

## 异黄樟油素在铂电极上电氧化及原位拉曼光谱\*

钟起玲<sup>1</sup> 张小红<sup>2</sup> 栗晓琼<sup>1</sup> 章磊<sup>1</sup> 刘跃龙<sup>1</sup> 任斌<sup>3</sup> 田中群<sup>3</sup><sup>1</sup> 江西师范大学化学学院, 南昌 330027; <sup>2</sup> 温州师范学院化学与材料科学学院, 温州 325003;<sup>3</sup> 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 利用循环伏安法(CV)研究了异黄樟油素在铂电极上的电氧化行为, 当在  $-0.55 \sim 1.95$  V (*vs* Ag/AgCl 电极) 电位范围内进行扫描时, 其 CV 图有两个氧化峰和一个还原峰出现; 比较了异黄樟油素和黄樟油素这对异构体在铂电极上的电氧化行为; 探讨了异黄樟油素在铂电极上的电氧化反应机理. 同时, 通过开展原位表面增强拉曼光谱实验, 确定了异黄樟油素的电氧化发生在烯丙基的碳碳双键上.

关键词: 循环伏安法(CV), 异黄樟油素(ISF), 反应机理, 电氧化, 拉曼光谱

中图分类号: O646

几乎所有的樟科植物中, 都存在或多或少的黄樟油素, 而黄樟油素经碱异构化可得到异黄樟油素<sup>[1-2]</sup>, 异黄樟油素是合成香料胡椒醛的中间体. 目前, 在工业上, 主要以异黄樟油素为原料用化学氧化法来合成胡椒醛<sup>[3-4]</sup>, 但由于化学氧化法存在污染严重、废液难以处理、氧化条件苛刻和产物的进一步氧化等问题, 严重制约了其在工业上的发展. 随着有机电化学的发展, 以及电化学方法具有的污染少及选择性高等优点, 人们正在尝试采用电氧化异黄樟油素制备胡椒醛的新方法<sup>[5-6]</sup>. 而电氧化法又分为直接电氧化和间接电氧化法. 本文利用循环伏安法初步研究了非水体系中异黄樟油素在铂电极上的直接电氧化行为, 探讨了其反应机理, 并开展了电化学原位表面增强拉曼光谱研究.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

乙腈(AN)优级纯, 高氯酸锂分析纯, 异黄樟油素(ISF)<sup>[1]</sup> (经异构化,  $w = 99\%$ ). 电化学循环伏安实验采用 CHI631a 型电化学测试系统(上海辰华仪器厂生产). 拉曼光谱实验采用法国 Dilor 公司的 LabRamI 型共焦显微拉曼仪, 狭缝和针孔分别设置为 200 和 800  $\mu\text{m}$ , 用随机配置的 He-Ne 激光器, 激发线波长为 632.8 nm, 最大功率为 2.5 mW.

### 1.2 循环伏安图的测定

工作电极为面积 0.1  $\text{cm}^2$  的铂多晶电极, 铂丝为辅助电极, 银-氯化银电极为参比电极, 用盐桥连接, 底液为纯  $\text{CH}_3\text{CN} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4$ , 异黄樟油素的浓度分别配制成 0.005、0.05 和 0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 通入氮气 15 min 后进行测定. 实验中所用的铂电极经过 6#砂纸、0.5  $\mu\text{m}$ 、0.3  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  打磨抛光, 并用超纯水进行超声清洗. 在  $-0.55 \sim 1.95$  V (*vs* Ag/AgCl) 电位范围研究异黄樟油素在铂电极上的电氧化行为.

### 1.3 研究体系的选择

为了选择合适的研究体系, 首先研究了不同浓度的异黄樟油素在铂电极上的电氧化行为(见图 1), 由图 1 可见, 峰电流随着异黄樟油素的浓度的增加而增大, 而峰电位却随之正移, 这有可能是因为随着溶液浓度的增加, 溶液的电阻增加, 导致溶液的欧姆降增加, 造成欧姆极化过电位增大, 从而氧化电位正移. 当溶液浓度较低(如为 0.005  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )时, 其峰电流值较小. 当异黄樟油素浓度较大时(如为 0.10, 0.20  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 虽然其电流值有明显的增加, 但峰 I 和峰 II 不仅电位正移太大, 而且两峰峰形分离不明显, 且峰 II 电流几乎成线性增长, 难以确定其峰位置, 这不利于研究异黄樟油素的电氧化行为. 只有异黄樟油素浓度选择适当时, 其氧化峰电位、峰电流、峰形才有利于分析, 经分析选择 0.05  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  异黄樟油素作为研

2003-06-30 收到初稿, 2003-09-22 收到修改稿. 联系人: 钟起玲 (E-mail: zhqiling@163.com; Tel: 0791-8507786; Fax: 0791-8506164).

