

DOI: 10.13208/j.electrochem.131029

Artical ID:1006-3471(2014)05-0465-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(5): 465-469

Http://electrochem.xmu.edu.cn

咪唑型离子液体对 4-甲氧基甲苯的电氧化性能研究

陈 琼, 朱英红, 朱 颖, 李艳芳, 马淳安*

(浙江工业大学 化学工程学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要: 通过紫外光谱研究了 EMIMBF₄、BMIMBF₄、BMIMHSO₄ 和 BMIMAc 四种咪唑型离子液体(ILs)与 4-甲氧基甲苯(*p*-MT)之间的相互作用,采用循环伏安法(CV)和计时电流法(CP)研究了 *p*-MT 在四种离子液体中的电氧化行为,探讨了咪唑型离子液体对反应的影响. 实验结果表明,在离子液体水溶液中 *p*-MT 的紫外光谱出现明显的红移,其溶剂分子和反应底物 *p*-MT 之间相互作用,这有利于 *p*-MT 产生相对稳定的激发态.*p*-MT 在离子液体水溶液中的电氧化受扩散控制,且 *p*-MT 在 EMIMBF₄ 水溶液中的扩散系数和电解产物的产率和选择性最佳.

关键词: 离子液体;4-甲氧基甲苯;紫外光谱;电氧化

中图分类号: O646

文献标识码: A

离子液体有独特的物理化学性质,如较高的热稳定性、极低的蒸汽压、高的离子导电性、较宽的电化学窗口及良好的溶解性等^[1-3]. 离子液体既可作为电解质又能起着催化剂的作用^[4-6],因而在电化学合成中被广泛采用^[7-10]. 离子液体种类繁多,不同离子液体的电化学反应体系,离子液体的结构、组成及其性质对电化学合成有着重要的作用.

对甲氧基苯甲醛是一种重要的化工原料,广泛应用于食品、香料、医药及电镀等行业中^[11-13]. 近年曾采用电化学氧化法合成茴香醛,其反应条件温和、产率高,而不管是间接电氧化法^[14-17]或是直接电氧化法^[18-20],大多采用有机溶剂电解质. 文献^[21]中报导以 BMIMBF₄ 离子液体作电解质,在水溶液体系中将对甲氧基甲苯(*p*-MT)电氧化合成茴香醛,此法有较高的选择性. 本文拟在含不同阴、阳离子的咪唑型离子液体水溶液体系中直接电氧化 *p*-MT,并探讨不同离子液体的影响.

1 实验

1.1 试剂与仪器

离子液体(纯度 98%),*p*-MT(纯度 99%),乙醚、无水硫酸钠、无水乙醇等均为分析纯试剂,实

验室用水均为超纯水.

CHI660B 电化学工作站(上海辰华),MC266K 电导率仪(Switzerland MERRLER TOLEDO),7890A 气相色谱仪(美国 Agilent),Varian Cary 100 Scan 紫外可见吸收光谱仪(美国 Varian).

1.2 体系与测试

采用电导率仪测试不同浓度离子液体水溶液(0.5 mol·L⁻¹ ~ 3.5 mol·L⁻¹)的室温电导率.

采用紫外光谱仪测试(扫描范围 190 ~ 400 nm)*p*-MT(8×10⁻⁴ mol·L⁻¹)的环己烷、水、离子液体水溶液的谱图,用环己烷、水、离子液体水溶液作参比,扣除背景谱线.

由铂片(1 cm × 0.5 cm)工作电极、大铂片(1 cm × 1.5 cm)辅助电极、铂丝(直径 0.5 mm)参比电极、*p*-MT(0.01 mol·L⁻¹)离子液体水溶液(1 mol·L⁻¹)组成三电极体系(10 mL),并测试其循环伏安曲线.

在阳极为铂片(2 cm × 2 cm)、阴极为碳棒、参比电极为铂丝的电解池(25 mL)中恒电位(1.4 V)电解 4 h,水浴温度 333 K.

