

# 第 1 章 国内外有机电合成近况

## § 1 国外有机电合成近况

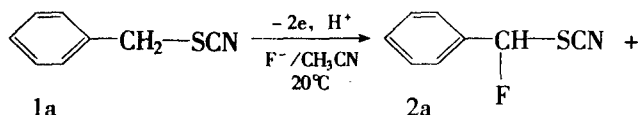
### 1.1 有机氟化物电化学合成

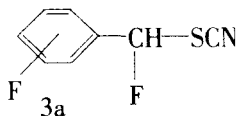
近年来人们开始重视有机氟化合物的研究,因为在有机分子中引入氟原子后,它将会增强或改变生物活性,人们逐步认识到研究部分氟化的重要意义。

在氟化方法中,直接氟化是一种最简单的方法,但这种方法通常有危险,而且需要昂贵的氟化试剂。近年来,已证实阳极部分氟化是一种方便、有前景的方法,可一步完成氟化且安全,然而存在选择性差和氟离子亲核性差的问题。

在 1990 年的研究就指出<sup>[1,2]</sup>硫化物的电化学氟化的制备  $\alpha$ -氟取代硫化物的一种有效方法。Rozhkov<sup>[3]</sup> 等和 Bensadat<sup>[4,5]</sup> 研究了苄基碳(benzyl carbon)在  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液中的阳极氟化,由于有副反应发生,故反应收率并不很高。近年来, Momota 成功的研制了甲苯在支持电解质下(无溶剂)阳极氟化。根据以上的事实,人们加强了对苄基硫氰酸酯及其衍生物在以  $\text{R}_3\text{N} \cdot n\text{HF}$  或  $\text{R}_4\text{NF} \cdot n\text{HF}$  作支持电解质的  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液中,进行阳极氟化的研究。

苄基硫氰酸酯及其衍生物用  $\text{R}_3\text{N} \cdot n\text{HF}$  作支持电解质,在  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液中的阳极氟化反应如下:





在各种支持电解质下苄基硫氰酸酯的氟化结果见表 1-1、表 1-2

表 1-1 苄基硫氰酸酯 (1a) 的阳极氟化

| 编号 | 支持电解质                                   | 电解槽类型 | 通入电量/(F/mol) | 收率/% |    |
|----|-----------------------------------------|-------|--------------|------|----|
|    |                                         |       |              | 2a   | 3a |
| 1  | $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 4\text{HF}$ | 无隔膜槽  | 4.5          | 43   | 10 |
| 2  | $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 4\text{HF}$ | 无隔膜槽  | 6            | 33   | 10 |
| 3  | $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 4\text{HF}$ | 无隔膜槽  | 10           | 微量   | 15 |
| 4  | $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 4\text{HF}$ | 无隔膜槽  | 4            | 41   | 5  |
| 5  | $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 4\text{HF}$ | 无隔膜槽  | 4.5          | 40   | 20 |
| 6  | $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 3\text{HF}$ | 隔膜槽   | 4.5          | 19   | 微量 |
| 7  | $\text{Et}_4\text{N} \cdot 3\text{HF}$  | 无隔膜槽  | 4.5          | 20   | 微量 |
| 8  | $\text{Et}_3\text{N} \cdot 5\text{HF}$  | 无隔膜槽  | 4.5          | 47   | 10 |

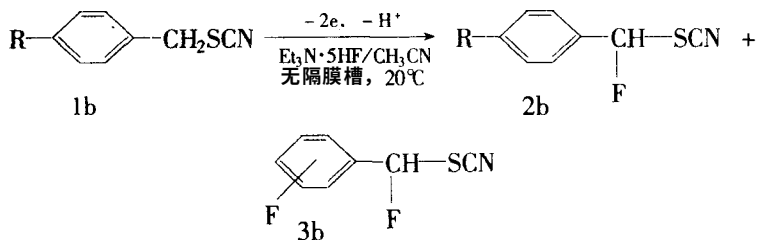


表 1-2 苄基硫氰酸酯及其衍生物  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{SCN}$  的阳极氟化

| 编号 | 底物            | 通入电量/(F/mol) | 收率/% |    |
|----|---------------|--------------|------|----|
|    |               |              | 2b   | 3b |
| 1  | H             | 4.5          | 47   | 10 |
| 2  | Cl            | 3            | 61   | 0  |
| 3  | Br            | 2.7          | 77   | 0  |
| 4  | $\text{CH}_3$ | 3.5          | 20   | 0  |

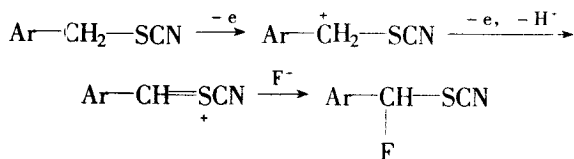
从列出的数据可以看出，苄基硫氰酸酯及其衍生物的氟化反应受温度与支持电解质的影响，结果见表 1-3。

表 1-3 温度对 4-溴苄基硫氰酸酯阳极氟化的影响

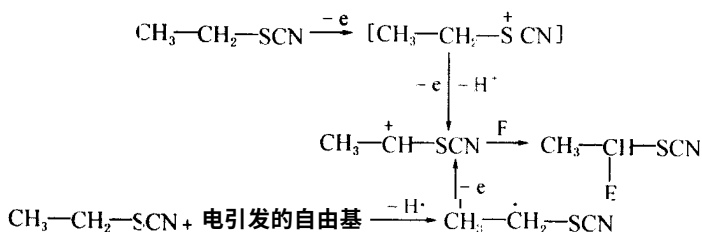
| 编号 | 温度/℃ | 收率/% |
|----|------|------|
| 1  | 0    | 40   |
| 2  | 10   | 51   |
| 3  | 20   | 77   |
| 4  | 30   | 58   |

该本提出了氟化反应机理， $-\text{SCN}$  的吸电性有利于反应进行。机理如下：

机理 1



机理 2



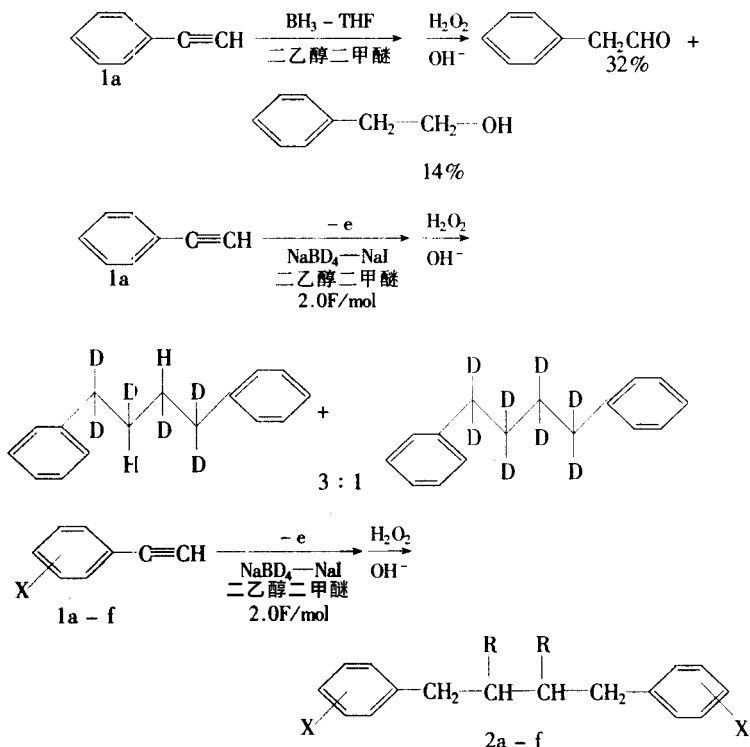
## 1.2 氢化偶联反应

氢化偶联反应，是使两个单独苯环化合物偶联成为氢化偶联产物。这类反应是合成染料的重要反应，它对电化学法合成染料有一定的借鉴作用。

用  $\text{NaBH}_4$  在苄基衍生物存在下电解 (1a-f)，产生不寻常的尾尾相接 (tail-to-tail) 氢化偶联反应，得到占优势的产物 1,4-二苯丁烷衍生物 (2a-f)。

具体步骤：在含有  $\text{NaI}$ 、 $\text{NaBH}_4$  的二乙醇二甲醚溶液中， $\text{NaI}$  作支持电解质， $\text{NaBH}_4$  不仅作支持电解质还作反应试剂，在无隔膜电解槽中，以铂片作阳极和阴极，在室温和恒电流条件下电解 ( $1\text{a}-\text{f}$ )，电流密度为  $20\text{mA}/\text{cm}^2$ ，通入  $2\text{F}/\text{mol}$  电量，电解结束后用  $\text{H}_2\text{O}_2$  和碱处理电解液。最后用蒸馏的方法分离产品，并用普通光谱仪分析其含量。

若用  $\text{NaBD}_4$  代替  $\text{NaBH}_4$  电解苯基乙炔衍生物 (1a), 生成氘代偶联产物, 其比例 1:3。然而, 用工业  $\text{BH}_3 - \text{THF}$  溶液处理 1a 生成苯乙醛和 2-苯乙醇, 其收率分别为 32% 和 14%。电化学反应如下:



原料为 a-f 时, 其收率列入表 1-4。

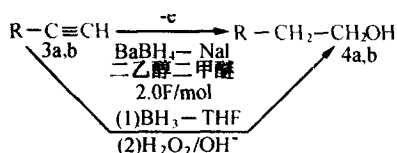
表 1-4 苯基乙炔衍生物电化学氢化偶联生成二苯基丁烷衍生物

| 编号 | X                  | R                               | 2a-f 的收率/% |
|----|--------------------|---------------------------------|------------|
| a  | H                  | H                               | 64         |
| b  | H                  | CH <sub>3</sub>                 | 49         |
| c  | H                  | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 31         |
| d  | H                  | H                               | 40         |
| e  | 4-CH <sub>3</sub>  | H                               | 36         |
| f  | 4CH <sub>3</sub> O | H                               | 20         |

研究这种方法的意义在于各种苯基乙炔的电化学硼氢化不仅可以生成氢化偶联产物，也可合成相应的醛和醇。这种方法原料易行，工艺简单，分离方便，分析也简易，具有实际意义。

表 1-4 的数据可看出电解 1a，可生成占优势的产物 (2a-f)。当 X=H 时，其收率最好为 64%，而无其它副产物，表明电解合成的选择性好。

电解也可采用脂肪族乙炔为原料，电解条件相同，可得到一级醇。反应如下：

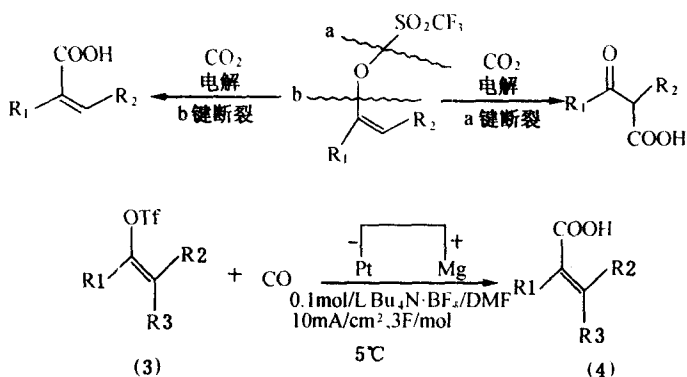


R = n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>，收率为 62% (4a)。

R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>，收率为 62% (4b)。

迄今为止，对芳基乙炔衍生物的电化学氢化偶联反应的机理仍不清楚，下面介绍的反应历程比较有说服力。首先，用电化学方法将 NaBD<sub>4</sub> 氧化为 BD<sub>3</sub>，BD<sub>3</sub> 和 Ar-C≡C-R 硼氢化偶合反应得到 (5)，立即氧化生成 1,4-二芳基丁二烯 (6)，同时 (5) 和碘阳离子 (I<sup>+</sup>) 作用，也生成产物 (6)。其历程如下：





式中， $R_1, R_2, R_3 = H$ ，烷基。

上式中的(OTf)为三氟甲基乙烯磺酸酯(Vinyl triflates)。

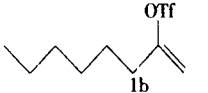
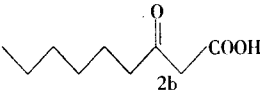
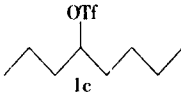
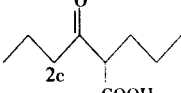
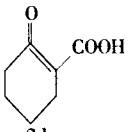
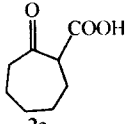
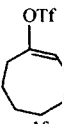
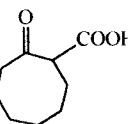
关于三氟甲基乙烯磺酸酯的制备：将三氟甲基乙烯磺酸加入端炔或通过烯醇酮或醛和三氟甲基磺酸酐反应，反应在 2,6-二叔丁基-4-甲基吡啶存在下进行，或通过烯醇酮和 *N*-苯基三氟甲基磺酰胺反应，并使用 NaH 进行反应。

烷基取代的三氟甲基乙烯磺酸酯和环烷基三氟甲基乙烯磺酸酯的电化学羧酸化是在 5°C，恒电流为 10mA/cm<sup>2</sup>，含 0.1mol/L  $Bu_4N^+BF_4^-$  电解质的 DMF 溶液中，通入  $1.013 \times 10^5$  Pa 压力  $CO_2$  的单室电解槽中进行，阳极用镁棒，阴极用 Pt ( $2 \times 3$  cm<sup>2</sup>) 片，通入 3F/mol 电量，很容易发生反应，并得到相应的  $\beta$ -酮羧酸，该反应作为一种独有的羧酸化产物，各种类型的收率可达 28% ~ 75%，电化学羧酸化的结果列入表 1-5。

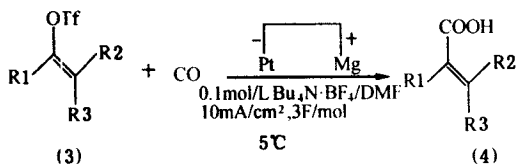
表 1-5 烷基或环烷基取代的三氟甲基乙烯磺酸酯的电化学羧酸化结果

| 底 物                                   | 产 物                                   | 收 率/%   |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|
| <p style="text-align: center;">1a</p> | <p style="text-align: center;">2a</p> | 46 (65) |

续表

| 底 物                                                                               | 产 物                                                                               | 收 率/%    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------|
|  |  | 67 (87)  |
|  |  | 33 (52)  |
|  |  | 75 (100) |
|  |  | 56 (89)  |
|  |  | 28 (59)  |

对于苯基取代的三氟甲基乙烯磺酸酯的电化学羧酸化, 在相同的电解条件下得到的不是  $\beta$ -酮羧酸, 而是  $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸 (4), 即

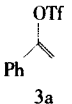
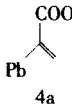
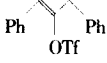
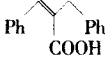
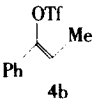
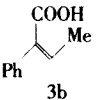
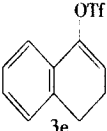
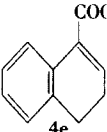
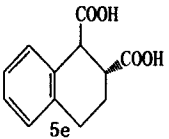
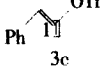
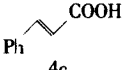
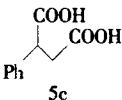
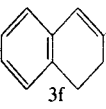
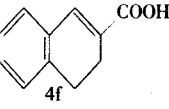
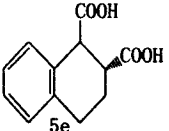


式中 R1, R2, R3 = H, 烷基, 苯基。



各种苯基取代的三氟甲基乙烯磺酸酯电化学羧酸化的结果  
列入表 1-6。

表 1-6 各种苯基取代的三氟甲基乙烯磺酸酯电化学羧酸化的结果

| 底 物                                                                                       | 产 品                                                                                                                                                                                        | 收率/<br>%               | 底 物                                                                                       | 产 物                                                                                                                                                                                        | 收率/<br>%               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| <br>3a   | <br>4a                                                                                                    | 69 (71)                |          | <br>65 (95)                                                                                               |                        |
| <br>4b   | <br>3b                                                                                                    | 74 (80)                | <br>3e   | <br>4e<br>+<br><br>5e    | 59 (64)<br><br>10 (11) |
| <br>3c | <br>4c<br>+<br><br>5c | 54 (60)<br><br>10 (11) | <br>3f | <br>4f<br>+<br><br>5e | 53 (72)<br><br>14 (19) |

从表 1-5、表 1-6 中的收率数据可以看出：表中 2b、2d 及 2e 的收率分别为 67%、75%、56%，收率比较高。而表中 ( ) 项

的收率是指“反应”的三氟甲基乙烯磺酸酯，当然收率值很高。有的值如 2d 为 100%，2e 的值为 89%，2b 为 87%，表明原料的有效收率很高，反应的副产物极少，选择性好。对于苯基取代的三氟甲基乙烯磺酸酯反应收率（表 1-6）也不低，如 4a 收率为 69%，4b 的收率为 74%，但有副产物发生，其收率约 10%。

#### 1.4 新型电解槽的设计及应用

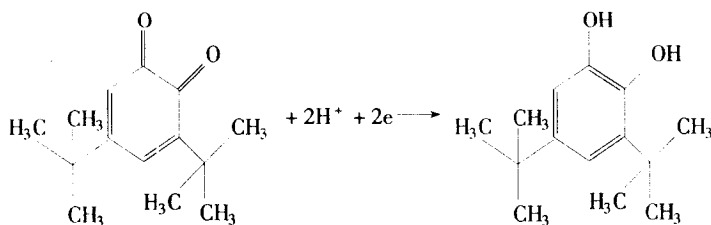
传统的有机电合成常采用间歇式电解槽恒电位（或恒电流）电解技术，但这种间歇式电解槽存在着组装复杂和电解效率较低的问题。该文提出了一种使用圆柱形电极的流动式电解槽。由于该电解槽的高电解效率和易操作的特性，吸引了有机化学家。目前，这种装置已用于醌类的电解。在有机电合成中，有些电解产物不稳定，易分解，很难收集到这些产物进行分析。为了弄清楚生成不稳定产物的有机电合成反应的特性，该文作者使用圆柱形电极在流动电解槽中电解醌。以 2-甲基-1,4-萘醌（简称 VK<sub>3</sub>）作为电解生成稳定产物的例子，以 3,5-二叔丁基-1,2-苯醌（DBBQ）作为电解生成不稳定产物的例子。

##### 1.4.1 使用圆柱形铂丝电极的电解槽

该电解槽如图 1-1 所示。该装置有一个泵（PU880、JASCO），连接阀（7125, Rheodyne），柱状电解槽（HX-203 < Hokuto Denko），恒电位仪（HAB-151, Hokuto Denko）和 x-t 记录仪（LR4100, Yoko-gawa）碳纤维丝紧密填充在素烧瓷 Vycor 玻璃筒中（内径 4 或 8mm，长 5cm）用作工作电极，Ag/AgCl 作参比电极，Pt 丝作对电极。

##### 1.4.2 稳定和不稳定有机物的电合成及分析

反应液(e)配好后，用泵(b)打入电解槽(g)中进行电还原反应，反应条件用仪器(e)控制，用仪器(h)收集产物并分析。从带有光二极管阵列检测器的多波长 UV-Vis 光谱仪测定结果证明，电解 3,5-二叔丁基-1,2-苯醌电还原生成 3,5-二叔丁基-1,2-苯酚。其反应如下：



总之，使用圆柱形电极的流动电解槽有如下优点：（1）电解操作简便。（2）电解时间短。（3）测定半波电位反应物用量少。（4）电解产物易监测，可现场分析。

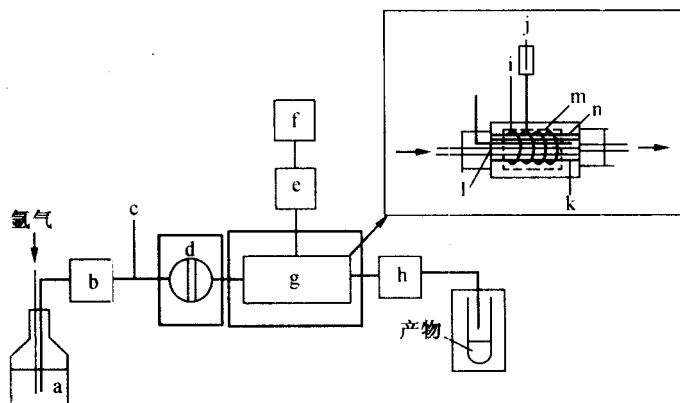


图 1-1 流动电解槽

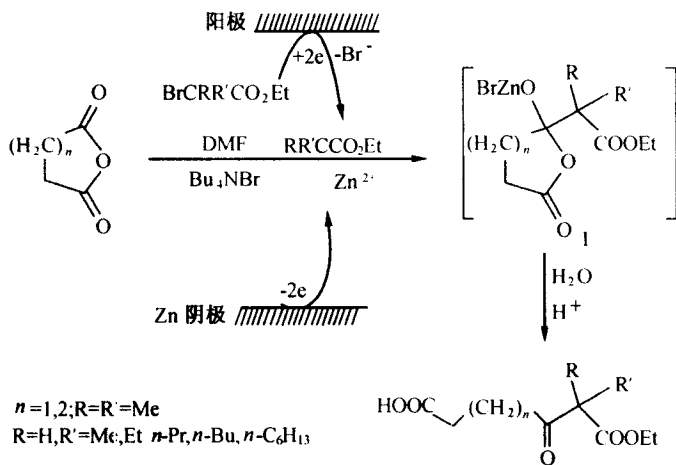
- a—反应液；b—泵；c—不锈钢管；d—连接阀；e—恒电位仪；  
f—x-t 记录仪；g—柱状电解槽；h—多波段 UV-Vis 光谱仪；  
l—铂丝对电极；j—Ag/AgCl 参比电极；k—碳纤维工作电极；  
l—接触的玻碳棒；m—外部溶液；n—素烧瓷 Vycor 玻璃筒

### 1.5 中间体的有机电合成方法

在过去的 30~35 年间，电化学作为有机化学的合成工具得到了显著的发展。Pletcher<sup>[6]</sup>和 Walsh<sup>[7a]</sup>就介绍了 100 多种有机电合成技术。全世界通过电合成的有机物年产量由过去的几吨增加到十万多吨。主要的生产技术有：丙烯腈的还原二聚、杂环和频

哪醇的氢化、芳香硝基化合物的还原、Kolbe 反应、Simons 氟化、甲氧基化、烷基化、芳香碳氢化合物的氧化等<sup>[7]</sup>。在这里主要介绍一下采用多目标产物合成或中间体的一步合成。文献<sup>[6,8]</sup>很好地综述了有机电合成的发展及广阔的应用前景，其中还包括了它在制药工业中的应用<sup>[8k,8h]</sup>，这里我们主要综述电化学方法在精细有机合成方面的最新进展。同时我们还想证明电化学方法在此领域将成为最有用的工具。

例 1 从卤代酯和醛或酮出发 Zn 诱导合成羟基酮 (Reformatsky 反应) 是一种重要的合成方法，此反应可合成许多化合物包括天然化合物的合成<sup>[9a]</sup>。这个反应的难题是需要与高活性的金属锌一起反应，此反应有很高的产率，但反应常常很难控制。

