

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 硝基苯在离子液体 BMimBF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 中的电还原

马淳安<sup>1,\*</sup> 陈松<sup>1,2</sup> 褚有群<sup>1</sup> 毛信表<sup>1</sup><sup>1</sup> 浙江工业大学化学工程与材料科学学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032;<sup>2</sup> 盐城工学院, 江苏 盐城 224002)

**摘要:** 采用循环伏安法和恒电位电解法研究了离子液体 BMimBF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 中硝基苯在微铂电极上的电还原特性. 实验表明, 在 BMimBF<sub>4</sub> 中, 随着硝基苯和水的浓度变化, 循环伏安曲线的峰电位和峰电流呈现复杂的变化规律; 硝基苯在铂电极上的电还原反应为双分子 8 电子 3 步骤电化学过程, 第一步反应为准可逆单分子单电子转移步骤, 产生阴离子自由基, 第二步为 2 电子转移步骤, 并伴有随后的双分子不可逆自由基偶合化学反应, 主要产物为氧化偶氮苯, 第三步是 2 电子转移产生偶氮苯的过程.

**关键词:** 硝基苯; 离子液体; 水; 电还原

中图分类号: O646

## Electrochemical Reduction of Nitrobenzene in Ionic Liquid BMimBF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

MA Chun-An<sup>1,\*</sup> CHEN Song<sup>1,2</sup> CHU You-Qun<sup>1</sup> MAO Xin-Biao<sup>1</sup><sup>1</sup>State Key Laboratory of Green Chemistry Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science,Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China; <sup>2</sup>Yancheng Institute of Technology,

Yancheng 224002, Jiangsu Province, P. R. China)

**Abstract:** Nitrobenzene was electroreduced to azobenzene in ionic liquid BMimBF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O on Pt electrode at room temperature. The concentrations of nitrobenzene and water in BMimBF<sub>4</sub> had complicated influence on the peak potential and peak current of cyclic voltammogram. The results from cyclic voltammetry and constant-potential electrolysis experiments showed that the reaction was a two-molecule and three-step electrochemical process with 8 electrons transferred. In the reaction, anion radical arose in first step, 2 electrons were transferred in second step and accompanied with coupling reaction of radicals, 2 electrons were transferred in third step, and azobenzene was produced.

**Key Words:** Nitrobenzene; Ionic liquid; Water; Electroreduction

由硝基苯还原制备的对氨基苯酚、苯胺、偶氮苯、氧化偶氮苯等是医药、染料、农药等精细化工领域的重要原料. 最近, 有许多这方面研究成果的报道<sup>[1-5]</sup>. 作为绿色合成的重要方向之一, 自从 1898 年 Haber<sup>[6]</sup>报道了经典的硝基苯的逐步电化学还原过程以来, 硝基化合物电还原受到众多的电化学工作者的关注, 他们从反应物的性质、溶剂体系性质、电极材料性质等方面<sup>[7-15]</sup>, 研究了硝基化合物电还原的特

性, 并进行工业化试验<sup>[11,16,17]</sup>, 取得了许多有意义的成果. 但是, 由于硝基化合物在水溶液中溶解度较低, 反应速度较慢以及大量的支持电解质和副产物的存在, 使硝基化合物电还原的工业化应用受到极大限制. 离子液体(RTILs)<sup>[18]</sup>由于具有许多突出的优点, 近年来已经成为化学领域理论和应用研究的热点. 作为一种绿色介质, BMimBF<sub>4</sub> 和 BMimPF<sub>6</sub> 被用作化学法还原芳香硝基化合物的溶剂, 可以高选

Received: September 14, 2006; Revised: November 13, 2006; Published on Web: March 15, 2007.

\*Corresponding author. Email: science@zjut.edu.cn; Tel: +86571-88320011.

国家基础研究重大项目前期研究专项基金(2003CCA01300)和国家自然科学基金(20376074)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

择性地制得胺类和偶氮类产物<sup>[19,20]</sup>. 而作为溶剂和电解质, 离子液体也被用于电化学体系的研究<sup>[21,22]</sup>. 利用离子液体的极强的溶解力, 极高的热和化学稳定性, 极低的挥发性, 可以有效地解决硝基苯在其它溶剂-电解质体系中电还原所存在的问题, 从而为硝基苯电还原的绿色化探索新的途径. Lagrost 等<sup>[23]</sup>研究了硝基化合物在离子液体中单电子转移形成负离子自由基的电化学动力学, 探讨了硝基化合物和离子液体的性质对动力学的影响, 但对后续的电极过程没有研究.

本文初步研究了硝基苯在离子液体 BMimBF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 中的电化学行为, 为全面研究硝基化合物在离子液体中的电化学奠定基础.

