

硝基苯的电还原特性研究

马淳安* 张文魁 黄 辉 甘永平

浙江工业大学化工学院, 杭州 310014

刘美星 童少平

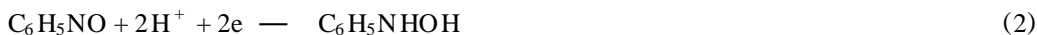
(浙江大学生物学系, 杭州 310027)

摘要 采用准稳态极化、循环伏安、线性扫描和恒电位阶跃等测试方法,对 H_2SO_4 溶液中硝基苯的电还原特性进行研究,评价了硝基苯在 Cu、Cu-Hg 和 Cu-Ni 电极的电还原反应活性,研究了硝基苯电还原为 PAP 的中间步骤,并对反应机理进行了探讨.结果表明,硝基苯在酸性介质中的电还原反应存在中间步骤,并伴有反应物吸附现象,硝基苯电还原反应受硝基苯及其还原产物在溶液中的液相传质步骤控制.

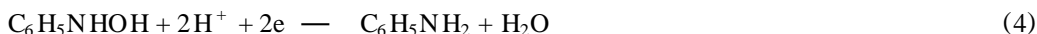
关键词 硝基苯,电还原,电化学特性

硝基苯在酸性或碱性介质中电还原可生成十几种中间体和产物^[1].在碱性电解质中,硝基苯电还原的主要产物为苯胺,并可形成偶氮苯或氧化偶氮苯等产物^[2];在弱酸性介质中,硝基苯电还原的主要产物为苯胺,在浓硫酸中,主要产物为对氨基苯酚;而在发烟硫酸中,则发生磺化反应.采用不同的电极材料,硝基苯也可电还原为氧化偶氮苯、氢化偶氮苯和二氨基联苯等产物^[3].

硝基苯电还原生成的诸多产物中以对氨基苯酚(PAP)最为重要.该反应的公认机理为^[4~6]:硝基苯首先在阴极表面得到2个电子还原为亚硝基苯,亚硝基苯继续获得2个电子还原为羟基苯胺,羟基苯胺在较高的酸度和温度下经 Bamberger 重排转化成对氨基苯酚,其反应历程如下:



整个还原过程为4个电子反应,如果反应条件控制不同,或选择的阴极材料不当,则生成的羟基苯胺在电极表面深度还原生成苯胺:



本研究采用多种电化学测试手段,研究硝基苯在硫酸溶液中电还原行为,为进一步优化硝基苯电还原为对氨基苯酚的工艺提供理论基础.

本文 1999-01-17 收到,1999-05-17 收到修改稿; 浙江省自然科学基金资助项目(批准编号 298053)

* 通讯联系人

1 实验部分

电化学测试在三电极电解槽内进行,工作电极分别采用纯 Cu、Cu-Ni 合金和汞齐化铜 (Cu-Hg) 电极,电极表面积分别为 1.95 cm^2 、 1.35 cm^2 和 1.95 cm^2 ,辅助电极为 Pt,参比电极为动态氢电极 (D. H. E). 实验所用的硝基苯和硫酸均为 CP 级,电解液采用蒸馏水配制而成,添加剂 SnCl_2 为分析纯. 实验过程中的温度采用 C5501 超级恒温槽进行控制. 电化学测试采用 EG&GM 273A 恒电位/恒电流仪,并利用随机软件 M 270 进行数据采集和分析.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安和快速线性扫描研究

图 1(a) ~ (c) 为硝基苯在 Cu-Hg、Cu 和 Cu-Ni 电极上的循环伏安图. 如图 1(a) 所示, Cu-Hg 电极在纯 H_2SO_4 溶液中仅有析氢峰出现;加入硝基苯后,在 -0.40 V (v. s D. H. E) 处出现明显的阴极电流峰,表明电极上发生了硝基苯阴极还原反应. 当体系中加入一定量的 SnCl_2 ,阴极峰略向负方向移动,峰电流明显增大,表明 SnCl_2 对阴极还原反应具有催化作用. 图 1(b) 和图 1(c) 分别为硝基苯在纯铜和铜镍合金电极上的循环伏安图,硝基苯在 Cu-Ni 电极和 Cu 电极上的还原电位分别为 $-0.20 \sim 0.30 \text{ V}$ 和 -0.50 V ,添加 SnCl_2 后,峰电流的变化趋势与 Cu-Hg 电极一致.