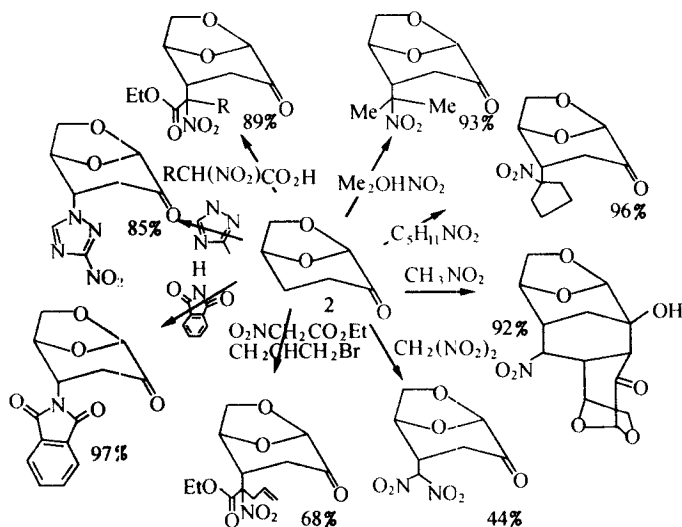


合成路线 1

Reformatsky 反应<sup>[9b,9c]</sup>的电化学方法是基于在单槽中牺牲锌阳极实现的。Reformatsky 反应是溴化乙酸酯在阴极上产生的负碳离子与锌阳极产生的锌离子直接反应。中间物 1 是由中间物有机锌进一步与丁二醛或戊二醛反应而生成的<sup>[9c]</sup>。此工艺反应条件

温和、产率高，使电化学法 Reformatsky 反应更有希望应用于有机合成。

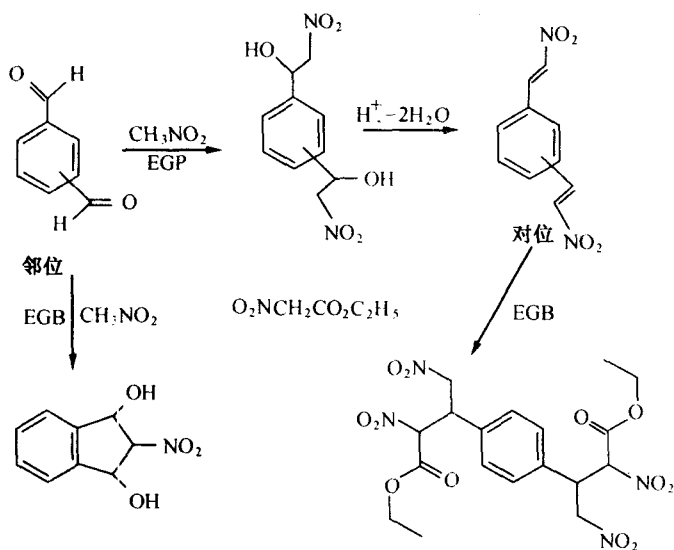
例 2 碱催化 Michael 加成是一种可合成许多物质的重要反应。我们回顾一下左旋葡萄糖的一些反应，它很容易用高温分解纤维素的方法获得，此方法成功用于合成手性天然和其它化合物的原因在于有大的官能团。在碱性条件下，左旋葡萄糖的反应常伴随有副反应的发生，主要产物的产率常常不高。相比而言在电化学生成的碱( EGB) 过氧化阴离子作用下 2 的反应进行的很顺利，将硝基化合物和含氮杂环化合物加入 2 中生成产物，此方法与化学法相比具有更高的收率（合成路线 2）



合成路线 2

用阴极引发的硫醇与 2 的 Michael 加成可制备一些从前未知的苏式加成产物。例如：用改变电流密度的方法可制备任一种 2 的烷硫基和硫酚基的赤式或苏式异构体<sup>[11b]</sup>。

例 3 小分子的硝基化合物如硝基甲烷或硝基乙烷在有机化学中是很重要的化工原料，因为它们可通过逐步亲核取代、Michael 加成或 Knoevenagel 缩聚反应生成有趣的碳骨架，所有这些反应都可以用电化学合成的方法来实现。从间或对苯二甲酸和硝基甲烷出发通过改变电流密度和通电量可选择性地合成单或双加成产物(合成路线 3)。与化学法相比，电化学方法的反应条件很温和，不会发生自然脱水。然而，在稀磷酸条件下(双)硝基乙醇几乎进行定量的脱水。



合成路线 3

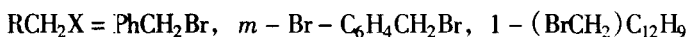
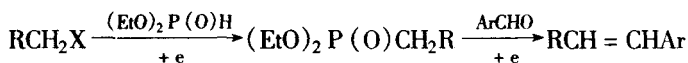
Michael 接受体与通过电化学法产生的硝基阴离子和杂原子阳离子反应生成  $\beta, \beta'$ -二硝基-对二乙烯基苯。邻位二酸的衍生物、邻二醛可通过采用很多不同的方法合成双环硝基茚。

电化学生成碱的方法可适用于许多碱催化的反应。此反应的关键步骤是电化学生成碱的阴极生成，它可以脱去有机酸的质子

而生成碳负离子或杂原子阴离子。叔烷基铵盐作为支持电解质可使该阴离子具有更高的活性<sup>[13]</sup>，因而它与反应体，即 Michael 受体快速反应，结果反应剩余的媒介是中性的。此方法的优点就是反应物和产物的转变过程中没有产生多余的碱。文献 [8e] 综述了电化学生成碱和有机阴离子在电合成中最新的应用。在有机合成中电化学方法与传统方法相比具有反应条件温和，溶剂和负离子（强的亲核离子<sup>[13]</sup>）都易控制，收率高和选择性高，还可使用易得的设备<sup>[7b]</sup>、简单特制的电解槽和普通的有机玻璃容器，所以电化学方法有很好的竞争力。在大多数情况下产品的分离比较简单：产品的溶液先经过硅胶层过滤，后再将溶剂蒸馏出，就得到分析纯的产品。

#### 单一电解槽中的电化学反应

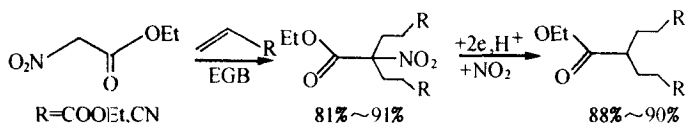
亚磷酸二烷基酯、有机卤化物和羰基化合物在一个电解槽中可用电化学方法制备出烯烃<sup>[14]</sup>。此过程包括二步反应：第一步是亚磷酸二烷基酯进一步烷基化生成亚磷酸三烷基酯，第二步是亚磷酸三烷基酯与羰基化合物的碱催化反应。Wittig - Horner 反应得到的烯烃具有很高的收率（合成路线 4）。



#### 合成路线 4

由此可见，乙基硝基乙酸酯选择性单烷基化和其它的 Michael 加成反应都可可在一个电解槽中完成<sup>[15]</sup>。此工艺可用于合成左旋葡萄糖的衍生物乙基 - 2 - 硝基 - 4 - 戊烯酯<sup>[7a,7c]</sup>。

另一个例子是乙基硝基乙酸酯经 Michael 加成生成活泼的烯烃，进一步电还原将硝基脱去<sup>[16]</sup>（合成路线 5）。许多反应（如烷基化、芳香族的亲核取代或阴离子的阳极偶联）的第一步反应都可以用乙基硝基乙酸酯进行 Michael 加成，然后再经过电还原将硝



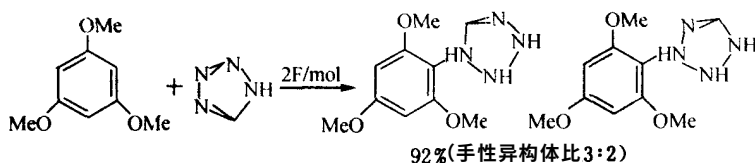
合成路线 5

基脱去。

阳极反应也可以采用单一电解槽的方法，即将阳极过程和阴极过程结合起来。我们确信单一电解槽电合成有机化合物的方法将是非常有用的方法，特别是工业合成大量附加值高的化合物是一种很有益的方法。

### 成对电合成

文献<sup>[8e]</sup>综述了同时利用阳极和阴极反应合成有机化合物的最新进展。合成路线 6 给出了一种方法：阴极生成杂环阴离子的同时，伴随着阳极生成芳香阳离子非常简单的一步合成 *N*-芳香基三唑和四唑<sup>[17]</sup>(合成路线 6)。

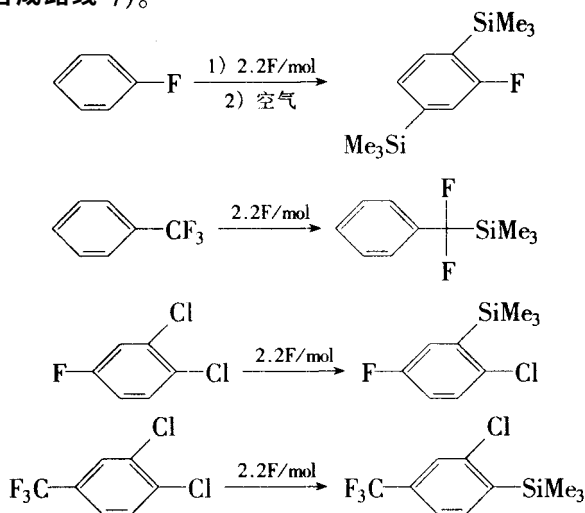


合成路线 6

牺牲阳极的方法<sup>[18]</sup>是一种合成金属有机化合物最有效的方法，在电解过程中阴极产生有机阴离子，阳极产生金属阳离子。采用此方法已经合成了有机硅<sup>[19]</sup>。如在 Mg 作阳极和阴极的电解槽中电还原三烷基一氯硅烷可得到收率很高的六烷基二硅烷，在此电解条件下电还原二烷基二氯硅烷可生成相应的聚硅烷<sup>[19b]</sup>。而其它各种用氟处理的有机硅化合物都可以用牺牲 Al 阳极和不锈钢阴极电还原的方法在非常温和的条件下合成，且收率很



高<sup>[19f]</sup>(合成路线 7)。

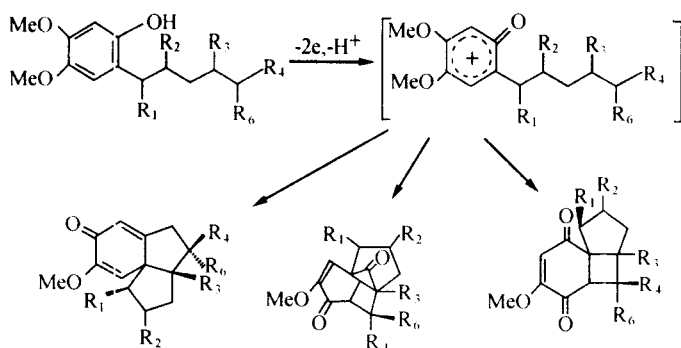


合成路线 7

### 复杂分子的合成

苯酚的阳极氧化近来很引人注目 (参看文献 [7a], p. 615), 因为通过改变电解条件和反应物的结构进行阳极氧化可发生各种各样的转变。此反应已成功地应用于合成许多天然化合物的关键步骤中如: 长蠕孢醛及其它天然化合物<sup>[20a]</sup>。在不同的条件下氧化取代基链中带有双键的 3,4-二甲氧基苯酚可生成三种不同的三环化合物。它们可以作为合成有生物活性的萜类化合物的原料 (合成路线 8)。

电氧化在羟基邻位上带有苄基硫醚基团的 3,4-二甲氧基苯酚, 可生成优球蛋白 1 和苯并二氢吡喃骨架结构, 这是一种很简单的方法<sup>[20b]</sup>。反应先生成邻醌甲基化物, 它再与溶液中的萜烯反应。Little 等人为了合成天然化合物, 将上述方法进行了改进, 引入了电化学还原环化 (ERC)<sup>[21]</sup>。另外 Moeller 采用阳极甲基化和烯烃偶联反应合成了复杂的天然和非天然化合物<sup>[22]</sup>。至于更多的使用电化学方法合成天然化合物和药物的实例请参看文献



合成路线 8

([7a]p.765 和[8f~i])。

### 结论

新的有机电合成反应的发现依赖于偶联和取代反应、环化和消除反应、电化学促进重排、选择性电化学氟化、经典合成反应的电化学合成，并成功地使用这些反应进行多目标产物的合成，促使合成化学家考虑将电化学方法作为有机合成的强有力的工具。传统的电化学有机反应是按反应物的类型进行分类的（如：硝基化合物的还原、含硫化合物的氧化、醛的还原、醇的氧化等），现在电有机反应是按合成反应的应用进行分类的。将电化学方法作为多目标产物的合成方法的路线是最短的，因此，电化学方法成功的使用是电化学家们对社会的最大贡献。

### 1.6 选择性电化学氟化

近来发现有机氟化物有许多新的用途，如在农药、药物和精细化工领域中用氟取代一个或多个氢原子的化合物具有更高的活性，世界各国对氟化物的制备及应用进行了大量的研究。40%~45%的新型农药含有氟化物。氟取代后的有机化合物的物理、化学和生物性能如：沸点、表面能、极性、反应活性都有很大的改变。这是因为：

(1) 氟的原子半径与氢原子相近，因此，氟原子在酶催化过程中与氢原子的作用相似。

(2) C—F 键能的增加提高了氟化物的热稳定性。

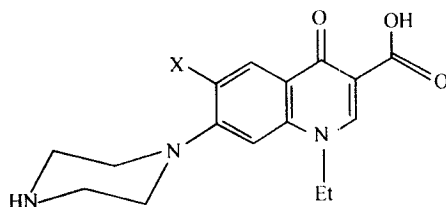
(3) F 的电负性最大。

当有机化合物的分子中含有一个氟原子时，它们制的药品和农药的生物活性有很大提高，如表 1-7 所示。

表 1-7 6-取代基 (X) - 7-哌嗪-1'- 喹诺酮①对大肠菌的抗菌活性

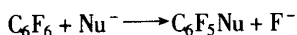
| X  | 最低的杀菌浓度/(g/ml) |
|----|----------------|
| H  | 15.6           |
| F  | 1.0            |
| Cl | 4.0            |
| Br | 7.8            |
| Me | 7.8            |

①结构式为。



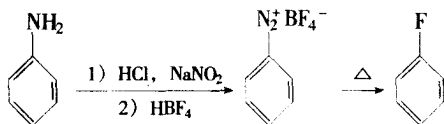
### 1.6.1 有机氟化物的化学制备

通常的氟取代有机化合物有两种不同的制备途径：(1)用含有 C—F 键的基团接到现有的分子上；(2)用氟化法生成新的 C—F 键。传统合成氟的脂肪族化合物主要使用一些小分子，如氟烷基的碘化物、溴化物和六氟丙酮。已商业化的主要合成氟代芳香化合物有一氟代苯和三氟甲苯。六氟代苯和五氟代苯也是用亲核取代的方法合成的多取代氟化物：



在芳香族化合物中  $\text{CF}_3$  是最常用的氟处理基团，通常是通过 Friedel - Crafts 烷基化或取代将氟引入三氯甲苯。

新的 C—F 键的生成可以通过各种各样的氟处理试剂，如氟、二氟化银、氟化氢和氟的卤化物来完成。对于将氟引入到芳香环上的方法大多采用 Balz - Schiemann 反应，即用氟经过二氮萆盐替代芳环上的  $\text{NH}_2$ ：



虽然化学合成有机氟化物的方法也有许多新的研究进展，但是许多情况下，使用的试剂还是非常危险的，且反应选择性很低，同时还存在生成大量的无机和有机副产品的不足。

#### 1.6.2 电化学氟化

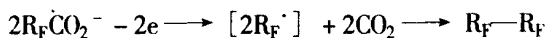
电化学方法应用于有机化合物氟化大约有 50 多年的历史了，它的重大贡献是将 Simons 合成方法进行了改进并商业化。用这条合成路线可能合成出全氟代有机化合物（即所有的氢原子都被氟替代）而其它官能团不受影响。

虽然用氟进行完全氟化的方法有很多途径，但大多伴随有分子内 C—C 键的断裂与重排，反应选择性低、产率也低；而电化学方法具有不需要氟气，只需分子内含有氟的反应物即可。

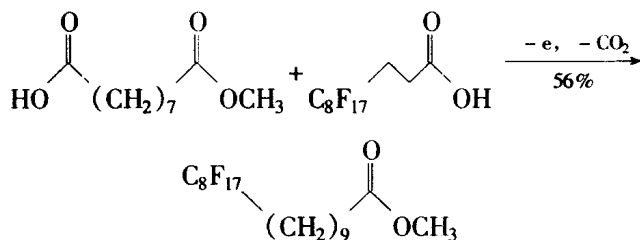
目前电化学方法是一种最有效的完全及高选择性氟化的方法。下面是一些用不同的电化学方法将单个氟原子或小的含氟原子基团引入有机分子的实例。在过去三、四十年间大量的研究工作是提高这些典型反应的选择性和收率。

##### 1. 有机化合物的氟化方法：氧化法

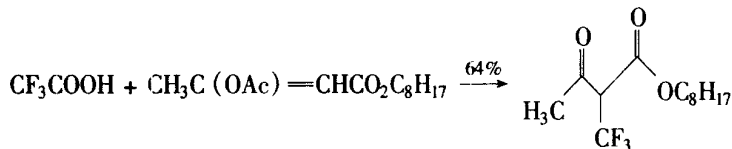
Kolbe 电解是一种已知的最好的电合成方法，此方法已有 150 年的历史。所谓的“Kolbe 产物”是通过阳极氧化羧酸阴离子得到的活性自由基二聚合得到的，如：



这里  $R_F$  是氟化的烷基链。如果是羧酸盐，如三氟乙酸阴离子 ( $CF_3COO^-$ ) 合成的六氟乙烷的收率达 93%。另一些氟取代羧酸盐的例子其中包括三氟甲基取代的苯乙酸。另外还可能发生多种交叉偶联反应，即在两个不同的羧酸阴离子之间发生的 Kolbe 反应。下面是一种采用此方法制备部分氟化酯的实例。



Kolbe 自由基也可以加成到烯烃上：



芳香化合物的阳极亲核取代反应是一系列很有特点的反应。典型的例子包括酰氧基化、烷氧基化和氰化等。如果亲核试剂是  $CF_3CO_2^-$ ，得到的氟化酯具有很高的收率。它们进一步水解可以得到各种各样的酚，见表 1-8。其中电解过程可在硝基甲烷-三氟乙酸的混合溶液中进行。

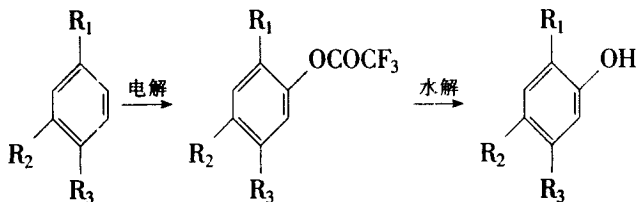
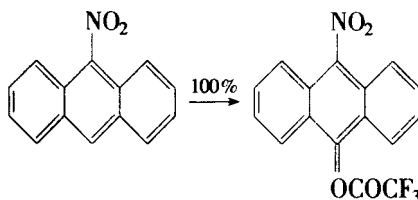


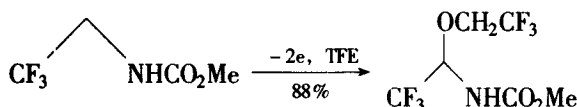
表 1-8 用电化学三氟乙酰氧基化合成苯酚

| R <sub>1</sub>     | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub>  | 收率/% |
|--------------------|----------------|-----------------|------|
| H                  | H              | H               | 65   |
| Cl                 | H              | H               | 18   |
| Cl                 | H              | Cl              | 80   |
| Cl                 | Cl             | H               | 70   |
| COCH <sub>3</sub>  | H              | H               | 50   |
| COCH <sub>3</sub>  | H              | Cl              | 51   |
| COCH <sub>3</sub>  | H              | CH <sub>3</sub> | 33   |
| CO <sub>2</sub> Et | H              | H               | 47   |

下面看另外一实例：三氟甲氧基化，此反应是在乙腈 - 三氟乙酸混合溶液中进行的，支持电解质为 Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>：



醇类也可以用来合成氟化醚：向有机分子中引入 2,2,2-三氟乙氧基团，可用 2,2,2-三氟乙醇 (TFE) 作为介质，而且反应的收率达 88%。

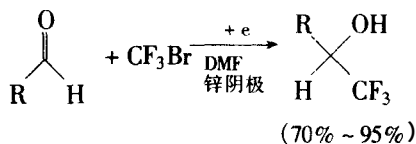


此反应是在 TFE/CH<sub>3</sub>CN 的混合溶液中进行的，且反应条件很温和。

## 2. 有机化合物的氟化方法：还原法

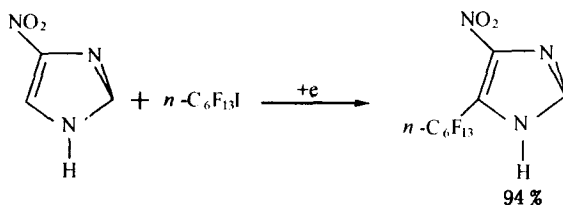
用直接电化学还原溴代三氟甲烷可将三氟甲基通过加成或取代反应引入到有机化合物上。用这种方法进行三氟甲基化的典型

有机化合物有：羰基化合物、卤代芳香烃和烯烃。

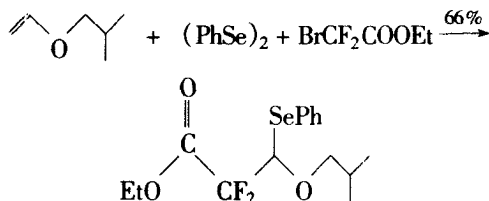


R = Ph, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-PhOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *t*-Bu, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>

长的氟烷基链也可用取代反应引入，且收率也比较高：



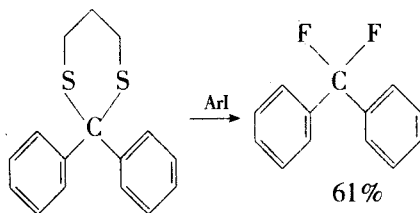
另外用还原法引入的氟基团还包括 —CF<sub>2</sub>COOR，见下面实例：



此反应在 DMF 溶液中进行的很平稳，反应机理是 (PhSe)<sub>2</sub> 在阴极上发生还原反应，同时将电子传递给一溴二氟乙酸酯。

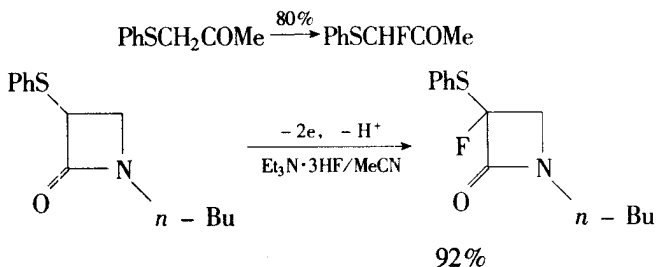
### 3. C—F 键的生成：氧化法

用电解法有选择性地直接将氟接到脂肪族或芳香族的碳原子上的方法是人们研究的主要课题。氟主要来源于无机氟化物、无水氟化氢等等，介质是一些没有危险的复合物 Et<sub>3</sub>N·*n*HF 或 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N·*n*HF，这里 *n* = 1 ~ 10，它们易溶于乙腈或乙腈的混合溶剂。最近已有文献报道了二酮缩硫醇用电化学还原的方法进行二氟化，且反应的收率达 61%。此反应使用了氧化还原媒介，并使用流动电解池进行了放大试验。