## 1 实验部分

电化学测试: CHI660B 型电化学工作站(美国辰华仪器公司), 电解槽为 10 mL 烧杯, 研究电极为微铂圆盘电极(直径 60 μm, 自制), 使用前用 6 号金相砂纸机械抛光成光亮镜面, 然后用乙醇和蒸馏水分别超声清洗, 辅助电极和参比电极为同一大面积铂片(在本实验条件下, 大面积光亮铂片性质稳定, 电极电位不发生变化, 可用作参比电极). 恒电位电解使用 H 型电解槽, 两室之间用陶瓷膜隔开, 阴极为铂片(1 cm<sup>2</sup>), 阳极为铅板, 参比电极为铂丝(直径 300 μm, 自制), 阴极液为 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 硝基苯+6 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O 溶于 BMimBF<sub>4</sub> 中, 阳极液为等量的 20% 的硫酸水溶液. 实验在恒温水浴(25±1 °C)中进行, 电解产物用乙醚萃取处理后, 用 GC-MS 仪(Agilent 6890N/5973N, HP25MS)检测.

实验使用药品均为分析纯, BMimBF<sub>4</sub> 采用两步法制备: 1-溴丁烷和 *N*-甲基咪唑反应制备 BMimBr; BMimBr 和 NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> 离子交换制备 BMimBF<sub>4</sub>. BMimBF<sub>4</sub> 用核磁共振仪(VARIAN 400 MHz; D<sub>2</sub>O)表征, δH: 0.83 (t, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, CH<sub>2</sub>), 3.83 (s, NCH<sub>3</sub>), 4.12 (m, NCH<sub>2</sub>), 7.36 (s, NCH), 7.40 (s, NCH), 8.54 (s, N(H)CN). Karl-Fisher 法测定 BMimBF<sub>4</sub> 中的微量水(0.08%).

## 2 结果与讨论

### 2.1 硝基苯在 BMimBF<sub>4</sub> 中的电化学行为

硝基苯在离子液体 BMimBF<sub>4</sub> 中的电还原行为如图 1 所示, 曲线 1 为离子液体-水混合液的循环伏安曲线, 当电位扫描到-2.0 V 以后, 有明显的还原电

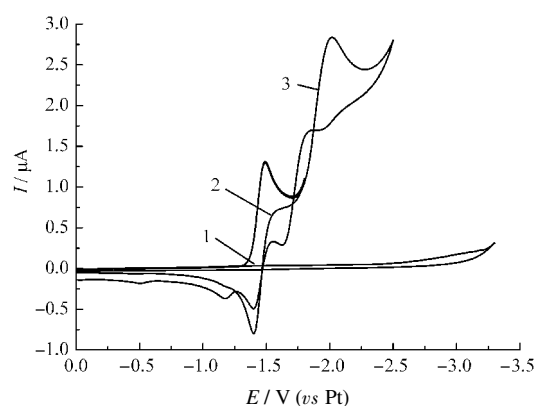


图 1 硝基苯在离子液体 BMimBF<sub>4</sub>-水中的循环伏安曲线  
Fig.1 Cyclic voltammograms of nitrobenzene in BMimBF<sub>4</sub> and water

298 K,  $v=0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 1)  $0.28 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}+\text{BMimBF}_4$ ; 2)  $0.28 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}+0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ nitrobenzene}+\text{BMimBF}_4 (-1.8 - 0 \text{ V})$ ; 3)  $0.28 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}+0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ nitrobenzene}+\text{BMimBF}_4 (-2.5 - 0 \text{ V})$

流, 这主要与水的还原析氢和离子液体的咪唑阳离子还原有关; 曲线 2,3 是硝基苯在离子液体与水的混合体系中的循环伏安曲线, 曲线上出现三个明显的电化学反应峰, 峰 1 的  $E_{\text{pc1}}$  约为-1.5 V, 峰 2 的  $E_{\text{pc2}}$  约为-2.0 V, 峰 3 的  $E_{\text{pc3}}$  超过-2.5 V, 并与离子液体-水体系的电化学还原相互影响. 对比曲线 1 与曲线 2,3 可知, 硝基苯在离子液体和水的混合体系中能够发生电还原反应.

恒电位电解组成为  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝基苯+ $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  H<sub>2</sub>O+BMimBF<sub>4</sub> 的电解液, 电极电位  $E$  分别为-1.3、-1.9 和-2.5 V(分别为 CV 曲线的峰电位稍负处), 其中, 在-2.5 V 电解时, 有大量的氢气放出, 结果如表 1 所示, 硝基苯在该电解条件下, 转化率很高, 产物经 GC-MS 检测主要为氧化偶氮苯( $m/z$ : 198, 181, 169, 152, 141, 128, 115, 105, 91, 77, 65, 51)和偶氮苯( $m/z$ : 182, 169, 163, 152, 139, 128, 115, 105, 95, 77, 65, 51)等. 恒电位电解的结果说明硝基苯电还原是选择性很高的双分子 8 电子电极反应.

