

对硝基乙苯电还原特性的研究^{*1}

陈 松

(盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224003)

摘 要:采用循环伏安法、计时电量法等电化学测试手段,研究了对硝基乙苯的电还原行为,研究表明乙基使峰电位负移,电极过程受扩散控制。测得扩散系数为 $0.71 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、反应电子数 5.5。恒电位电解电流效率为 58%,产品收率 43%。

关键词:对硝基甲苯 电还原 扩散系数 电流效率

中图分类号: TQ246.12

文献标识码: A

文章编号: 1671-5322(2005)04-0009-02

随着社会的日益发展,人们的消费需求不断朝多样化方向增长,这就对与日常生活密切相关的精细化工领域提出了更高的要求。芳胺作为重要的有机化工原料和中间体,其合成日益受到业内的重视。通过还原芳香硝基化合物可以制得芳胺。芳胺是一类非常重要的有机化工原料和中间体,广泛应用于医药、农药、染料、助剂等精细化学工业中,在化学化工领域享有重要地位。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,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。以硝基苯为原料进行电还原特性研究和电化学还原合成对氨基苯酚的已经进行了大量研究^[1-5],对在酸性介质中芳香硝基化合物电还原制备氨基酚已经有较多的研究基础,但由取代硝基化合物电还原制备芳胺类化合物的研究还很缺乏。本文以对硝基乙苯为原料,研究其电还原特性,为硝基化合物电还原制备芳胺提供指导。

1 实验

1.1 仪器与药品

CHI660A 型电化学工作站(上海辰华仪器公司),工作电极为 Cu 片电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为大面积 Pt 片。磁力搅拌器(盐城工学院),超声波清洗器(绍兴超声设

备有限公司),HH-2 数显恒温水浴(常州国华电器有限公司)。

对硝基乙苯(A. R. 中国医药集团上海化学试剂公司),硫酸(A. R. 中国医药集团上海化学试剂公司),无水乙醇(A. R. 中国医药集团上海化学试剂公司),氢氧化钠(A. R. 中国医药集团上海化学试剂公司)。

1.2 对硝基乙苯电还原

1.2.1 Cu 电极的制备

截取 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 的铜片,表面用金相砂纸打磨成镜面,将打磨过的铜片放入 2% 稀硝酸溶液中进行酸处理后,再用蒸馏水冲洗,然后在 1% 稀硝酸中进行电化学活化处理。

1.2.2 电解液配置

在 20% 乙醇—20% 硫酸水溶液中将对硝基乙苯配制成 0.005 mol/L 的电解液备用。

1.2.3 测试和电解

在 50mL 三电极电解池(陶瓷隔膜)的阴极室放置上述电解液,阳极室中放置 20% 乙醇—20% 硫酸水溶液。在 CHI660A 型电化学工作站上,进行循环伏安、计时电量法电解实验。计时电量电解后的电解液,用氢氧化钠中和,蒸馏,过滤,洗涤,干燥。测定熔点, $^1\text{H-NMR}$ 谱。文中的电位均相对于饱和甘汞电极电位。实验测试在 $343 \pm 1 \text{ K}$ 下的恒温水浴中进行。

* 收稿日期 2005-10-10

作者简介:陈 松(1966-),江苏射阳人,盐城工学院高级实验师,浙江工业大学在读博士研究生。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安行为研究

对硝基乙苯在电极电位小于 -200mV 的条件下,产生明显的阴极还原电流,如图 1,只有一个还原电流峰,说明只有一个电极反应,由于乙基的存在峰电位明显较相同条件下硝基苯的峰电位负移。由反方向扫描无氧化电流和峰电位随扫描速度增大而负移可知,该电极反应是不可逆反应。如图 2, $i_p \sim v^{1/2}$ 关系曲线成直线,说明该电极反应过程受对硝基乙苯的传质速度的影响,即该电极过程受扩散控制。

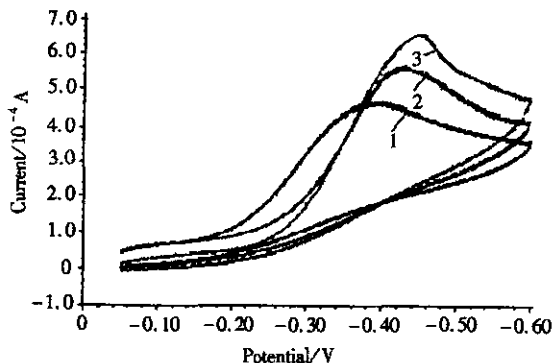


图 1 对硝基乙苯在 Cu 电极上的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of
1-ethyl-4-nitrobenzene

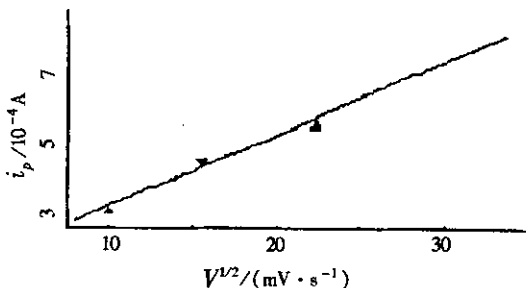


图 2 $i_p \sim v^{1/2}$ 关系曲线

Fig. 2 Relation between i_p and $v^{1/2}$
of 1-ethyl-4-nitrobenzene

2.2 恒电位电解

在 -420mV 的电极电位下进行电解反应,结果电流效率为 58%,产品收率为 43%,选择性为 74%。产品熔点为 $28-29^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ 谱如图 3,证明是对乙基苯胺。电流效率较低的原因,是因为乙基的给电子效应,使得硝基的还原电位负移,与该条件下的析氢电位更靠近,在电解过程中伴随一定的析氢副反应。选择性不高的原因,是因为在得到目标产品的同时,还原过程的中间体