\*国家自然科学基金(20063001)和江西省自然科学基金资助项目

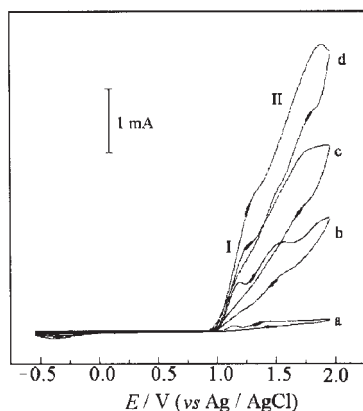


图 1 不同浓度异黄樟油素在光滑铂电极上的 CV 图

Fig. 1 CV curves of different concentration ISF on smooth Pt electrode

Base solution:  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 + \text{AN}$ ;

Scan rate:  $0.10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

$c_{\text{ISF}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : a) 0.005; b) 0.05; c) 0.10; d) 0.20

究体系,考察异黄樟油素在铂电极上的电氧化行为。

## 2 结果与讨论

### 2.1 异黄樟油素在光滑铂电极上的电氧化行为

图 2 是底液和异黄樟油素溶液在光滑铂电极上的 CV 图。由图 2 可见,当未加入 ISF,只对底液 ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 + \text{AN}$ ) 进行循环伏安扫描,仅看到双电层充电电流曲线,不存在底液的氧化还原峰,说明所选择的溶剂在此条件下稳定,不发生反应。当加入一定量的 ISF 后,从  $1.00 \text{ V}$  左右开始起峰,电流成直线增长,到达约  $1.2 \text{ V}$  时电流达到一峰值(峰 I),继而电流有一下降、随后又增加的过程;

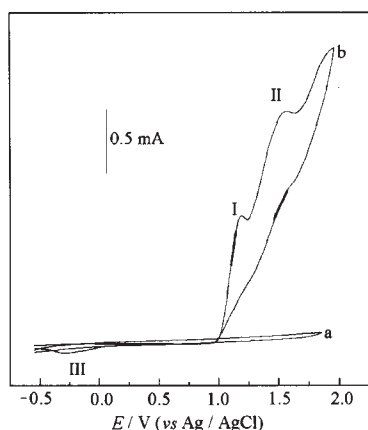


图 2 底液和异黄樟油素在光滑铂电极上的 CV 图

Fig. 2 CV curves of base solution and ISF on smooth Pt electrode

Base solution:  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 + \text{AN}$ ; Scan rate:  $0.10$

$\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $c_{\text{ISF}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : a) 0.00; b) 0.05

当电位上升到  $1.55 \text{ V}$  左右又出现一氧化峰(峰 II),且在此氧化过程中,可明显观察到有红色物质不断从电极表面逸出。反向扫描过程中,在  $1.95 \sim 1.00 \text{ V}$  的电位区间电流几乎成直线下降,直到  $-0.10 \text{ V}$  才出现一微小的还原峰(峰 III),由此可见异黄樟油素在铂电极上发生了多步复杂的电化学反应。

### 2.2 相同浓度的异黄樟油素在不同扫描速率下的电氧化行为

为了探讨 ISF 在铂电极上电氧化反应机理,考察了相同浓度的 ISF 在不同扫描速率下的电氧化行为,结果见表 1。由表 1 可见,随着扫速的增加,各峰所对应的峰电流、峰电位都增加,到  $0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  时,由于峰 II 的电位较正,随扫速的增大已移到电位窗口范围之外。当电位扫描速率比较慢时(如  $v = 0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ),CV 图中只看到两个氧化峰(I, II),而其还原峰 III 并不出现,当  $v$  较大时( $v > 0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ),还原峰才出现。氧化峰(I, II)峰电位随扫速的增加而正移,其峰电流随扫速的增大而增大。其对应的还原峰峰电位、峰电流也是随着扫速的增大而增加。可见,此过程为典型的准可逆氧化还原过程<sup>[7-8]</sup>。