### 2.2 影响硝基苯在离子液体 BMimBF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 中电化学反应的主要因素

硝基苯在离子液体中的电化学反应受到硝基苯

表 1 硝基苯恒电位电解结果

Table 1 The results of constant-potential electrolysis of nitrobenzene

Potential (V vs Pt)	Residual of nitrobenzene(%)	Product(%)				Yield(%)
		azobenzene	azoxybenzene	others		
-1.3	20	2	78	0	80	
-1.9	2	86	11	1	98	
-2.5	1	90	8	1	99	

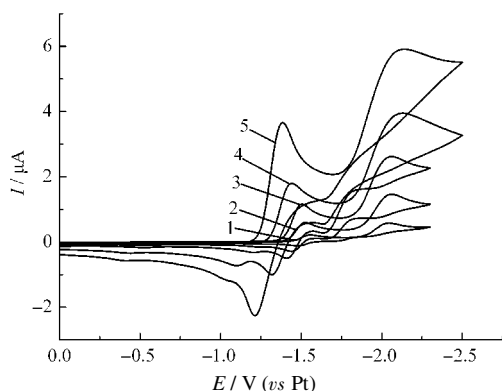


图2 不同浓度硝基苯在 BMimBF<sub>4</sub> 中的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of various concentrations of nitrobenzene in BMimBF<sub>4</sub>

298 K,  $\nu=0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 1)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  nitrobenzene; 2)  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  nitrobenzene; 3)  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  nitrobenzene; 4)  $1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  nitrobenzene; 5)  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  nitrobenzene

浓度, 离子液体和水的比例, 温度及其它因素的影响, 本文初步探讨硝基苯浓度和水的浓度的影响。

### 2.2.1 硝基苯浓度的影响

由图2可知, 浓度变化, 循环伏安曲线基本形状不变, 电极过程仍由三步反应组成. 浓度的变化对循环伏安曲线的峰电位和峰电流有较大影响(如表2).

峰1反应峰电位  $E_{\text{pc1}}$  随浓度变化规律为  $E_{\text{pc1}} = -1.57 + 0.11c_{\text{N}} - 0.015c_{\text{N}}^2$  ( $R=0.9986$ , 图3a,  $c_{\text{N}}$  为硝基苯的摩尔浓度( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )), 沿抛物线轨迹, 低浓度区域峰电位渐渐正移, 高浓度区域负移.  $I_{\text{pc1}}$  随浓度变化规律为  $I_{\text{pc1}} = 0.036 + 1.85c_{\text{N}} - 0.16c_{\text{N}}^2$  ( $R=0.9998$ , 图3b), 沿抛物线轨迹, 低浓度时峰电流渐渐增大, 高浓度区域减小. 这是因为硝基苯在体系中一方面是峰1反应的底物, 浓度增加有利于反应, 同时它的加入也对离子液体起稀释作用, 降低溶液粘度, 能够提高电导

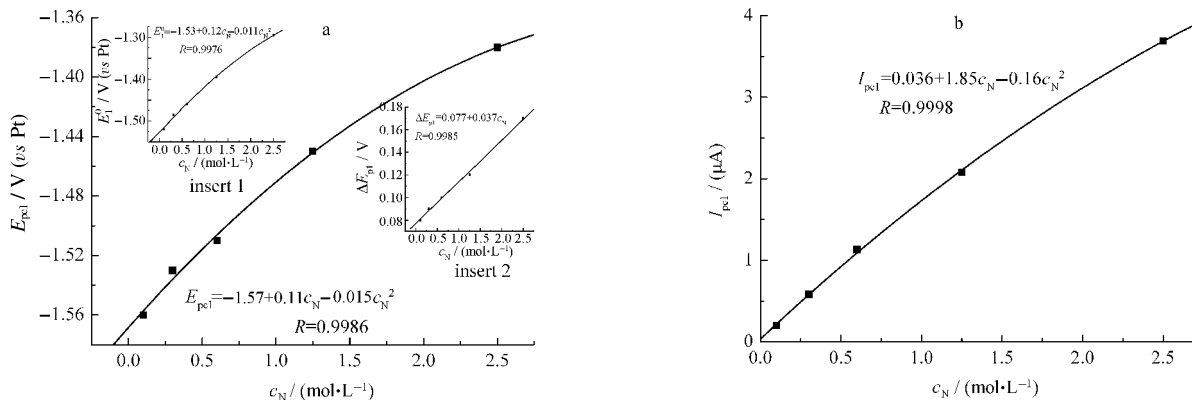


图3 在 BMimBF<sub>4</sub> 中硝基苯浓度对循环伏安曲线峰1的影响

Fig.3 The influence of concentration of nitrobenzene on the first peak of cyclic voltagrams in BMimBF<sub>4</sub>

dot: experimental data, solid line: simulation curve; insert 1:  $E_{\text{pc1}}^0 - c_{\text{N}}$ , insert 2:  $\Delta E_{\text{pc1}} - c_{\text{N}}$

