在液镓电极上反丁烯二腈的电氢化二聚*

何 为**
(电子科技大学应用化学系 成都 610054)

【摘要】 在液镓电极上反 烯二腈(FND)的电氢化二聚(EHD)不仅能在含离子型表面活性剂如四乙 替对甲苯磺酸铵(TEA-PTS)溶液中发生,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 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 烯二腈
中图分类号 O657.14

人们已广泛地研究了活性链烃的电氢化二聚(EHD),部分原因是由于它具很高的商业价值,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^- 是相当不稳定的,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^- 按后面的反应路径,在存在大量的质子给予体时,通常生成饱和单体 RH_2。通常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为水的质子给予能力,假如活性链烃的浓度很高时,仍可见到 EHD在水溶液中仍能得到高的电流效率的报道。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的溶解度从而在 EHD中合成己二腈得到了高的产率。

近来 Guidelli及其合作者,系统地研究了在汞电极上多种活性烯烃在水溶液中 EHD的机理[3~8],极大的弥补了前人工作的不足,完善了 EHD的研究工作。同时还进行了另一种新型的液体金属电极—镓在 32℃下的实验技术及装置的研究工作,进行了滴镓电极双电层、动力学以及吸附特性电化学行为的研究[9~12]。本文采用一种新型的电极—滴镓电极来研究活性烯烃(FDN)的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 99.999 9%。因为既使微量的重金属杂质都将富集在液体镓的表面,从而改变镓的表面状态。实验所用试剂全部为优级纯。镓的纯化是用热的 1 mol·L^{-1}的 NaOH溶液多次洗涤,然后用热水洗至 PH=8。配制溶液所用的水是将蒸馏水用活性炭处理后,加入一定量的碱性高锰酸钾重新蒸馏两次,然后在石英烧瓶中再蒸馏一次。

① 1996年 12月 18日收稿,1997年 2月 26日修改定稿
* 国家教委回国人员研究基金资助项目
** 男 39岁 硕士 副教授

1.2 实验装置及设备

所有的电位测量都是相对于甘汞电极(SCE),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,测量前通 N_2 约 15 min以除去溶液中的氧,在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。

控制电位电解在一个由高温素烧陶瓷隔开的 H型电池内进行。在电还原过程中,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

对滴镓电极若用同滴汞电极一样的玻璃毛细管有不少缺点,故采用聚乙烯毛细管,其内径为 0.1 mm,外径为 0.5 mm,其具体制作方法见文献[9]。在使用前,将镓用稀的 NaOH溶液(0.2~0.3 mol·L^{-1})洗涤多次后,用水重反洗涤至 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它的氧化,这样连续工作 4~5 h皆不会出现镓滴堵塞毛细管的现象。由于镓栓高度的变化引起镓滴流速的变化 <0.8%,该滴镓电极的流速为 $1.5\times10^{-2}\sim2\times10^{-2}$ g·s^{-1},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的 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 $m=1.6\times10^{-2}$ g·s^{-1},扫描速度为 2 mV·s^{-1}。

2 实验结果

2.1 FDN在不含表面活性剂溶液中的极谱波

采用 0.5 mol·L^{-1} LiCl作支持电解质,分别加入 FDN的浓度为 4×10^{-4}、8×10^{-4}、1.2×10^{-3}、1.6×10^{-3} mol·L^{-1},扫描范围为 -1.0~1.70 V,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 -1.65 V处开始出现溶剂放电。极谱条件同前,若再加入 5×10^{-5} mol·L^{-1} TritonX-100强表面活性剂时,极谱极大消失,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,且极谱扩散电流 i_d 正比于 FDN的浓度。TritonX-100属中性表面活性剂。同理者采用强的阳离子表面活性剂溴化甲基三苯基 1×10^{-4} mol·L^{-1}、溴化十二烷基二甲铵 1×10^{-3} mol·L^{-1}、阴离子表面活性剂对甲苯磺酸锂 1×10^{-2} mol·L^{-1} 等皆得到与加入 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。这里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。所以说在仅含少量消除极谱极大的表面活性剂的 FDN水溶液中得到一个良好波形的 2电子还原波其还原产物为相应的饱和单体丁二腈,这与在汞电极上研究 FDN的 EHD的结论一致[3]。不同的是在用镓电极加入了少量的消除极谱极大的表面活性剂,且用镓电极的还原电流比用汞电极大得多。这是由于镓的密度比汞小,但滴镓电极的流速比滴汞电极大至少一个数量级,由于镓滴表面的切向运动造成镓滴表面密度比汞滴更不均匀,更易引起镓滴表面的不均匀化,这便是造成在用滴汞电极不出现极谱极大现象而在用滴镓电极时则出现的原因。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 $A_{Ga}=1.452\,m_{Ga}^{2/3}t^{2/3}$ 大于滴汞电极的表面积 $A_{Hg}=0.85\,m_{Hg}^{2/3}t^{2/3}$,所以滴镓电极的还原电流大于滴汞电极。

