

文章编号: 1006-3471(2004)02-0229-06

# 异黄樟油素在铂电极上吸附和氧化行为的研究

张小红<sup>1,2</sup>, 栗晓琼<sup>1</sup>, 钟起玲<sup>\*1</sup>, 章 磊<sup>1</sup>, 梅德胜<sup>1</sup>, 任 斌<sup>3</sup>, 田中群<sup>3</sup>

(1. 江西师范大学化学学院, 江西 南昌, 330027;

2. 温州师范学院化学与材料科学学院, 温州 325003;

3. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门, 361005)

**摘要:** 应用循环伏安法(CV)研究非水体系中异黄樟油素在铂电极上的电氧化行为, 发现在 - 0.5 V ~ 1.95 V 电位区间内, CV 曲线显示两个氧化峰和一个还原峰, 确定了各峰之间的相互关系; 同时, 研究了异黄樟油素在铂电极上的吸附现象.

**关键词:** 异黄樟油素; 循环伏安法(CV); 吸附

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

异黄樟油素是合成香料胡椒醛的中间体, 可以从黄樟油素经碱异构化后而得<sup>[1,2]</sup>. 工业上, 主要以异黄樟油素为原料用化学氧化法合成胡椒醛<sup>[3,4]</sup>, 但由于化学氧化法存在着污染环境、废液难以处理、氧化条件苛刻以及产物的进一步氧化等问题, 严重地制约了它的发展. 对此, 国内外研究者寻找新的合成方法作出了不懈努力, 而逐渐发展起来的电氧化合成胡椒醛的方法也已经引起了人们的广泛关注<sup>[5~7]</sup>. 本文应用循环伏安法初步研究了非水体系中异黄樟油素在铂电极上的直接电氧化行为, 确定各峰之间的相互关系, 并研究了异黄樟油素在铂电极上的吸附行为.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

优级纯乙腈(AN), 分析纯高氯酸锂, 纯度为 99 % 的异黄樟油素(Isf)<sup>[1]</sup>, 仪器: CHI631a 型电化学测试系统.

### 1.2 循环伏安(CV)测定

工作电极分别为面积 0.1 cm<sup>2</sup> 的多晶铂盘电极和 2.0 cm<sup>2</sup> 的铂片电极, 辅助电极为铂环电极, 参比电极为银 - 氯化银电极, 底液为 0.5 mol/L LiClO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>CN(AN), 异黄樟油素的浓度为 5 × 10<sup>-2</sup> mol/L, 通入氮气 15 min 后进行测定. 实验中所用的铂盘电极依次经 6 # 砂纸和 0.5 μm、0.3 μm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 打磨抛光后, 超纯水超声清洗.

收稿日期: 2003-06-30; 修订日期: 2003-11-14

\*通讯联系人(86-791) 8507786, E-mail: zhqiling@163.com

国家自然科学基金(20063001), 江西省自然科学基金(0120021)资助

## 2 结果与讨论

### 2.1 异黄樟油素在光滑铂电极上的吸附行为

图 1 分别为光亮铂电极(a)和先经纯异黄樟油素浸泡 10 min,再用乙腈淋洗后的光亮铂电极(b),置于 0.1 mol/L  $\text{LiClO}_4$  + AN 底液中,在 -0.5 V ~ 1.95 V 电位区间内以 0.1 V/s 的扫描速率的循环伏安曲线.比较图中曲线 a、b 可见,当电极经异黄樟油素浸泡,仅在 1.17 V 附近出现了一微弱的(异黄樟油素)氧化峰,虽然该峰氧化产物有可能进一步被氧化,但并不明显.即使延长浸泡时间(如浸泡 12 h),重复上述实验,所得的 CV 曲线也和原先的基本相似,此说明异黄樟油素在光亮铂电极上并未发生化学吸附,只有微弱的物理吸附.