表2 不同浓度硝基苯的循环伏安曲线的峰参数

Table 2 The parameters of cyclic voltammograms of nitrobenzene with various concentrations

$c_{\text{N}}$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$E_{\text{pc1}}/\text{V}$	$E_{\text{pa1}}/\text{V}$	$E_{\text{pc2}}/\text{V}$	$E_{\text{pa2}}/\text{V}$	$I_{\text{pc1}}/\mu\text{A}$	$I_{\text{pa1}}/\mu\text{A}$	$I_{\text{pc2}}/\mu\text{A}$	$I_{\text{pa2}}/\mu\text{A}$
0.10	-1.56	-1.48	-2.03	-1.72	0.20	0.14	0.45	0.13
0.30	-1.53	-1.44	-2.06	-1.67	0.58	0.39	1.11	0.66
0.60	-1.51	-1.41	-2.09	-1.64	1.13	0.83	1.89	1.33
1.25	-1.45	-1.33	-2.13	-1.66	2.08	1.55	3.08	0.90
2.50	-1.38	-1.21	-2.14	-1.65	3.69	3.10	3.84	0.50

率, 促进反应, 另一方面, 因其自身不能导电, 浓度升高使电导率降低; 而硝基苯与离子液体相互作用发生缔合, 也使分子或离子的体积变大, 增加了电迁移的阻力和电极反应的空间位阻, 对反应不利. 在不同浓度范围内, 三种作用分别起主导作用产生上述的影响结果.  $E_1^0$  (形式电位, 对准可逆反应  $E_1^0$  近似等于  $(E_{\text{pc1}} + E_{\text{pa1}})/2$ ) 随浓度变化规律为  $E_1^0 = -1.53 + 0.12c_{\text{N}} - 0.011c_{\text{N}}^2$  ( $R=0.9976$ , 图3 insert 1), 沿抛物线轨迹, 低浓度区域也是渐渐正移, 不同于理想的电化学体系 ( $E^0$  不随浓度变化);  $\Delta E_{\text{pc1}}$  (其值为  $E_{\text{pa1}} - E_{\text{pc1}}$ ) 随浓度变化规律为  $\Delta E_{\text{pc1}} = 0.077 + 0.037c_{\text{N}}$  ( $R=0.9985$ , 图3 insert 2), 呈现良好的线性关系, 且远大于可逆反应  $59/n$  ( $n$  为电极反应转移电子数) mV. 因为离子液体以离子状态存在, 其与硝基苯的相互作用非常强烈<sup>[23]</sup>, 远远不同于一般的极性溶剂, 其遵循的电化学规律也会与一般的电化学体系有很大不同.

浓度变化对峰2反应影响较为复杂.  $E_{\text{pc2}}$  随浓度变化规律为  $E_{\text{pc2}} = -2.14 + 0.35/(1 + \exp((c_{\text{N}} - 0.015)/0.42))$  ( $R=0.9994$ , 图4a), 随  $c_{\text{N}}$  增加  $E_{\text{pc2}}$  呈指数变化, 逐渐负移, 并达到最小值  $-2.14 \text{ V}$ , 说明反应随浓度增大而变得困难;  $E_2^0$  (虽然峰2的反应可逆性不如峰1, 但  $E_2^0$  仍以上述的方法近似得到  $(E_{\text{pc2}} + E_{\text{pa2}})/2$ ) 随