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^{-1}+TritonX-100+FDN浓度分别为 4×10^{-4}、8×10^{-4}、1.2×10^{-3}、1.6×10^{-3} mol·L^{-1},逐渐加入 TEA-PTS至 0.1 mol·L^{-1} 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> 0.1 mol·L^{-1}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 TEA-PTS的浓度 C_{PTS}^*> 0.6 mol·L^{-1},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 TEA-PTS的浓度> 0.5 mol·L^{-1}时,随 TEA-PTS浓度增加,两个 1电子转移还原波的 i_d均逐渐降低,这可解释为随 TEA-PTS浓度增加,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^{-1} LiCl+ x mol·L^{-1} TEA-PTS+ 4×10^{-4} mol·L^{-1} FDN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。

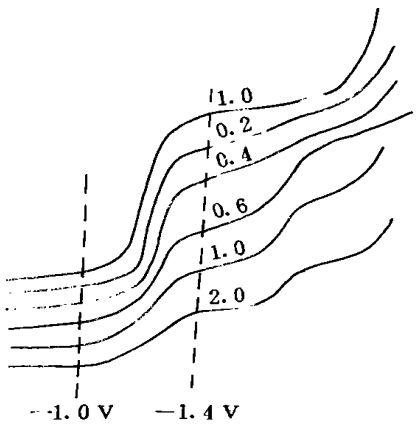


图 1　(2.5- x) mol·L^{-1} LiCl+ x mol·L^{-1} TEA-PTS+ 4×10^{-4} mol·L^{-1} FDN极谱波

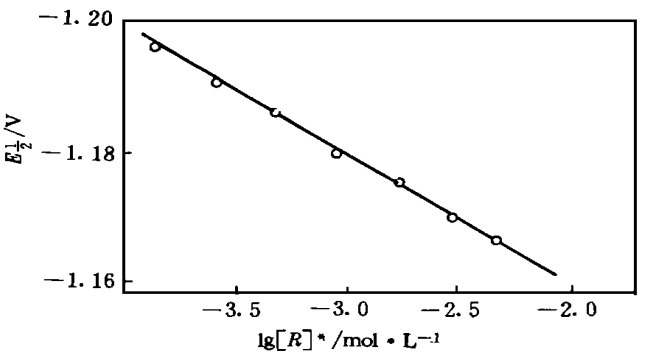


图 2　$E_{\frac{1}{2}}$对 lg[R]*图

[R]*为 FDN的浓度,0.5mol·L^{-1} TEA-PTS的水溶液

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的搅拌镓池的库仑分析表明,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的第一个波的电位范围内的制备电解的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 $E_{\frac{1}{2}}$对每增加一个单位 lg[R]* 浓度将正移 20 mV, [R]* 代表 RDN的主体浓度。在 [R]* ≫ [H^+]的情况下,第一个波的 $E_{\frac{1}{2}}$与 pH值无关,在 C_{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 $E_{\frac{1}{2}}$基本保持不变。在 TEA-PTS浓度高到产生两个等波高的 1电子波时,即 C_{PTS}^*> 0.6 mol·L^{-1},在 [R]* 不变的情况下, lgC_{PTS}^*增加一个单位将引起 $E_{\frac{1}{2}}$正移 40 mV,见图 3。图中曲线 a为 10^{-3} mol·L^{-1} FDN时 $E_{\frac{1}{2}}$-lgC_{PTS}^*曲线; b为含 10^{-3} mol·L^{-1} TritonX-100, $E_{\frac{1}{2}}$-lgC_{LiCl}^*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_{PTS}^*> 0.01 mol·L^{-1}便开始出现两个 1电子还原波,当 C_{PTS}^*> 0.05 mol·L^{-1}便得到两个波高相等的 1电子波,而在镓电极上则在 C_{PTS}^*> 0.1 mol·L^{-1}才开始出现两个 1电子波,在 C_{PTS}^*> 0.6 mol·L^{-1}才得到两个波高相等的 1电子波。