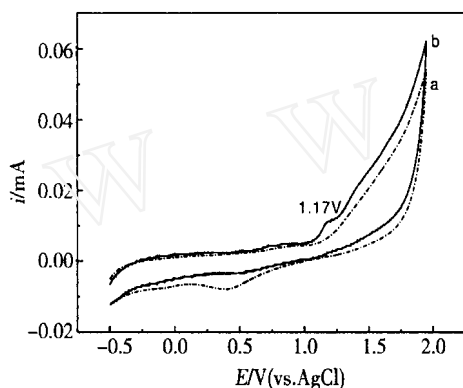


图 1 光亮铂电极(a)和经纯异黄樟油素浸泡 10 min 后的铂电极(b)于 0.1 mol/L  $\text{LiClO}_4$  + AN 底液中的循环伏安曲线

Fig. 1 CV curves of a Smooth Pt electrode in a blank solution of 0.1 mol/L  $\text{LiClO}_4$  + acetonitrile before (a) and after (b) immersed in the pure Isf solution for 10 min  
scan rate: 100 mV/s

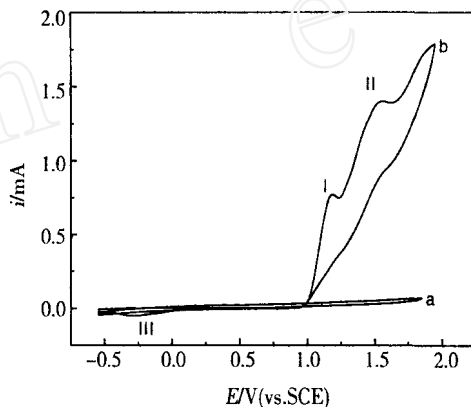


图 2 光亮铂电极在不含(a)和含(b) 0.05 mol/L Isf 的 0.5 mol/L  $\text{LiClO}_4$  + AN 溶液中循环伏安曲线

Fig. 2 CV curves of a smooth Pt electrode in a 0.5 mol/L  $\text{LiClO}_4$  + acetonitrile solution without (b) and with (a) 0.5 mol/L Isf  
scan rate: 100 mV/s

### 2.2 异黄樟油素在光滑铂电极上的电氧化行为

图 2 是光亮铂盘电极分别在底液(0.5 mol/L  $\text{LiClO}_4$  + AN)和 0.05 mol/L Isf + 0.5 mol/L  $\text{LiClO}_4$  + AN 溶液中的 CV 曲线.如图可见,在 -0.5 V ~ 1.95 V 的电位区间,纯底液的伏安曲线不显示任何氧化还原峰或吸脱附峰,说明该溶剂在此条件下稳定,不具电化学活性.而在含有 0.05 mol/L 异黄樟油素的溶液中,相应的 CV 曲线即于 1.00 V 附近开始起峰,峰(I)电位约为 1.2 V,另一氧化峰(II)约在 1.55 V 处.扫描过程中,可明显看到有红色物质不断从电极表面脱落.反向扫描时,电流几乎成直线下降,直至 -0.10 V 左右才出现一微小的还原峰(III).由此可见,异黄樟油素在铂电极上先后发生了多步复杂的电化学氧化还原反应.

图 3 是 Pt 电极置于 0.1 mol/L Isf + 0.5 mol/L  $\text{LiClO}_4$  + AN 溶液中,在 1.25 V 控电位 200 s 后的 CV 曲线.对照图 2,发现图 3 第 1 周扫描时,原有的峰 I 几乎消失,而峰 II 峰电流明

显上增.第 2 周扫描时,则又重新出现峰 I,而峰 II 峰电流下降,这可能是因为当电位停留在 1.25 V 时,异黄樟油素发生第 1 步氧化,其氧化产物充满在电极表面,以致未能明显出现异黄樟油素第 1 步氧化对应的氧化峰(峰 I).而第 2 周扫描时,又因与峰 II 对应的氧化过程已在第 1 周扫描中基本上将覆盖在电极表面的第 1 步氧化的产物氧化殆尽,此时异黄樟油素又从溶液中扩散至铂电极表面并吸附,从而峰 I 重新出现.但由于此过程的峰 I 氧化产物在电极表面的浓度比在 1.25 V 附近停留(200 s)时的低,必然导致峰 II 峰电流下降.综上所述,说明峰 II 是峰 I 产物的氧化峰.或言之,异黄樟油素第一步氧化后所得到的中间产物在更高电位下发生电氧化.