2 结果与讨论

2.1 离子液体水溶液的电导率

收稿日期: 2013-10-29, 修订日期: 2013-12-16 * 通讯作者, Tel: (86-571) 88320830, E-mail: science@zjut.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21076192)、国家 973 计划项目(No. 2012CB722604)及浙江省重点创新团队项目(No. 2009R50002)资助

高粘度和高度缔合的纯离子液体电导率较低,加水降低了离子液体的粘度,加快溶液的离子迁移,水与离子液体的阴离子形成氢键,削弱了离子液体中阴、阳离子的缔合,增加了溶液的带电粒子数,提高其离子淌度和离子电导率.而水量增加也会使离子液体的浓度降低,电导率下降^[22].图1为4种离子液体浓度水溶液(0.5~2.5 mol·L⁻¹)的电导率.从图看出,其离子液体水溶液电导率均随浓度增加呈现先增后降的趋势,电导率次序为 BMIMHSO₄ > EMIMBF₄ > BMIMB₄ > BMIMAc. 对于阴离子相同的 BF₄盐,其阳离子烷基侧链长、体积增大,体系黏度增大,使其电导率下降^[23],同时也阻滞了电活性物质在离子液体中的运动,不利于电活性物质的扩散,降低了其扩散系数. BMIMHSO₄ 水溶液的电导率极佳,这可能是其在水中电离出 H⁺,加大了离子迁移数,而提高了溶液的电导率.

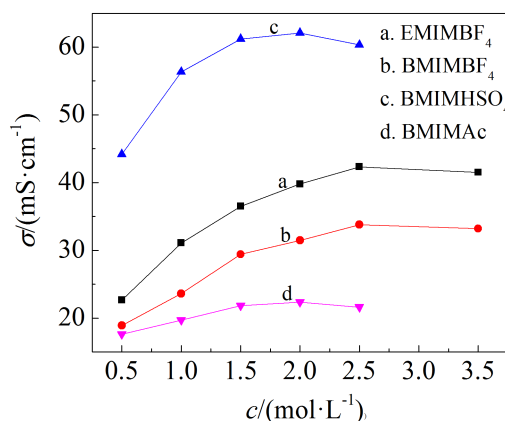


图1 不同离子液体水溶液的电导率

Fig. 1 Conductivities of different ionic liquid aqueous solutions

2.2 *p*-MT 在不同离子液体水溶液中的紫外吸收光谱图

图2给出 *p*-MT 在不同溶剂中的紫外吸收光谱图.在环己烷溶液中,222、279 和 285 nm 处出现明显的紫外吸收峰.水溶液体系中,在长波区 276 nm 处,由于水和 *p*-MT 之间相互作用增大,其振动能级不一致,振动谱线逐渐趋向一连续的宽吸收峰.而在离子液体水溶液中,短波区 235 nm 处还出现另一明显的紫外吸收峰,与在纯水中 215 nm 或环己烷中 222 nm 处的吸收峰相比,其峰明显向长波移动,离子液体和 *p*-MT 分子间的相互作用对

激发态的稳定作用比其对基态的稳定作用更强,故其能级跃迁的吸收带红移. 235 nm 处的峰强度较环己烷中 222 nm 处明显减小,这可能因离子液体形成的孔穴通过相互作用将 *p*-MT 包容进去,—OCH₃ 的 C—O 键因与咪唑阳离子相互作用产生缔合所致.从短波和长波区的谱线变化均表明了,在离子液体水溶液体系中,离子液体与反应底物 *p*-MT 之间发生相互作用,更利于反应底物 *p*-MT 产生相对稳定的激发态.