为了确定还原峰所对应的阴极还原反应,本研究采用 Cu-Hg 电极为阴极,控制阴极电位为 -0.40 V (v. s D. H. E),然后进行电合成,实验发现电合成的产物基本上为对氨基苯酚,表明 -0.40 V 左右出现的还原峰是硝基苯还原为 PAP 的反应.

根据 Bamberger 重排机理,硝基苯还原

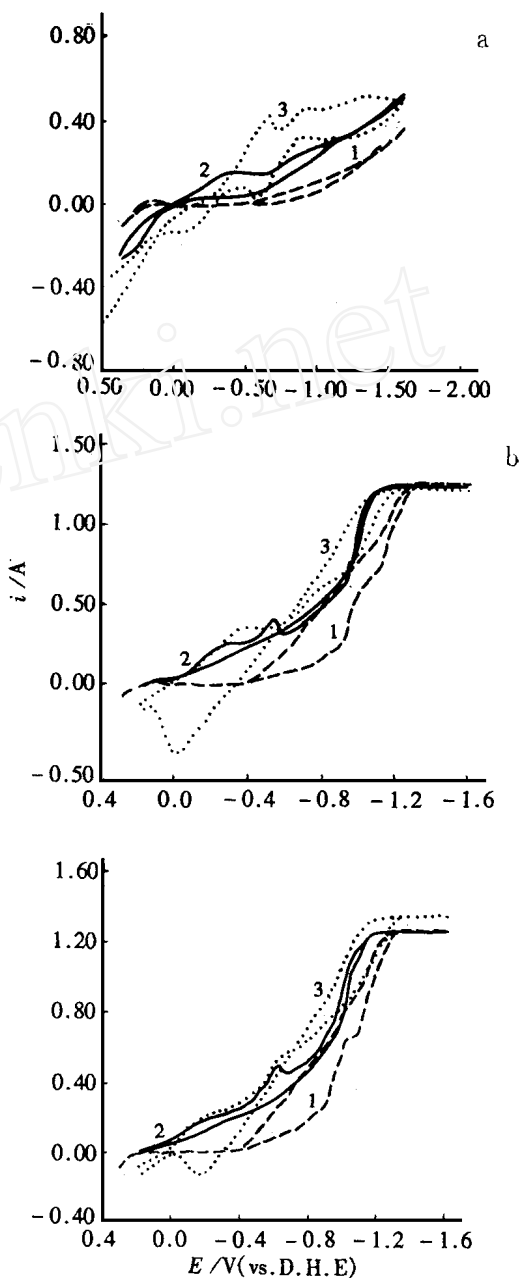


图 1 硝基苯在不同电极上的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammogram on nitrobenzene on electrodes
Cathode: 1) Cu-Hg electrode; b) Cu electrode; c) Cu-Ni electrode
catholyte: 1) $3.73 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$; 2) $3.73 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.6 \text{ mol/L C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; 3) $3.73 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.6 \text{ mol/L C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 1.5 \% \text{SnCl}_2$
Scan rate: 100 mV/s ; Temperature: 90

为 PAP 反应存在二个中间反应步骤,先生成亚硝基苯和羟基苯胺,最后经过重排生成 PAP 产物,因此循环伏安图上应出现两个邻近的峰,但扫描速度为 100 mV/s 时,循环伏安图上仅出现一个反应峰.由于反应(1)和(2)的反应速度比较快,在低扫描速度下,两个峰可能交叠成一个峰.为了分辨这两个反应峰,本研究以 Cu-Hg 为阴极,采用快速扫描法研究了硝基苯在不同扫描速度下的线性伏安特性.

