

2-硝基丙烷在硫酸介质中的电化学还原

甘永平* 张文魁 黄 辉 夏新辉
(浙江工业大学化工与材料学院 杭州 310032)

摘 要 采用线性扫描的方法,研究了 2-硝基丙烷在硫酸介质中的电还原行为,结果表明,2-硝基丙烷在铜、镍、铅、石墨和铜汞齐电极上具有良好的电化学还原活性,其峰电位分别为 -0.54 -0.56 -0.55 -0.64 和 -0.90 V (vs SCE),在 $1\ 000\ \text{A}\ \text{m}^{-2}$ 的电流密度下电解还原 2-硝基丙烷合成 *N*-异丙基羟胺,均可获得 85% 以上的反应收率和 67% 以上的电流效率,其中铅电极是最理想的电极材料,在电流密度为 $100\sim 1\ 500\ \text{A}\ \text{m}^{-2}$ 内电解,可获得约 90% 的反应收率和 80% 以上的电流效率,铅电极上的电还原过程主要由扩散控制。

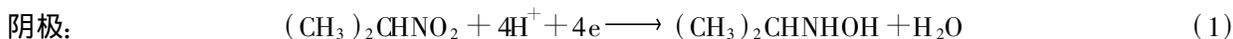
关键词 硝基丙烷, *N*-异丙基羟胺, 电化学还原

中图分类号: O 646.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)07-0808-04

硝基化合物电还原合成胺或羟胺是一类重要的有机合成反应,其中芳族硝基化合物电还原合成苯胺及衍生物的反应已被广泛研究^[1~3],但脂肪族硝基烷烃电还原合成 *N*-烷基羟胺及反应特性研究还很少^[4~5]。随着 *N*-烷基羟胺在 1,3-偶极环加成反应, *N*-烷基化反应以及核废料处理和回收领域的广泛应用^[6~8],以 Pd/C、Pt/Rh/C 等贵金属为催化剂,催化氢化硝基烷烃合成 *N*-烷基羟胺方法由于存在催化剂易中毒、反应选择性低和成本高等缺点^[9,10],已不能满足日益发展的制药和农药领域的要求。电化学合成 *N*-异丙基羟胺最早是采用铅汞齐为电极还原 2-硝基丙烷制备得到^[11],后来也采用一些贵金属修饰的催化电极和金属电极^[12,13]。本文对 2-硝基丙烷在硫酸介质中的电化学还原合成 *N*-异丙基羟胺工艺及电化学行为进行了研究,研究结果为工业上合成 *N*-异丙基羟胺提供了一种有价值的合成方法。合成反应式为:



与高压氢化法相比,电解法合成 *N*-烷基羟胺及其硫酸盐具有反应条件温和,分离工艺简单,原子利用率高等特点,是一种绿色的、低成本的合成工艺。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

M 273 型电化学综合仪 (美国 EG&G, PARC 公司);美国 Nicolet 670 型傅里叶红外光谱仪; Plus 400 型核磁共振仪 (美国 VARIAN 公司),溶剂 CDCl₃,内标 TMS; CP3800 Saturn 2000 型气相色谱-质谱联用仪 (美国 VARIAN 公司); WRS-1A 型数字熔点仪 (上海浦东物理光学仪器厂)。阳离子膜 (DF120 山东天维膜技术有限公司); 2-硝基丙烷 (分析纯),其余试剂均为化学纯。

1.2 电化学测量

电化学测试在自制的三电极体系中进行,阴、阳极之间用多孔陶瓷分隔。研究电极为镶嵌于聚丙烯中的圆形平面电极,端面面积均为 $0.1\ \text{cm}^2$,辅助电极为大面积 Pt 片电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。阴极液为 $1\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.05\ \text{mol/L}\ (\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$,阳极液为 $1\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液,分别测试铜、铜汞齐、铅、镍和石墨电极上的线性伏安扫描和铅电极上的循环伏安特性。电极表面均用金相砂纸