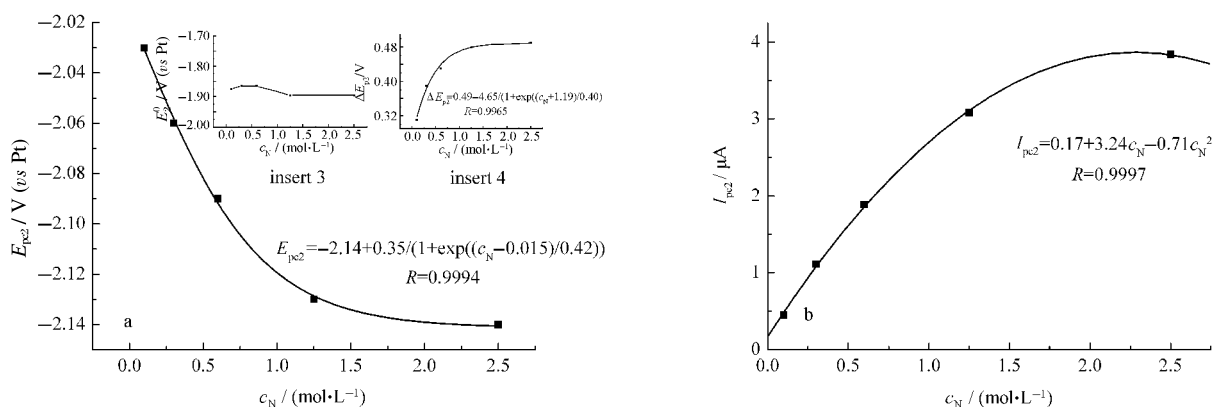


图 4 在 BMimBF<sub>4</sub> 中硝基苯浓度对循环伏安曲线峰 2 的影响

Fig.4 The influence of concentration of nitrobenzene on the first peak of cyclic voltammograms in BMimBF<sub>4</sub>

dot: experimental data, solid line: simulation curve; insert 3:  $E_2^0 - c_N$ , insert 4:  $\Delta E_{p2} - c_N$

浓度增加稍微负移,变化不大(图 4 中 insert 3); $\Delta E_{p2}$  (其值为  $E_{pa2} - E_{pc2}$ )随浓度变化规律为  $\Delta E_{p2} = 0.49 - 1.65 / (1 + \exp((c_N + 1.19) / 0.40))$  ( $R = 0.9965$ , insert 4), 随浓度呈指数增加,且远大于  $\Delta E_{p1}$ ,也说明反应 2 的可逆性小于反应 1 的可逆性; $I_{pc2}$  随浓度变化规律为  $I_{pc2} = 0.17 + 3.24c_N - 0.71c_N^2$  ( $R = 0.9997$ , 图 4b), 沿抛物线轨迹,低浓度时逐渐增加,高浓度时逐渐减小.由于峰 2 反应的底物是峰 1 反应的产物,硝基苯浓度对峰电流的影响与峰 1 相似.而对峰电位的影响则较为复杂,因为中间体的电荷密度随氮的价态降低而增大,离子液体的咪唑阳离子对其作用更加强烈,而四氟硼酸阴离子的作用在减弱,其相对稳定性提高,进一步还原的活性降低;而硝基苯与离子液体缔合作用的影响主要体现在增加了电迁移的阻力,而使峰电位负移,可逆性降低.

## 2.2.2 水的浓度的影响

由图 5(insert 5)、图 6a 可知,随着离子液体中水的含量增加,峰 1 电极反应的正、逆向反应峰电位正移,峰电位之差逐渐增加(见表 3); $c_H$ (水的摩尔浓度)为 4.5–6.0 mol·L<sup>-1</sup> 时,变化率明显变大.峰电流随浓度变化规律为  $I_{pc1} = 1.14 + 0.32c_H - 0.014c_H^2$ ,沿抛物线轨迹,低浓度时逐渐增加,高浓度时逐渐减小(图 6b),而逆向反应的峰电流在  $c_H$  约为 6 mol·L<sup>-1</sup> 时达到最大后迅速减小(表 3).这是因为水在体系中产生几方面的作用,首先,它是质子的来源,是随后化学反应的反应物,其浓度的增加使随后反应速度增加,使电极反应的产物消耗速度加快,从而使逆向反应的速度降低,使净电流增加,这也与水的比例低时可逆性更好相吻合;其次,水的增加使溶液粘度降低,电导率上升,电流增大,峰电位正移,而水的增加同时也会使离子液体的相对浓度降低,导致电导率下降;再者,由于水和离子液体的相互作用,水和两个 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 形成氢键<sup>[24]</sup>,使水处于束缚状态,离子液体因与水缔合而体积变大,粘度增加,使得溶液电阻变大,峰电位

