem., 1983, 143:223~252
- 4 Moncelli M R, Guidelli R. Mechanism of electro-hydrodimerization of chalcone on mercury from aqueous solution containing strong surfactants. J. Electroanal. Chem., 1984, 172: 83~100
- 5 Moncelli M R, Guidelli R. The mechanism of electrohydrodimerization of chalcone on mercury from aqueous solution. J. Electroanal. Chem., 1985, 183: 285~302
- 6 Juan Ruiz J, Foresti M L. Chronocoulometric investigation of benzophenone electroreduction on mercury from acidic aqueous media. J. Chem. Soc., Faraday Trans 1, 1988, 84(12): 4 299~4 309
- 7 Yolanda M, Guidelli R. Mechanism of electrohydrodimerization of cyclohex-2-en-1-one on mercury from aqueous solutions(Part 1). J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1988, 84(1):97~109
- 8 ibid(Part 2). 1988, 84(2):367~377
- 9 Pezzatini G, Guidell R. A dropping gallium electrode for double layer and kinetic studies. J. Electroanal. Chem., 1985, 196: 429~438
- 10 Pezzatibi G, Guidell R. Comparative adsorption study of tert-pentanol and isopropanol on mercury and gallium from aqueous 0.5 M Na₂SO₄. J. Colloid Interface Sci., 1991, 146: 452~471
- 11 Pazzatibi G, Guidelli R. Comparative adsorption study of thiourea on mercury and gallium from aqueous 0.5 M Na₂SO₄. J. Electroanal. Chem., 1991, 301: 227~242
- 12 Guidell R, Aloisi G. Electric field interface in physics, chemistry and biology, NATO ASI series, kluwer, Dordrecht 1992: 337~367
- 13 Nadjo L, Saveant J M. The diagnostic criteria for electrohydrodimerization. J. Electroanal. Chem., 1973, 44:327~339
- 14 Guidell R, Moncelli M R. Electrohydrodimerization of fumarodinitrile on mercury from aqueous media(Preliminary result). J. Electroanal. Chem., 1981, 129:373~380