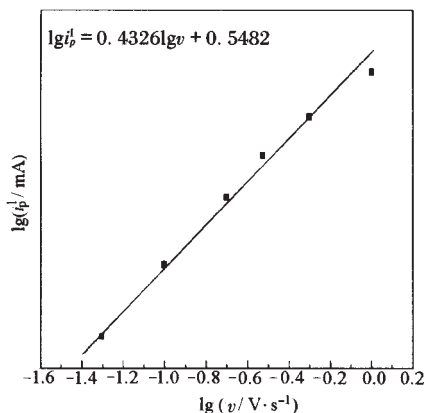
由表 1 还可看出,随扫速变大,  $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$  值变小。这是因为扫速慢时,氧化产物有足够的时间从电极表面扩散到溶液本体中去,从而聚集在电极表面的氧化产物少,其相应的还原电流值小;而当扫速大时,氧化产物来不及扩散,聚集在电极附近,回扫时,电流值自然增加,这充分说明氧化产物在还原时同样也受浓差扩散控制。

若以  $\lg i_p^{\text{I}}$  与  $\lg v$  作图,为一条直线(见图 3),求得直线的斜率为 0.43,小于 0.5,说明异黄樟油素在铂电极上的反应除受扩散控制外,还受化学反应速率控制。在发生第一步异相电子交换后,可能存在表 1 铂电极在  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ISF} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 + \text{CH}_3\text{CN}$  的体系中不同扫速下的峰电流和峰电位值

Table 1 The values of peak current and peak potential of Pt when scanning in  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ISF} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 + \text{CH}_3\text{CN}$  at different scan rate

$v / \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$	Peak I		Peak II		Peak III		$i_p^{\text{II}} / i_p^{\text{I}}$
	$E / \text{V}^{\text{a}}$	$i_p / \text{mA}$	$E / \text{V}$	$i_p / \text{mA}$	$-E / \text{V} - i_p / \text{mA}$	$-E / \text{V} - i_p / \text{mA}$	
0.05	1.23	0.924	1.66	1.756	—	—	—
0.10	1.27	1.308	1.70	2.280	0.31	0.034	66.59
0.20	1.33	1.811	1.73	2.854	0.28	0.110	25.97
0.30	1.35	2.217	1.77	3.501	0.25	0.291	12.05
0.50	1.40	2.672	1.86	4.518	0.32	0.903	5.00
1.00	1.45	3.317	1.91	5.403	0.37	1.893	2.85

Note: peak I, II, III see Fig. 2; a)  $E / \text{V}$  vs  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  electrode

图3  $\lg i_p^1$  与  $\lg v$  的关系曲线Fig. 3  $\lg i_p^1 - \lg v$ 

随后化学反应和第二步电极反应<sup>[8]</sup>.

### 2.3 非水体系中黄樟油素和异黄樟油素电氧化行为比较

图4为相同浓度(0.05 mol · L<sup>-1</sup>)的黄樟油素和异黄樟油素在乙腈溶剂中的CV图,扫速为0.1 V · s<sup>-1</sup>.由图可见,相对异黄樟油素来说,黄樟油素有着完全不同的电氧化行为:起峰电位( $E=1.15$  V)明显高于异黄樟油素( $E=1.00$  V),且只有一个氧化峰出现,其峰电位为1.49 V,远正移于异黄樟油素的峰I电位(1.17V).电氧化行为的不同与它们各自的分子结构有着密切的联系.异黄樟油素分子中,碳碳双键与苯环共轭,受苯环及两个氧原子的供电子作用,在双键上带一定的负电荷,从而更易被氧化,使其起峰电位稍负;在其第一步氧化过程中,可能首先失去1个电子,形成一阳离子自由基,所形成的阳离子自由基由于与苯环的共轭,更稳定,需要更高的能量,即在更高电位才能继续氧化,从而出现

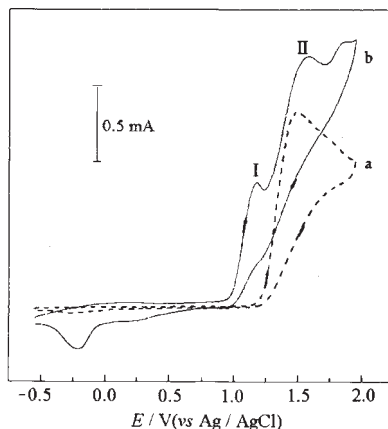


图4 非水体系中相同浓度的黄樟油素和异黄樟油素在铂电极上的CV图

Fig. 4 CV curves of SF and ISF with the same concentration in non-aqueous system oxidized on smooth Pt electrode