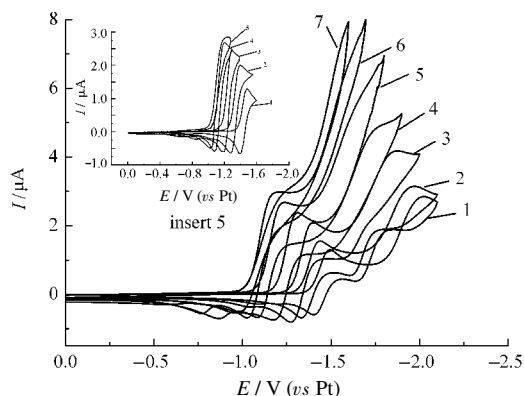


图 5 硝基苯在不同浓度的 BMimBF<sub>4</sub>-r 水中的循环伏安曲线

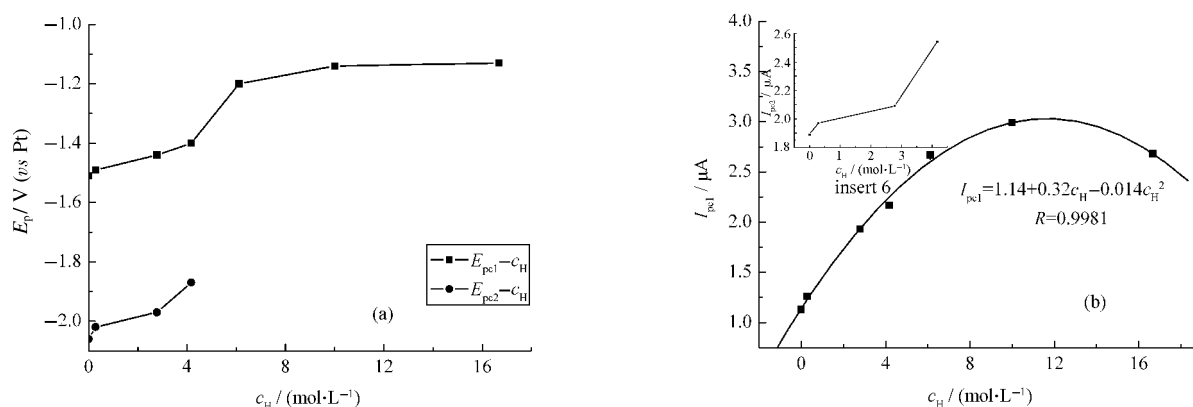
Fig.5 Cyclic voltammograms of nitrobenzene in various ratios of BMimBF<sub>4</sub> and water

298 K,  $\nu = 0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ; BMimBF<sub>4</sub> + 0.6 mol·L<sup>-1</sup> nitrobenzene +  $\alpha$  H<sub>2</sub>O: 1) 0, 2) 0.28, 3) 2.78, 4) 4.17, 5) 6.11, 6) 10.00, 7) 16.67 mol·L<sup>-1</sup>; insert 5 (scanning at first peak): 1) 0.28, 2) 2.78, 3) 4.17, 4) 6.11, 5) 10.00 mol·L<sup>-1</sup>

表 3 硝基苯在不同浓度的离子液体 BMimBF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 中的循环伏安曲线的峰参数

Table 3 The parameters of cyclic voltammograms of nitrobenzene in various ratios of BMimBF<sub>4</sub> and water

$c_H$ (mol·L <sup>-1</sup> )	$E_{pc1}/V$	$E_{pa1}/V$	$E_{pc2}/V$	$E_{pa2}/V$	$I_{pc1}/\mu A$	$I_{pa1}/\mu A$	$I_{pc2}/\mu A$	$I_{pa2}/\mu A$
0	-1.51	-1.42	-2.06	-1.64	1.13	0.83	1.89	1.33
0.28	-1.49	-1.40	-2.02	-1.63	1.26	1.15	1.97	1.42
2.78	-1.44	-1.33	-1.97	-1.61	1.93	1.81	2.09	1.56
4.17	-1.40	-1.28	-1.87	-1.54	2.17	1.82	2.54	0.67
6.11	-1.20	-1.08	-	-	2.67	2.01	-	-
10.00	-1.14	-1.02	-	-	2.99	1.52	-	-
16.67	-1.13	-0.99	-	-	2.68	0.72	-	-

图 6 在 BMimBF<sub>4</sub> 中水的浓度对硝基苯循环伏安曲线的影响Fig.6 The influence of concentration of water on cyclic voltammograms of nitrobenzene in BMimBF<sub>4</sub>dot: experimental data, solid line: simulation curve; insert 6:  $I_{pc2}-c_H$ 

负移, 电流减小. 几方面的作用相互消长, 使得水浓度在 4.5–6 mol·L<sup>-1</sup> 成为峰电位的突变区域, 峰电流变化出现转折点.

由图 5、图 6a、6b(insert 6)可知水对硝基苯还原峰 2 电极反应的影响. 可以看出, 随着水的浓度增加, 电极反应峰电位正移, 峰电流增加,  $c_H$  大于 4.17 mol·L<sup>-1</sup> 以后, 逐渐和峰 1、峰 3 电极反应靠近, 且逐渐消失, 因为体系中溶剂的性质随水的增加由以离子液体为主向以水为主的方向转变, 电极反应的特性也就渐渐改变.