打磨成镜面后清洗, 测试前通 N_2 气处理, 测试温度均为室温。

1.3 不同电极材料上 *N*-异丙基羟胺及硫酸盐的电解合成

电合成装置采用自制的 H 型隔膜电解槽, 阳极为钛铌钽氧化物电极, 阴极铅电极, 电极面积均为 0.5 dm^2 , 隔膜为阳离子膜。阴极室中加入 $100 \text{ mL } 1 \text{ mol/L } H_2SO_4$ 溶液和 $17.8 \text{ g } (CH_3)_2CHNO_2$ (0.2 mol) (加入 4.0 g 后按电量连续补加), 阳极室中加入 100 mL 相同浓度的 H_2SO_4 溶液, 以 5 A (电流密度 $1000 \text{ A } m^{-2}$) 的电流恒电流电解 4.3 h 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 电解液温度通过外循环控制为室温。电解结束后, 阴极液进行减压蒸馏, 蒸去绝大部分水, 馏分中回收未反应的 $(CH_3)_2CHNO_2$ 0.9 g 残余物为浅黄色稠状液, 用 $40\% NaOH$ 中和至 $pH=8$ 得白色浆状物, 用 200 mL 无水乙醚, 分 2 次提取, 得到接近无色的乙醚溶液, 用无水 Na_2SO_4 干燥后, 回收乙醚, 得到白色针状晶体 $(CH_3)_2CHNHOH$ 12.9 g 熔点 $70 \sim 72 \text{ }^\circ\text{C}$, 收率 90.6% 。 $(CH_3)_2CHNHOH$, IR σ /cm^{-1} : $3416(O-H, N-H)$, $3150(N-H)$, $2966(CH-CH_3)$, $1586(\delta_{NH})$; $^1H NMR$, δ : $1.22(s, J=6.0 \text{ Hz } 6H, CH(CH_3)_2)$, $3.15(m, 1H, CH(CH_3)_2)$, $5.3 \sim 5.7(m, 2H, NH, OH)$; MS (70 eV) $m/z(\%)$: $76(M^+ + H, 26)$, $60(100)$, $42(70)$ 。

分别采用铜、铜汞齐、镍和石墨电极作阴极进行同样的实验, 回收 $(CH_3)_2CHNO_2$ 分别为 2.1 、 0.4 、 4.8 和 3.6 g 得到 $(CH_3)_2CHNHOH$ 固体分别为 11.6 、 12.6 、 10.1 和 10.6 g 。

2 结果与讨论

2.1 2 硝基丙烷在铅电极上的电化学还原特性

图 1 是 2 硝基丙烷在铅电极上的循环伏安曲线, 图中出现 1 对还原氧化峰, 其中氧化反应峰电流和还原反应峰电流的比值约等于 1, i_p 与 $v^{1/2}$ 比值为—常数, 在低扫描速率下氧化峰电位和还原峰电位之差接近 15 mV , 并且峰电位随扫描速率增加时增大, 表明 2 硝基丙烷在铅电极上的电还原反应为 4 电子可逆反应^[14]。随着扫描速率的增大, 还原峰电位负移, 峰电流增大, 在低扫描速率下, 趋向出现峰电流平台, 表明电化学还原 2 硝基丙烷受扩散控制。

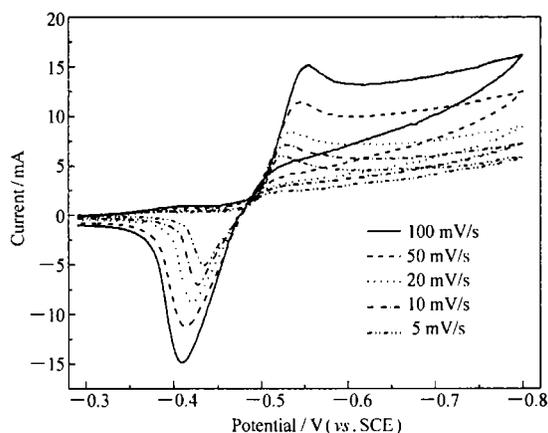


图 1 2 硝基丙烷在铅电极上的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammogram curves of 2-nitropropane on the Pb electrode