Base solution: 0.5 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> + AN; Scan rate: 0.1 V · s<sup>-1</sup>; a)  $c_{\text{ISF}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : 0.05; b)  $c_{\text{SF}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : 0.05

峰II.而对黄樟油素来说,碳碳双键与苯环并未共轭,双键的 $\pi$ 电子云并未发生离域,与异黄樟油素相比需要更高能量,即在更高的电位才能被氧化;形成的阳离子自由基由于并没有与苯环共轭,不稳定,在相同电位下继续氧化,从而在黄樟油素的CV图中只出现一个氧化峰<sup>[9]</sup>.

### 2.4 异黄樟油素的电化学原位表面增强拉曼光谱(in-situ SERS)研究

图5为溶剂乙腈(a) 0.1 mol · L<sup>-1</sup> ISF + 0.5 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> + AN溶液(b)、纯异黄樟油素(c)的常规拉曼谱和溶液(b)在粗糙铂电极上的电化学原位表面增强拉曼光谱(d).(a)中1373、1444 cm<sup>-1</sup>分别归属为乙腈C-H的对称与反对称伸缩振

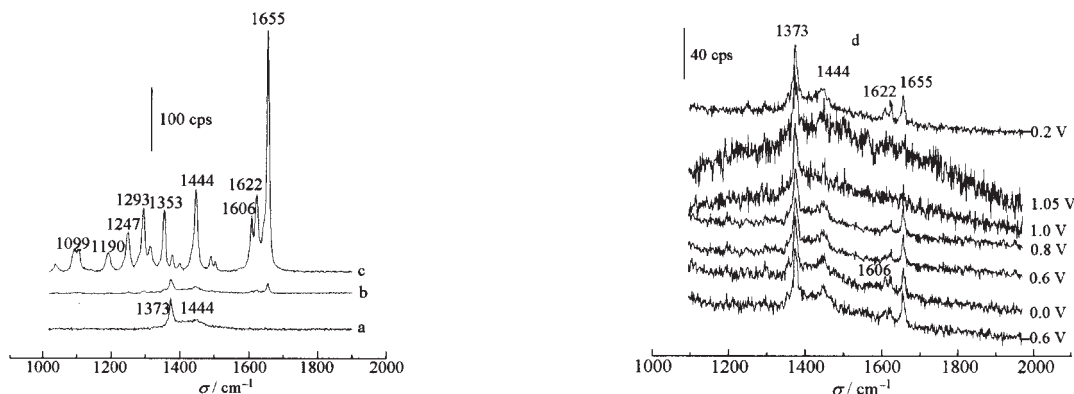


图5 各种体系的常规拉曼谱(a~c)及电化学原位表面增强拉曼光谱(d)

Fig. 5 The normal (a~c) and surface enhanced *in-situ* (d) Raman spectra of different contents

a) AN; b) 0.1 mol · L<sup>-1</sup> ISF + 0.5 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> + AN; c) pure ISF; d) the *in-situ* SERS of 0.1 mol · L<sup>-1</sup> ISF + 0.5 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> + AN on rough Pt electrode

动<sup>[10]</sup>; (c)中 1 606、1 622  $\text{cm}^{-1}$  和 1 655  $\text{cm}^{-1}$  谱峰分别归属为异黄樟油素的苯环骨架振动和烯丙基中的 C=C 伸缩振动<sup>[11]</sup>; 由于溶剂化效应, 从(b)中只能看到 1 606, 1 373, 1 444  $\text{cm}^{-1}$  微弱的谱峰. 从(d)可看出, 在异黄樟油素发生氧化前( $< 1.00 \text{ V}$ ), 1 655  $\text{cm}^{-1}$  峰强度和位置都基本不变, 当  $E \geq 1.00 \text{ V}$ , 此峰强度大大减弱, 几乎消失; 同时由于荧光效应, 当  $E > 1.05 \text{ V}$  时, 不能得到更多信息. 但当把电位阶跃至  $-0.2 \text{ V}$  时, 此峰随即又出现. 以上实验结果表明, 异黄樟油素在铂电极上被氧化的活性基团是烯丙基上的碳碳双键.