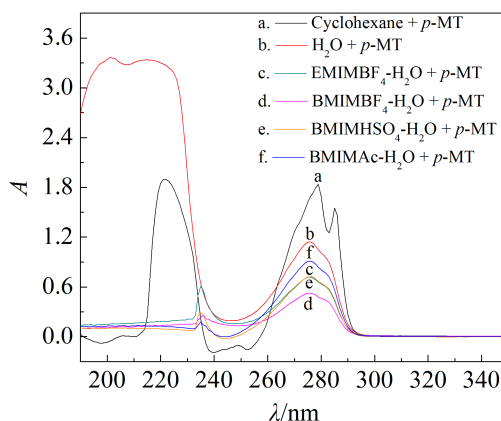


图2 *p*-MT 在离子液体水溶液中的紫外吸收光谱图 ($c_{\text{ILs}} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 2 UV-vis spectra of *p*-MT in ionic liquid aqueous solutions ($c_{\text{ILs}} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.3 *p*-MT 在离子液体水溶液中的电化学氧化

图3为 *p*-MT 在 1 mol·L⁻¹ 离子液体水溶液中的循环伏安曲线.从图中可以看出,*p*-MT 在4种离子液体水溶液中均有氧化峰,BMIMAc 水溶液中其起峰电位处于 1.2 V 处,而其他离子液体水溶液中其起峰电位均于 1.1 V 左右.在 BF₄ 离子液体中 *p*-MT 的峰电位和峰电流相差不大(EMIMBF₄ 略大些).其中,在 BMIMHSO₄ 离子液体中其氧化峰电流最大,而在 BMIMAc 离子液体中其氧化峰电流最小,这可能归因于 BMIMHSO₄ 水溶液电导率较高而 BMIMAc 水溶液电导率较低.负电位反扫过程曲线未发现还原峰,表明 *p*-MT 在离子液体水溶液中的电氧化是不可逆的,离子液体的咪唑阳离子和阴离子物质较易形成稳定的离子缔合物^[24].图4给出 *p*-MT 在不同离子液体中的 $i_p \cdot v^{1/2}$ 曲线,其 i_p 与 $v^{1/2}$ 呈良好的线性关系,说明 *p*-MT 在离子液体水溶液中的电氧化过程受扩散控制.

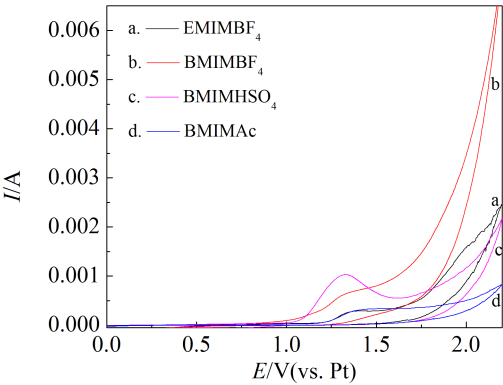


图 3 p -MT 在离子液体水溶液中的循环伏安曲线 ($c_{p\text{-MT}} = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\nu = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of p -MT in ionic liquid aqueous solutions ($c_{p\text{-MT}} = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\nu = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$)

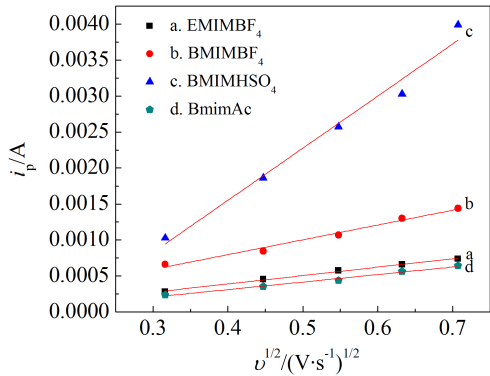


图 4 p -MT 在不同离子液体水溶液中的 i_p 与 $\nu^{1/2}$ 曲线 ($c_{p\text{-MT}} = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{ILs}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig. 4 i_p versus $\nu^{1/2}$ curves of p -MT in different ionic liquid aqueous solutions ($c_{p\text{-MT}} = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{ILs}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