万方数据

之间、中间体和产物之间相互作用产生偶氮类副产物。根据法拉第定律,计算得转移电子数 $n = 5.5$,小于 6,这也印证转移电子数小于 6 的副产物的存在。电流效率和选择性的提高需要通过选择合适的电极材料和电解条件来解决。

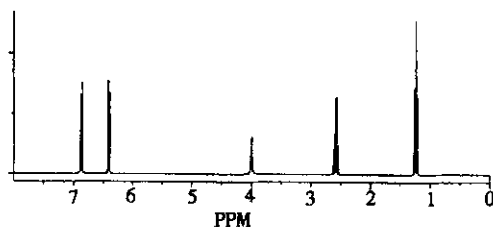


图 3 对乙基苯胺 $^1\text{H-NMR}$ 谱

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ of 4-ethyl-aniline

2.3 计时电量法测定扩散系数

用计时电量法测定对硝基乙苯的电量-时间曲线。作 Q_d 与 $t^{1/2}$ 关系曲线,如图 4 直线的斜率

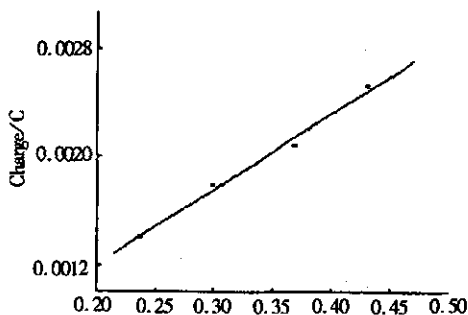


图 4 计时电量法 Q_d 与 $t^{1/2}$ 关系曲线

Fig. 4 Relation between charge Q_d and $t^{1/2}$

为 0.005 71,根据公式 $Q_d = \frac{2nFAD_o^{1/2}C_o^*t^{1/2}}{\pi^{1/2}}$,计算得对硝基乙苯的扩散系数为 $0.71 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ 。该值远远大于硝基苯在 20% 硫酸中的扩散系数 ($10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$),而乙基的存在,使芳环带上侧链,增加了传质阻力,会使扩散系数减小。由此可知,电解液中加入乙醇对提高反应物的传输速度,增加扩散能力具有重要作用。

3 结论

在 20% 乙醇—20% 硫酸水溶液中,对硝基乙苯的电还原过程受扩散控制,乙基使峰电位负移。测得扩散系数为 $0.71 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ 、反应电子数 5.5,恒电位电解电流效率为 58%,产品收率 43%。

(下转第 14 页)

3 结束语

分布式物流管理信息系统利用 DCOM 分布对象技术和数据库,开发高效、维护方便、运行可靠,有效地解决了物流系统的“瓶颈”问题,有较好的

推广应用前景。当然,目前 DCOM 的应用还受到 Windows 平台的限制,但随着 SOAP 等跨平台数据集成技术的普及,各种分布式体系结构必将进一步走向融合,此种分布式物理管理信息系统的设计与实现不失为一种高效、可靠、易行的方案。

参考文献：

[1] 李和平. 基于分布式对象与数据库的物流信息系统[J]. 湖北工学院学报,2002,19(2) 39-91.
[2] 陈继红,朱勤,陆建新. 基于 DCOM 的科技统计管理信息系统的设计与实现[J]. 南通工学院学报,2003,2(2) 39-43.
[3] 曹芹. DCOM 实现分布式应用[J]. 山东轻工业学院学报,2002,16(2) 55-60.

Design and Implementation of Distributed Logistics Management Information System

SHENG Su - Ying,ZHU Can - Yan,WU Xin - Hua

(School of Electronics and Informational Engineering, Soochow University, Jiangsu Suzhou 215021,China)

Abstract The distributed object techniques and distributed database are first introduced in this paper, and DCOM (Distributed Component Object Model) is especially elaborated. Then the architecture of a distributed system is developed based on DCOM. According to our developing experience of a Logistics Management Information System, the design and implementation of the system is finally illustrated.

Keywords LMIS (Logistics Management Information System), distributed object technique, distributed database, DCOM (Distributed Component Object Model)

(上接第 10 页)

参考文献：

[1] 马淳安,张文魁,黄辉,等. 硝基苯的电还原特性研究[J]. 电化学 1999,5(4) 395-400.
[2] 马淳安,苏为科,王焕华. 电化学还原合成对氨基苯酚的研究[J]. 浙江工学院学报,1992,1 1-7.
[3] 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[J]. 电化学,1995,1(1) 15-20.
[4] 陈黎明,杜艳芳,王欢,等. 电化学还原间硝基苯酚的研究[J]. 精细化工,2003,20(11) 17-19.
[5] 高全昌,陈栓虎,王爱戎. 电化学法还原间硝基氯代苯[J]. 西北大学学报(自然科学版),1995,25(2),107-108.

Study on Electroreduction Characteristics of 1 - ethyl - 4 - nitrobenzene

CHEN Song

(College of Chemistry and Biology Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract The techniques such as cyclo voltammetry and chronocoulometry are used for the research of the characteristics of electroreduction of 1 - ethyl - 4 - nitro - benzene . The experimental results show that peak potential is more negative than nitrobenzene, and the diffusion is the control step of the reduction. Diffusion coefficient is $0.71 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, number of reaction was 5. Current efficiency 58% ,the yield of 4 - ethyl aniline was 43% .

Keywords 1 - ethyl - 4 - nitro - benzene ;electroreduction ;diffusion coefficient ;current efficiency