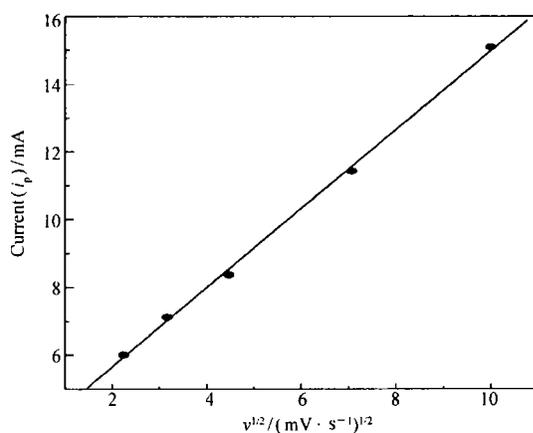


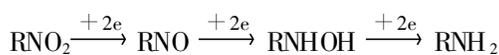
图 2 峰电流 (i_p) 与扫描速率平方根 ($v^{1/2}$) 的关系

Fig 2 The relationship between peak current (i_p) and $v^{1/2}$

图 2 是将还原反应峰电流 (i_p) 和扫描速率的平方根 ($v^{1/2}$) 作图并拟合, 表现出良好的线性关系, 进一步表明电化学还原 2 硝基丙烷的反应受反应物扩散控制。因此在电解反应中需要保持良好的传质, 提高产物的扩散速度, 减小产物在电极上的吸附, 有利提高反应的产率和选择性。

2.2 硝基丙烷电还原合成 *N*-异丙基羟胺

2.2.1 电极材料的影响 图 3 是 2 硝基丙烷在不同电极上线性扫描伏安曲线。由图可见, 2 硝基丙烷在铜、镍、铅、石墨和铜汞齐电极上均有明显的电化学还原活性, 其峰电位分别为 -0.54 、 -0.56 、 -0.55 、 -0.64 和 -0.9 V (vs SCE, 下同) 左右。硝基化合物的电还原可能经过如下过程^[15]:



(R 为烷基或芳基)

存在 2、4 和 6 电子反应产物, 图 3 中均只出现 1 个 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$ 还原为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNHOH}$ 的 4 电子还原峰, 可能由于 2 电子反应中间体 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}$ 不稳定, 存在时间短, 被 4 电子反应峰掩盖^[14], 未观察到 6 电子反应峰, 表明在硫酸介质中, 硫酸异丙基羟胺盐性质稳定, 水溶性好, 不易吸附在电极表面被进一步还原为副产物 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$, 因此在硫酸介质中电还原 2 硝基丙烷具有较好的反应选择性。但石墨电极容易发生腐蚀掉粉, 铜汞齐电极容易被污染, 并导致产物中含有微量的汞金属离子, 污染电解产物, 镍电极在电解过程中存在化学溶解, 铜电极在断电状态下易产生铜绿被腐蚀, 需要保持连续电解状态, 这些电极在电解过程中缺乏足够的稳定性。而铅电极反应电位低 (-0.55 V)、析氢电位高 (-0.92 V), 析氢电位和反应电位相差 0.37 V , 且耐硫酸腐蚀, 是一种更合适的电极材料。

表 1 是 2 硝基丙烷在不同电极上的电还原结果 (电流密度 1000 A m^{-2}), 铅、铜等 5 种电极上均取得超过 85% 的反应收率, 其中镍电极活性最高, 可能镍电极表面具有较强的吸附原子 H 特性, 在直接电还原 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$ 的同时, 还表现出一定的电催化性能, 镍电极由于析氢过电位低, 图 3 极化曲线显示在电还原 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$ 的同时伴随着析氢反应, 因此镍电极上电还原 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$ 的电流效率低。铜和石墨电极电流效率较低也同样是存在不同程度的析氢反应。实验中发现 Cu-Hg 合金电极吸附能力强, 表面容易被污染, 产物 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNHOH}$ 易被进一步还原为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$, 降低反应的选择性。铅电极则可取得 90.6% 的合成收率和 85.8% 的电流效率, 并在电解过程中性能稳定, 是一种具有工业应用前景的电极材料。

表 1 2 硝基丙烷在不同电极上的电还原

Table 1 Electrochemical reduction of 2 nitropropane on different electrodes

Materials	Yield %	Current efficiency %	Materials	Yield %	Current efficiency %
Pb	90.6	85.8	Ni	92.2	67.1
Cu	87.7	77.1	Graphite	88.6	70.5
Cu-Hg	85.9	82.5			

2.2.2 电流密度的影响 表 2 为 2 硝基丙烷在铅电极上不同电流密度下的电还原结果, 表明在电流密度低于 1500 A m^{-2} 时, 电解反应具有 80% 的电流效率和 89% 以上的反应收率, 随着电流的增大, 电流效率迅速下降, 当电流密度超过 1500 A m^{-2} 时, 析氢反应成为主反应, 同时伴随着一定程度的产物硫酸 N-异丙基羟胺盐被进一步还原为异丙基胺硫酸盐, 反应的收率和选择性均降低, 因此以铅电极为阴极, 电还原 2 硝基丙烷更合适的电流密度范围是 $100 \sim 1500 \text{ A m}^{-2}$ 。