### 2.3 硝基苯电还原机理探讨

根据上述研究结果, 可以初步推断在实验条件下, 硝基苯在离子液体中电还原的反应机理. 如图 7 所示(图中咪唑阳离子的正电荷应是离域在环上, 氮上密度更大一些, 为方便, 将电荷标注在氮上), 离子液体与硝基苯、及其还原过程中产生的中间体和产

物之间存在着很强的相互作用, 而这种作用主要是咪唑阳离子的吸电子作用, 与上述物质的氧氮上的孤对电子(或负离子)、氮氧双键上的  $\pi$  电子、苯环上的共轭  $\pi$  电子之间产生的吸电子效应, 使得上述物质的还原活性提高, 而四氟硼酸阴离子与上述物质中荷正电氮的电性作用则降低还原活性, 但因为氮被苯环和氧等包围而使这种作用较弱, 当氮上正电性减小时, 这种作用就会很快消失; 同时由于咪唑阳离子与上述物质的强烈电性作用而产生的缔合使得这些物质具有较大的空间位阻, 而使得电极反应活性降低. 随着硝基的不断还原, 电性作用渐渐减弱, 空间位阻作用逐步显示作用. 硝基苯还原为偶氮苯的过程中, 经历了由 a 到 g 的复杂电极反应过程和随后的化学反应过程. 硝基苯到 a(硝基苯负离子自由基)的还原过程对应于图 1 中循环伏安曲线电流峰 1 所对应的反应, 该反应具有一定的可逆性, 为准

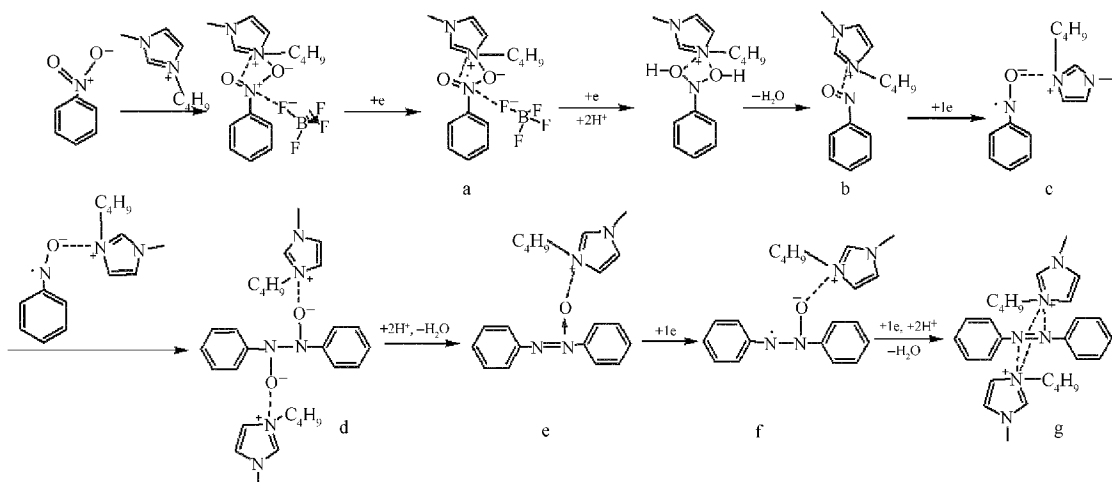


图 7 离子液体中硝基苯电还原机理

Fig.7 Mechanism of electroreduction of nitrobenzene in ionic liquid

可逆反应,与 Lagrost 等<sup>[23]</sup>研究结果相吻合.由 a 还原为 b(亚硝基苯)和 b 还原为 c(亚硝基苯负离子自由基),对应图 1 第二个电流峰的反应,其中,由 b 还原为 c 也是一个准可逆过程,但由于随后的自由基偶合反应(c→d)速度很快,逆向扫描的可逆峰不太明显,与 Asirvatham<sup>[15]</sup>在 *N,N*-二甲基甲酰胺中研究亚硝基苯在铂电极上电还原的结果相似,也由峰 1 稍负处电解主要产生氧化偶氮苯得到验证.由 e(氧化偶氮苯)到 f(氧化偶氮苯负离子自由基)和 f 到 g(偶氮苯)对应曲线上第三个电流峰的反应,由于和介质的析氢或咪唑阳离子的还原反应相互影响,e→f 的可逆性很难判断.在反应中,亚硝基苯负离子自由基主要发生偶合,而不是进一步还原产生苯胺或继续还原为苯胺,产物中也未检测到苯胺或苯胺,说明在 BMimBF<sub>4</sub> 中硝基苯电还原具有较高的选择性,这是因为 BMimBF<sub>4</sub> 的咪唑阳离子为平面环状结构,与亚硝基苯负离子自由基产生缔合体使其电荷分散而趋于稳定,并产生巨大的空间位阻,使之更具有反应选择性,从而产生自由基偶合而不发生进一步的还原.生成的偶氮苯同样由于缔合体巨大的空间位阻而失去进一步还原的活性,这也可从 -2.5 V 恒电位电解无进一步还原产物得到证明.