此反应的成功依赖于使用了取代碘苯作为氧化还原的媒介（过去碘苯用作化学氟化试剂），而现在电化学氟化方法的最突出的优点就是只需要加入催化量的碘苯即可。

芳香硫化物的选择性一取代氟化是通过取代基失去电子来实现反应的，此反应有高的收率。



此类反应是在  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$  溶液中用恒电流电解的方法完成的，此方法可适用于许多有机化合物的氟化。反应的机理可能是首先硫原子被氧化并伴随着质子的失去，然后再进一步氧化，在失电子基团（ $\text{F}^-$ ）存在下，上述经氧化得到的亲电正离子活性基团就很容易接受  $\text{F}^-$  的作用而实现氟化反应。

### 1.6.3 结论

上述所列举的反应只是选择性电化学方法研究领域的一小部分，其它类型的选择性反应也是可能的，这一般取决于经济效益和技术水平，潜在产品的副加值也是很重要的。而要提高反应的选择性和收率不能只靠电化学方法，但随着全世界环境问题的日益突出，电化学方法又是一种非常清洁的有机合成方法，在未来将会得到更大的发展。



## 1.7 制药工业中的手性药物电合成

全世界制药工业的年销售额已超过 2000 亿美元，并每年还在递增，这为有机电合成高附加值的医药中间体提供了大量的商机<sup>[41]</sup>。此机会刺激了电合成手性医药中间体的发展，使通过合成就可得到单一纯的手性物质成为可能。

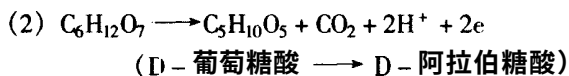
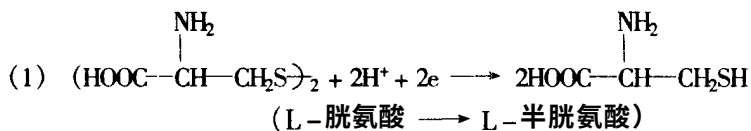
近來手性药物合成工业得到了迅猛的发展，年销售额在 500 亿美元，同时每年还以大于 25% 速度递增<sup>[42]</sup>。手性药物市场如此广阔的原因是：手性药物与混合异构体药物相比更安全、有效、快速；通常使用混合异构体药物的一半或更少量的手性药物就可达到相同的药效；手性药物的制备方法专利增加了保护年限（美国的保护年限 20 年）混合异构体药物已经经过了昂贵、长时间消费者的使用 and 政府的批准，则它的单一纯手性异构体药物就很容易上市。

不同手性的药物药性有很大差别，如 *R*-沙丁胺醇是一种平喘药，而 *S*-沙丁胺醇起扩张气管的作用；*R*, *R*-氯霉素是一种抗菌药，而 *S*, *S*-氯霉素是非活性的；*S*-异丁苯丙酸(布洛芬)是一种已知的消炎药，而 *R*-异丁苯丙酸具有副作用；*S*-萨力多胺可治 1960 种形基因，而 *S*-萨力多胺可能成为治愈爱滋病、麻疯病和其它疾病的药物。

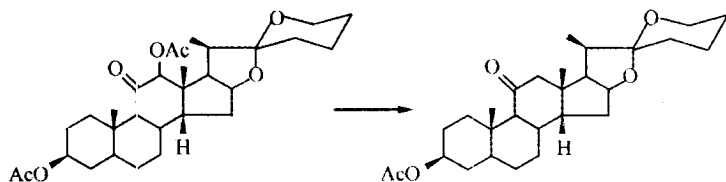
下面我们简单介绍六种电化学合成手性物质的方法。

### 1. 电解手性物质合成新的手性产物

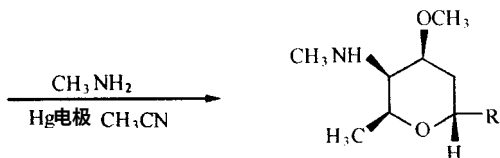
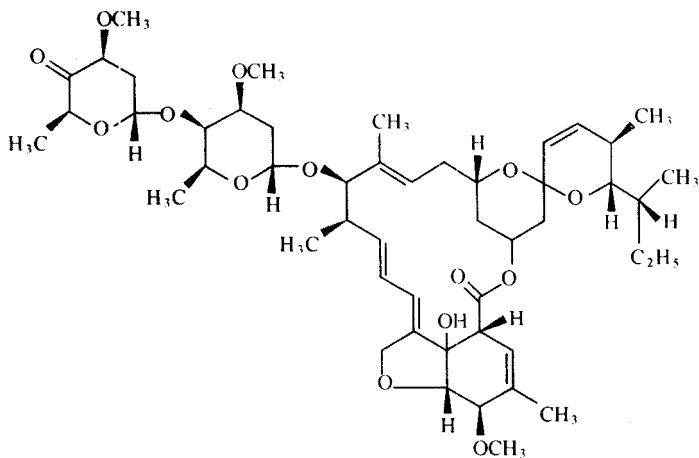
这种电化学转化已成功地应用于许多物质，甚至可用于包含有复杂的多个官能团的化合物。这里，电化学氧化或还原与传统方法具有更高的选择性，因为电化学方法的反应条件温和（即电解是在室温下进行的），而且在大多数情况下，产物的旋光性不会损失。Electrosynthesis Co. 已对各种手性物质进行了转化，如 (a) 氨基酸类的 *L*-胱氨酸到 *L*-半胱氨酸<sup>[43]</sup>，(b) 碳水化合物的 *D*-葡萄糖酸到 *D*-阿拉伯糖酸，(c) 甾族化合物的 11-酮-5 $\alpha$ , 22-螺甾烷-3 $\beta$ , 12 $\beta$ -二醇到酮紫花洋地黄皂角甙前体<sup>[39]</sup>，它们是一些合成抗生素的中间体。



(3) 11-酮- $5\alpha$ , 22-螺甾烷- $3\beta$ , 12 $\beta$ -二醇的还原

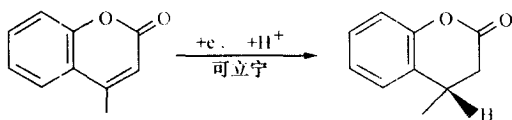


(4) ketoavermectin 的氨基化还原





一步研究和工业化生产奠定基础。一个很好的例子是催化量的手性生物碱可立宁存在下电还原 4-甲基香豆素，在  $\text{pH} = 2$ 、阴极的电极电势为  $-1.5\text{V}$  (vs. SCE) 的情况下电还原生成的二氢化香豆素的收率为 55%，其中一种手性异构体过量 60% ~ 70%，同时伴随有 5% 的二聚物的生成。而在更高的  $\text{pH}$  值和更负的电位下，生成的二氢化香豆素的收率可达 57%，但过量的异构体只有 12% [42]。



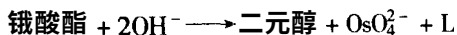
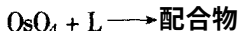
#### 4-甲基香豆素的异构选择性阴极还原

### 3. 带有手性氧化还原媒介的间接电合成

相对而言，在溶液中使用手性氧化还原媒介间接合成手性物质是一种很有希望的方法。四氧化锇是我们很早就知道的将烯烃转化为二元醇的优良氧化剂。目前有学者使用催化量的  $\text{Os}(\text{V})$  手性配合物，以铁氰化物或碘作为氧化还原物质，则可将烯烃转化为手性二元醇，且收率和过量异构体的量都很高 [48]。维生素  $\text{B}_{12}$  早就是一种手性氧化还原试剂，它不易中毒、而且还便宜，它将成为电合成前列腺素中间体最有潜在价值的试剂 [44]。

#### (1) 用 $\text{Os}$ - 催化阳极氧化烯烃合成手性二元醇。

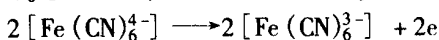
有机相：



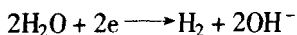
水相：



在阳极上：



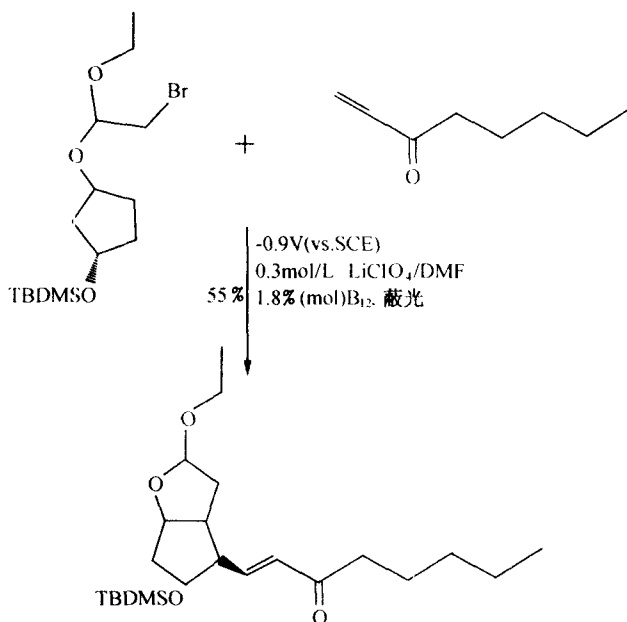
在阴极上：



总反应：



#### (2) 维生素 $\text{B}_{12}$ 催化合成前列腺素中间体。



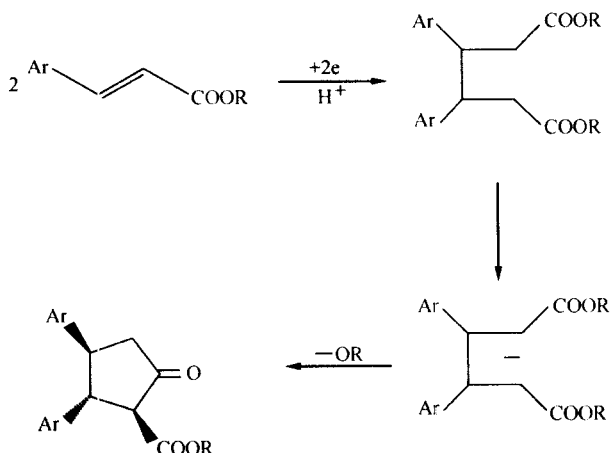
#### 4. 在手性电极上电解非手性物质

手性电极的制备有许多种方法<sup>[50]</sup>，有将手性物质吸附或化学键合到电极上。此方法合成的手性产品中过量异构体是非常有限的，大约在 50% 左右或更少。为此，我们还必须加强对反应物与电极界面的研究，弄清影响反应的主要因素和反应机理，此方法还是有很大的发展潜力。

#### 5. 可键合、成环的手性物质的电解

一个有趣的例子是使用手性前体键合成反应物（见下面反应式）<sup>[51]</sup>。桂皮酸酯在 DMF/ $\text{Et}_4\text{NBr}$  溶液中经电化学加氢二聚，所得的反式烯酸酯环合成五元环（结果是分子内环合的同时在阴极上伴随着碱的生成），此反应的收率大于 95%。R 基团对反应的

收率有很大影响：R 是甲基时，收率为 0%；R 是甲基 - o - 肉桂酰基时，收率为 44%；而当 R 是内型茨醇基时，收率可达 95%。此方法的这个重要特点说明此反应过程中酯基的脱去和成环是控制步骤。



手性烯酸酯成环合成手性产物

## 6. 酶存在下手性或前手性物质的电解

电、酶复合合成是一种新的合成方法，但它已显示出具有很好的发展前途<sup>[52]</sup>。若合成速度（电流密度）能够进一步提高、昂贵的酶能再生利用，那么此方法商业化是必然的。非电化学方法的文献记录有大量的有益和重要的酶反应，如从甲基化合物类手性合成醇类，从烯烃手性合成环氧化物、醇和胺等。这些合成反应大多数具有高的收率，合成的手性产品纯度很高。在电的作用下酶催化反应显示出更特别性能，如：独特的选择性反应，可制备出用于制药的纯手性产品，从廉价的反应物出发高收率地进行各种罕见的转化，与生物酶反应相比产品更易分离，不存在污染环境的问题。表 1-9 是一些电化学酶反应的实例。

表 1-9 电化学酶合成实例

| 反 应 物                | 产 物                     |
|----------------------|-------------------------|
| 丙酮酸( $\text{CO}_2$ ) | L-乳酸                    |
| 丙酮酸( $\text{NH}_3$ ) | L-谷氨酸                   |
| 2-丁醇                 | 2-丁酮                    |
| 2-己烯-1-醇             | 2-己醇                    |
| <i>p</i> -羟苄基乙醇      | <i>p</i> -羟基苯甲醛         |
| <i>p</i> -乙苯酚        | $\alpha$ -羟乙基苯酚(收率 99%) |
| $\beta$ -D-葡萄糖       | D-葡萄糖酸                  |
| 乙醇糖                  | 非天然的 L-碳水化合物            |

### 结论

有机电合成是一个新的研究与开发的领域,许多有商业价值的产品已经在实验室和工厂进行了研究和生产,他们为特殊药品所需的贵重中间体提供了一种独特的合成方法。更复杂、现成的、多用途的电解槽成为工业发展的基础,合成技术必须更快地转化为生产力,为全人类的发展做出贡献。

## § 2 国内有机电合成近况

关于国内有机电合成近年的发表论文情况,我们从全国第六次、第七次有机电合成及工业学术会议论文集中可以清楚地了解中国有机电合成的现状。这二次会议共发表论文 94 篇,第六次会议选登了 53 篇,第七次会议选登了 41 篇,现将有关电合成的论文归纳整理,以展示国内有机电合成近况。

《精细化工》1998 年(15 卷)增刊——《全国第六次有机电合成及工业学术会议论文集》刊登有英文摘要的文章 49 篇,被美国《工程索引》(EI page one)摘登 44 篇,摘录率 89.8% 被美国《化学文摘》(CA)摘登 42 篇,摘录率 85.4%,详见表 1-10。

表 1-10 EI、CA摘登的论文

| 序 号 | 作 者 姓 名          | EI 识别号  | CA 摘号        |
|-----|------------------|---------|--------------|
| 1   | 夏盛清, 陈声培, 孙世刚    | 2359642 | —            |
| 2   | 孟阿兰, 周昕, 马景涛, 等  | 2359641 | 130: 102076z |
| 3   | 吴秉亮, 江军华, 张红     | 2359640 | 130: 102035k |
| 4   | 李长治, 文纲要, 孙公权    | 2359639 | 130: 102036m |
| 5   | 张新胜, 宋国武, 丁平, 等  | 2359638 | 130: 102037n |
| 6   | 肖晓银, 孙世刚         | 2359637 | —            |
| 7   | 陈虹娅, 马淳安         | 2359635 | 130: 102039q |
| 8   | 沈鹤柏, 万立荣, 胡岗, 等  | 2359634 | 130: 102040h |
| 9   | 万立荣, 沈鹤柏, 吴霞琴, 等 | 2359634 | 130: 102040h |
| 10  | 吴守国, 程爱丽, 张汉昌, 等 | 2359633 | 130: 102041j |
| 11  | 丁绍民, 甘永平, 宋华付    | 2359632 | 130: 102077a |
| 12  | 宋华付, 丁绍民         | 2359631 | 130: 102078b |
| 13  | 曹学静, 范东宇, 王欣, 等  | 2359630 | —            |
| 14  | 赵崇涛, 朱则善, 肖秀峰, 等 | 2359629 | 130: 102080w |
| 15  | 张曼利, 蔡林, 王光信     | 2359628 | 130: 102081x |
| 16  | 褚道葆, 顾家山, 陈发华, 等 | 2359627 | 130: 72904y  |
| 17  | 马淳安, 高晓萍, 陈晓军, 等 | 2359626 | 130: 102082y |
| 18  | 曲济方, 张生万, 贾秀梅    | 2359625 | 130: 96187t  |
| 19  | 顾登平, 张宏坤, 王瑞芝, 等 | 2359624 | 130: 116463k |
| 20  | 三庆飞, 蒋殿录, 王育华, 等 | —       | 130: 116398k |
| 21  | 郭子成, 顾登平         | 2359623 | 130: 116464m |
| 22  | 李玮, 顾登平, 张宏坤, 等  | —       | 130: 116371d |
| 23  | 李玮, 野中·勉         | 2359621 | —            |
| 24  | 李珊, 张宏坤, 顾登平     | 2359620 | 130: 116467q |
| 25  | 张新胜, 宋国武, 丁平, 等  | 2359619 | 130: 97140j  |
| 26  | 黄永昌              | 2359618 | 130: 116399u |
| 27  | 朱泌伟, 朱晴春, 张存根, 等 | —       | 130: 116400n |
| 28  | 周亮, 潘湛昌, 黄慧民, 等  | 2359617 | 130: 116401p |
| 29  | 李美霞, 张歆, 林维明     | 2359616 | 130: 44589f  |
| 30  | 褚道葆, 顾家山, 陈发华    | 2359615 | 130: 116402q |
| 31  | 高峻峰, 李彦如, 张宏坤, 等 | 2359614 | 130: 116403t |
| 32  | 蒋殿录, 翁永良, 崔晓丽, 等 | 2359613 | 130: 11640s  |
| 33  | 张占军, 吴锡尊, 张文智, 等 | 2359612 | 130: 116468r |
| 34  | 郁章玉, 王育华, 苗深花, 等 | 2359611 | 130: 116469s |
| 35  | 苗深华, 郁章玉, 孙学军, 等 | 2359610 | 130: 116405t |



续表

| 序 号 | 作 者 姓 名          | EI 识别号  | CA 摘号        |
|-----|------------------|---------|--------------|
| 36  | 张雪英, 顾登平         | 2359606 | ---          |
| 37  | 吴守国, 程爱丽         | —       | 130: 116372e |
| 38  | 马淳安, 高晓萍, 张文魁, 等 | 2359608 | 130: 116373f |
| 39  | 祝一稀, 马淳安         | —       | 130: 116374g |
| 40  | 刁鹏, 郭敏、顾登平       | 2359607 | 130: 116375h |
| 41  | 张国平              | 2359606 | 130: 116376j |
| 42  | 林海波              | 2359605 | —            |
| 43  | 张翠华, 范小振         | 2359064 | —            |
| 44  | 余晴春, 周锦鑫, 张存根, 等 | 2359603 | 129: 333211k |
| 45  | 熊勇, 余晴春, 周锦鑫, 等  | 2359602 | 129: 333212m |
| 46  | 邹章玉, 孔繁歧, 郑香兰, 等 | 2359601 | 130: 116406u |
| 47  | 杨琳, 毛文华, 陈华奇     | 2359600 | 130: 117843w |
| 48  | 薛文华, 林文修         | 2359599 | 130: 116470k |
| 49  | 任志华, 沈伟, 刘德国, 等  | 2359598 | 130, 116471m |

## 2.1 第七次有机电合成及工业学术会议论文分析

第七次有机电合成及工业学术会议 2000 年在青岛召开, 由青岛化工学院主持这次会议。

### 2.1.1 理论性论文的分析

这次会议有关理论性论文的分析见表 1-11。

表 1-11 理论性论文

| 序 号 | 题 目          | 内容简介  | 研究单位及作者            |
|-----|--------------|-------|--------------------|
| 1   | 苯胺的无电聚合      | 催化氧化  | 厦门大学廖川平、张世刚、周绍民等   |
| 2   | 铜基上锡的电结晶机理   | 电结晶过程 | 福建师范大学项生昌、朱则善、赵崇涛  |
| 3   | “牺牲”阳极法制备金属醇 | 牺牲阳极  | 安徽师范大学周幸福、褚道葆、顾家山等 |

续表

| 序号 | 题    目             | 内容简介           | 研究单位及作者            |
|----|--------------------|----------------|--------------------|
| 4  | 消耗镁阳极在碳基还原偶联反应中的应用 | 牺牲镁阳极          | 福建师范大学刘榕芳、肖秀峰、朱则善  |
| 5  | 均匀设计研究甲苯间接电氧化合成苯甲醛 | 研究方法的研究, 间接电氧化 | 南京师范大学卢文庆、蔡亚文、李国栋等 |

## 2.1.2 发展方向方面的论文分析

这次会议有关发展方向方面的论文分析见表 1-12。

表 1-12 发展方向方面的论文

| 序号 | 题    目                    | 内容简介                                                             | 研究单位及作者           |
|----|---------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 1  | 有机电合成的新进展                 | 新进展                                                              | 昆明理工大学陈敏元         |
| 2  | 间接电氧化的进展                  | 阴极间接电氧化                                                          | 河北师范大学顾登平、张雪英、张宏坤 |
| 3  | 消耗电极法在有机电合成中的应用           | 牺牲阳极                                                             | 北京理工大学丁绍民、王继东、宋华付 |
| 4  | 电合成法制备纳米材料及纳米材料电极上的电催化合成  | 通过电化学合成前驱体直接水解法制备 $\text{TiO}_2$ 纳米粉末及纳米膜电极。研究膜电极对有机电合成反应催化活性的影响 | 安徽师范大学褚道葆         |
| 5  | 正丁醇在 Pt 及修饰电极上氧化的 EQCM 研究 | 用石英晶体微天平对正丁醇在 Pt、Pt/Sb、Pt/s 电极上电氧化过程                             | 厦门大学孙世刚、吴启辉、陈声培   |
| 6  | 对氨基苯酚电合成的工业化开发            | 工业化实验                                                            | 浙江工业大学马淳安、张文魁、黄辉等 |

### 2.1.3 新产品,新工艺的论文分析

这次会议有关新产品、新工艺的论文 分析见表 1-13。

表 1-13 新产品、新工艺的论文

| 序号 | 题 目                                            | 内容简介                                                 | 研究单位及作者           |
|----|------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------|
| 1  | 电合成乙醛酸的研究                                      | 研究草酸电还原新工艺                                           | 厦门大学李年、刘新瑜、周彤     |
| 2  | 草酸电解还原制备乙醛酸的放大研究                               | 中试规模的试验                                              | 华东理工大学张新胜、陈银生、戴迎春 |
| 3  | 阴离子膜控温电解槽控温电解槽次氯酸法合成环氧丙烷                       | 电解生成 $\text{HClO}$ , 再与丙烯反应合成环氧丙烷(小试)                | 中国科技大学张胜帮、邵利民、张汉昌 |
| 4  | Zn - PTEE 复合电极电合成 2, 3 - 二甲基 - 2, 3 - 丁二醇(频哪醇) | 采用自制的 Zn - PTEE 复合电极作阴极, 在碱性介质中电解还原丙酮合成频哪醇           | 福建师范大学刘榕芳、肖秀峰、朱则善 |
| 5  | 阴极间接电氧化合成顺环氧丁二酸                                | $\text{WO}_3^-$ 为媒质阴极间接电氧化(小试)                       | 河北师范大学崔宝秋、顾登平、张雪英 |
| 6  | 阴极电还原合成甘露醇和山梨酸                                 | 在阴极同时获得两种产物(小试)                                      | 河北师范大学张越、顾登平      |
| 7  | 丁二烯和乙酸电化学生成山梨酸                                 | 以 $\text{Mn}^{3+}$ 为媒质乙酸丁二烯合成山梨酸                     | 广东大学周亮、潘湛昌、邓淑华    |
| 8  | 成对电合成葡萄糖和山梨酸                                   | 新工艺(小试)                                              | 青岛化工学院杨晓燕、夏云生、张积树 |
| 9  | 电合成对氟苯甲醛的研究                                    | $\text{PbO}_2/\text{Ti}$ 为阳极, Pb 为阴极, 无隔膜, 产率为 87.0% | 青岛化工学院孟阿兰、吴志勇、王光信 |