表 2 2 硝基丙烷不同电流密度下铅电极上的电还原结果

Table 2 Electroreduction of 2 nitropropane on Pb electrode at different current densities

Current density $(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	Yield %	Current efficiency %	Current density $(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	Yield %	Current efficiency %
100	90.0	86.4	2000	86.4	75.1
500	90.1	86.0	2500	82.6	50.5
1000	90.6	85.8	3000	76.3	38.9
1500	89.1	80.5			

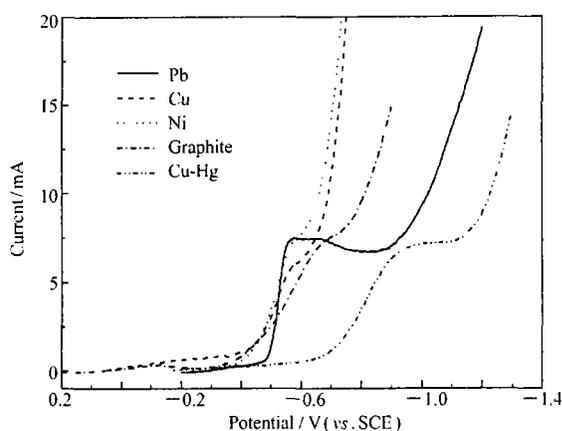


图 3 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$ 在不同电极上的伏安扫描曲线
Fig 3 Linear polarization curves of 2 nitropropane on different electrodes
scan rate: 20 mV/s

参 考 文 献

- 1 Maria G Fialho O. *Electrochim Acta* [J], 2003 **15** 1 829
- 2 Bob S Sob BUSTANANTE E. *J Electroanal Chem* [J], 2000 **492** 54
- 3 CHU Dao Bao(褚道葆), YAO Wen Li(姚文俐), WANG Jin Ping(王金平), *et al Chin J Appl Chem*(应用化学), 2004 **10** 1 006
- 4 Francisco B Manuela R. *J Electroanal Chem* [J], 1999 **474** 60
- 5 Kariya C, Singh P. *J Electroanal Chem* [J], 2004 **563** 203
- 6 Fiores F G Zantta N. *Tetrahedron Lett* [J], 2002 **43** 5 005
- 7 Frank E W olfing J. *Tetrahedron* [J], 2002 **58** 6 843
- 8 Cau D C, Celine. *Indus Eng Chem Res* [J], 2004 **17** 3 721
- 9 Koperska M, Ostrowska J. *Przemysl Chem* [J], 1970 **10** 594
- 10 Grishina T M, Lebedeva O K. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* [J], 1982 **2** 490
- 11 Leeds M W, Smith G B. *J Electrochem Soc* [J], 1951 **98** 129
- 12 Grishina T M, Kolganova L I. *Elektrokhimiya* [J], 1977 **7** 1 043
- 13 Scott K. *Bull Electrochem* [J], 1993 **4** 161
- 14 Anson HUANG Wei Zeng(黄慰曾) Tran(译). *Electrochemistry and Electroanalysis*(电化学和电分析)[M]. Beijing (北京): Beijing University Press(北京大学出版社), 1983 86
- 15 Bautista Martinez J A, Gonzalez I. *Electrochim Acta* [J], 2004 **49** 3 403

Electrochemical Reduction of 2-Nitropropane in Sulfuric Acid

GAN Yong Ping^{*}, ZHANG Wen Kui, HUANG Hui, XIA Xin-Hui
(College of Chemical Engineering and Materials Science
Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract The electrochemical reduction of 2-nitropropane to *N*-isopropylhydroxylamine in sulfuric acid was investigated by linear scanning and cyclic voltammogram measurements. The results show that the Cu, Ni, Pb, graphite and Cu-Hg electrodes exhibit good electrochemical activities for 2-nitropropane reduction and the peak potentials are at -0.54, -0.56, -0.55, -0.64 and -0.9 V (vs SCE), respectively. When the preparative electrolyses were conducted at a current density of 1 000 A /m², the product yields and current efficiency obtained were higher than 85% and 67%, respectively. The Pb electrode was found to be the most suitable cathode material which presented a yield of about 90% and a current efficiency of over 80%. The electrochemical reduction of 2-nitropropane on the Pb electrode is controlled by the diffusion process.

Keywords nitropropane; *N*-isopropylhydroxylamine; electrochemical reduction