

文章编号: 1004-5929(2002)02-0090-04

苯在铂电极上溴代反应的共焦显微拉曼光谱研究*

刘国坤¹, 任 斌², 顾仁敖¹, 王仲权², 田中群²

(1. 苏州大学化学系, 苏州 215006; 2. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘 要: 本文主要利用共焦显微拉曼技术检测 KBr 溶液中苯在光滑铂电极上的取代反应。结果表明, 苯在 1.2V 时将和溴离子在氧化产生的溴自由基发生溴代反应, 与氯代反应相比, 溴代反应更剧烈、产物更复杂、更容易受光照影响。

关键词: 苯; 铂电极; 共焦显微拉曼光谱; 溴代

中图分类号: O657.37 文献标识码: A

The Study on Bromization of Benzene on the Platinum Electrode By Confocal Microprobe Raman Spectroscopy

LIU Guo-kun¹, REN Bin², GU Ren-ao¹, TIAN Zhong-qun²

(1. Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou, 215006, China; 2. Department of Chemistry, The State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The substitution reaction of benzene on a smooth platinum electrode in KBr solution has been monitored by Raman spectroscopy. The result shows that benzene will react with bromide radical originated from bromide ion when potential is positive-shifted to 1.2V. Compared with chlorination, bromination is obviously more drastic, more sensitive to irradiation, and products are more complicated.

Key words: Benzene; Platinum electrode; Confocal Microprobe Raman spectroscopy; Bromization

前 言

芳香族化合物在工农业生产上有许多重要用途如金属防腐剂、光亮剂、润滑剂等, 但它们的危害也极大, 如何最大限度的发挥芳香化合物的功效并尽可能消除其对环境的污染一直是人们多年以来不懈的追求。苯作为最简单而典型的芳香化合物也就成为人们攻关的突破口, 对苯的研究主要从吸附(化学和物理吸附)、加氢还原、氧化三个方面着手。人们试图通过各种方法如 EELS、HREELS、DEMS、IRRAS、TDS 等研究苯在金属表面的吸附行为, 大多数结果都表明苯在通常情况下以平躺或略倾斜方式吸附于金属表面。而加氢还原和氧化则是将苯变废为宝的两种重要途径。电化学体系中苯一般直接加氢还原成环己烷, 但是利用 DEMS 也有人检测到痕量的环己烯^[1]。电化学体系中在不同电极上苯的氧化产物也有所不同: 苯在 Pt、Rh、Pd 等过渡金属电极上主要被氧化为二氧化碳^[2,3],

* 收稿日期: 2001-07-31

基金项目: 国家自然科学基金: 29833060, 29903009, 教育部重点项目: 99177, 江苏省自然科学基金资助

在玻碳电极上却被氧化为醌或氢醌等一些类醌化合物^[4]。但所有这些苯的电化学研究体系的支持电解质一般都用于 H_2SO_4 、 HClO_4 等酸性介质, 将支持电解质换为 KCl 、 KBr 等中性介质后却发现, 苯在电位正移至一定时将与支持电解质中卤素离子发生取代反应生成卤代苯, 且卤代效率随支持电解质浓度的增加而提高, 所得卤代产物也就更复杂。我们还利用共焦显微拉曼技术可以清晰观察表面的优势, 从微观水平上实时跟踪了表面发生的反应。虽然近年来铂系金属对苯及其同系物加氢还原及取代的催化研究得到了迅猛发展, 但一般都需要高温、高压作为前提^[5], 消耗大量的能源; 而电化学在常温常压下就可以实现卤代。电化学卤代有可能和加氢还原、氧化一样也可以作为一种新技术来消除工业废水中苯的污染。本文将给出苯在 KBr 为支持电解质的铂电极上溴代反应的初步结果。

仪器和实验

拉曼光谱检测采用法国 Dilor 公司的 LabRam iv 型共焦显微拉曼系统: 激光波长为 632.8 nm, 谱仪的狭缝宽度为 200 μm , 针孔大小为 800 μm , 实验中采用 50 倍长焦显微镜头。工作电极是直径约为 2 mm 的多晶铂圆柱电极, 辅助和参比电极分别为铂环和饱和甘汞电极 (SCE), 所用溶液均用分析纯试剂和超纯水配制。工作电极的处理如下: 用 6# 砂纸、3 μm 、1 μm 、0.3 μm Al_2O_3 粉依次抛光至电极呈镜面后超声清洗, 在 0.5M H_2SO_4 中 -0.22V ~ 1.25V 区间多次循环扫描至 CV 图稳定以清洗电极表面。