2.2 FDN在存在强吸附表面活性剂溶液中的极谱行为

在过去的研究工作[3]中特别强调阳离子四甲替铵阳离子(TEA)通过稳定阴离子基 R^- 不易发生质子化反应,有利于发生电氢化二聚反应。实际上通过实验发现,FDN的EHD在中性或阴离子表面活性剂溶液同样能进行,更为重要的是仅需低浓度的强吸附表面活性剂如TritonX-100便可达到相同的目的。图4表明,FDN在阴离子表面活性剂对甲苯磺酸锂(Li-PTS)如图4b、阳离子表面活性剂TEA-PTS,强吸附中性表面活性剂TritonX-100如图4d、强吸附阳离子表面活性剂溴化甲基三苯基 如图4c的溶液中被还原成两个1电子波。第一个波均是生成氢的二聚物,且对所有的表面活性剂极谱波的波形及电位范围基本相同。第二个1电子波是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。

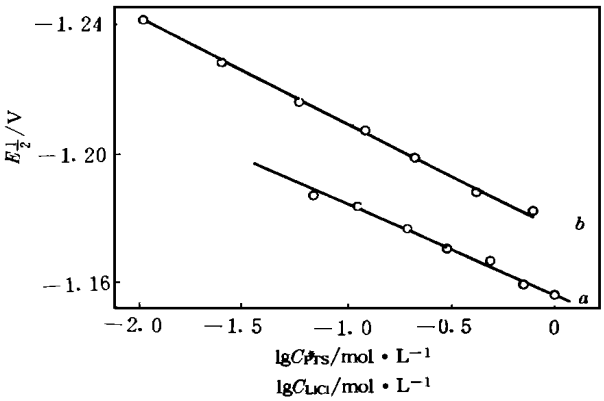


图3 $E_{\frac{1}{2}}$对 $\lg C^*_{PTS}$ $\lg C^*_{LiCl}$作图

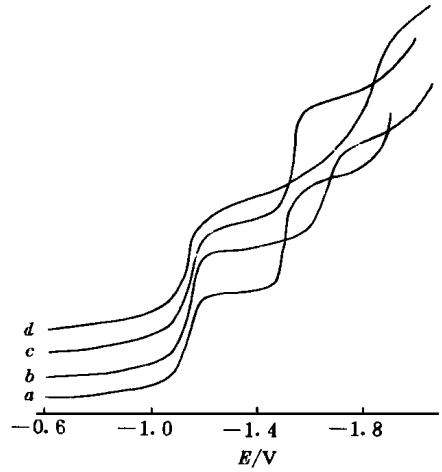
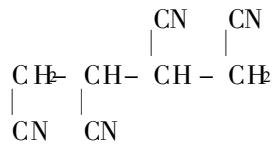


图4 10^{-3} mol·L^{-1} FDN在不同表面活性剂中的极谱还原波

在存在低浓度的强吸附表面活性剂TritonX-100、溴化甲基三苯基 溶液中FDN第一个波的极谱行为与使用TEA-PTS>0.6 mol·L^{-1}时完全相同,当增加一个单位 $\lg[R]^*$ 时,$E_{\frac{1}{2}}$正移20 mV,且在pH>4时,与之无关。在存在少量Triton X-100,在 $[R]^*$ 保持不变的情况下,当增加一个单位的支持电解质 $\lg[LiCl]^*$,$E_{\frac{1}{2}}$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。控制电位在第一个波范围内 $E=-1.30$ V,电解液组成为 5×10^{-3} mol·L^{-1} TritonX-100+0.5 mol·L^{-1} LiCl+10^{-2} mol·L^{-1} FDN。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Kolfer测微熔点方法测定,其中一种晶体(约占总量的60%)熔点为122~123℃,而另一种(约占总量的40%)熔点在135~140℃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(148~152℃)低一些。这或许可解释为反式异构体的熔点低一些是由于在其熔化物中存在顺式异构体所致。这与汞电极上研究FDN的EHD所报道的结果一致[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,其结构式为