图 2 为硝基苯在不同扫描速度下的线性伏安图,在不同扫描速度下的峰电流值见表 1 所示.随着扫描速度增大,阴极峰电位向负方向移动,当扫描速度达到 800 mV/s 时,伏安曲线上出现了两个还原小峰,表明在此电极过程中存在两个中间反应步骤,即分别对应于 Bamberger 重排机理中的式(1)和(2).

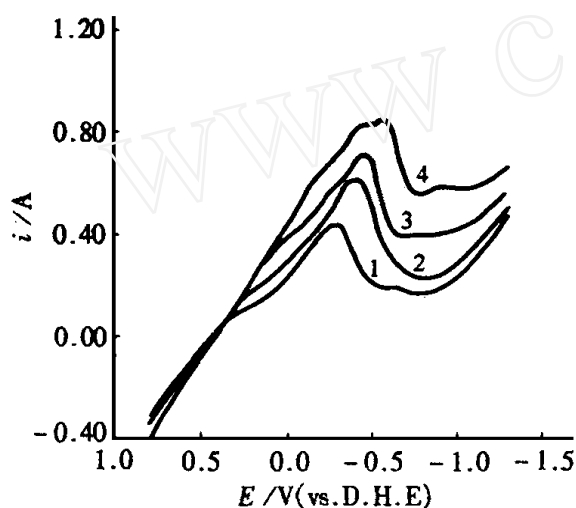


图 2 硝基苯在 Cu-Hg 电极上的线性伏安曲线

Fig. 2 Single sweep voltammograms of nitrobenzene at different scan rates on Cu-Hg electrode(90°)

Catholyte: 3.73 mol/L H_2SO_4 + 0.6 mol/L $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

$\nu/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 1) 100; 2) 250; 3) 500; 4) 800

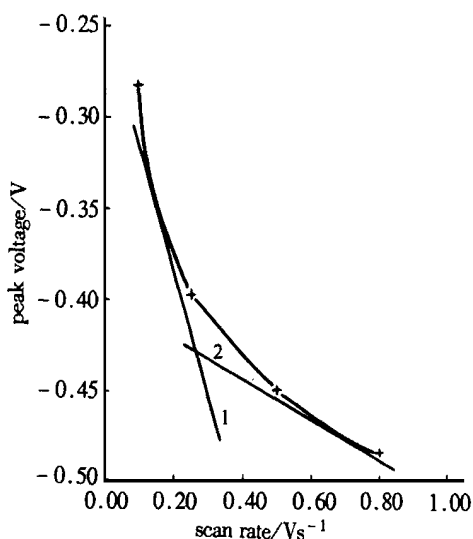


图 3 硝基苯扫描速度 ν 与还原峰电位关系

Fig. 3 Relationship between E_{pc} and scan rate ν of nitrobenzene

表 1 硝基苯在不同扫描速度下的峰值电流

Tab. 1 Reduction currents of nitrobenzene at different scan rates

扫描速度 ν (mV/s)	$\sqrt{\nu}$ (mV/s) ^{1/2}	峰电流 i_p /A	$i_p \sqrt{\nu}$
100	10.0	0.47	0.046
250	15.8	0.63	0.040
500	22.4	0.72	0.032
800	28.3	0.85	0.030

实验求得 Cu-Hg、Cu 和 Cu-Ni 电极在硝基苯还原体系中的表观活化能 W 分别为 21.54 KJ/mol、16.73 KJ/mol 和 24.68 KJ/mol, 表明 Cu-Hg 和 Cu-Ni 电极的活性较高, 比较适合于作为硝基苯电合成 PAP 的电极材料. 而 Cu 电极相对来说表观活化能较高, 电极活性较差, 并不适合作为硝基苯电合成 PAP 的电极材料.