为避免因异黄樟油素的浓度过高而阻碍其第 2 步的氧化;取 0.02 mol/L Isf + 0.5 mol/L LiClO<sub>4</sub> + AN 溶液,于 ~2.0 cm<sup>2</sup> 铂片电极上控电位(0.9V vs 非水体系 Ag/AgCl 电极,相当于峰 I 氧化电位)电解,然后,再以电解后的溶液(含产物)作循环伏安扫描测试,结果如图 4 所示.由于此时的参比电极已改换成非水体系的 Ag/AgCl 电极,故其氧化电位与前面的数值有所不同,图 4 曲线 a 给出异黄樟油素于 0.70 V 开始起峰,其对应的氧化峰电位分别为 0.90 V (峰 I)和 1.25 V (峰 II),而还原峰电位则出现在 -0.55 V 处.但当异黄樟素在 ~2.0 cm<sup>2</sup> 铂片电极上控电位电解 2 h 后,则峰 I 峰电流和峰 II 峰电流均有所下降(见图 4 曲线 b);至电解 5 h 后,峰 I 基本消失(图 4 曲线 c),说明此时异黄樟油素基本已被氧化成中间产物.表 1 列出上述峰 I、峰 II 峰电流( $i_p$ )及其两者比值随电解时间的变化关系.如表 1,随着电解时间的延长,两峰的峰电流均有不同程度的下降,但  $i_p^{II}/i_p^I$  相应增大.这又从另一侧面证实了峰 II 的出现来自峰 I 氧化产物的氧化.图 5 为铂电极于 0.1 mol/L Isf + 0.5 mol/L LiClO<sub>4</sub> + AN 溶液中在不同电位区间的 CV 曲线.当扫描电位处在 -0.55 V ~ 1.25 V 区间时,相应的 CV 曲线才于 1.20 V 处和 -0.03 V 处出现氧化峰 I 和还原;倘如扫描电位扩大至 -0.55 V ~ 1.95 V,则 1.50 V 附近出现氧化峰,同时还原峰 III 负移至 -0.05 V,且峰电流也有所增大,可见该还原峰( )与峰 I、II 的氧化产物均有关.

表 1 峰 I、II 电流与电解时间的关系

Tab 1 Dependence of the peak currents of peak I and II on time

Time/h	$i_p^I$ /mA	$i_p^{II}$ /mA	$i_p^{II}/i_p^I$
0	0.2080	0.2263	1.088
2	0.0681	0.2240	3.289
3	0.0423	0.1780	4.208
4	0.0350	0.1906	5.446
5	0.0226	0.1590	7.036

### 2.3 不同扫描圈数下异黄樟油素电化学行为

图 6 示出为铂电极在 0.05 mol/L Isf + 0.50 mol/L LiClO<sub>4</sub> + AN 溶液中,其第 1 周和第 30 周扫描的 CV 曲线图.如图可见,扫描 30 周后峰 I、峰 II 峰电流均都有所下降,尤其是峰 II,

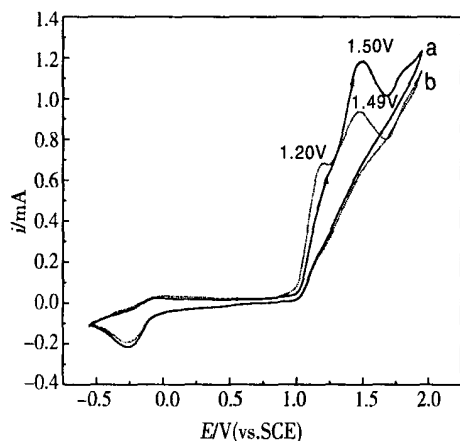


图3 光亮 Pt 电极于 0.1 mol/L Isf + 0.5 mol/L LiClO<sub>4</sub> + AN 溶液中 1.25 V 下经 200 s 后的 CV 曲线

Fig. 3 CV curves of a smooth Pt electrode after being immersed in Isf solution for 200 s at 1.25 V a) the first cycle, b) the second cycle Solution; 0.1 mol/L Isf + 0.5 mol/L LiClO<sub>4</sub> + acetonitrile scan rate; 100 mV/s