续表

| 序号 | 题 目                                                       | 内容简介                                                                                          | 研究单位及作者           |
|----|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 10 | 间接电氧化法合成丙酮酸乙酯                                             | $Mn^{2+}/Mn^{3+}$ 为媒质, 以 $PbO_2/Pb$ 为阳极, $Pb$ 为阴极                                             | 福建师范大学赵崇涛、朱则善、王清萍 |
| 11 | 间接电氧化法合成 2-甲基-1,4-萘醌, II 电氧化法氧化 $Cr^{3+}$ 为 $Cr^{6+}$ 的研究 | $PbO_2/Ti$ , $PbO_2/Pb$ 为阳极, $Pb$ 为阴极, $Cr^{3+}/Cr^{6+}$ 为媒质, 5% $H_2SO_4$ 为介质, 电解 300 小时(小试) | 郑州工业大学赵建宏、王留成、宋成盈 |
| 12 | 间接电氧化法合成 4-(2'-对甲苯乙烯基)苯甲酰                                 | 以 $Cr^{3+}/Cr^{6+}$ 为媒质间接电氧化 4,4'-二甲苯芪, 产率约 70%                                               | 青岛化工学院王克学、王光信     |
| 13 | 电解法制备高纯四甲基氢氧化铵的研究                                         | 以石墨为阳极, 不锈钢为阴极, $8A/dm^2$ 电流密度, 电解制备四甲基氢氧化铵(小试)                                               | 浙江工业大学甘永平、马淳安、黄辉  |
| 14 | 电解生成 $Mn^{3+}$ 的研究                                        | 研究 $Mn^{3+}$ 在酸性和中性介质氧化还原的性质                                                                  | 吉林大学张恒彬、曹学静、李义    |
| 15 | 电解氧化 4-甲基吡啶合成异烟酸                                          | 以 $PbO_2/Ti$ 为阳极 $Cu$ 或 $Ni$ 为阴极, 电解氧化得产物(小试)                                                 | 抚顺石油学院乔庆东、于大勇、梁红玉 |
| 16 | 电化学法合成邻、间、对三氟甲基苯甲酸                                        | 以金属镁为阳极, 镀锌不锈钢为阴极, 牺牲阳极法                                                                      | 北京理工大学王继东、丁绍民、宋华付 |

## 2.1.4 电极材料的论文分析

这次会议有关电极材料的论文分析见表 1-14。

表 1-14 电极材料的论文

| 序号 | 题 目                                                | 内容简介                                                                              | 研究单位及作者            |
|----|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 1  | Sb - Pb - Pt/Gc 电极上<br>二氧化碳还原过程研究                  | 研制纳米膜合成金电极<br>Sb - Pb - Pt/Gc                                                     | 厦门大学夏盛清、陈声培、孙世刚    |
| 2  | Sb - Pb - Pt/Gc 电极上<br>草酸还原过程的循环伏安和原位红外反射光谱研究      | 将 Sb - Pb - Pt/Gc 电极<br>用于草酸电还原                                                   | 厦门大学陈声培、夏盛清、孙世刚    |
| 3  | 碳载 Sb - Pb - Pt 电催化<br>纳米材料的制备与结构表征                | 研制纳米薄膜电极的制<br>备和表征                                                                | 厦门大学陈声培、夏盛清、陈宝珠等   |
| 4  | 纳米 TiO <sub>2</sub> 膜电极上乙<br>醛酸的电催化合成研究            | 研究纳米 TiO <sub>2</sub> 电极, 并<br>用于草酸电还原                                            | 安徽师范大学沈广霞、褚道葆、周幸福等 |
| 5  | 硝基苯在 Cu - SPE 复合<br>电极上的电还原特性研究                    | 研究硝基苯在 Cu - SPE<br>复合电极上还原反应及影响因素                                                 | 浙江工业大学方块荣、马淳安、黄辉等  |
| 6  | 聚苯胺 - Ni <sup>2+</sup> 膜修饰电<br>极对甲醇的电催化氧化研究        | 将电聚合的聚苯胺膜置<br>于 NiSO <sub>4</sub> 溶液中嵌入 Ni <sup>2+</sup> ,<br>研究该电极在甲醇中催化<br>氧化活性 | 重庆大学李念兵、向斌、张胜涛等    |
| 7  | 铂微粒修饰聚苯胺电极<br>对甲酸电催化氧化的研究                          | 用循环伏安法研究 Pt<br>盘、铂微粒修饰和 Pt 微粒<br>修饰聚苯胺, 后者催化效<br>果好                               | 江西师范大学钟起玲、胡浪华、刘柱方等 |
| 8  | 贮氢合金电极在山梨酸<br>醇制备中的应用                              | 恒电位电还原葡萄糖得<br>出合金的表面处理及电极<br>的活化可提高山梨酸醇的<br>电流效率至 80% 以上                          | 中南工业大学唐征           |
| 9  | Pt/H <sub>2</sub> 氧化 MoO <sub>3</sub> 电极<br>上甲醇的催化 | 制备了 Pt/H <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub> 电极,<br>并研究了用循环伏安和电<br>位阶跃法在该电极上甲醇<br>氧化    | 华南师范大学田立朋、李伟善、李红   |

### 2.1.5 综述方面论文分析

第七次学术会议上还发表了一些综述性的论文。安徽师范大学韩爱等选写的金属有机物电合成研究的进展,文章简述了“牺牲”电极合成金属有机物;常规电极合成金属有机物及电化学中使用的金属有机物催化剂。福建师范大学朱则善、赵崇涛等论述了疏水性复合电极的催化特性和在有机电合成中的应用,文章简述了疏水性复合电极的制备;对疏水性复合电极的催化活性及催化机理初步探讨。河北科技大学孙凤霞等发表了高分子固体电解质研究进展。

这次学术会议的内容与以前会议学术论文相比有以下特点。

#### 1. 有中试或工业化试验的论文

以前学术会议以小试或实验室的研究成果为主,基本上没有中试或工业化试验的论文。第七次会议有“对氨基苯酚电合成的工业化开发研究”,“草酸电解还原制备乙醛酸的放大研究”;间接电氧化法合成 2-甲基-1,4-萘醌 II 电氧化法转化  $\text{Cr}^{3+}$  为  $\text{Cr}^{6+}$  的研究”,经 300 小时连续实验电流效率达 75%。还在青岛化工学院和河北师范大学还进行了 20t/a 规模对氟苯甲醛的中试。

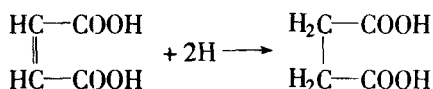
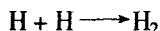
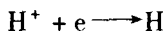
#### 2. 阴极间接电氧化的研究

第七次有机电化工业学术会议论文,介绍阳极间接电氧化已很多,约有十篇以上,表明中国在有机电合成领域的应用研究日益增多,合成有机物内容也日益丰富,由于间接电合成领域研究和开拓,使更多、更复杂有机物可用有机电合成方法来制备。有的论文中不仅有阳极间接电氧化的论文,还有阴极间接电氧化较系统的研究论文,阴极间接电氧化的媒质已介绍了  $\text{WO}_5^{2-}/\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}/\text{VO}(\text{acac})_2$ 。阳极间接电氧化的媒质已有  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{X}/\text{X}^-$  ( $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ )、 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ 。

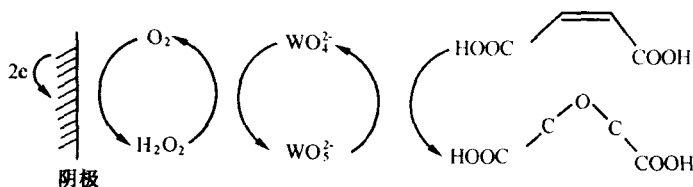
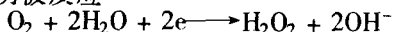
由于各种氧化还原媒质的试验成功,可用电合成的方法制备附加产值高的、经济效益好的有机物。如在 1990 年中国已实现

从顺丁烯二酸直接在阴极电还原为丁二酸。目前由于阴极出现氧化新媒质(  $\text{WO}_3^{2-}/\text{WO}_4^{2-}$  ), 可使顺丁烯二酸电合成环氧丁二酸, 反应如下:

### 原阴极反应

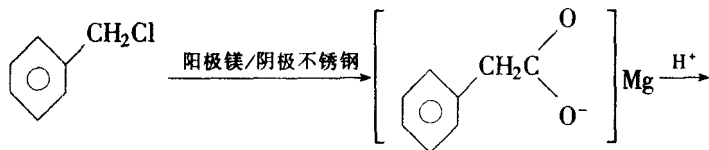


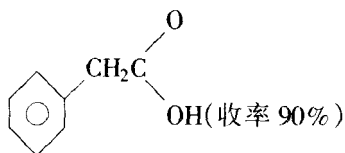
### 现阴极反应



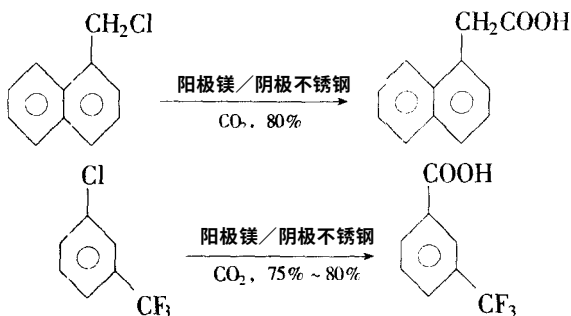
### 3. 牺牲阳极的研究

第七次有机电化学合成及工业学术论文中有三所高等学校(北京理工大学、安徽师范大学、福建师范大学)在从事“牺牲阳极”的开拓性研究工作。如用镁铝等反应性金属做阳极,有机卤化物在低压或常压下与二氧化碳发生电解羧化反应,可得到非常高的收率(90%)和高的电流效率合成有机羧酸。在反应中牺牲阳极起着金属离子供应源的作用,生成羧酸的镁盐或铝盐。反应如下:



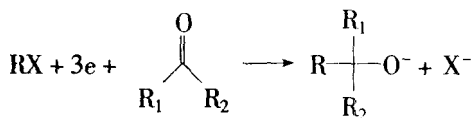


(1) 同类型反应有：

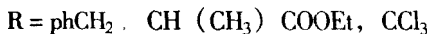
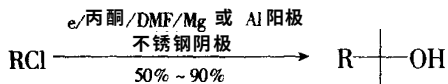


(2) 有机卤化物与羧基化合物的缩合反应。

用“牺牲”阳极法，可使有机卤化物与醛、酮等反应缩合生成叔醇与仲醇。

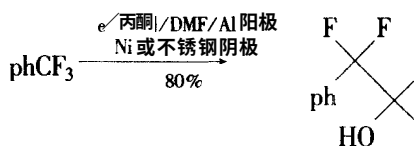


例如，用丙酮与 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 做电解的溶剂，可制得不同的二甲基叔醇。

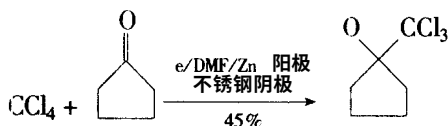


用三氟甲基苯做原料可进一步合成叔醇，该反应是一般化学法难以进行的。



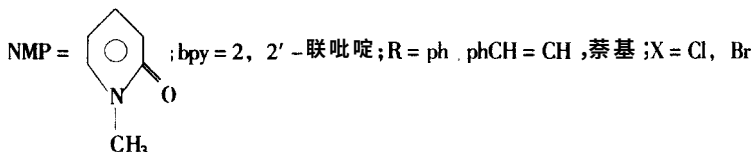
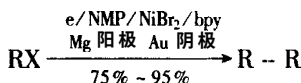


如果用锌做阳极， $\text{CCl}_4$  或  $\text{CF}_3\text{Br}$  与醛缩合，可制得三卤甲基取代的醇。

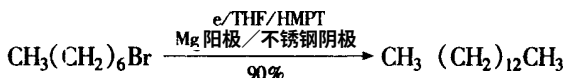


### (3) 有机卤化物的偶合（二聚）反应。

一般情况，有机卤化物（ $\text{RX}$ ）在有隔膜的二室型电解槽中电解，主要生成还原产物  $\text{RH}$ 。若使用过渡金属催化剂，特别是镍络合物，则烷基卤化物、乙烯基卤化物、芳基卤化物能发生本体偶合。如果在无隔膜的一室型电解槽中，用镁铝等金属做消耗阳极，此类偶合反应进行的更好。如：

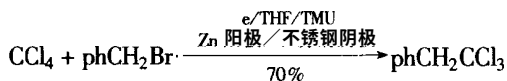


对一些烷基卤化物，无需催化剂就能进行本体偶合或交叉偶合。如 1-溴庚烷在镁做阳极、THF/HMPT做溶剂的条件下，几乎可以定量进行电化学偶合：



HMPT = 六甲基磷三胺, THF = 四氢呋喃

交叉偶合:



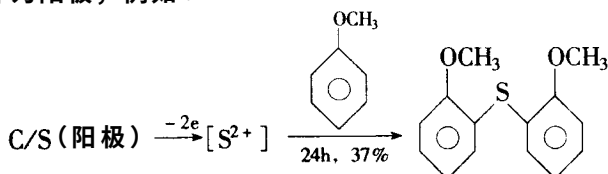
TMU = 四甲基脒

使用镁、锌做阳极, 用卤化物和氯硅烷做原料可以得到碳-硅键或硅-硅键的生成物。如以二氯硅烷为原料, 阴、阳两极用镁进行电解, 则可合成相对分子质量为几千的聚硅烷。

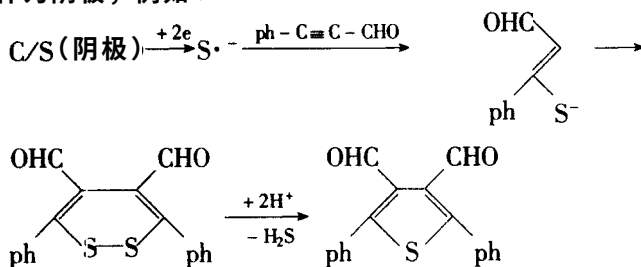
#### (4) 硫化物的合成。

硫磺作为反应性电极, 既可以做阳极参加氧化反应, 又可做阴极参加还原反应, 合成相应的含硫化合物。

作为阳极, 例如:



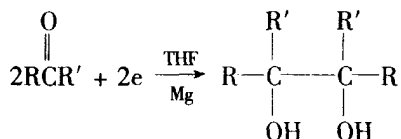
作为阴极, 例如:



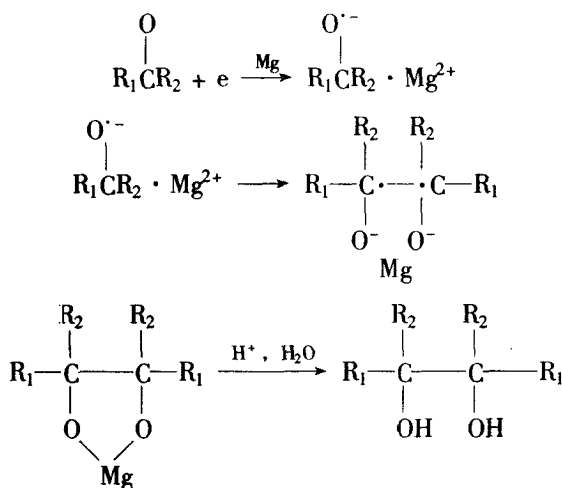
该反应中, 由阴极还原生成的硫阴离子自由基与醛进行加成反应, 电极本身作为反应试剂参加反应。

福建师范大学在“牺牲阳极”方面作了许多有益的工作。早期醛酮的电解还原偶联是以 Hg、Pd、Pt、Cd 为电极, 电解槽要用隔膜电解槽。80 年代以牺牲金属 Mg、Al、Zn 为阳极的有机物电合成成为有机电化学中的一个新领域。

作者以牺牲镁为阳极，以丙酮、环己酮、苯甲醛、二苯甲酮为例，探讨牺牲镁阳极在羧基化合物还原偶联反应中的应用，羧基化合物偶联反应如下：



其反应产率为 50% ~ 60% ，但丙酮不发生偶联反应。若增加电解液中镁盐的用量、降低反应温度及杜绝氧气都能提高产率。其反应机理可能为单电子转移过程，经过一阴离子自由基再经偶合而成。即



安徽师范大学利用“牺牲阳极”法制金属醇盐。

### 2.1.6 电极材料的研制及应用

厦门大学孙世刚、陈声培教授等在这一方面研究作了重要的工作。他们利用国家重点实验室的优势，进行 Sb - Pb - Pt/Gc 电极的研制，并对其性能和结构表征及应用进行了深入的研究。

武汉大学吴秉亮教授和浙江工业大学马淳安教授对 SPE 复

合电极的制备及应用也进行了深入的研究。

## 2.2 第六次有机电合成及工业学术会议论文分析

第六次有机电合成及工业学术会议, 1998 年在石家庄市召开, 由河北师范大学主持这次会议。会议刊登了 53 篇论文, 介绍如下:

### 2.2.1 基础理论方面的论文分析

这次会议有关基础理论方面的论文分析见表 1-15。

表 1-15 基础理论方面的论文

| 序号 | 题 目                                                                                  | 内容简介                                                                                                                                        | 研究单位及作者               |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1  | 草酸电化学还原中的高效表面合金电催化剂研究                                                                | 研究了三种表面合金电催化剂在草酸电还原中的催化活性 $\text{Pb} - \text{Sb} - \text{Pt}/\text{GC} > \text{Sb} - \text{Pt}/\text{GC} > \text{Pb} - \text{Pt}/\text{GC}$ | 厦门大学夏盛清、陈声培、孙世刚       |
| 2  | 醛酸电合成过程的动力学研究                                                                        | 研究了动力学行为, 测定不同电流密度下表观速率常数; 提出该反应的机理                                                                                                         | 青岛化工学院孟阿兰、周昕、王光信      |
| 3  | 电极 - Nafion 膜 - 液相有机电化学体系中的物质传输                                                      | 研究了电极 - Nafion 膜 - 有机相体系传输性质, 同时测定了有机电活性物质在膜中的浓度及扩散系数                                                                                       | 武汉大学吴秉亮、江军华、张红        |
| 4  | $\text{Pt} - \text{Ru} - \text{W}/\text{C} - \text{Nafion}$ 膜电极上甲醇的电化学氧化 - 热处理催化剂的研究 | 用化学还原沉积法制备了甲醇阳极氧化的催化剂。实验表明催化剂中 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{W}$ 的物质的量之比为 3:1:2, 可大大提高电氧化催化活性                                          | 中国科学院长春应化所李长治、文纲要、孙公权 |
| 5  | 苯在二氧化铅电极上的氧化动力学                                                                      | 研究苯在二氧化铅电极上反应动力学, 测得了动力学参数, 建立了动力学表达式                                                                                                       | 华东理工大学张新胜、宋国武、丁平      |

续表

| 序号 | 题 目                                                | 内 容 简 介                                                   | 研究单位及作者           |
|----|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------|
| 6  | 酸性溶液 NB 和 PN-BA 在 Au 电极表面吸附和还原的原位 E-QCM 和 FTIRS 研究 | 用电化学原位石英晶体微天平和傅立叶变换红外反射光谱研究了硝基苯和对硝基苯甲酸在 Au 电极的吸附和还原反应     | 厦门大学肖晓银、孙世刚       |
| 7  | 对氨基苯酚电合成产物和异构体的表征                                  | 用紫外-可见光谱法表征对氨基苯酚电解产物异构体的新方法(邻氨基苯酚)                        | 浙江工业大学马淳安、张文魁、陈晓年 |
| 8  | 特殊环境下丙酮酸的电化学不对称还原                                  | 本文首次报告了用胶束提高反应中间体的寿命,还研究在磁场和胶束双重作用下丙酮酸的电化学不对称还原           | 上海师范大学沈鹤柏、万立荣、胡岗  |
| 9  | 乙醇胺在铜电极上氧化行为初探                                     | 以铜为阳极,用循环伏安法对乙醇胺在 KOH 溶液中的氧化行为进行动力学研究。其目的探讨电化学结合成氨基乙酸的新途径 | 中国科技大学吴守国、程爱丽、张汉昌 |

### 2.2.2 新产品、新工艺的论文分析

这次会议有关新产品、新工艺的论文分析见表 1-16。

表 1-16 新产品、新工艺的论文

| 序号 | 题 目                                       | 内 容 简 介                                                                                        | 研究单位及作者           |
|----|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 1  | 3-羧酸乙酯-2-嘧啶酮的合成研究                         | 用雷尼镍粉末电极,在 HAC-NaAc 缓冲电催化氢化 2-脞基乙基丙二酸乙酯制备了 3-羧酸乙酯-2-嘧啶酮,收率 85%                                 | 北京理工大学丁绍民、甘永平、宋华付 |
| 2  | 电化学合成基普生物中间体(6-甲氧基-2-萘基)- $\alpha$ -羟基异丙酸 | 以纯铝为阳极,海绵状铝为阴极,在 $\text{CO}_2$ 存在下,在 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 的阴极电流密度下电解 6-甲氧基-2-萘基得到中间体,收率 77% | 北京理工大学宋华付、丁绍民     |

续表

| 序号 | 题 目                           | 内容简介                                                                     | 研究单位及作者             |
|----|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 3  | 电化学氧化合成烟酸                     | 用极化曲线研究了 3-甲基吡啶电化学氧化合成烟酸的条件, 收率可达 87%                                    | 吉林大学曹学静、范东宇、张恒彬     |
| 4  | 丙烯酸电解还原制丙酸盐的研究                | 以丙烯酸为原料以 Pb 为电极, 无隔膜槽电解制得丙酸盐, 电流密度 6~7A/dm <sup>2</sup> , 收率 94.6%       | 福建师范大学赵崇涛、朱 则 善、肖秀峰 |
| 5  | 芳醛电合成的研究——电化学法合成间甲氧基苯甲醛       | 用硫酸高铈作氧化媒质将间甲氧基苯甲醛氧化为间甲 基 苯 甲 醛, 收 率 40.9%                               | 青岛化工学院张曼利、蔡利、王光信    |
| 6  | Ti/Sn 催化电极在 L-半胱氨酸电合成工业的应用    | 用 Ti/Sn 电极代替纯铅电极在 100 吨/年的工业槽中运转, 收率 98.2%, 电流效率 96.5%                   | 安徽师范大学褚道葆、顾 家 山、陈发华 |
| 7  | 3-氯-4-氯苯胺的电化学合成               | 以铜为阴极, 二氧化铅为阳极的阴极转动分隔式电解槽中, 电解还原 3-氯-4-氯硝基苯制得产物, 收率 87% 以上               | 浙江大学马淳安、高晓萍、陈晓军     |
| 8  | 苯胺在 SnO <sub>2</sub> 电极上电化学聚合 | 研究苯胺在 SnO <sub>2</sub> 导电玻璃上, 于不同酸性介质的表面活性剂 SDS 情况下, 聚合的电化学行为及影响因素       | 山西大学曲济方、张生万、贾秀梅     |
| 9  | 间接电氧化法合成系列氯代芳烃醛的研究报告          | 采用无隔膜电解槽以 PbO <sub>2</sub> /Ti 为阳极以 Pb 为阴极, 以锰(II)为氧化媒质, 槽外间接氧化氯代甲苯为相应的醛 | 河北师范大学顾登平、张 宏 坤、王瑞芝 |
| 10 | 乙基麦芽酚前体的电合成                   | 对在非水介质时 $\alpha$ -乙基咪唑甲醇电化学氧化制备乙基麦芽酚前体反应工艺进行了探讨                          | 河北师范大学王庆飞、蒋 殿 录、童汝亭 |
| 11 | 葡萄糖电解氧化制取系列葡萄糖酸盐的研究           | 用无隔膜槽在槽内合成各种葡萄糖酸盐, 母液循环使用                                                | 河北科技大学郭子成、河北师范大学顾登平 |