### 3 结 论

利用循环伏安法研究了 ISF 在铂电极上的电氧化行为; 初步探讨了 ISF 在铂电极上电氧化的反应机理; 比较并分析了 ISF 和 SF 这对异构体在铂电极上的电氧化行为的不同; 通过开展 ISF 在铂电极上的原位表面增强拉曼光谱实验, 确定其电氧化发生在烯丙基的碳碳双键.

### References

1 Zhang, X. H.; Zhang, L.; Xiao, Z. Q. *Jiangxi Chemical*

*Industry*, **2001**, **1**: 23 [张小红, 章磊, 肖转泉. 江西化工 (*Jiangxi Huagong*), **2001**, **1**: 23]

- 2 Wang, Y. W. *Fujian Chemical Industry*, **1998**, (3): 30 [王仰维. 福建化工 (*Fujian Huagong*), **1998**, (3): 30]
- 3 Li, G. Z.; Zhao, J. S.; Yan L. *Journal of Yunnan Nation College*, **1995**, **4**(2): 53 [李国智, 赵吉寿, 颜莉. 云南民族学院学报 (*Yunnan Mingzu Xueyuan Xuebao*), **1995**, **4**(2): 53]
- 4 Bao, Y. P. *Chemical and Industry of Forest Products*, **1992**, **12**(4): 315 [鲍逸培. 林产化学与工业 (*Linchan Huaxue Yu Gongye*), **1992**, **12**(4): 315]
- 5 Torri, S.; Uneyama, K.; Ueda, K. *J. Org. Chem.*, **1984**, **49**: 1830
- 6 Grimshaw, J.; Cheng, H. *J. Electrochim. Acta.*, **1994**, **39**: 497
- 7 Tong, Y. X.; Cui, J. G. *J. Zhongshan University*, **1998**, **37**(2): 45 [童叶翔, 崔建国. 中山大学学报 (*Zhongshan Daxue Xuebao*), **1998**, **37**(2): 45]
- 8 Zhang, L. X.; Wang, B. X.; Zhu, S. M.; Chen, H. Y.; Hu, H. W. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1997**, **18**(11): 1779 [张立新, 王炳祥, 朱世民, 陈洪渊, 胡宏纹. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1997**, **18**(11): 1779]
- 9 Zanta, C. L. P. S.; Andrade, A. R. de; Boodts, J. F. C. *J. Appl. Electrochem.*, **2000**, **30**: 467
- 10 Irish, O. E.; Hill, I. R.; Archambant, P.; Athinson, G. F. *J. Solution Chemistry*, **1985**, **14**(3): 221
- 11 Zhu, Z. Y.; Gu, R. A.; Lu, T. H. *The application of Raman in chemistry*. Shenyang: Northeastern University Press, 1997 [朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹. 拉曼光谱在化学中的应用. 沈阳: 东北大学出版社, 1997]

## The Investigation of Electro-oxidation Behavior and *In-situ* Surface Enhanced Raman Spectrum of Isosafrole on Rough Pt\*

Zhong Qi-Ling<sup>1</sup> Zhang Xiao-Hong<sup>2</sup> Su Xiao-Qiong<sup>1</sup> Zhang Lei<sup>1</sup> Liu Yue-Long<sup>1</sup> Ren Bin<sup>3</sup> Tian Zhong-Qun<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> College of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027; <sup>2</sup> School of Chemistry and Material Science, Wenzhou Normal College, Wenzhou 325027; <sup>3</sup> Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen 361005)

**Abstract** The oxidative behavior of isosafrole (ISF) in non-aqueous system on Pt was investigated by cyclic voltammetry. When scanning from  $-0.55$  to  $1.95 \text{ V}$  (*vs* Ag/AgCl electrode) at a certain scan rate, two oxidation peaks and one reduction peak appeared. By scanning at different scan rate, the electro-oxidative behavior of isosafrole on Pt was confirmed to be controlled by concentration diffusion, as well as chemical reaction rate. By comparing the two isomers, ISF and SF safrole, the reactive mechanism was discussed. Moreover, the active oxidation group of ISF was identified to be the C=C from allyl by developing the *in-situ* surface enhanced Raman spectrum.

**Keywords:** Cyclic voltammetry (CV), Isosafrole (ISF), Reaction mechanism, Electro-oxidation, Raman spectrum

Received: June 30, 2003; Revised: September 22, 2003. Correspondent: Zhong Qi-Ling (E-mail: zhqiling@163.com; Tel: 0791-8507786; Fax: 0791-8506164). \*The Project Supported by NSFC(20063001) and NSF of Jiangxi Province