### 3 结 论

(1) 硝基苯能够在离子液体 BMimBF<sub>4</sub> 中进行电还原,电极反应具有较高的转化率和选择性.其还原经历三步电极反应,进行双分子 8 电子转移过程,伴随有自由基偶合和质子化反应,产物为偶氮苯.

(2) 硝基苯与离子液体 BMimBF<sub>4</sub> 存在强烈的相互作用,循环伏安曲线峰 1 随硝基苯浓度增加峰电位沿抛物线轨迹先有较大的正移后负移,峰电流随浓度沿抛物线轨迹先增大后减小;峰 2 随硝基苯浓度增加峰电位负移,峰电流沿抛物线轨迹先增大后减小.

(3) 硝基苯在 BMimBF<sub>4</sub>-水中的电还原过程也受到水的影响,随着水量的增加,峰 1 峰电位正移,峰电流沿抛物线轨迹先增大后减小;峰 2 峰电位正移,峰电流增大,并逐渐与峰 1、峰 3 电极反应重叠.

### References

- 1 Xi, L. X.; Liu, Y. L.; Shi, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2003**, *192*: 1
- 2 Ghosh, S. K.; Mandal, M.; Kundu, S.; Nath, S.; Pal, T. *Applied Catalysis A: General*, **2004**, *268*: 61
- 3 Tada, H.; Ishida, T.; Takao, A.; Ito, S. *Langmuir*, **2004**, *20*: 7898
- 4 Tada, H.; Ishida, T.; Takao, A.; Ito, S.; Mukhopadhyay, S.; Akita, T.; Tanaka, K.; Kobayashi, H. *ChemPhysChem*, **2005**, *6*: 1537
- 5 Li, F.; Cui, J. N.; Qian, X. H.; Rong, Z. G.; Yi, X. *Chem. Commun.*, **2005**: 1901
- 6 Haber, F. *Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, **1898**, *5*: 235
- 7 Rubinsten, I. *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, *183*: 379
- 8 Nishihara, C.; Shindo, H. *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *202*: 231
- 9 Ma, C. A.; Zhang, W. K.; Huang, H.; Gan, Y. P. *Electrochemistry*, **1999**, *5*: 395 [马淳安, 张文魁, 黄 辉, 甘永平. 电化学, **1999**, *5*: 395]
- 10 Fan, L. J.; Yang, Y. W. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, *477*: 111
- 11 Polat, K.; Aksu, M. L. *J. Appl. Electrochem.*, **2002**, *32*: 217
- 12 Ma, C. A.; Huang, Y.; Zhang, W. M.; Li, G. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, *21*: 721 [马淳安, 黄 燊, 张为民, 李国华. 物理化学学报, **2005**, *21*: 721]
- 13 Pazdera, P.; Hlavacka, S. *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *246*: 399
- 14 Fawcett, W. R.; Lasia, A. *J. Phys. Chem.*, **1978**, *82*: 1114
- 15 Asirvatham, M. R.; Hawley, M. D. *Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem.*, **1974**, *57*: 179
- 16 Ma, C. A.; Zhang, W. K.; Huang, H.; Gan, Y. P. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, **2001**, *15*: 453 [马淳安, 张文魁, 黄 辉, 甘永平. 高等学校化学工程学报, **2001**, *15*: 453]
- 17 Ma, C. A.; Chu, Y. Q.; Tong, S. P.; Mao, X. B.; Li, M. C.; Zhu, Y. H. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, **2004**, *55*: 1971 [马淳安, 褚有群, 童少平, 毛信表, 李美超, 朱英红. 化学工程, **2004**, *55*: 1971]
- 18 Buzzeo, M. C.; Evans, R. G.; Compton, R. G. *ChemPhysChem*, **2004**, *5*: 1106
- 19 Khan, F. A.; Dash, J.; Sudheer, C.; Gupta, R. K. *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*: 7783
- 20 Rai, G.; Jeong, J. M.; Lee, Y. S.; Lee, D. S.; Chung, J. K.; Lee, M. C. *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*: 3987
- 21 Wang, H.; He, M. Y.; Lu, J. X. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2005**, *26*: 326 [王 欢, 何鸣元, 陆嘉星. 高等学校化学学报, **2005**, *26*: 326]
- 22 Doherty, A. P.; Brooks, C. A. *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*: 3821
- 23 Lagrost, C.; Preda, L.; Volanschi, E.; Hapiot, P. *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, *585*: 1
- 24 Cammarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A. L.; Welton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*: 5192