### 2.2.3 成对电合成技术论文分析

这次会议有关成对电合成技术论文分析见表 1-17。

表 1-17 成对电合成技术论文

| 序号 | 题 目              | 内容简介                                                                                          | 研究单位及作者                   |
|----|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1  | 成对电解技术在有机电合成中的应用 | 综合论述成对有机电合成的特点及发展方向,归纳了主要类型,开拓了成对有机电合成研究与思路                                                   | 河北师范大学顾登平、张宏坤、李珊          |
| 2  | 硝酮的成对电解合成        | 二丁基在阴阳极分别被 $\text{WO}_3^-/\text{WO}_4^-$ 和 $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ 媒质氧化,同时分别得硝酮,电流效率可达 180% | 日本东京工业大学李玮、野中·勉           |
| 3  | 二(2-羧乙基)砒的成对电解合成 | 以 $\text{WO}_3^-/\text{WO}_4^-$ 为氧化还原媒质,以二(2-羧乙基)硫酸醚为原料成对电合成二(2-羧乙基)砒,总电流效率可达 160%            | 日本东京工业大学李玮、野中·勉           |
| 4  | 成对合成葡萄糖醚和丁二酸     | 阳极以葡萄糖为原料制备葡萄糖酸盐,阴极以顺丁烯二酸为原料制取丁二酸,电流效率前者大于 80%,后者为 80%,总值为 160%                               | 河北医科大学李珊<br>河北师范大学张宏坤、顾登平 |

### 2.2.4 电极材料和新技术论文分析

这次会议有关电极和新技术论文分析见表 1-18。

表 1-18 电极材料和新技术论文

| 序号 | 题 目         | 内容简介                                                  | 研究单位及作者          |
|----|-------------|-------------------------------------------------------|------------------|
| 1  | 固定床反应器内氧化过程 | 苯在固定床电化学反应器氧化制备苯二醛,阳极多孔铅合金,考察了多种因素对电解过程的影响,电流效率 62.9% | 华东理工大学张新胜、宋国武、丁平 |

续表

| 序号 | 题 目                                                        | 内容简介                                                                                                                   | 研究单位及作者                        |
|----|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 2  | 有机电解合成耐蚀阳极的研究                                              | 制备钛基二氧化铅电极。掺 Sb 和 $\text{SnO}_2$ 中间层,显著改善了 $\text{PbO}_2/\text{Ti}$ 的特性,提高了寿命                                          | 上海交通大学黄永昌                      |
| 3  | 电聚合聚邻苯二胺膜修饰电极的研制                                           | 用电聚合的方法,制备了聚邻苯二胺膜修饰电极,对其性能进行测试,它对酸性溶液中氧的还原有较大的催化效应                                                                     | 上海交通大学朱沁伟、余晴春、吴益华              |
| 4  | 乙酸-乙酐体系 $\text{Mn}^{2+}$ 在石墨电极上阳极氧化                        | 采用恒电流电解方法探讨了乙酸-乙酐体系中 $\text{Mn}^{2+}$ 在石墨阳极上氧化的各种因素对电流效率的影响                                                            | 广东工业大学周亮、潘湛昌、黄慧民               |
| 5  | 金属修饰电极催化合成 L-半胱氨酸                                          | 用 Sn、Ni、Zn 金属修饰基体 Pb 电极,催化电解合成 L-半胱氨酸,其催化活性顺序为 $\text{Bi} > \text{Ni} > \text{Zn}$                                     | 华南理工大学李美霞、张歆、林维明               |
| 6  | 高活性 Ti/Sn 电极的研究及电催化性能                                      | 以钛为基体,通过化学修饰和电沉积方法制备出高活性的 Ti/Sn 电极作 L-半胱氨酸的阴极,电流效率为 99%                                                                | 安徽师范大学褚道葆、顾家山、陈发华              |
| 7  | $\beta - \text{PbO}_2/\text{SnO}_2/\text{Ti}$ 电极的镀制及其性能的研究 | 在清洁的 Ti 基先覆盖 $\text{SnO}_2$ 再镀上 $\beta - \text{PbO}_2$ ,制成 $\beta - \text{PbO}_2/\text{SnO}_2/\text{Ti}$ 电极,槽压很低,催化性能好 | 承德民族师专高峻峰、李彦如<br>河北师范大学张宏坤、顾登平 |
| 8  | SIC 预处理玻璃碳电极的催化性能的研究                                       | 研究了 SIC 打磨过玻璃碳电极性质及其对抗坏血酸、邻苯二酚、间苯二酚对苯二酚的催化性能及机理                                                                        | 河北师范大学蒋殿录、崔晓丽、童汝亭              |



## 2.2.5 生物电化学论文分析

这次会议有关生物电化学论文分析见表 1-19。

表 1-19 生物电化学论文

| 序 号 | 题 目                           | 内容简介                                                           | 研究单位及作者             |
|-----|-------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|
| 1   | 肾上腺素红的电解法制备研究, (I)氨基胍的电解法制备研究 | 研究了氨基胍电化学制备方法, 并探讨影响电流效率的因素                                    | 河北师范大学张占军、吴锡尊、张文智   |
| 2   | 溶液 pH 值及电极材料对肾上腺素红电合成的影响      | 研究了肾上腺素红在 Britton - Robison 缓冲溶液中的电氧化反应, 探讨了 pH 值、电极材料对反应机理的影响 | 曲阜师范大学郁章玉、王青华、苗深花等  |
| 3   | 用长光程薄层电池研究肾上腺素电氧化性质           | 用光谱电化学技术研究了肾上腺素电氧化反应, 确认了在强酸性介质中反应产物为肾上腺素醌                     | 曲阜师范大学、苗深花、郁章玉、张学年等 |

## 2.2.6 综述性论文

这次会议有关综述性的论文见表 1-20。

表 1-20 综述性论文

| 序号 | 题 目                        | 内容简介                                                                                                                                           | 研究单位及作者       |
|----|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1  | 现代有机电合成的进展——第三届国际有机电合成会议简介 | 简介了 1997 年 9 月在日本召开的第三届国际有机电合成会议情况, 介绍了当今世界有机电合成的研究及发展                                                                                         | 河北师范大学张雪英、顾登平 |
| 2  | 有机电合成概况 (编译)               | 作者将 Ulmann, "Encyclopedia of Industrial Chemistry" 5th, Ed Vol. A9 (1987) "Electrochemistry" 辞条中 Chapter 4, 为 "Organic Electrochemistry" 作详细介绍 | 北京大学杨文治       |
| 3  | 有机电合成反应类型及相关问题             | 对有机电合成反应类型及相关问题进行了综述和讨论                                                                                                                        | 中国科技大学吴守国、程爱丽 |

续表

| 序号 | 题 目                     | 内容简介                                                | 研究单位及作者                   |
|----|-------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------|
| 4  | SPE 复合电极的制备及其在有机电合成中的应用 | SPE 复合电极的制备、类型、特征及其在有机电合成领域中若干应用与进展                 | 浙江工业大学马淳安、高晓萍、张文魁等        |
| 5  | 对苯二酐电合成技术的若干进展          | 文章阐述了对苯二酐电合成技术在电解槽设计、电极材料的开发、助剂及操作工艺等方面的进展及工业化应用前景  | 浙江工业大学祝一锋、马淳安             |
| 6  | 超声应用于有机电合成的研究进展         | 文章阐述了超声在电化学中应用,综述了超声对传质、有机电合成、电聚合等过程的研究进展           | 河北师范大学习鹏、顾登平、河北医科大学中医学院郭敏 |
| 7  | 有机电合成中的相转移技术            | 阐述了相转移技术在有机电合成过程中的重要作用,讨论了直接和间接有机电合成中相转移剂的作用原理      | 焦作大学张国平                   |
| 8  | 有机电合成开发研究中的评价问题         | 用技术经济学方法,通过一些有机电合成进行技术经济分析说明技术经济评价在有机电合成开发研究过程的重要意义 | 葫芦岛市金龙化工开发公司林海波           |

以上介绍了全国第六次和第七次有机电合成及工业学术会议论文情况。中国的有机电合成虽然起步较晚,但发展速度及取得的成效还是显著的。

从目前情况看,有机电合成与工业虽然有了长足的发展,从长远的观点分析还需要加强以下两方面的工作。

(1) 大力开展有机电化学的基础理论研究,应用各种表面分析技术以及光谱和波谱与电化学联用技术。从微观上,从分子水平上研究电极反应机理,建立合适的反应器模型,以揭示有机

电合成的本质和规律，用以指导有机电合成的实践，减少有机电合成的盲目性和随意性。

(2) 从实际应用来讲，积极开发新型电极材料和槽型结构，提高有机电合成的电流效率和收率，降低电耗和物耗；根据市场需求选择合适的产品，如吨位不大而产值很高的精细化工产品，或有机合成选择性差工艺复杂的产品，慎重选择有实现工业化前景新工艺、新技术产品，加速开拓速度。

### 2.3 《精细化工》、《电化学》1998～2000 年检索结果

中文期刊数据库检索的论文遗漏较多，为了使读者了解有机电合成的近况，对《精细化工》、《电化学》发表有机电合成论文较多的期刊检索，摘录如下表 1-21、表 1-22 所示。

表 1-21 《精细化工》中检索的论文

| 序号 | 题 目            | 摘 要                                                                                                                                                                                                                                                     | 单位、作者刊登时间                     |
|----|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1  | 用草酸电化学合成尿囊素的研制 | 用 Pb 作电极，电流密度 $600\text{A}/\text{m}^2$ ，温度 $20^\circ\text{C}$ ，在隔膜槽中电解草酸饱和溶液，产率 52%；乙醛酸：尿素：盐酸物量比为 $1:3.5:0.3$ ， $80^\circ\text{C}$ 反应 2h，产率 54.0%                                                                                                       | 青岛化工学院孟阿兰、谭庆、卜雪峰等，2000 (1):36 |
| 2  | 间接电合成制备双醛淀粉    | 铅作阳极，铁作阴极，电流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ ，阳极液 $\text{C}_{\text{NaIO}_3} = 0.05\text{mol/L}$ ， $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.1\text{mol/L}$ ， $(W_{\text{淀粉}} = 7\%)$ ，阴极液 $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.1\text{mol/L}$ 在隔膜槽中电解，电流效率大于 50% | 天津大学刘锋、孙光洁、申守清等，2000 (2):72   |
| 3  | 电化学法合成乙醛酸      | 新型钽铌电极作阳极，HF101 交换膜，电流密度 $350\text{A}/\text{dm}^2$ ，电解液草酸饱和溶液 $20^\circ\text{C}$ ，电解 8 小时，产率达 96.13%                                                                                                                                                    | 广东工业大学廖松、邓鹏飞、欧国勇，2000 (3):145 |

续表

| 序号 | 题 目                                             | 摘 要                                                                                                                                                                                                                     | 单位、作者刊登时间                           |
|----|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 4  | $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 做氧化媒质间接电合成邻氯苯甲醛 | 用 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 作氧化媒质, 348K, 表面活性剂浓度 $1.4 \times 10^{-3} \sim 2.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4 = 7.5 \text{ mol/L}$ , 电解收率为 50.15%, 电流效率 89.46%, 产品的产率 93.1% | 郑州工业大学赵尧敏、刘国际、雒廷亮等. 2000 (4):217    |
| 5  | 硝基苯在发泡铜阴极上电还原为对氨基苯酚研究                           | 以发泡铜为阴极, 80℃, 硫酸体积分数为 20%, 硝基苯体积分数 20%, 正丁醇水溶液浓度 1.8mol/L, 电解电流 4A, 电解时间 2h, 产品产率达 93%, 电流效率高于 92%                                                                                                                      | 中国科学院金属研究所李保山、牛玉舒、翟玉春. 2000 (4):213 |
| 6  | 成对电合成技术的新进展                                     | 介绍作者近期在阳极间接电氧化和阴极间接电氧化方面的研究成果。介绍每一工艺原理、工艺条件、电流效率、产物的收率                                                                                                                                                                  | 河北师范大学顾登平、张雪英、崔宝秋. 2000 (6):336     |
| 7  | 烟碱电化合成烟酸的研究                                     | 用 $\text{PbO}_2/\text{Pb}$ 作阳极, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 作氧化媒质, $c_{\text{Cr}^{3+}} = 3.0 \sim 4.0 \text{ mol/L}$ , 电流密度 $600 \text{ A/m}^2$ , $\text{Cr}^{3+}$ 的转化率 70%, 电流效率可达 80%                 | 北京大学陆旭. 2000 (8):453                |
| 8  | 成对电解同时合成甘露醇、山梨醇和葡萄糖酸盐                           | 本文在一电解槽中同时得到三种产物甘露醇、山梨醇和葡萄糖酸盐、电解槽阴阳极总收率 104.9%                                                                                                                                                                          | 河北师范大学顾登平、张越. 2000 (10):581         |
| 9  | 间接电氧化法合成丙酮酸                                     | 采用电位扫描法、旋转电极法, 用 $\text{Br}^-/\text{Br}_2$ 作氧化媒质, 用 Pt 或 DSA 电极, 电流密度 $12.5 \text{ mA/dm}^2$ , 乳酸和溴化钾物质的量的比为 5:1                                                                                                        | 华南师范大学李红、江琳才. 1993 (3): 27          |

续表

| 序号 | 题 目                  | 摘 要                                                                                                                                                                                                     | 单位、作者刊登时间                           |
|----|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 10 | 茴香醛电合成研究             | 用氯仿作溶剂, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 作氧化媒质, $20 \sim 40^\circ\text{C}$ , 电解对甲基苯甲醚, 氧化得茴香醛, 电解收率 $\geq 80\%$ , 平均电流效率 $55\%$                                                                          | 青岛化工学院邓为玲、刘洪正、杨元田等. 1999 (4):29     |
| 11 | 间接还原法合成氟脲酸中间体氟氯苯胺的研究 | 用 $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 作阴极, DSA 作阳极, 电催化还原, 电流密度 $7 \sim 9\text{A}/\text{dm}^2$ , 反应物浓度 $0.1\text{mol/L}$ , 电解液 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_4 = 0.5\text{mol/L}$ , 电流效率 $89.5\%$ , 电解收率 $92.8\%$ | 安徽师范大学顾家山、褚道葆、周幸福. 1999 (4):31      |
| 12 | DL-高半胱氨酸硫内酯盐酸盐的电解合成  | 以 DL-高胱氨酸为原料, 铅合金为阴、阳极, 反应物浓度 $2.0\text{mol/L}$ , 电流密度 $450 \sim 600\text{A}/\text{m}^2$ , $30 \sim 40^\circ\text{C}$ , 通入电量 $120\%$ , 产品收率可达 $92\%$ 左右, 含量 $\geq 99.0\%$                               | 浙江工业大学马淳安、杨振平、陈骁军. 1998 (2):52      |
| 13 | 间接电氧化法合成氯代苯甲醛        | 无隔膜槽, 以 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 作氧化媒质, $\text{PbO}_2/\text{Ti}$ 作阳极, 铅合金作阴极, 合成苯甲醛及四种氯代芳烃醛。电流效率大于 $50\%$ , 电解收率大于 $60\%$ , 母液循环使用                                                               | 河北师范大学王瑞芝、张宏坤、张雪英. 1998 (3):48      |
| 14 | 第 49 届国际电化学年会有机电化学简介 | 大会反映出有机电合成的进展, 包括 (1) 超声电化学, (2) 超临界 $\text{CO}_2$ 电化学羧化合成, (3) 电合成反应机理, (4) 电催化剂设计, (5) 富勒烯的研究                                                                                                         | 厦门大学孙世刚. 1998 (6):24                |
| 15 | 成对电解同时合成丁二酸和乙醛酸      | 用 DSA 作阳极, 铅合金为阴极, 乙二醛 $23\%$ 为阳极液, 顺丁烯二酸为阴极液, 前者收率 $70\%$ , 后者收率可达 $85\%$                                                                                                                              | 河北师范大学张宏坤、张雪英、顾登平. 1997, 5 (10), 56 |

表 1-22 《电化学》中检索的论文

| 序号 | 题 目                                 | 摘 要                                                                                                                 | 单位、作者刊登时间                        |
|----|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| 1  | 阴极间接电氧化——二甲基砷的有机电合成                 | 建立了一种阴极间接电氧化体系, 以 $\text{WO}_3^-/\text{WO}_3^-$ 为氧化媒质, 催化阴极还原生成的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 间接电氧化二甲基砷, 得到二甲基砷, 电流效率 70% | 河北师范大学顾登平、王瑞芝、张宏坤. 2000 (1):84   |
| 2  | 4, 5-二取代-1, 2-苯醌的电化学合成及反应机理         | 邻苯二酚在不同亲核试剂存在下, 经电解氧化, 一步合成了 4, 5-二取代-1, 2-苯醌类化合物                                                                   | 中山大学卜宪章、肖桂武、马林等. 2000 (1):51     |
| 3  | 乙二醛电氧化制备乙醛酸                         | 以 DSA 作阳极, 铅作阴极, 乙二醛、盐酸为阳极液, 采用隔膜电解槽, 电流密度 $450\text{A}/\text{m}^2$ , 乙二醛初始浓度 9.1% ~ 16.0%, 乙醛酸收率 91.1%, 电流效率 80.0% | 华东理工大学陈银生、张新生、胡军. 2000 (1):102   |
| 4  | 有机物的阴极间接电氧化(Ⅱ)——烯酸的阴极间接电氧化          | 建立了一种新的阴极间接电氧化体系, 以 $\text{VO}(\text{acac})_2/\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$ 作氧化媒质, 对某些烯酸进行间接环氧化               | 河北师范大学张雪英、顾登平、崔宝秋等. 2000 (1):324 |
| 5  | 镀 Pd 的 GC 电极上 $\text{HCOOH}$ 的电催化氧化 | 在高电流密度下制得的 Pd/GC 电极对 $\text{HCOOH}$ 的电氧化比纯 Pd 电极具有更高的催化活性, 当电极表面生成 PdO 时氧化活性下降, 并研究了反应机理                            | 北京师范大学周全、张存中、吴仲达. 2000 (3):299   |
| 6  | 成对电合成                               | 作者结合自己的研究成果, 介绍成对电合成技术, 并将成对电解技术归纳分类                                                                                | 河北师范大学张宏坤、顾登平. 1999 (3):304      |

续表

| 序号 | 题 目                                           | 摘 要                                                                                                                                 | 单位、作者刊登时间                   |
|----|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 7  | 间接法合成 2-甲基丁酸的研究                               | 以 2-甲基-1-丁醇为原料, 四丁基硫酸氢铵或四丁基高氯酸铵为相转移催化剂, 在硫酸酸性介质中, 以 $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$ 为氧化媒质, 氧化合成 2-甲基丁酸, 产率大于 95%, 母液可重复使用            | 福建师范大学赵崇涛、朱则善. 1999 (3):310 |
| 8  | 苯酚在热氧化法制备的 $\text{SnO}_2/\text{Ti}$ 电极上的电氧化研究 | 用热氧化法制备 $\text{SnO}_2/\text{Ti}$ 电极作阳极, 电解含酚的酸性液, 使 COD 明显下降, 破坏水中有机污染物, 治理含酚污染                                                     | 厦门大学张清松、吴辉煌. 1999 (11)      |
| 9  | 石墨电极直接电氧化合成 D-阿拉伯糖                            | 采用石墨电极为阳极, 在 H 型电解精恒电位电解, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为辅助电极, 选择性为 100%, 电流效率为 80%                                                                | 电子科技大学(成都)何为、黄颖. 1998 (1)   |
| 10 | 导电氧化物电极上丁酸丁酯电化学合成的研究                          | 以 $\text{PbO}_2/\text{Ti}$ 为阳极, 电极中加入 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PdOx}$ 后电催化活性有较大提高。使丁醇直接氧化合成丁酸丁酯(化工原料、香料原料) | 温州师范学院何俊翔、周锦成. 1998 (11)    |

## 参 考 文 献

- [1] J. Brigand, E. Laurent. Tetrahedron Lett, 1990 31:2287
- [2] T. Fuchigami, A. Konno, M. Shimojo, K. Nakagawa. J. Org. Chem, 1990, 55: 607
- [3] I. N. Rozhkov, A. V. Bukhtiorov, F. G. Galpern, et al. Dokl. Chem. SSSR, 1971, 199:369
- [4] A. Bensadat, G. Bodennec, E. Laurent, et al. Tetrahedron Lett, 1977, 43:3799
- [5] A. Bensadat, G. Bodennec, E. Laurent, et al. J. Fluorine Chem, 1982, 20:333

- [6] (a) Lund H. , Baizer M. M. Eds. Organic Electrochemistry. New York: Marcel Dekker, 1991  
(b) Little D. R, Weinberg N. L Eds. Electroorganic Synthesis. Festschrift for Manuel M. Baizer. New York - Hong Kong: Marcel Dekker, 1991 (c) Fry A. J. Ed. Synthetic Organic Electrochemistry. 2nd Edition. New York: John Wiley and Sons Inc. 1989 (d) Shono T. Eds. Electroorganic Synthesis. London: Academic Press, 1991
- [7] (a) Pletcher, D, Walsh, F. C. Eds. Industrial Electrochemistry. 3rd Edition. London - New York: Blackie Academic & Professional, 1993 (b) Training courses, consulting and all necessary equipment for electroorganic synthesis both in lab and pilot scale is readily available from Electrosynthesis Company.
- [8] (a) Torii S. Synthesis, 1986: 873 (b) Chaussard J. , Folest J. C. , Nedelec J. Y. , et al. Synthesis, 1990: 369 (c) Tomilov A. P. Ed. Electrosynthesis. Electrode Reactions of Organic Compounds. Moscow: Nauka, 1990 (d) Fry A. Aldricimica Acta, 1993, 26: 3 (d2) Utey J. H. P. Chemistry and Industry, 1994: 215 (e) Niyazymbetov M. E. , Evans D. H. Tetrahedron, 1993, 43: 9627 (f) Fuchigami T. Topics in Current Chemistry, 1994, 170: 1 (g) Little R. D. Chem. Rev. , 1996, 96: 93 (h) Genders J. D. , Pletcher D. Chem. & Ind. , 1996: 682 (i) Topics in Current Chemistry, 1997: 185 (k) Weinberg N. L. Watt's New. The Electrosynthesis Company, 1997, 3: 1
- [9] (a) Furstner A. Synthesis, 1989: 571 (b) Conan A. , Sibille S, Perichon J. J. Org. Chem. 1991, 56: 2018 (c) Schwarz K. H. , Kleiner K. , Ludwig R. et al. J. Org. Chem. 1992, 57: 4013
- [10] Levoglucosenone and its derivatives are produced by Zelinsky Institute (Moscow, Russia) and commercially available via Electrosynthesis Company, Inc
- [11] (a) Laikhte: A. L. , Niyazymbetov M. E. , Evans D. H. et al. Tetrahedron Lett. , 1993, 34: 4465 (b) Niyazymbetov M. E. , Laikhter A. L. , Semenov V. V. et al. Tetrahedron Lett. , 1994, 35: 3037 (c) Samet, A. V. , Niyazymbetov M. E. , Semenov V. V. , et al. J. Org. Chem. , 1996, 61: 8786 (d) Niyazymbetov M. E. In, Torii S. Ed. Novel Trends in Electroorganic Chemistry. Tokyo: Kodansha, 1995: 119
- [12] Suba C. , Niyazymbetov M. E. , Evans D. H. Electrochim. Acta, 1997, 42: 2247
- [13] (a) Niyazymbetov M. E. , Evans D. H. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II , 1993: 1333 (b) Niyazymbetov M. E. , Zhou R. , Evans D. H. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II , 1996: 1957
- [14] Petrosyan V. A. , Niyazymbetov M. E. Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim, 1991: 1151
- [15] Niyazymbetov M. E. , Evans D. E. J. Org. Chem. , 1993, 58: 779
- [16] Niyazymbetov M. E. , Evans D. H. Denki Kagaku, 1994, 62: 1139
- [17] Hu K. , Niyazymbetov M. E. , Evans D. H. Tetrahedron Lett. , 1995, 36: 7027
- [18] (a) Chaussard J. , Folest J. C. , Nedelec J. Y. et al. Synthesis, 1990: 369 (b) Silvestri G. ,