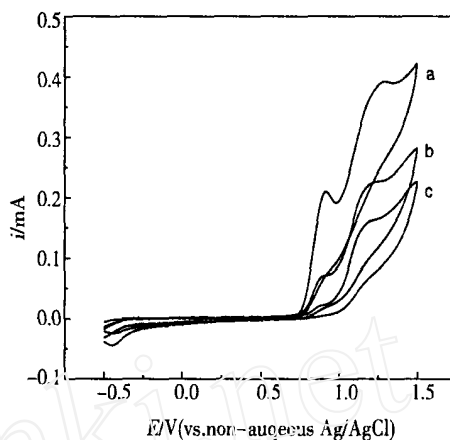


图4 光亮铂电极于 0.02 mol/L Isf + 0.5 mol/L LiClO<sub>4</sub> + AN 溶液中 0.9 V 下电解不同时间后的 CV 曲线

Fig. 4 CV curves of a smooth Pt electrode in 0.02 mol/L Isf + 0.5 mol/L LiClO<sub>4</sub> + acetonitrile after having been electrolyzed at 0.9 V for different duration a) 0, b) 2, c) 5 hours reference electrode is Ag/AgCl scan rate; 100 mV/s

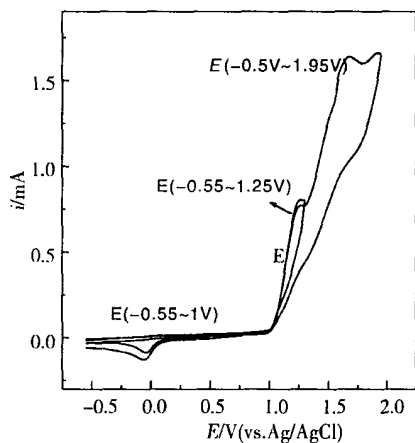


图5 光亮铂电极于 0.1 mol/L Isf + 0.5 mol/L LiClO<sub>4</sub> + AN 溶液中不同电位区间的 CV 曲线

Fig. 5 CV curves of a smooth Pt electrode in 0.1 mol/L Isf + 0.5 mol/L LiClO<sub>4</sub> + acetonitrile solution at different upper potential limits. scan rate; 100 mV/s

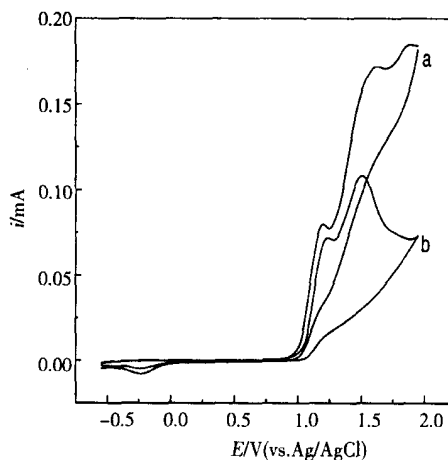


图6 光亮铂电极于 0.1 mol/L Isf + 0.5 mol/L LiClO<sub>4</sub> + AN 溶液中第 1 周扫描 (a) 和 30 周扫描 (b) 的 CV 曲线

Fig. 6 The first (a) and the 30<sup>th</sup> (b) cycle CV curves of a smooth Pt electrode in 0.5 mol/L Isf + 0.5 mol/L LiClO<sub>4</sub> + acetonitrile solution scan rate; 100 mV/s

下降更为明显.且( $i_p / i_p^1$ )比值也从第1周的2.125下降到第30周的1.571,产生这一现象的原因可能有二:1)长时间的电氧化致使反应物的浓度明显降低,2)经过反复多次的循环扫描,铂电极对异黄樟油素的电催化活性有所下降.但若此时用有机溶剂清洗电极,再进行CV扫描,可发现上述各峰峰电流仅是稍有下降而已,此表明连续扫描过程中,电流的下降受溶液浓度的影响较小;上文(2.1)已提到,异黄樟油素本身并不能在铂电极表面产生强吸附,经分析这可能是由于异黄樟油素在铂电极上第一步氧化生成的中间产物于铂电极表面形成二聚和多聚体膜<sup>[8]</sup>,这种二聚或多聚体膜不导电,随着扫描周数的增加,越来越多的不导电膜覆盖在电极表面,阻碍异黄樟油素向电极表面扩散与吸附,最终导致氧化电流大为减小.溶液浓度越大,电极受阻现象越严重<sup>[9]</sup>,一般采用降低溶液浓度的办法来克服此现象.为了保证电极的催化活性前后不变,每次实验后,都必须将电极在0.5 mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中作CV扫描清洗,直至出现与标准CV图谱一致为止<sup>[10]</sup>.