根据图 2 可求出在不同扫描速度下峰电位的变化趋势 $\frac{\partial E}{\partial v}$ (如图 3 所示), 在图 3 作切线 1 和 2, 可以看出, 切线 1 的斜率大于切线 2 的斜率, 即 $(\frac{\partial E}{\partial v})_1 > (\frac{\partial E}{\partial v})_2$, 根据不可逆随后化学反应的判据^[9], 该电极过程具有随后不可逆化学反应的特征.

通过考察和分析硝基苯快速线性扫描过程峰电流 (i_p) 与扫描速度 (v) 之间的关系, 可得表 1 所示的结果. 由表 1 可见, 随着扫描速度增大, i_p/\sqrt{v} 的数值随之减少, 表明该电极过程具有反应物吸附现象^[7~8], 若无反应物吸附, i_p/\sqrt{v} 实际上是不变的.

2.2 温度对硝基苯电还原特性的影响

硝基苯电还原为对氨基苯酚的反应为放热反应, 又因为提高反应温度有利于苯胺重排而形成对氨基苯酚, 所以反应需要采用较高的温度. 对 Cu-Hg、Cu 和 Cu-Ni 电极在不同温度下极化曲线的测定结果表明, 在相同的过电位下, 随着温度升高, 反应电流密度都逐渐增大, 表明升高温度有利于反应进行, 其中 Cu-Hg 电极上反应电流密度随温度的增加速度比 Cu 和 Cu-Ni 合金电极大.

2.3 恒电位阶跃性能

本工作采用电位阶跃法研究了三种硝基化合物电还原过程的一些动力学特征. 图 4 为硝基苯电还原体系在 Cu-Hg 电极上的恒电位阶跃图. 根据硝基苯在不同温度下的恒电位阶跃图, 可求得其它温度条件下的 $i_{t=0}$ (见表 2). 由此可拟合得到 $\log i \sim 1/T$ 的关系曲线, 从而求得硝基苯电还原过程中电子得失步骤的表观活化能 $W_{\text{Cu-Hg}} = 9.561 \text{ KJ/mol}$, 比较 $W_{\text{Cu-Hg}}$ 与 $W_{\text{Cu-Hg}}$ 发现, 由准稳态极化曲线计算得到的表观活化能比电子得失步骤的表观活化能大得多, 表明硝基苯电还原过程的控制步骤可能是液相传质步骤, 而电子得失步骤却处于准平衡态, 与循环伏安测试的结果相一致.

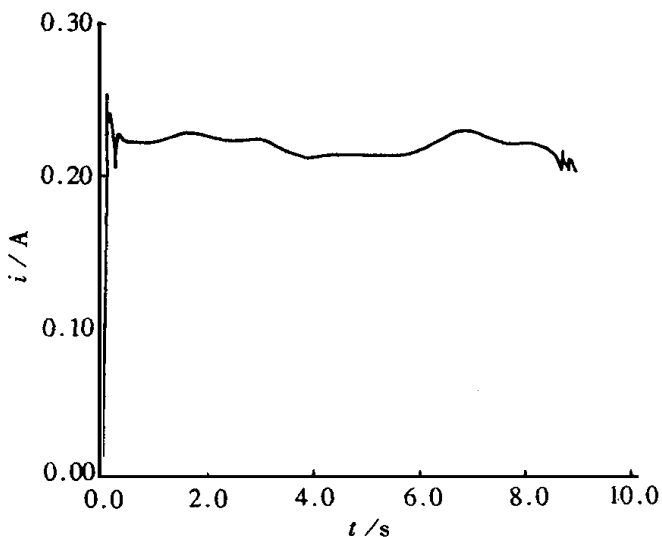


图 4 硝基苯在 Cu-Hg 电极上的恒电位阶跃图

Fig. 4 Potentiostatic current curve of nitrobenzene on Cu-Hg electrode

Catholyte: 3.73 mol/L H_2SO_4 + 0.6 mol/L $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