- Gambino S., Filardo G. *Acta Chim. Scand.*, 1991, 45:987
- [19] (a) Fry A. J., Toustet J. J. *Org. Chem.* 1989, 54:4829 (b) Shono T., Kashimura S., Ishifu-  
ne M. et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990:1160 (c) Biran C., Bordeau M., Pons  
P. et al. *J. Organomet. Chem.* 1990, 382:C17 (d) Ohno T., Nakahiro H., Sanemitsu K. et al.  
*Tetrahedron Lett.* 1992, 38:5515 (e) Jammeg Ch., Grascy S., Hengge E. *Organometallics*.  
1994, 13:2397 (f) Bordeau M., Biran C., Serein – Spirau F. et al. *J. The Electrochemical  
Society Meeting Abstracts*, 1997, 97:1167
- [20] (a) Torii S. Ed., *Novel Trends in Electroorganic Chemistry*. Tokyo: Kodansha, 1995: 265  
(b) Chiba K., Sonoyama J., Tadi M. J. *Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1996: 1435
- [21] (a) Little R. D., Schwaabe W., Mikesell P., et al. *The Electrochemical Society Meeting  
Abstracts*. 1997. 97: 1111 (b) Schwaabe M., Little R. D. *J. Org. Chem.*, 1996, 61: 3240 (c)  
Torii S. Ed., *Novel Trends in Electroorganic Chemistry*. Tokyo: Kodansha 1995: 299
- [22] (a) Li W., Hauau C. E., d'Avignon A. et al. *J. Org. Chem.*, 1995, 60: 8155 (b) Moeller  
K. D., Frey D. A., Fobian Y. M. et al. *The Electrochemical Society Meeting Abstracts*,  
1996, 96: 1251 [23] Fitzgerald P. *CMR*, 1996, 4: 29
- [24] Edwards P. N. *Uses of Fluorine in Chemotherapy*, in *Organofluorine Chemistry – Principles  
and Commercial Applications*, edited by Banks R. E., Smart B. E. and Tatlow J. C., Plenum  
Press, 1994
- [25] Dagani R. *C&EN*, 1996, 4: 22
- [26] Simons J. H. *Trans. Electrochem. Soc.*, 1949, 95: 47
- [27] Conway B. E., Dzieciuch M. *Canad. J. Chem.*, 1963, 41, 21, 38, 55
- [28] Schäfer H. J. *Fine Chemicals by Anodic Decarboxylation of Carboxylic Acids*, at the Ninth Fo-  
rum on Electrolysis. Florida: Clearwater Beach, 1995, 9: 5 ~ 9
- [29] Uneyama K., Ueda K. *Chem. Lett.* 1988: 853
- [30] Torii S. *Electroorganic Synthesis – Methods and Applications, Part I: Oxidations*, Monographs  
in Modern Chemistry, edited by Ebel H. F. Tokyo: Kodansha, 1985
- [31] Hammerich O., Parker V. D. *Acta Chem. Scand.*, 1982, B36: 519
- [32] Matsumura Y. *Proceedings of the Second International Symposium on Electroorganic Synthe-  
sis*, Kurashiki, Japan, September 27 ~ 30, 1994, edited by Torii S. Tokyo: Kodansha, 1995
- [33] J – M. Paratian, E. Labbe, S. Sibille, J – Y. Nedelec, J. Perichon. *Proceedings of the Second  
International Symposium on Electroorganic Synthesis*, Kurashiki, Japan, September 27 ~ 30  
(1994), edited by S. Torii Tokyo: Kodansha, 1995
- [34] Médebielle M., Oturan M. A., Pinson J. et al. *J. Org. Chem.* 1996, 61: 1331
- [35] Uneyama K., Dan – OH Y., Asai H. *Proceedings of the Second International Symposium*

- on Electroorganic Synthesis, Kurashiki, Japan, September 27 ~ 30 (1994), edited by Torii S. Tokyo: Kodansha, 1995
- [36] Fuchigami T., Fujita T. J. Org. Chem. 1994, 59: 7190
- [37] Konno A., Fuchigami T. J. Appl. Electrochem. 1995, 25: 173
- [38] Zupan M., Pollak A. J. Fluorine Chem. 1977, 7: 445; Gregoric A., Zupan M. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1976, 50: 517
- [39] Fuchigami T., Shimojo M., Konno A. et al. J. Org. Chem. 1990, 55: 6074
- [40] Narizuka S., Fuchigami T. J. Org. Chem. 1993, 58: 4200
- [41] Pletcher D., Walsh F. C. Industrial Electrochemistry, 2nd Ed. New York: Blackie Academic, 1993: 294; Genders J. D., Pletcher D. Chemistry and Industry, 1996: 682
- [42] Chemical Marketing Reporter, 1995, 9: 18
- [43] Genders J. D., Weinberg N. L., Zawodzinski C. Electroorganic Synthesis. New York: Marcel Dekker, 1991: 273; Genders J. D., Weinberg N. L., Mazur D. J. US Patent, 1992: 5, 106, 463
- [44] Mazur D. J., Kendall P. M., Murtishaw C. M. et al. J. Org. Chem. 1996, 61: 405
- [45] Weinstock L. M. Proceedings – Second International Forum on Electrolysis in the Chemical Industry, 1988, 11
- [46] Martin C., Menon V., Zang H. et al. Proceedings – Tenth International Forum on Electrolysis in the Chemical Industry, 1996, 11
- [47] Schafer H., Schoo N., Lohl T. et al. Electrochemical Soc. Meeting – Abstracts, Los Angeles, 1996: 1221
- [48] Amundsen A. R., Balko E. N. J. Appl. Electrochem., 1992, 22: 810; Torii S. Electrochemical Soc. Meeting – Abstracts, Los Angeles, 1996: 1224
- [49] Busato S., Tinembart O., Zhang Z. et al. Tetrahedron, 1990, 46: 3155
- [50] Nonaka T. Organic Electrochemistry, 2nd Ed., edited by Lund, Baizer. New York: Marcel Dekker, 1991: 1168
- [51] Utley J. H. P., Gullu M., Motevalli M. J. Chem. Soc. Perkin, I, 1995: 1961; Hammerich O., Hussain A., Fusing I. et al. Electrochemical Soc. Meeting – Abstracts, Los Angeles, 1996: 1193
- [52] Steckhan E. Topics in Current Chemistry. 1990, 170: 84; Steckhan E., Brielbeck B., Frede M. et al. Proceedings – Tenth International Forum On Electrolysis In The Chemical Industry, 1996. 11; Bergel A., Devaux – Basseguy R. J. Chim. Phys., 1996, 93: 753

## 第 2 章 间接电氧化

### § 1 间接电氧化的进展

本章结合近年来的研究成果介绍有关间接电氧化的近代进展，特别阐述阴极间接电氧化的进展。阳极间接电氧化，重点介绍以  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$   $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ ,  $\text{I}_2/\text{I}^-$   $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$  作电解媒质的研究成果。阴极间接电氧化重点介绍以  $\text{WO}_5^{2-}/\text{WO}_4^{2-}$  和  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}/\text{VO}(\text{acac})_2$  为电解媒质的研究成果并阐明其有益的规律。

有机电合成是高速发展的有机合成新技术之一，是有机合成、电化学和反应工程的交叉学科。有机电合成的特点是，选择性好（控制电势），产物纯度高（用电子作为氧化还原剂），基本无三废污染（母液可循环使用），反应在常温、常压下进行，工艺简单、投资少。有机电合成比有机合成有着无可比拟的优势。

近二十年来世界工业发达国家，如美国、英国、日本、德国在该领域的开发和应用相当活跃，专利数和论文数大幅度增加，工业实例也越来越多。我国有机电合成研究及工业也在迅速发展，许多专利和论文在国内外杂志上发表。但也应当看到，我们的发展速度不快，基础研究较差，仍以传统有机电合成方法为主，这在某种程度上阻碍了有机电合成的迅速发展。只有当基本理论得到发展，才可能大幅度地促进有机电合成工业的发展。

本章就间接电氧化发展，结合河北师范大学电化学研究所研究实例阐述近况。

间接电氧化，包括阳极间接电氧化和阴极间接电氧化。

### 1.1 阳极间接电氧化

阳极间接电氧化即在支持电解质存在下，首先在阳极氧化电解媒质，然后再用氧化还原媒质去氧化反应物（如芳烃化合物）得到最终产物。

选择电解媒质的理论依据是标准电极电势。理论上要求标准电极电势越大越好，常见的一些无机电解媒质的标准电极电势如表 2-1 所示：

表 2-1 常见的无机离子电解媒质的标准电极电势

| 氧 化 还 原 电 对                                                                                               | 标准电极电势/V |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| $\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + e$                                                    | 1.83     |
| $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + e (\text{HClO}_4 \text{ 介质})$                         | 1.70     |
| $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e$               | 1.51     |
| $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + e$                                                    | 1.54     |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$                 | 1.46     |
| $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e$ | 1.23     |

从上表数据可以看出，钴电对标准电极电势为  $E^0 = 1.83\text{V}$ ，是很好的电解媒质，可是在常温下， $\text{Co}^{3+}$  以固体形态存在，难以在电极表面进行反应；铈电对、锰电对、 $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ 、 $\text{I}_2/\text{I}^-$  电对在一定介质中是较好的电解媒质。作者用前二种电解媒质合成了氟代及氯代苯甲醛，并进行了比较，研究其基本规律<sup>[1]</sup>。

#### 1.1.1 以 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 作电解媒质合成氟代苯甲醛

表 2-2 ~ 表 2-4 列出了以  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  作电解媒质合成氟代苯甲醛的实验研究结果，优化条件为  $\text{Ce}(\text{III})$  浓度： $0.6\text{mol/L}$ ； $\text{HClO}_4$  浓度： $1\text{mol/L}$ ；电流密度： $1\text{A/dm}^2$ ；电解温度：室温；电解电量： $1.2\text{F/mol}$ ；槽外反应原料过量 2 倍以上；槽外反应温度： $40^\circ\text{C}$ ；萃取剂：苯；或甲苯或其它有机溶剂；萃取次数多次。

表 2-2 以  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  作电解媒质合成对氟苯甲醛的循环实验

| 实验号    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 平均值  |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| 电解收率/% | 71.3 | 76.4 | 73.4 | 70.6 | 74.8 | 73.3 |
| 反应收率/% | 83.3 | 79.5 | 77.6 | 78.0 | 81.3 | 79.9 |

表 2-3 以  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  作电解媒质合成邻氟苯甲醛的循环实验

| 实验号    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 平均值  |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| 电解收率/% | 70.9 | 73.1 | 69.0 | 72.9 | 70.1 | 71.2 |
| 反应收率/% | 69.7 | 73.2 | 70.5 | 66.4 | 71.0 | 71.2 |

表 2-4 以  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  作电解媒质合成间氟苯甲醛的循环实验

| 实验号    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 平均值  |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| 电解收率/% | 68.3 | 70.5 | 69.0 | 72.9 | 68.6 | 70.0 |
| 反应收率/% | 66.7 | 63.2 | 71.9 | 69.5 | 70.8 | 68.4 |

由表中数据可见用  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  在  $\text{HClO}_4$  溶液中作电解媒质，合成对氟苯甲醛的槽外反应收率为最高（79.9%），而合成邻氟苯甲醛的反应收率为 71.2%，合成间氟苯甲醛的反应收率略低为 68.4%。如果用  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  作电解媒质情况就不一样。 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中作媒质，只能将对氟甲苯较好的合成为对氟苯甲醛，而邻氟甲苯和间氟甲苯合成相应的苯甲醛的反应收率很差，没有实现工业化的价值（表 2-5~表 2-7），而  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  能使对氟、邻氟、间氟甲苯合成相应的苯甲醛，表明铈盐的使用范围广泛。

### 1.1.2 以 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 作电解媒质合成氟代苯甲醛

表 2-5~表 2-7 列出了以  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  作电解媒质阳极间接电氧化合成氟代苯甲醛的实验结果<sup>[2]</sup>。最佳工艺条件为：阳极  $\text{PbO}_2/\text{Ti}$ ，阴极为铅合金； $\text{MnSO}_4$  浓度：0.7mol/L； $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度：

0.7mol/L; 电流密度:  $8\text{A}/\text{dm}^2$ ; 电解温度:  $40^\circ\text{C}$ ; 电解电量:  $1.1\text{F}/\text{mol}$ , 或  $1.2\text{F}/\text{mol}$  以上。

表 2-5  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  作电解媒质合成对氟苯甲醛的循环实验

| 循环次数   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 平均值  |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 电解收率/% | 62.4 | 64.5 | 60.8 | 60.2 | 62.4 | 61.4 | 60.5 | 61.7 |
| 反应收率/% | 76.5 | 80.8 | 77.9 | 81.7 | 80.2 | 79.0 | 78.2 | 79.2 |

表 2-6  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  作电解媒质槽外反应合成间氟苯甲醛的实验

|                        |     |     |    |
|------------------------|-----|-----|----|
| 反应温度/ $^\circ\text{C}$ | 60  | 70  | 80 |
| 反应时间/min               | —   | —   | 50 |
| 反应收率/%                 | 不褪色 | 不褪色 | 11 |

表 2-7  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  作电解媒质槽外反应合成邻氟苯甲醛的实验

|                        |    |    |    |
|------------------------|----|----|----|
| 反应温度/ $^\circ\text{C}$ | 60 | 70 | 80 |
| 反应时间/min               | —  | 70 | 41 |
| 反应收率/%                 | —  | 13 | 12 |

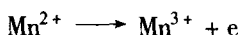
表中数据表明, 液体经过苯多次萃取后, 可多次循环使用, 电解收率可达 61.7%, 反应收率可达 79.2%, 说明用  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  作媒质可合成对氟苯甲醛, 工艺路线合理可行, 且无三废排放和治理。对于邻位和间位氟代甲苯合成相应的苯甲醛, 其反应收率只有 13% 和 11%, 这是由于氟的吸电子作用强, 导致苯环上离氟近的甲基不易被氧化。可见  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  比  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  氧化能力更强, 可使更多的有机物氧化。

### 1.1.3 以 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 为电解媒质合成氯代苯甲醛

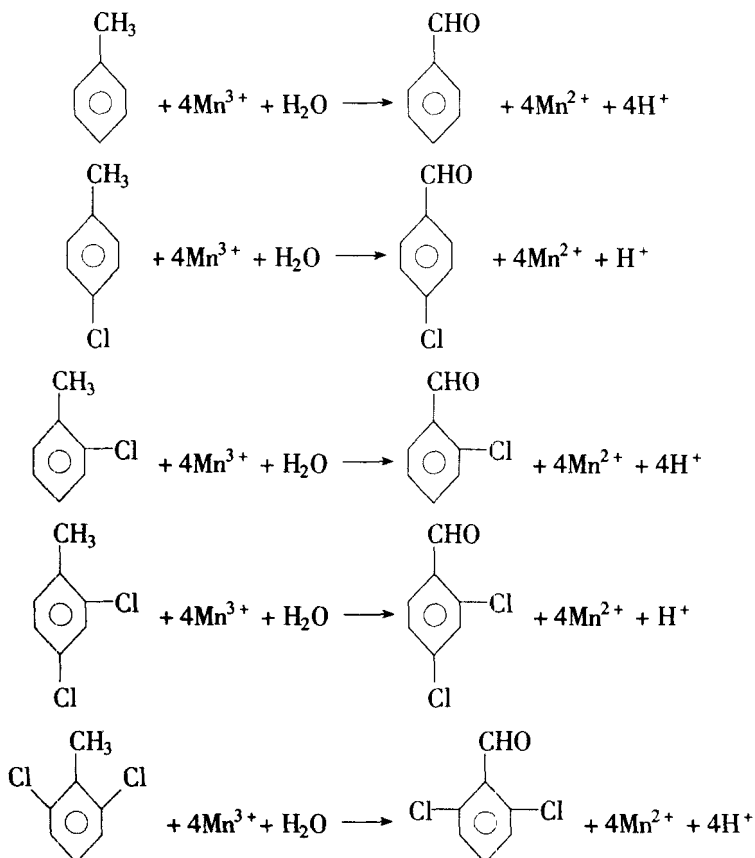
用氯代甲苯及氟代甲苯研制氯代或氟代苯甲醛, 由于二者在水溶液中溶解度很低, 使这一反应原料无法在电解槽中直接进行电化学氧化。因此, 氯代甲苯及氟代甲苯电氧化一般采用间接电

氧化法。

电解反应：



槽外反应：



氯代甲苯的氧化由于氯所处的位置不同，甲基被锰（Ⅲ）氧化的难易程度不同。依次，我们做了原料配比、温度、搅拌速度、反应时间四因素三水平的正交实验，得出最佳工艺条件为<sup>[3]</sup>：原料配比：1:1；搅拌采用高剪切乳化机搅拌；反应时间：1.5h。

表 2-8 列出了合成氯代苯甲醛系列产品的最佳温度和反应收率。

表 2-8 氯代甲苯氧化的最佳温度和反应收率

| 名 称  | 苯 醛  | 对氯苯甲醛 | 邻氯苯甲醛 | 2, 4-二氯<br>苯甲醛 <sup>①</sup> | 2, 6-二氯<br>苯甲醛 <sup>②</sup> |
|------|------|-------|-------|-----------------------------|-----------------------------|
| 温度/℃ | 60   | 90    | 100   | 116                         | 120                         |
| 收率/% | 97.6 | 95.9  | 69.5  | 63.2                        | 58.9                        |

① 槽外反应采用高剪切乳化机

② 同①。

从表中数据看出，随着氯原子个数的增加及氯取代的位置离甲基越近，氧化反应的温度越高，反应收率越低。我们对 2,6-二氯苯甲醛的研制又施加超声技术，原料配比改为 1.5:1，反应收率能达到 70%左右。该项成果已于 1996 年 11 月通过河北省科委鉴定。

### 结论

阳极间接电氧化法合成氟代及氯代芳烃醛系列产品的突出优点是：

(1) 反应物单一，其“电子”就是清洁的反应试剂，不但可节省化学原料，而且合成后的产物易于分离和精制。产品纯度高，副产物少，电解液可循环使用，基本无三废，它使合成氟代及氯代芳烃醛最终可发展为“绿色工业”。

(2) 在电合成过程中，可以通过控制所需要的电极电势，使反应按预定的目标进行，使反应体系具有高收率和选择性，从而获得高纯度的有机产物。锰 ( II ) 电氧化产物可有锰 ( III )、锰 ( IV )、锰 ( V )、锰 ( VI )、锰 ( VII ) 多种价态。在氯代甲苯的氧化中锰 ( II ) 只氧化到锰 ( III )，使后一步氧化反应收率大大提高。

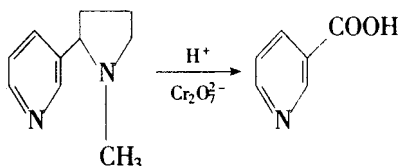
(3) 我们只使用了一套设备，一种分析装置，合成了以上多个系列产品，为工厂根据市场需要组织生产提供了极大的方便。这说明这套有机电合成装置具有一定的通用性，非常适合于多品种、高产值、小批量的精细化学品合成。



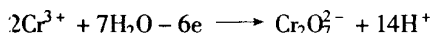
### 1.1.4 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 电解媒质

表 2-1 中提到  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  媒质, 其标准电势为 1.23V, 较  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$  的标准电势小, 但仍算是一种电解媒质。北京大学<sup>[1]</sup>用  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  电解媒质合成烟酸。简介如下:

例 1 烟碱氧化为烟酸的反应为:



$\text{Cr}^{3+}$  经阳极氧化生成  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的电极反应为:



电解槽用 PVC 材料制成, 并使用离子交换膜, 阴阳极分别用 Pb 电极和  $\text{PbO}_2/\text{Pb}$  电极 ( $40.3\text{cm}^2$ ), 槽的容量为 250mL。

#### 1. 工艺条件的选择

##### 硫酸的浓度

固定阳极电流密度为  $620\text{A}/\text{dm}^2$ 、初始浓度  $c(\text{Cr}^{3+})$  为  $0.3\text{mol/L}$  的条件下, 改变硫酸浓度, 将  $\text{Cr}^{3+}$  氧化为  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。电解过程中, 电流效率随硫酸浓度变化如图 2-1 所示。

图中结果表明, 随着硫酸浓度的增加, 电流效率逐渐降低。因此浓度选择  $3.0\text{mol/L}$  为宜。

##### 阳极电流密度

在初始浓度  $c(\text{Cr}^{3+})$  为  $0.3\text{mol/L}$  和硫酸浓度为  $3.0\text{mol/L}$  的条件下, 阳极电流效率与电流密度的关系如图 2-2 所示。

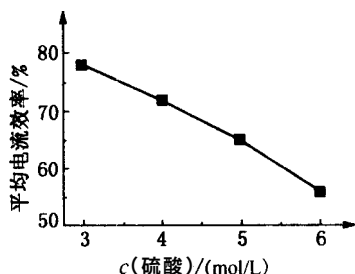


图 2-1 电流效率与硫酸浓度的关系

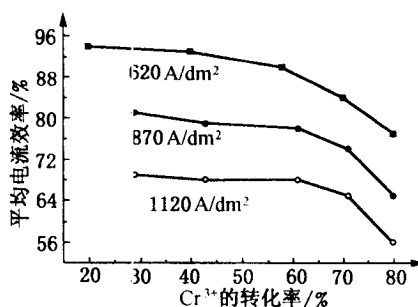


图 2-2 电流效率与电流密度的关系

图 2-2 结果表明，电流密度增大，电流效率下降。作者认为电流密度选择  $600\text{A}/\text{dm}^2$  为宜。

### 温度的影响

在初始浓度  $c(\text{Cr}^{3+})$  为  $0.3\text{mol/L}$ ，硫酸浓度为  $3.0\text{mol/L}$  电流密度为  $600\text{A}/\text{dm}^2$  条件下，电解温度保持在  $50^\circ\text{C}$ 。当温

度降至  $35^\circ\text{C}$  时，阳极电流密度的变化不明显。

综合上述，电解的最佳工艺条件如下：

$c(\text{Cr}^{3+}) = 0.25 \sim 0.45\text{mol/L}$

$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3.0 \sim 4.0\text{mol/L}$

电流密度为  $600\text{A}/\text{dm}^2$

温度为  $45 \sim 55^\circ\text{C}$

在上述条件下电解的转化率为 70% 左右。

## 2. 烟碱氧化生成烟酸反应条件的选择

### 酸的浓度的选择

增大电解液的酸度能显著加速氧化反应，同时，酸浓度对收率的影响也较大。烟酸的收率随酸浓度增大有一个极限值。如烟碱投料质量为 1.2 倍理论量的条件下，典型的氧化反应结果列表 2-9。