结果和讨论

将按上法处理好的铂电极装入拉曼池中并用超纯水冲洗干净, 开路状态下加入约 10 ml 0.1 M KBr 作为支持电解质并滴入一滴苯 (约 10 mml), 此时所得溶液为苯的过饱和溶液。电位于 1.2 V 之前所采到的表面拉曼谱信号非常微弱, 完全掩盖在溶液信号中。图 1 给出 1.0 V 时表面谱, 可以看出此时仅能检测到 992cm^{-1} 苯环的全对称环呼吸振动。电位正于 1.2 V 时从显微镜下可观察到表面上出现许多黑点, 这些黑点的直径大多小于 1 μm , 停留一段时间后黑点逐渐长大并形成清晰的无色液滴, 值得注意的是表面液滴分布相当均匀且大小基本一致, 而个别液滴远离平均水平可能是由于光滑铂电极表面仍有少许刻痕所致。表面液滴将随电位的正移而继续长大至一定大小后趋于稳定。图 2 给出在 1.4 V 时所检测到的表面液滴谱, a 图为体系稳定 (根据电流和表面液滴判断) 后得到的谱线, 除了 992cm^{-1} 峰归属于苯的环呼吸振动外, 其余皆为溴代产物的谱峰 (由于谱峰过于复杂难以推断具有哪些溴代物种)。b 是 a 线采谱后间隔 10 秒后所得谱线, 可以观察到两条谱线存在明显的区别, 尤其是 304cm^{-1} 处峰强有明显的增强, 由于这两谱是在改变电位使体系处于稳定后才开始采谱, 因而可以排除电位因素的影响。更有可能的是由于采谱过程中激光的照射促进了溴代反应的进一步进行。实验中可以观察到电极边缘部分溶液呈黄色 (极少量), 可能是溴离子在正电位下被氧化所生成的溴溶解于水中所致, 因此我们推测在正电位下吸附于电极表面的 Br^- 被氧化生成高活性的中间体 Br^{\cdot} , 在铂的催化下与苯发生取代反应生成溴代产物, 并且光照也可以促进这一反应的进行。图 3 给出电极表面的液滴光照前后的图象, 分别对应于图 2 拉曼谱图中的 a 和 b, 在图象中呈黑色部分为长时间光照点, 这表明光照确实可以促进表面物种的变化。 992cm^{-1} 峰增强很多可能是表面液滴中苯或间二溴苯 (间二溴苯拉曼谱图中 992cm^{-1} 为较强峰) 的浓度提高所致。但光照并不能无限促进反应进行, 当光照超过 30 秒后表面液滴谱图将不再随光照时间的延长而改变。

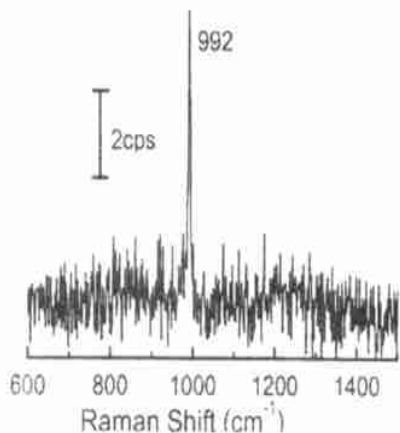


Fig 1 Raman spectra of benzene in the interface on a smooth Pt electrode.

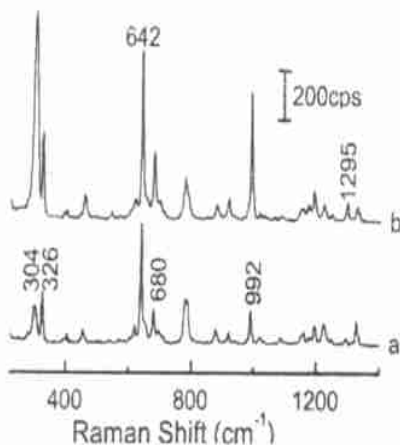


Fig 2 Raman spectra of bromination compounds on a smooth Pt electrode with different irradiation time at 1.4V.