Temperature: 90 ; $E = 0.6 \text{ V}$

表 2 Cu-Hg 电极上硝基苯电还原体系在不同温度下的 $i_{t=0}$ Tab. 3 $i_{t=0}$ in reduction system of nitrobenzene at different temperatures

温度 T/ K	$1/ T$	$i_{t=0} A$
343. 15	0. 002 91	0. 285
353. 15	0. 002 83	0. 273
363. 15	0. 002 75	0. 308

3 结 论

本文采用准稳态极化、循环伏安、线性扫描和恒电位阶跃等测试方法,对 H_2SO_4 溶液中的硝基苯电还原性能进行了详细的研究,得到以下结论:

(1) 硝基苯电还原反应存在中间步骤,先生成亚硝基苯,然后进一步形成羟基苯胺,最后羟基苯胺经过重排形成对氨基苯酚.

(2) 硝基苯电还原反应具有随后不可逆化学反应的特征,同时在电极过程中存在反应物吸附现象.硝基苯电还原过程中,电子得失步骤处于准平衡状态,反应的控制步骤可能是液相传质步骤.

(3) 通过对硝基苯在 Cu-Hg、Cu 和 Cu-Ni 电极上电还原特性的研究,发现 Cu-Hg 和 Cu-Ni 电极比较适合于硝基苯电还原合成 PAP,而 Cu 电极的活性则比较差.

Study on Electrochemical Reduction Properties of Nitrobenzene

Ma Chunan* Zhang Wenkui Huang Hui Gan Yongping

(Dept. of Applied Chemistry, Zhejinag Univ. of Tech., Hangzhou 310014)

Liu Meixing Tong Shaoping

(Dept. of Biol., Zhejiang Univ., Hangzhou 312007)

Abstract The electrochemical reduction characteristics of nitrobenzene was extensively investigated by using the techniques such as quasi-steady-state polarization, cyclic voltammetry, fast linear potential sweep method and chronoamperometry in this paper. The electroanalytic properties of Cu, Cu-Hg and Cu-Ni electrodes were evaluated. Based on the study of the transient stepping behaviour of nitrobenzene to PAP, the reduction mechanism was discussed. The results showed that the transition steps existed on the electrochemical reduction of nitrobenzene in acidic solution, the reactant is also absorbed on electrodes surface. The control step in the reduction of nitrobenzene was ascribed to the diffusion of nitrobenzene and its electrochemical reductive products in the acid solution.

Key words Nitrobenzene , Electrochemical reduction , Electrochemical characteristics

References

- 1 丁平,许文林,朱中南,袁渭康. 硝基苯电解还原制备对氨基苯酚. 上海化工, 1989, 17: 26 ~ 29
- 2 卢世刚,杨汉西,王长发. 贮氢合金用作硝基苯电解加氢的催化电极研究. 电化学, 1995, 1(1): 15 ~ 20
- 3 马淳安,苏为科,王焕华. 电化学还原合成对氨基苯酚的研究. 浙江工学院学报, 1992, 1: 1 ~ 7
- 4 Rance H. C, Coulson J. M, The electrolytic preparation of p-aminophenol. Electrochimica Acta, 1959, 14: 283 ~ 292
- 5 Marquez J, Pletcher D. A study of the electrochemical reduction of nitrobenzene to p-aminophenol. J. Applied Electrochemistry, 1980, 10: 567 ~ 573
- 6 Christopher L Wilson, Handady V. Udupa, Electrolytic reduction of organic compounds. Journal of, The electrochemical Society, 1952, 99(7): 289 ~ 294
- 7 黄慰曾等译, F. Anson 著. 电化学和电分析化学. 北京: 北京大学出版社, 1981
- 8 Greef R, Peat R, Peter L M et al. Instrumental Methods in Electrochemistry. England: Ellis Horwood Limited 1985