表 2-9 典型的氧化反应结果

| 实验序号 | $c(\text{H}_2\text{SO}_4)/$<br>(mol/L) | 初 始<br>$c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})/$<br>(mol/L) | 终 止<br>$c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})/$<br>(mol/L) | $m(\text{烟酸})/$<br>g | 时间/<br>h | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$<br>转化率/% | 烟酸<br>收率/% |
|------|----------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------|----------|---------------------------------------|------------|
| 1    | 5.0                                    | 0.30                                               | 0.106                                              | 4.5                  | 4.5      | 60.8                                  | 56.3       |
| 2    | 6.0                                    | 0.30                                               | 0.148                                              | 6.3                  | 2.5      | 95.0                                  | 81.4       |
| 3    | 7.0                                    | 0.30                                               | 0                                                  | 6.5                  | 2.5      | 100                                   | 82.5       |
| 4    | 8.0                                    | 0.30                                               | 0                                                  | 6.5                  | 0.5      | 100                                   | 76.3       |

随着酸浓度增大， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的转化率增加，等酸浓度达到  $7.0\text{mol/L}$  时，转化率已达到  $100\%$ ，但烟酸的收率有个极大值，此时  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6.0 \sim 7.0\text{mol/L}$ 。因此，作者认为最佳酸浓度为  $7.0\text{mol/L}$ 。

### 投料比的选择

实验表明，当烟碱投料量的质量比从  $1.2$  减小  $0.6$  时，烟酸的收率从  $82.5\%$  降低到  $67.3\%$ ，可能是有部分产物烟酸或者中间体发生了深度氧化。

### 3. 电解液的循环使用

$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  电解液是有毒溶液，不能任意排放，应循环使用。研究表明先除去残液中烟碱、烟酸等杂质，调节浓度后再加入电解槽内再生。结果见图 2-3。

图 2-3 结果表明残液的循环利用是可能的。在电解液循环使用多次后， $\text{Cr}^{3+}$  的质量分数有所减少，在分析电解液浓度的基础上，调节到初始浓度即可。

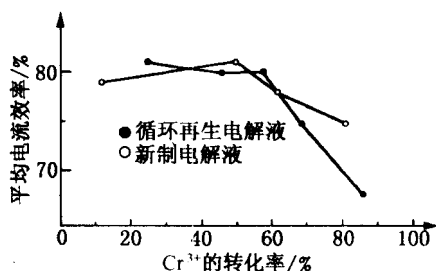


图 2-3 电解液的循环利用

### 4. 产品鉴定

在最佳工艺条件下

所制得的产品测定其熔点为  $318.6 \sim 320.1^\circ\text{C}$ ，符合烟酸的商业产品标准。

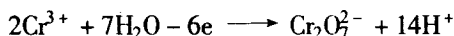
烟酸与  $\text{KBr}$  相混，压片后测定其红外光谱与标准图谱相符。

### 例 2：间硝基甲苯氧化为间硝基苯甲酸

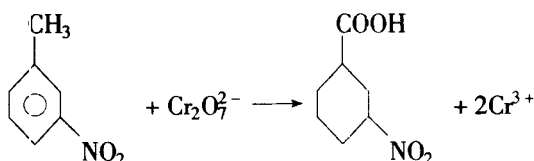
用  $\text{Cr(IV)}/\text{Cr(III)}$  作电解媒质还可合成其它苯环有机物如间硝基苯甲酸。以间硝基甲苯 (*m*-Nifrofluene) 为原料，用间接电化学合成间硝基苯甲酸。 $\text{PbO}_2/\text{Pb}$  为阳极， $\text{Pb}$  为阴极，电解媒质为  $\text{Cr(IV)}/\text{Cr(III)}$ 。探讨了浓度、电流密度、温度等因素对电流

效率的影响。在最佳工艺条件下，阳极电流效率达到 80%，再以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  为氧化剂将间硝基甲苯氧化成间硝基苯甲酸。反应如下：

阳极电极反应



槽外反应



反应示意图如下：

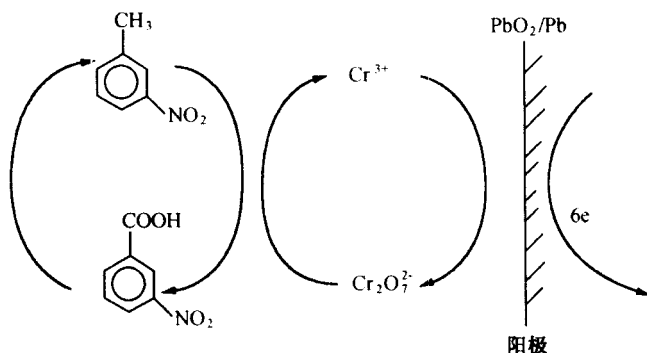


图 2-4 间接电化学合成间硝基苯甲酸

作者根据阳极反应的电极电势 1.33V，大于水在酸性条件下析氧反应的电极电势 1.229V。因此，在电解  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  的同时会发生水电解析氧反应，因而降低了电流效率。为了减少析氧副反应发生，文例重点研究了硫酸浓度、电流密度、硫酸铬的浓度等影响。

硫酸的浓度

保持电流密度为  $0.062\text{A}/\text{cm}^2$ 、硫酸铬初始浓度为  $0.3\text{mol/L}$  的

条件下,考察硫酸浓度为 3.0mol/L、4.0mol/L、5.0mol/L 和 6.0mol/L 时的电流密度。实验结果表明随着硫酸浓度的增大,电流效率逐渐下降。如硫酸浓度从 3mol/L 升高到 6mol/L,电解电流效率从 76% 降低到 56%。硫酸浓度增大,  $\text{Cr}^{3+}$  周围  $\text{H}^+$  及  $\text{HSO}_4^-$  数量增多,它们的包裹增大了  $\text{Cr}^{3+}$  传递阻力,导致阳极表面  $\text{Cr}^{3+}$  浓度减少。为了保证产率,维持电流密度一定的值,只有让部分水参加放电。虽然较低的酸浓度对阳极反应有利,但维持适当的硫酸浓度是必要的,因为后继化学反应  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和间硝基甲苯的氧化,需在强酸的环境进行。

### 硫酸铬初始浓度

在相同的电流密度、硫酸和硫酸铬初始条件下,电流效率随着  $\text{Cr}^{3+}$  转化率增高而下降。因为在  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  电解氧化生成  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的过程中,电解液的酸度是升高的。当转化率大于 50% 后,电流效率显著下降。

硫酸铬的初始浓度高,电流效率有所提高,在转化率低时更明显。当硫酸铬浓度大于 0.9mol/L 后,阳极电解液的粘度明显增大,且在电解槽中的阳极板上析出黄色沉淀物。一般较合适的硫酸铬浓度为 0.25 ~ 0.45mol/L 为宜。

### 电流密度

初始硫酸铬浓度为 0.3mol/L 和初始硫酸浓度为 3.0mol/L 的条件下,阳极电流效率与电流密度关系如图 2-5 所示。

结果表明,电流密度增大,电流效率下降。最合适的电流密度为 0.05A/cm<sup>2</sup> 宜。

### 温度

在上述实验中电解温

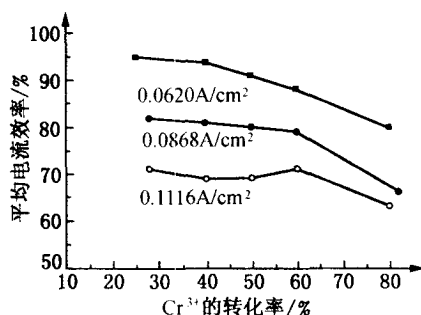


图 2-5 电流效率与电流密度的关系

度都维持在 50℃，当温度下降，阳极电流效率的变化不明显，表明温度对电解过程的电流效率的影响不大。

本实验得到的最佳工艺条件为：

硫酸铬浓度 0.25 ~ 0.45mol/L

硫酸浓度 3.0 ~ 4.0mol/L

温度 45 ~ 55℃

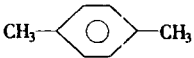
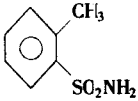
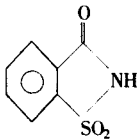
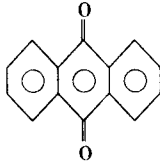
电流密度 0.06A/cm<sup>2</sup>

Cr<sup>3+</sup> 的转化率控制在 70%。

在上述工艺条件下能获得 80% 的电流密度。

以 Cr(IV)/Cr(III) 作媒质的间接电氧化的实例见表 2-10 所示。

表 2-10 Cr(IV)/Cr(III) 作电解媒质的间接电氧化部分实例

| 基 质                                                                                 | 媒 质                                                                                             | 产 物                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|    | H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  |    |
|    | Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  |    |
|   | Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  |   |
|  | Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> |  |

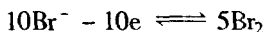
### 1.1.5 卤素电解媒质

电解媒质常用的除了无机金属阳离子外（包括过氧化物），还有一些无机阴离子如  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ ， $\text{I}_2/\text{I}^-$  的卤素离子。我们最近常用  $\text{Br}^-$  离子作阳极氧化媒质。

#### 1. L- 磺基丙氨酸

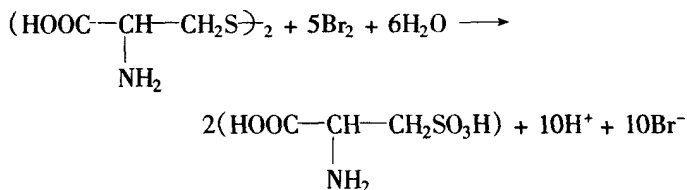
本节主要介绍河北师大用间接电氧化法以氢溴酸为电解媒质。间接电氧化法合成 L- 磺基丙氨酸是最近几年出现的一种新方法，由 G. Sanchez Cano, V. Motiel 和 A. Aldaz 首先报道，该法合成有两个步骤：

##### (1) 电解产生氧化剂



这是电化学步骤。

(2) 溴和原料 L- 胱氨酸均相反应得到产物 L- 磺基丙氨酸，反应如下：



这是化学步骤。

全部反应均在隔膜电解槽内完成。电解完成后，阳极电解液经减压蒸馏，再经提纯、结晶后可得到 99.5% 以上 L- 磺基丙氨酸。所得收率可超过文献报道的最高值 81%。

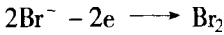
间接电氧化法合成 L- 磺基丙氨酸时，氧化媒质可循环使用，只消耗电能和原料，避免了化学法使用较贵金属氧化剂，该产品分离简单，纯度高，无三废排放，与传统的化学法相比有明显的优点。详细内容下章分析。

#### 2. 葡萄糖酸盐

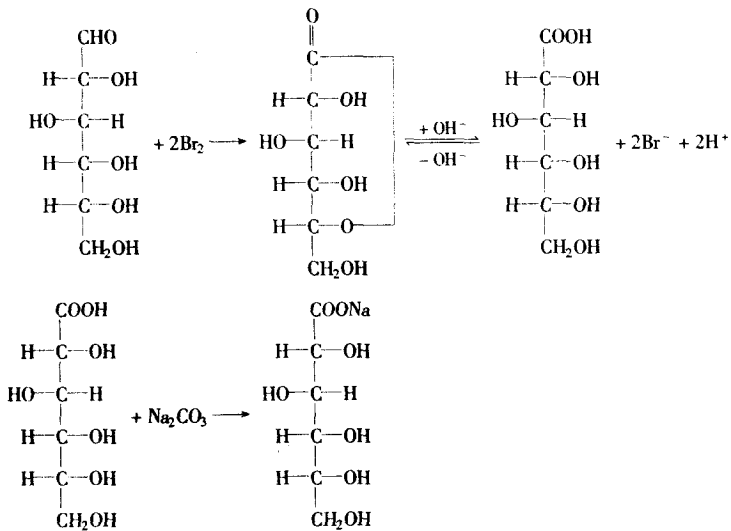
阳极液为葡萄糖和 1% NaBr 水溶液，进行阳极间接电氧化，

生产葡萄糖酸，然后和各种盐发生化学反应，最后，蒸发结晶即得各种葡萄糖酸盐（如葡萄糖酸钠、葡萄糖酸钙、葡萄糖酸锌等）。其反应如下：

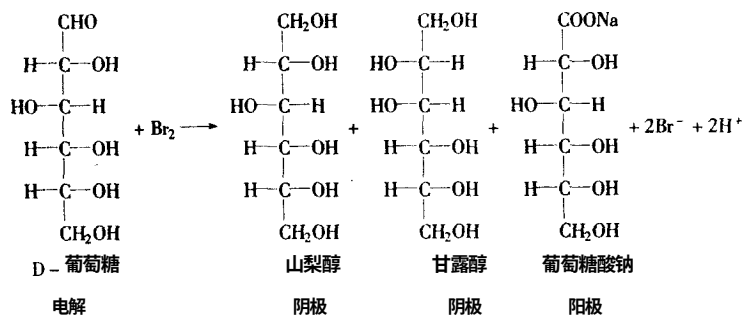
电化学反应：



化学反应：



整个电解槽的反应可表示为：

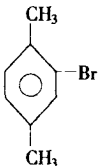
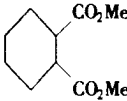
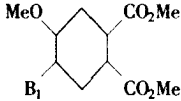
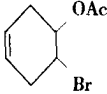




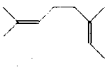
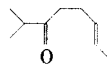
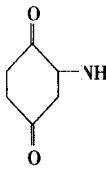
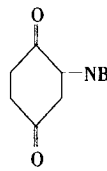
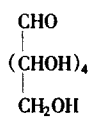
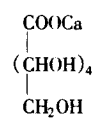
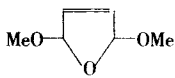
在一个电解槽内可获得多种产品。特别是可组合成对电解，在阴极获得产值较高、经济效益较好的甘露醇，还有山梨醇和葡萄糖酸盐。而且工艺简单，转化率高，电流效率可达到 170% 以上。

用  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  作电解媒质的实例结果很好，表 2-11 列出部分实例供参考。这部分内容下一章作详细阐述。

表 2-11 溴和次溴酸做氧化媒质的间接电氧化部分实例

| 反 应 物                                                                               | 媒 质                                                       | 产 物                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|    | $\text{AcOH}/\text{NaBr}$                                 |    |
|    | $\text{AcOH}/\text{NaBr}$                                 |    |
|   | $\text{HClO}_4/\text{NaBr}$                               |   |
|  | $\text{MeOH}/\text{HBr}$                                  |  |
|  | $\text{AcOH}/\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-/\text{HBr}$ |  |

续表

| 反 应 物                                                                                                                | 媒 质                                                   | 产 物                                                                                                                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br><chem>CC(C)=CC=CC(=O)OCC</chem> | $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaBr}$ | <br><chem>CC(C)=CC=CC(=O)OCC</chem>       |
| <br><chem>O=C1CC(N)CC(=O)C1</chem>  | $\text{NaBr}$                                         | <br><chem>O=C1CC(NBr)CC(=O)C1</chem>      |
| <br><chem>O=CC(O)C(O)C(O)CO</chem>  | $\text{NaBr}/\text{CaCO}_3$                           | <br><chem>CC(=O)OC1C(O)C(O)C(O)CO1</chem> |
| <br><chem>c1ccoc1</chem>            | $\text{NH}_4\text{Br}/\text{MeOH}$                    | <br><chem>COc1cc(OC)oc1</chem>            |

上表说明了卤素氧化还原体系用于阳极氧化合成也能进行很多官能团的变换。

在酸性介质中以电化学法产生的溴单质和碱性介质中产生的次溴酸盐作电解媒质是一种广泛应用且非常成功的方法，初步可归纳用于芳环或双键的溴化、四氢呋喃及其衍生物甲氧基化、醇氧化为醛等。

从上面分析可知：用卤素中的其它阴离子也可作为电解媒质，但远不如  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  应用广泛。卤素以外的非金属氧化还原体系还有有机化合物，如芳基叔胺类和硫醚类与其相应的阳离子自由基组成的电对也可用于阳极间接氧化电合成媒质。

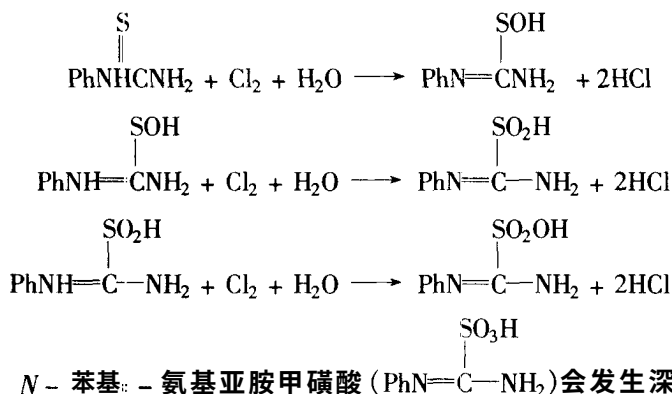
### 3. *N*-苯基硫脲(*N*-Phenylthiourea)的间接电化学

本节以卤素  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  电解媒质制备  $N$ -苯基硫脲。用卤素媒质氧化  $N$ -苯基硫脲 ( $\text{PhNHCNH}_2$ ) 的反应机理和动力学方面的研究已有报道。现主要介绍以  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  (或  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ ) 电解媒质制备  $N$ -苯基氨基亚胺甲磺酸 ( $N$ -phenylamionomino-methanesulfonic acid) 的工艺, 其反应机理如下:

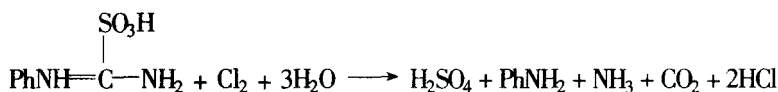
电化学反应为:



化学反应为:



$N$ -苯基-氨基亚胺甲磺酸 ( $\text{PhN}=\text{C}-\text{NH}_2$ ) 会发生深度氧化, 反应如下:



(1) 电极材料对电合成  $N$ -苯基-氨基亚胺甲磺酸电流效率的影响见表 2-12。

以上实验的条件为:  $N$ -苯基硫脲的浓度为  $32\text{mmol/L}$ ; 电解温度为  $30^\circ\text{C}$ ; 通入电解槽的电量为  $6\text{F/mol}$ 。

表中得数据说明用  $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$  介质, DSA 作阳极, 电流密度为  $2\text{mA/cm}^2$ ,  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  为电解媒质, 其电流效率为最佳, 可达  $66\%$ 。数据表明  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  也是一个常用的较好的阳极电解媒质。

表 2-12 电极材料及电解介质、电解液的介质及浓度对制备

*N*-苯基 - 氨基亚胺甲磺酸电流效率的影响

| 电解液                                      | 阳极  | 电解介质                             | 电流密度/<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 电流效率/% |
|------------------------------------------|-----|----------------------------------|--------------------------------|--------|
| 0.5mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Pt  | Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> | 2                              | 45     |
| 0.5mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Pt  | Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup> | 2                              | 16     |
| 0.5mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | DSA | Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> | 2                              | 66     |
| 0.5mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | DSA | Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup> | 2                              | 21     |
| 0.5mol/L HCl                             | DSA | Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> | 2                              | 62     |
| 0.5mol/L HCl                             | DSA | Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> | 4                              | 54     |
| 0.5mol/L HCl                             | DSA | Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> | 8                              | 41     |
| 0.5mol/L HCl                             | DSA | Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> | 12                             | 25     |
| 0.1mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Pt  | Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> | 2                              | 22     |
| 0.1mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | DSA | Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> | 2                              | 35     |
| 0.1mol/L KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | Pt  | Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> | 2                              | 15     |
| 0.1mol/L KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | DSA | Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> | 2                              | 8      |
| 0.1mol/L KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | DSA | Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> | 2                              | 11     |

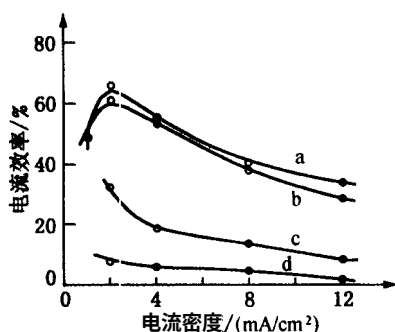


图 2-6 电流密度对合成 *N*-苯基 - 氨基亚胺甲磺酸电流效率的影响

a—0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05mol/L NaCl;  
b—0.5mol/L HCl; c—0.1mol/L HCl;  
d—0.1mol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 0.05mol/L NaCl

(2) 电流密度对电合

成 *N*-苯基 - 氨基亚胺甲磺酸的电流效率的影响。

以 Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> 作电解介质，用电极研究电流密度对电流效率的影响，实际结果如图 2-6 所示。图表明随着电流密度的增大，电流效率减小。在高电流密度和局部高的 Cl<sup>-</sup> 浓度下将会促进磺酸的进一步氧化，因为磺酸具有很强的氧化能力。在强酸溶液

中低电流密度下 (如 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05mol/L NaCl 和 HCl) 获得磺酸的效率为最大。

上图中阳极用 DSA 电极；温度 30℃； $\text{PhNHC(S)NH}_2$  浓度 32mmol/L。

*N*-苯基硫脲阳极间接电氧化示意图如下所示：

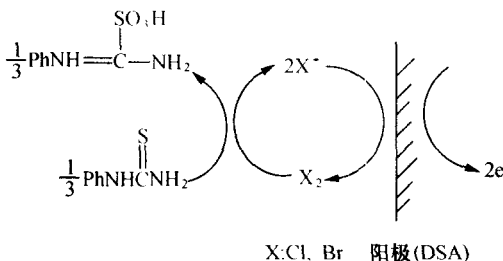


图 2-7 *N*-苯基硫脲阳极间接电氧化示意图

## 1.2 阴极间接电氧化

阴极间接电氧化，即在电解槽中由阴极生成的某一氧化剂（如过氧化氢）将氧化还原媒质氧化，生成氧化能力更强的氧化剂，对有机物进行氧化，使更多的有机物发生氧化反应，产生理想的有机产物。下节将分别叙述以过钨酸盐／钨酸盐作氧化媒质和以  $\text{VO(acac)}_2\text{OOH}/\text{VO(acac)}_2$  作氧化媒质的阴极间接电氧化。

## § 2 以 $\text{WO}_5^{2-}/\text{WO}_4^{2-}$ 作氧化媒质

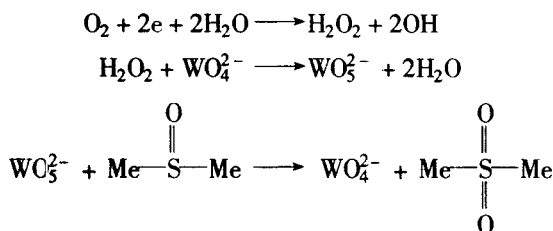
### 阴极间接电氧化——二甲基砷的有机电合成

本文建立一种阴极间接电氧化体系，以  $\text{WO}_5^{2-}$  催化阴极还原生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  间接氧化二甲基亚砷(DMSO)，得到产品二甲基砷，表明阴极间接电氧化体系具有重要的理论意义和普遍的应用价值。本文研究了各种因素对生成二甲基砷电流效率的影响，获得了最佳工艺条件，电流效率大于 70%，母液可循环使用无污染。

作者曾研究过利用  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  作为电解媒质，由阳极间接

电氧化法研制氯代和氟代苯甲醛系列产物，而且成功地进行了 20t/a 规模的中试性生产，这一些属于阳极间接电氧化，而关于阴极间接电氧化体系的研究国内尚属空白。

为研究阴极间接电氧化，必须建立一个阴极间接电氧化体系。通常利用由  $O_2$  在阴极还原得到的  $H_2O_2$  或  $O_2^-$  作为阴极氧化的氧化剂，其中水介质  $H_2O_2$  最为典型，然而为了增加  $H_2O_2$  的氧化能力，可将由阴极得到的  $H_2O_2$  再与金属离子如  $Fe^{2+}$ 、 $V^{4+}$ 、 $Cu^+$  等反应产生  $HO\cdot$  自由基（即所谓电化学法产生的 Fenton 试剂）。在非水溶液中阴极产生的  $O_2^-$  离子亦是活性高的氧化剂，但有时往往由于过强的氧化性，反而导致反应的低选择性。事实上，Fenton 试剂也只能成功地应用于简单分子的阴极氧化。而在钨酸盐催化下的  $H_2O_2$  体系，则可用于硫醚、胺类及烯烃类等较复杂的有机物的氧化。本文以  $WO_3^{2-}/WO_4^{2-}$  体系催化阴极生成的  $H_2O_2$  氧化有机物二甲基亚砷 (DMSO)。反应式如下：