2.4 p -MT 在四种离子液体中扩散系数 D 及活化能

图 5 给出 4 种离子液体水溶液中 p -MT 的 i_p - $t^{-1/2}$ 曲线. 据 Cottrell 方程: $i(t) = nFACD^{1/2}/(\pi^{1/2}t^{1/2}) = kt^{-1/2}$. 式中, i 为极限扩散电流, C 为 p -MT 浓度 ($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), A 为研究电极面积 (0.5 cm^2), F 为法拉第常数, D 为扩散系数, n 为电子转移数 ($n = 4$)^[21], t 为时间, 从曲线斜率可得扩散系数 D . 据 Arrhenius 公式: $D(T) = D_0e^{-E_a/RT}$. 式中, $D(T)$ 为温度为 T 时的扩散系数, E_a 为活化能, D_0 为经验参数, R 为气体常数. 从 $\ln D$ - T^{-1} 曲线可得其活化能 $E_a = -kR$ (参数列于表 1). 从表 1 可以看出, p -MT 的扩散系数随温度升高而逐渐增大, 温度升高其离子液体黏度降低. 相同温度下, p -MT 扩散系数 D 的大小依次是

$\text{EMIMBF}_4 > \text{BMIMBF}_4 > \text{BMIMHSO}_4 > \text{BMIMAc}$. p -MT 在 EMIMBF_4 的活化能最小. 阴离子相同时 (EMIMBF_4 和 BMIMBF_4), BMIM^+ 体积较大, 其黏度也相应增加, 故在 BMIMBF_4 中的扩散系数较小, 这与离子液体电导率结论一致. 而 p -MT 在 BMIMHSO_4 中的扩散系数却不是最大的, 这可能是因 BMIMHSO_4 与水强缔合, 致使底物不易扩散.

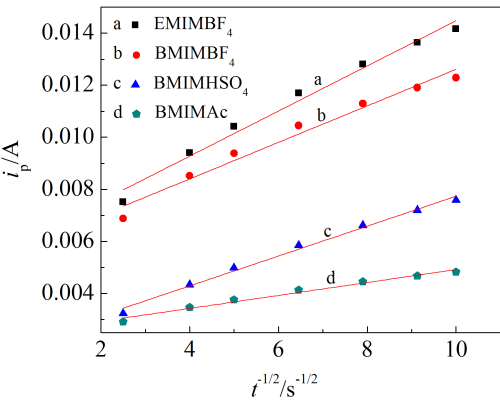


图 5 p -MT 在离子液体水溶液中的 i_p - $t^{-1/2}$ 曲线 ($T = 298 \text{ K}$, $c_{p\text{-MT}} = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{ILs}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig. 5 i_p versus $t^{-1/2}$ curves of p -MT in different ionic liquid aqueous solutions ($T = 298 \text{ K}$, $c_{p\text{-MT}} = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{ILs}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

表 1 不同温度下 p -MT 在离子液体水溶液的扩散系数和活化能

Tab. 1 Diffusion coefficient (D) and activation energy (E_a) of p -MT in ionic liquid aqueous solutions at different temperatures

| T/K | p -MT | | | |
|-----------------|-------------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| | EMIMBF_4 | BMIMBF_4 | BMIMHSO_4 | BMIMAc |
| 298 | 6.33 | 4.16 | 2.78 | 0.52 |
| 308 | 6.48 | 5.09 | 3.17 | 0.60 |
| 318 | 8.95 | 5.73 | 3.95 | 0.70 |
| 328 | 9.65 | 7.56 | 4.48 | 0.82 |
| 338 | 11.54 | 8.95 | 18.47 | 0.85 |
| E_a/kJ | 12.23 | 16.71 | 13.45 | 12.32 |

2.5 p -MT 在不同离子液体水溶液的恒电位电解

表 2 列出 p -MT ($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在 4 种离子液体水溶液 ($c_{\text{ILs}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中恒电位电解产物 4-甲氧基苯甲醛的产率和选择性. p -MT 在 BMIMHSO_4