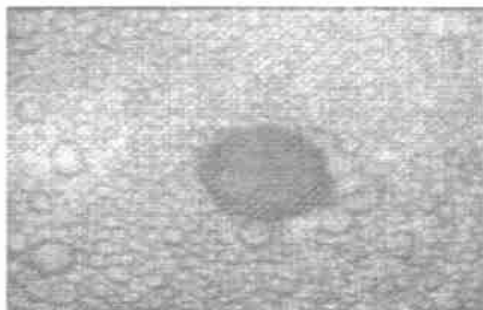
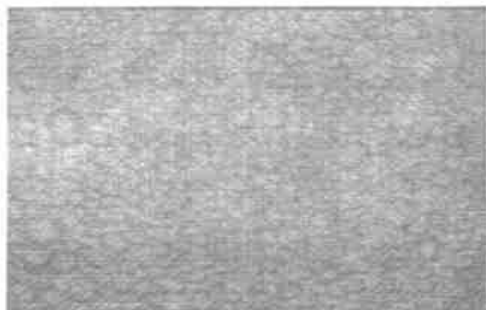


Fig 3 Diffusion of benzene drops on a smooth Pt electrode at 1.4V. The left figure is obtained before collecting the Raman signal, the right is at the same spot after laser irradiation. Area: 120, 120 μ m.

当电位负于-0.6V时,表面物种组成将发生变化,同时可观察到表面液滴不断的消长。图4给出在-1.0V时表面某一点不同部位处的拉曼谱,(a)为未长时间光照点,(b)为长时间光照变黑点,两张谱图存在的明显区别说明这两部分对应着不同的物质。表面绝大部分为无色液滴,这些点的拉曼谱与苯体相谱基本相同说明无色液滴应为苯。由于此时体系处于负电位,排除了电场力诱导苯吸附的可能,而极有可能是取代反应随电位变化的可逆性。当电位负移至-0.6V左右时,溴代苯可与吸附于电极表面的较高活性的氢反应而被还原成苯。长时间光照点可能由于基底已发生变化从而导致该处溴代苯无法还原成苯。体系的整个反应过程可用方程式简单表示如下:

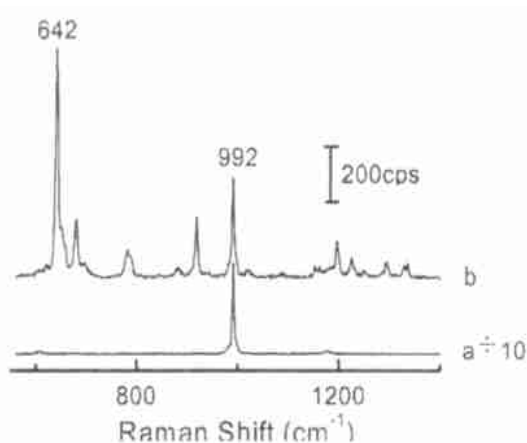
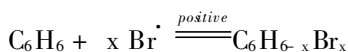
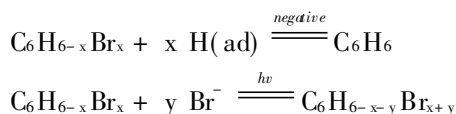


Fig 4 Raman spectra obtained at different spots on a smooth Pt electrode at -1.0V.



在正、负电位来回扫描时发现该现象重复性非常好,这也从一个侧面反映了电化学条件下溴代反应的可逆性。我们利用共焦显微拉曼技术从微观水平清晰观察并较详细地研究了表面反应的进程,表明该技术不仅在研究表面吸附,而且在研究表面反应(尤其是形成第三相)上有着巨大的潜力。

参考文献:

- [1] J. L. Rodriguez, E. Pastor, A Comparative Study on the Adsorption of Benzyl Alcohol, Toluene and Benzene on Platinum[J]. *Electrochim. Acta*, 2000, 45: 4279.
- [2] U. Schmiemann, Z. Jusys, H. Baltruschat, The Electrochemical Stability of Model Inhibitors: a DEMS Study on Adsorbed Benzene, Aniline and Pyridine on Mono- and Polycrystalline Pt, Rh and Pd Electrodes[J]. *Electrochim. Acta*, 1994, 39: 56.
- [3] F. Montilla, F. Huerta, E. Morallo, et al., Electrochemical Behaviour of Benzene on Platinum Electrodes[J]. *Electrochim. Acta*, 2000, 45: 4271.
- [4] K. W. Kim, M. Kuppaswamy, R. F. Savinell, Electrochemical Oxidation of Benzene at a Glassy Carbon Electrode[J]. *J. Appl. Electrochem*, 2000, 30: 543.
- [5] Y. Yasuhara, M. Nishino, A Novel Synthesis of Cyclohexanol derivatives by the Catalytic Hydrogenation of Benzene with Acid Additives[J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn* 1994, 67: 2779.