### 3 结 论

1)循环伏安法测试表明,非水体系中异黄樟油素在铂电极上于-0.5 V~1.95 V电位区内显示两个氧化峰(峰I、II)及一个还原(III),峰II为峰I产物的进一步氧化峰,而峰III则来自各步氧化产物在铂电极上的还原.

2)该氧化还原过程的反应机理为:异黄樟油素弱吸附在铂电极上,发生两步氧化,第1步氧化产物能在电极表面形成二聚或多聚膜,占据表面活性中心,降低电极活性.

## Investigation of Adsorption and Oxidation Behavior of Isosafrole on a Smooth Pt

ZHANG Xiao-hong<sup>1</sup>, SU Xiao-jing<sup>1</sup>, ZHONG Qi-ling<sup>\*1</sup>, ZHANG Lei<sup>1</sup>,  
MEI De-sheng<sup>1</sup>, REN Bin<sup>2</sup>, TIAN Zhong-qun<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027, China,

2. Dept. of Chemistry and Material Science, Wenzhou Normal College, Wenzhou, 325003,

3. Department of Chemistry, State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surface,  
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The electro-oxidation of isosafrole on a smooth platinum electrode was investigated in the non-aqueous solution. The CV curve shows two oxidation peaks and one reduction peak in the potential region between -0.5 V and 1.95 V. The relation between the oxidation and reduction peaks has been determined also by CV. The adsorption behavior of isosafrole on Pt was also investigated.

**Key words:** Isosafrole, Non-aqueous system, Cyclic voltammetry, Pt electrode

## References :

- [1] ZHANG Xiao-hong(张小红), ZHANG Lei(章磊), XIAO Zhuang-quan(肖转泉). The synthesis of isosafrole and structural analysis[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2001, 1: 23 ~ 25.
- [2] CHEN Xiao-yuan(陈小原), LUO Guang-yan(罗光炎), YANG Xiang-zao(杨祥早), et al. The isomerization of safrole and the electric oxidative synthesis of pepper aldehyde [J]. Chemical and Industry of Forest Products, 1991, 4(11): 319 ~ 323.
- [3] LI Guo-zhi(李国智), ZHAO Ji-shou(赵吉寿), YAN Li(颜莉). The investigation of isosafrole oxidized to piperonal [J]. Journal of Yunnan Nation College, 1995, 4(2): 53 ~ 55.
- [4] YANG Gen-fu. The reaction condition investigation of piperonal using ozone[J]. Guangzhou chemical industry, 1991, 34(2): 17 ~ 23.
- [5] Torri S, Uneyama K, Ueda K. Electrochemical procedure for a practical preparation of piperonal from isosafrole[J]. J. Org. Chem, 1984, 49: 1830 ~ 1832.
- [6] James Grimshaw, Cheng Hua. The conversion of isosafrole to piperonal and a nethole to anisaldehyde: electrochemical active manganese dioxide[J]. J. Electrochimica Acta, 1994, 39: 497 ~ 499.
- [7] HUANG Chao(黄超), JI Yan-guang(纪延光), ZHOU Hong-xun(周鸿勋). The optimal electroanalysis condition of piperonal [J]. J. Jiangsu Chemical Industry, 1997, 25(2): 24 ~ 27.
- [8] Zanta C L P S, A. R. de Andrade, Boodts J F C. Electrochemical behavior of olefins: oxidation at ruthenium-titanium dioxide and iridium-titanium dioxide coated electrodes[J]. J. Applied Electrochemistry, 2000, 30, 467 ~ 474.
- [9] ZHANG Qing-song(张清松), ZHAN Jian(占剑), WU Hui-huang(吴辉煌). The electrooxidation of phenol [J]. J. Organic Chemistry and Industrial Communication, 1999, 3: 6 ~ 7.
- [10] LIN Heng(林珩), CHEN Sheng-pei(陈声培), LIN Jin-mei(林进妹), et al. An EQCM Study of Water adsorption and Oxidation on Pt electrodes in sulfate acid solutions. [J]. Electrochemistry, 2003, 9(1): 47 ~ 53.