离子液体水溶液中的氧化峰电流最大, 采用 GC-MS 检测表明其电解产物中有副产物 4-甲氧基苯甲酸(25.1%). 而在 BMIMAc 离子液体水溶液中的电解产物有副产物 4-甲氧基苯甲醇 (32%). *p*-MT 在相同 BMIM⁺ 阳离子的 3 种不同离子液体水溶液中, BF₄⁻ 阴离子体系更易生成 4-甲氧基苯甲醛. *p*-MT 在 EMIMBF₄ 离子液体中的产物 4-甲氧基苯甲醛的产率和选择性分别为 83.6%和 89.1%, 其产率和选择性最佳, 这与 EMIMBF₄ 水溶液的电导率较高、扩散系数大及其活化能小有关. 当 BF₄⁻ 阴离子相同时, *p*-MT 在 BMIM⁺ 阳离子的电解效果不如在 EMIM⁺ 的, 证实了咪唑阳离子烷基侧链的增长不利于 *p*-MT 的电氧化. *p*-MT 在离子液体水溶液中的产率和选择性的大小与其扩散系数的大小一致, *p*-MT 在离子液体水溶液中的电氧化受扩散控制.

表 2 不同离子液体中 4-甲氧基苯甲醛的
产率 *Y* 和选择性 *S*

Tab. 2 Yield (*Y*) and selectivity (*S*) in different ionic liquids

| Ionic liquid | <i>Y</i> % | <i>S</i> % |
|----------------------|------------|------------|
| EMIMBF ₄ | 83.6 | 89.1 |
| BMIMBF ₄ | 75.1 | 85.4 |
| BMIMHSO ₄ | 62.4 | 70.1 |
| BMIMAc | 23.6 | 40.5 |

3 结 论

p-MT 与离子液体存在着相互作用, 这有利于 *p*-MT 产生相对稳定的激发态, 从而促进反应的发生. *p*-MT 在 4 种离子液体中的电氧化过程受扩散控制, 且离子液体的不同阴、阳离子对 *p*-MT 的扩散系数均有影响, 阴离子的相对影响更大一些. *p*-MT 在 EMIMBF₄ 水溶液中的电解产物 4-甲氧基苯甲醛的产率和选择性分别为 83.6%和 89.1%, 其产率和选择性最佳, 这与 EMIMBF₄ 水溶液的电导率高、扩散系数大及其活化能小有关, 这为离子液体的选用提供了一定的参考价值.

参考文献(References):

[1] Chen Q, Xu A, Li Z, et al. Influence of anionic structure on the dissolution of chitosan in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2011, 13(12):

3446-3452.
[2] Lai J Q, Li Z, Lv Y H, et al. Specific ion effects of ionic liquids on enzyme activity and stability[J]. Green Chemistry, 2011, 13 (7): 1860-1868.
[3] Singh P P, Ambika, Chauhan S M S. Chemoselective epoxidation of electron rich and electron deficient olefins catalyzed by meso-tetraarylporphyrin iron(III) chlorides in imidazolium ionic liquids[J]. New Journal of Chemistry, 2012, 36(3): 650-655.
[4] Fan J L(樊俊丽), Ye W L(叶伟林), Wang R(王荣), et al. Electrochemical reduction of nitrobenzene in different ionic liquids[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2009, 15(3): 260-263.
[5] Yang J Z(杨家振), Jin Y(金一), Pan W(潘伟). Study on electrochemistry of FeCl₃ in room temperature ionic liquid: BPBF₄[J]. Acta Chemica Sinica(化学学报), 2004, 62(20): 2035-2039.
[6] Shi J H(石家华), Yang C H(杨春和), Gao Q Y(高青雨), et al. Studies on electrochemical synthesis of polythiophene in an ionic liquid[J]. Chinese Journal of Chemical Physics (化学物理学报), 2004, 17(4): 503-507.
[7] Zane D, Raffaele A, Curulli A, et al. Electrosynthesis of poly(*o*-phenylenediamine) in a room temperature ionic liquid[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(8): 2037-2040.
[8] Rogers E J, Lawrence N S, Compton R G. The electrochemical oxidation of ruthenocene in various room temperature ionic liquids[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011, 657 (1/2): 144-149.
[9] Fabiańska A, Ossowski T, Stepnowski P, et al. Electrochemical oxidation of imidazolium-based ionic liquids: The influence of anions[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198: 338-345.
[10] Sun N, Hou Y, Wu W, et al. Electro-oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in supercritical CO₂ with ionic liquid[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 28: 34-36.
[11] Gunasekaran S, Seshadri S, Muthu S, et al. Vibrational spectroscopy investigation using ab initio and density functional theory on *p*-anisaldehyde[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008, 70(3): 550-556.
[12] Saha R, Ghosh A, Saha B. Kinetics of micellar catalysis on oxidation of *p*-anisaldehyde to *p*-anisic acid in aqueous medium at room temperature[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 99: 23-27.
[13] Kus N, Sharma A, Reva I, et al. Thermal and photoinduced control of relative populations of 4-methoxybenzaldehyde