3 结　论

根据 EHD的诊断标准[13],当每增加一个单位 $\lg[R^{*}]$, $E_{\frac{1}{2}}$正移 20 mV, $E_{\frac{1}{2}}$与 pH值无关, FDN在含 TEA-PTS、TritonX-100及其他表面活性剂的第一个波所表现出的实验现象表明其电极反应机理如下

$$R + e \overset{E_0}{\rightleftharpoons} R^{-};\ 2R^{-} \underset{r.d.s}{\overset{k}{\rightarrow}} R_2^{2-};\ R_2^{2-} + 2H^{+} \rightleftharpoons R_2H_2 \tag{1}$$

其速度决定步聚 (r. d. s)为电还原产生的 R^{-}的均相配对。式 (1)的进一步证实可以从由 E对 $\lg[1-(\bar{i}/\bar{i}_d)/(\bar{i}/\bar{i}_d)^{2/3}]$作图为一直线得到。该直线的斜率为 2.303 RT/F= 59 mV,这与式 (1)的极谱波电位-电流方程一致

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

式中　$E_{1/2}= E_0+ RT/3F\ln[k[R^{*}]W^2/3D]$;W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没有吸附的水分子是更强的质子给予体。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,这一点已由加入少量的强吸附表面活性剂 FDN水溶液中的 EHD的实验现象得到证实。TritonX-100的作用对说明该问题是十分有益的,当加入 10^{-3} mol·L^{-1}的 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^{-}的质子化反应。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,而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 $E_{\frac{1}{2}}$向正方向移动,可由下列电极反应机理表示

$$R + e \overset{E_0}{\rightleftharpoons} R^{-} \tag{3a}$$

$$R^{-} + C^{+} \rightleftharpoons C^{+}R^{-} \tag{3b}$$

$$2C^{+}R^{-} \underset{r.d.s}{\overset{k'}{\rightarrow}} \text{dimer} \tag{3c}$$

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

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

式中　$[C^{+}]^{*}$是支持电解质阳离子主体浓度; $K = \dfrac{[C^{+}R^{-}]}{[C^{+}]^{*}[R^{-}]}$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 $\lg[R^{*}]$, $E_{\frac{1}{2}}$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。

参 考 文 献

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 electrohydrodimierization fumarodinitrile on mercury from aqueous media. J. Electroanal. Chem., 1983, 143: 223~ 252

4 Moncelli M R, Guideeli R. Mechanism of electro-hydrodimerization of chalcone on mercury from aqueous solution containing strong surfactants. J. Electronanal. Chem., 1984, 172: 83~ 100

5 Moncelli M R, Guidelli R. The mechanism of eletrohydrodimerization of chalocne on mercury from aqueous solution. J. Electroanal. Chem., 1985, 183: 285~ 302

6 Juan Ruiz J, Foresti M L. Chronocoulometric invistigation 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 (Part2). 1988, 84(2): 367~ 377

9 Pezzatini G, Guidelli R. A dropping gallium electrode for dobule layer and kinetic studies. J. Electroanal. chem., 1985, 196: 429~ 438

10 Pezzatini G. Guidell R. Comparatie adsorption study of tert-pentanol and isopropanol on mercury and gallium from aqueous 0.5M Na_2SO_4. J. Colloid Interface Sci., 1991, 146: 452~ 471

11 Pezzatini G. Guidelli R. Comparative adsorption study of thiourea on mercury and gallium from aqueous 0.5M Na_2SO_4. J. Electroanal. Chem., 1991, 301: 227~ 242

12 Guidell R, Aloisi G. Electrifield 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. Elecrtoanal. Chem., 1973, 44: 327~ 339

14 Guidell R, Moncelli M R. Electrohydrodimerization of fumarodimitrile on mercury from aqueous mdeia(Preliminary result). J. Electronalal. Chem., 1981, 129: 373~ 380

Electrohydrodimerization of Fumarodinitrile on Gallium from Aqueous Media

He Wei

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

Abstract Electrohydrodimerization (EHD) of fumarodinitrile (FDN) on Gallium takes place not only from hydrotropic solutions of tetraethylammonium p-toluenesulphonate (TEA-PTS), but also from entrirely aqueous solution containing very low concentrations (say 10^{-1}~ 10^{-3} mol · L^{-1}) of strong surfactants, such as TritonX-100. In aqueous solution, not containing organic surfactants, FDN yields a single two-electron reduction wave to the corresponding saturated (RH_2). Progressive additions of surfactants, the original two-electron wave is splitted into two consecutire single electron reduction wave and the EHD of fumarodinitrile is obtained.

Key words gallium; electroreduction; electrohydrodimerization; polarography; fumarodinitrile

编辑 黄 辛