- (*p*-anisaldehyde) conformers[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114(29): 7716-7724.
- [14] Tang X J(唐新军), Hong L Z(洪礼章), Xu J B(徐建兵), et al. Synthesis of anisaldehyde by indirect electrochemical oxidation of anethole[J]. Chemical World(化学世界), 2007, 10: 621-624.
- [15] Kan X W(阚显文), Tao H S(陶海升), Du J(杜俊), et al. Synthesis of three methylbenzaldehydes from dimethylbenzene by indirect electrooxidation under ultrasound irradiation[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry(有机化学), 2003, 23(11): 1282-1285.
- [16] Devadoss V, Basha C A, Jayaraman K. Indirect electrochemical oxidation of *p*-methoxy-toluene to *p*-methoxybenzaldehyde using ceric methanesulfonate: A scale-up study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(14): 4607-4616.
- [17] Tzedakis T, Savall A. Electrochemical regeneration of Ce(IV) for oxidation of *p*-methoxytoluene[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(5): 589-597.
- [18] Wu L L(吴玲玲), Zhu Y H(朱英红), Li S S(李珊珊), et al. Study on the direct electro-oxidation of anisaldehyde[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2011, 17(2): 227-230.
- [19] Fang Y Z(方玉珠), Jiang F T(姜芳婷), Lu Y(路勇). Electrocatalytic performance of self-supporting CNTs/SMF-Ni hybrid electrodes for the aerobic oxidation of *p*-MT to *p*-MBA [J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2010, 26(6): 1468-1472.
- [20] Falgayrac G, Savall A. Anodic oxidation of *p*-methoxytoluene in acetic acid on graphite[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28(10): 1137-1140.
- [21] Zhu Y H(朱英红), Zeng H Y(曾红燕), Li S S(李珊珊), et al. Electrochemical oxidation of *p*-methoxytoluene in BMIMBF₄ ionic liquid [J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2012, 28(2): 421-426.
- [22] Zhang S J(张锁江). Ionic liquids-from basic research to industrial application(离子液体-从基础研究到工业应用)[M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 2006: 111.
- [23] Li R X(李汝雄). Green solvent - synthesis and application of ionic liquid (绿色溶剂-离子液体的合成与应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004: 56-92.
- [24] Doherty A P, Brooks C A. Electrosynthesis in room-temperature ionic liquids: Benzaldehyde reduction[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(22/23): 3821-3826.

Effect of Imidazole Ionic Liquids on the Electro-Oxidation of *p*-Methoxy Toluene

CHEN Qiong, ZHU Ying-hong, ZHU Ying, LI Yan-fang, MA Chun-an*

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The interactions between four Imidazole ionic liquids (EMIMBF₄, BMIMBF₄, BMIMHSO₄, BMIMAc) and *p*-methoxytoluene were investigated by ultraviolet spectroscopy. The red shifts of absorption peak were obviously observed, and the fine structures of the spectroscopy were disappeared on the long wave district. *p*-MT producing stable excited state was benefit from the interaction with solvent molecules. The electro-oxidation behaviours of *p*-MT were studied in the four ILs on platinum electrode by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CP), and the diffusion coefficients (*D*) and activation energies (*E_a*) were calculated. The results indicated that the electro-oxidation process of *p*-MT was irreversible and controlled by diffusion. The diffusion coefficient of *p*-MT and the selectivity of electrolytic product were maximum in EMIMBF₄ compared to other ionic liquids.

Key words: ionic liquids; *p*-methoxytoluene; ultraviolet spectroscopy; electro-oxidation