DMSO 阴极间接电氧化合成二甲基砷如图 2-8 所示。

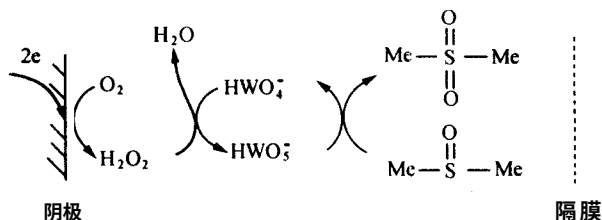


图 2-8 DMSO 阴极电氧化合成二甲基砷示意图

图 2-8 表示, 向阴极不断地通入氧气后, 在阴极发生电还原, 生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{WO}_4^{2-}$  进行反应, 并产生氧化能力很强的过氧化物  $\text{WO}_5^{2-}$ , 最后  $\text{WO}_5^{2-}$  将二甲基亚砷氧化为二甲基砷。实现了阴极间接电氧化的目的, 得到所需的产品。将有机物和无机物分离后, 钨酸盐可重复使用, 不造成环境污染。

## 2.1 实验结果与讨论

### 2.1.1 pH 值的影响

钨酸盐在不同 pH 值的水溶液中有三种不同的存在形式:  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{HWO}_4^-$  和  $\text{WO}_4^{2-}$ 。当 pH 值低于 2 时, 钨酸盐主要以  $\text{H}_2\text{WO}_4$  形式存在, 且很容易在阴极被还原为金属 W; 相反,  $\text{WO}_4^{2-}$  虽然较  $\text{H}_2\text{WO}_4$  不易被还原, 但在高 pH 值时会加速  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解。以上两种情况都不利于钨酸盐的催化作用, 而且还会引起 DMSO 氧化电流效率的降低。pH = 5 时, 钨酸盐以  $\text{HWO}_4^-$  形式存在, 且能与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成相应的  $\text{HWO}_5^-$ , 这时 DMSO 阴极氧化的电流效率最高, 图 2-9 结果表明  $\text{HWO}_5^-$  具有最强的氧化能力。

### 2.1.2 温度的影响

钨酸盐与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应很快, 生成二甲基砷的电流效率主要决定于由  $\text{O}_2$  生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电流效率和 DMSO 与  $\text{HWO}_5^-$  的反应速度。低温通常有利于  $\text{O}_2$  的还原, 而高温有利于加快 DMSO 与  $\text{HWO}_5^-$  的反应速度, 但不利于  $\text{O}_2$  的还原。经研究得出温度为  $50^\circ\text{C}$  时达到最高电流效率 (见图 2-10)。

### 2.1.3 电流密度的影响

实验表明, 当电流密度为  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$  时, 由  $\text{O}_2$  生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电流效率和 DMSO 氧化生成二甲基砷的电流效率均最高。此外 pH = 5 比 pH = 4 时的电流效率略高 (见图 2-11)。

### 2.1.4 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 浓度的影响

实验表明, 当  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  浓度低于  $1\text{mmol}/\text{L}$  时, 生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  不能完全用于转化  $\text{HWO}_4^{2-}$  为  $\text{HWO}_5^-$ , 且低浓度的  $\text{HWO}_5^-$  又不利于二

甲基亚砷氧化成二甲基砷。当  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  浓度高于  $2\text{mmol/L}$  时，电流效率几乎不变（见图 2-12）。

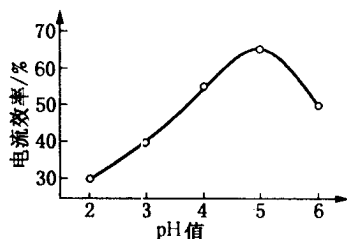


图 2-9 pH 值对 DMSO 阴极氧化电流效率的影响

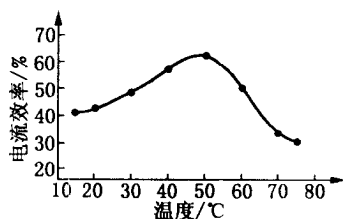


图 2-10 温度对 DMSO 阴极氧化电流效率的影响

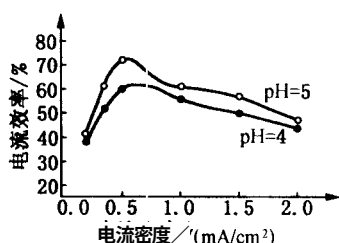


图 2-11 电流密度对 DMSO 阴极氧化电流效率的影响

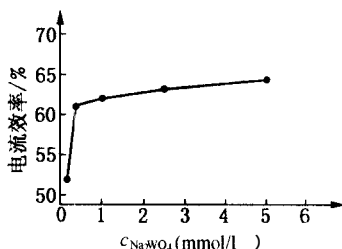


图 2-12  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  浓度对 DMSO 阴极氧化电流效率的影响

### 2.1.5 电量的影响

电量对生成二甲基砷的电流效率无明显影响，电流效率均在 70% 以上（见图 2-13）。

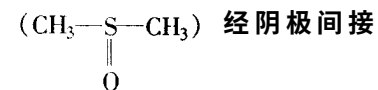
## 2.2 其它亚砷和砷的间接电氧化

用  $\text{HWO}_4^{2-}/\text{HWO}_3^{2-}$  作氧化媒质除合成二甲基砷外，还可以合成类似的含硫的有机化合物。

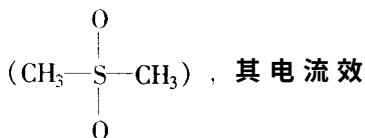
### 2.2.1 有机硫氧化物（二甲基亚砷类）阴极间接电氧化

该有机化合物中含有  $-\text{SO}$  基团，如二甲基亚砷





电氧化后得二甲基砷



率超过 71%。如果增加有机物的碳链, 阴极间接电氧化仍可以继续, 但电流效率有所下降, 如表 2-13 所示。

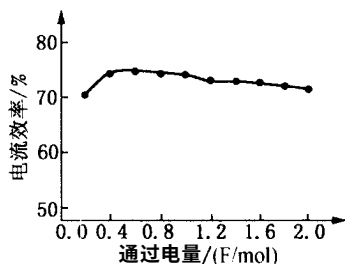


图 2-13 电量对 DMSO 阴极电流效率的影响

表 2-13 亚砷阴极电氧化合物砷

| 碳 链 | 亚 砷                                      | 电流效率/% |
|-----|------------------------------------------|--------|
| 2   | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$               | 71     |
| 4   | $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{SO}$  | 67     |
| 6   | $(\text{HOOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{SO}$ | 64     |

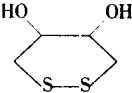
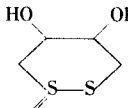
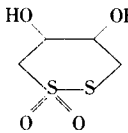
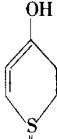
### 2.2.2 有机硫化物阴极间接电氧化

表 2-14 列出部分有机硫化物, 经过阴极间接电氧化, 通过 2~6F/mol 电量, 合成相应的亚砷和砷。

表 2-14 以  $\text{WO}_4^{2-}/\text{WO}_3^{2-}$  作氧化媒质, 间接电氧化亚砷类有机物合成相应的砷<sup>①</sup>

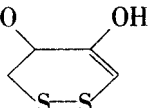
| 起始有机物                                             | 通过电量/(F/mol) | 产 物                                                | 电流效率/% |
|---------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------------|--------|
| $(\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{S}$ | 2            | $(\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)\text{SO}$   | 75     |
|                                                   |              | $(\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)\text{SO}_2$ | 0      |
| $\text{ph}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$      | 2            | $\text{phSOCH}_2\text{COOH}$                       | 74     |
|                                                   |              | $\text{phSO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$              | 0      |

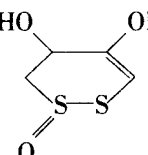
续表

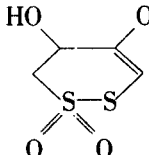
| 起始有机物                                                                             | 通过电量<br>(F/mol) | 产物                                                                                  | 电流<br>效率/% |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|  | 2               |    | 46         |
|                                                                                   |                 |    | 25         |
|  | 2               |    | 73         |
|                                                                                   |                 |    | 0          |
|                                                                                   | 4               |   | 22         |
|                                                                                   |                 |  | 47         |

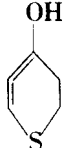
① 表中实验条件为电流密度  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ; pH = 5; 温度  $50^\circ\text{C}$ 。

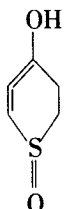
无环的有机硫化物  $(\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{S}$  和  $\text{ph}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  通过  $2\text{F/mol}$  电量间接电氧化后分别得到  $(\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{SO}$  和  $\text{ph}-\text{SO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , 其电流效率分别可达 75% 和 74%。如果向电解池中通入  $4\text{F/mol}$  电量, 可能得到亚砷和砷的混合物。对

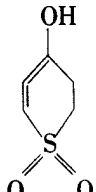
于环状有机物也能得到相应亚砷和砷。如  , 向电解

槽通入  $2\text{F/mol}$  电量, 可以得到相应的亚砷  及一定

量的砷  , 前者的电流效率为 46% , 后者的电流效

率为 25%。对于含有一个羟基的环状硫化物, 如  , 通过

$2\text{F/mol}$  电量后间接电氧化可得到相应的亚砷  , 其电流效率

高达 73% , 而砷  的电流效率几乎为零, 无分离问题。若

通过  $4F/mol$  电量，碲的电流效率可显著的提高到 47% ,亚碲的电流效率下降到 22%。

### 2.3 以 $WO_5^{2-}/WO_4^{2-}$ 作氧化媒质氧化有机氮化物

以  $WO_5^{2-}/WO_4^{2-}$  为氧化媒质间接电氧化二丁基 - *N* - 羟胺 (dibutyl - *N* - hydro - xylamine) 合成 *N* - 丁基丁胺, 如图 2 - 14 所示。

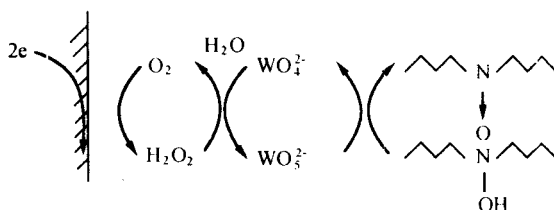


图 2 - 14 二丁基 - *N* - 羟胺氧化合成二丁基胺氧化物反应示意图

温度对合成二丁基胺氧化物电流效率的影响, 如图 2 - 15 所示。该图表明在 30℃ 时电流效率有最高点。图 2 - 16 表示 pH 值对合成二丁基胺氧化物的影响和温度的影响类似, 在 pH = 8 时, 电流效率也有一个最高点。

### 2.4 结论

(1) 本文成功地以过钨酸盐/钨酸盐作为氧化还原媒质, 由催化阴极电合成的  $H_2O_2$  将二甲基亚碲氧化为二甲基碲, 电流效率超过 70.5% , 反应选择性好, 基本无副反应。实验说明, 钨酸盐催化电氧化产生的  $H_2O_2$  体系具有较强的氧化能力, 能氧化较复杂的有机物, 这正好弥补了阳极间接电氧化法中  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ 、 $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  等氧化还原媒质氧化能力不足的缺陷。

(2) 过钨酸盐/钨酸盐氧化媒质在反应过程中可重复再生, 建立的体系对环境不造成污染, 符合国家的环境保护战略。

(3) 本实验建立的阴极电氧化体系可用于多类复杂有机物如

硫化物、羟胺、硫脲等物质的电化学研究，拓宽了有机电合成的研究范围，这将对我国的有机电合成研究工作的进展起到一定的推动作用。

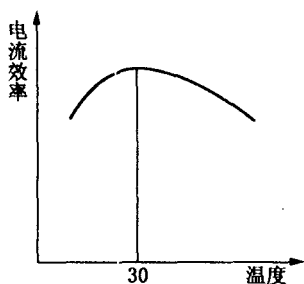


图 2-15 温度对电流效率的影响

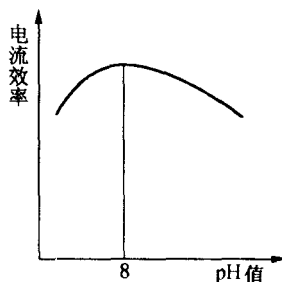


图 2-16 pH值对电流效率的影响

### § 3 以 $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}/\text{VO}(\text{acac})_2$ 为氧化媒质阴极间接电氧化 ——烯酸的阴极间接环氧化

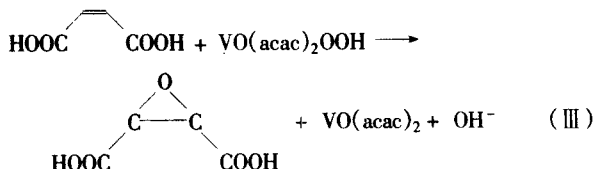
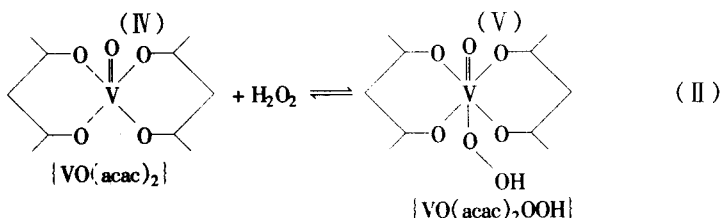
本节建立了一个新的阴极间接电氧化体系，以  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}/\text{VO}(\text{acac})_2$  为氧化还原媒质，催化阴极由  $\text{O}_2$  电还原产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，从而对一些烯酸如顺丁烯二酸、反丁烯二酸和丁烯酸进行间接环氧化。作者研究了 pH 值、温度、电流密度等因素对反应的影响。本文在阴极间接电氧化一文<sup>[30]</sup>后，建立了又一新的氧化还原媒质。此研究对有机电合成的发展具有重要的理论意义和实际意义。

作者曾建立了一种阴极间接电氧化体系，以过钨酸盐/钨酸盐为氧化还原媒质，催化  $\text{O}_2$  在阴极电还原产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  对亚砷、硫化物、N-羟胺和硫脲等进行了阴极间接电氧化<sup>[30,31]</sup>。为了扩展有机电合成的研究范围，作者研究了烯酸的阴极间接环氧化，发现以过钨酸盐/钨酸盐为媒质已不再适用，须找出一种新

在许多烯酸环氧化试剂中, 钒的化合物特别是  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  和  $\text{VO}(\text{acac})_2$  作为  $\text{H}_2\text{O}_2$  的催化剂, 对烯酸环氧化具有较高的反应活性<sup>[32,34]</sup>。根据标准电极电势,  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  极易还原, 而  $\text{VO}(\text{acac})_2$  在一定条件下比较稳定<sup>[35]</sup>, 因此, 作者选用  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}/\text{VO}(\text{acac})_2$  为氧化还原媒质, 催化阴极由  $\text{O}_2$  电还原产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 以进行烯酸的阴极间接电氧化研究。本文以国内研究较多而又存在许多亟待深入发展的顺丁烯二酸作为代表物, 研究了温度、pH 值、电流密度等因素对反应的影响, 得出了最佳反应条件, 在此基础上, 又进行了反丁烯二酸、丁烯酸的阴极间接环氧化的实验。结果表明,  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}/\text{VO}(\text{acac})_2$  媒质比  $\text{WO}_5^-/\text{WO}_4^-$  具有更强的氧化性。

### 3.1.1 顺丁烯二酸的阴极间接环氧化

以  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}/\text{VO}(\text{acac})_2$  作为氧化还原媒质, 催化阴极由  $\text{O}_2$  电还原产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 进行顺丁烯二酸的阴极间接环氧化, 反应如式( I )( II )( III )所示。



如果电流密度控制过大，环氧丁二酸会发生深度氧化。  
反应示意图如图 2-17 所示。

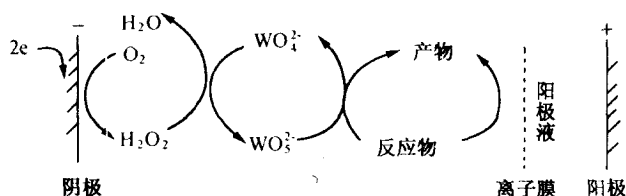
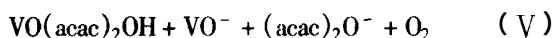
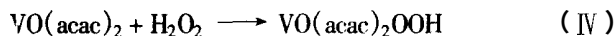


图 2-17 顺丁烯二酸的阴极间接环氧化示意图

根据 Hanaluddin 等人提出的反应机理<sup>[36]</sup>，作者研究了 pH 值、温度、电流密度、反应物浓度、通过的电量等因素对顺丁烯二酸的阴极间接环氧化反应的影响，得出了最佳反应条件。

### 1. pH 值的影响

实验表明(如图 2-18 所示)，pH 值对顺丁烯二酸的阴极间接环氧化反应的电流效率有明显的影响，在 pH = 7 时有极大值。当 pH 值较高时，过氧化钒粒子会发生分解。据 Furia 的研究结论，在一定条件下  $\text{VO}(\text{acac})_2$  可能发生如式(IV)、(V)所示的反应。在体系中，酸或碱的加入使  $\text{VO}(\text{acac})_2$  对  $\text{H}_2\text{O}_2$  不具有任何催化活性。因此，为了获得较高的环氧化电流效率，必须避免  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OO}^-$  的生成。同时为了保证方程(IV)中  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  的生成和稳定，必须选择合适的 pH 值使之与顺丁烯二酸连续反应。因此 pH 值对电流效率的影响非常重要，并呈现一最大值。



### 2. 温度的影响

研究表明：式(I)与(III)所示的应随温度的变化情况不同，随温度的升高，反应(I)的反应速度增加，而反应(III)的反应速

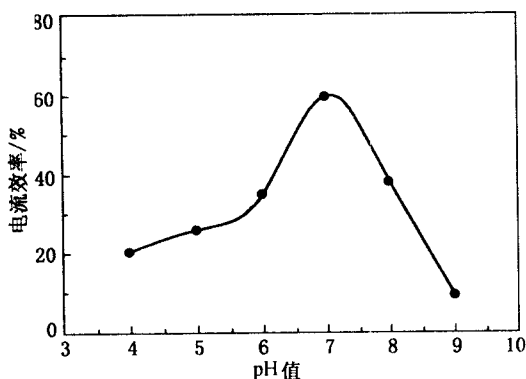


图 2-18 pH 值对顺丁烯二酸的阴极间接环氧化反应电流效率的影响

(电流密度  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ; 温度,  $50^\circ\text{C}$  通过电量,  $2\text{F}/\text{mol}$ )

度减小。根据作者以前的研究<sup>[38]</sup>,  $30 \sim 50^\circ\text{C}$  时  $\text{O}_2$  电还原生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电流效率最高, 因此, 为了获得较高的环氧化反应电流效率, 反应体系的温度不能太高。由实验 (如图 2-19 所示) 可看出, 在  $50^\circ\text{C}$  时获得环氧丁二酸的电流效率最高。当温度再增加, 由于产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应的电流效率迅速降低, 使得整个反应的电流效率明显降低。

### 3. 电流密度的影响

在阴极间接环氧化体系中, 电流密度的影响实际上依赖于  $\text{O}_2$  电还原产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应的电流密度。根据以前的研究,  $\text{O}_2$  电还原产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  的最佳电流密度是  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ , 由此推断, 与研究二甲基亚砷的体系相似, 在一定条件下获得环氧丁二酸的最高电流效率也应在此电流密度。然而, 由图 2-20 所示的实验结果看到, 在  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  电流密度下顺丁烯二酸环氧化的电流效率达到最大值 (61%), 其原因可能是由于  $\text{VO}(\text{acac})_2$  的浓度决定于顺丁烯二酸的反应速度。当电流密度较低 ( $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 时, 由于  $\text{VO}$



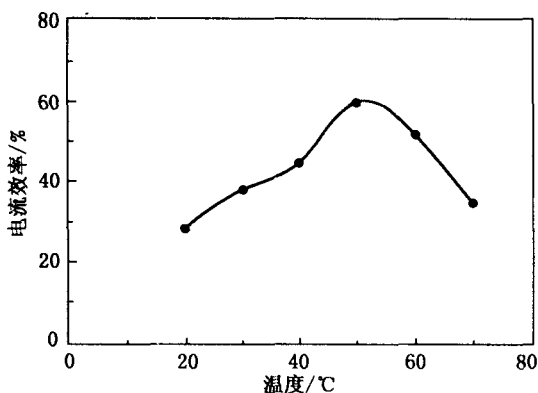


图 2-19 温度对顺丁烯二酸的阴极间接环氧化反应电流效率的影响

(电流密度  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  $\text{pH} = 7$  通过电量,  $2\text{F}/\text{mol}$ )

$(\text{acac})_2\text{OOH}$  与顺丁烯二酸的反应速度很慢, 部分  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  会在阴极发生还原反应。而在较高的电流密度下, 虽然有少量的  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  被还原, 但相对高浓度的  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  会提高它与顺丁烯二酸的反应速度。

#### 4. $\text{VO}(\text{acac})_2$ 初始浓度的影响

由实验结果(如图 2-21 所示)看出,  $\text{VO}(\text{acac})_2$  的浓度应大于  $0.5\text{mmol}/\text{L}$  才能获得较高的电流效率, 当浓度再增加, 电流效率的变化不大。当  $\text{VO}(\text{acac})_2$  的浓度低于  $0.5\text{mmol}/\text{L}$  时, 部分  $\text{H}_2\text{O}_2$  会在阴极还原为  $\text{H}_2\text{O}$ , 而且低浓度的  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  也不利于反应的顺利进行。因此  $\text{VO}(\text{acac})_2$  的初始浓度不能太低。

基于以上实验, 顺丁烯二酸的阴极间接环氧化反应的最佳反应条件为: 电流密度  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ; 温度  $50^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 7$ ;  $\text{VO}(\text{acac})_2$  浓度  $> 0.5\text{mmol}/\text{L}$ ; 通过电量  $2\text{F}/\text{mol}$ 。

##### 3.1.2 一些烯酸的阴极间接环氧化

在上述最佳反应条件下, 作者进行了反丁烯二酸、丁烯酸的

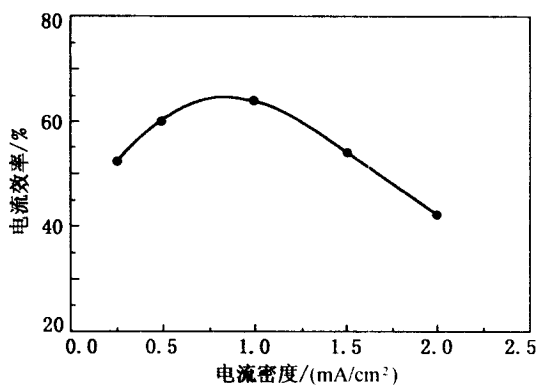


图 2-20 电流密度对顺丁烯二酸的阴极间接  
环氧化反应电流效率的影响  
(温度, 50℃ 通过电量, 2F/mol; pH = 7)

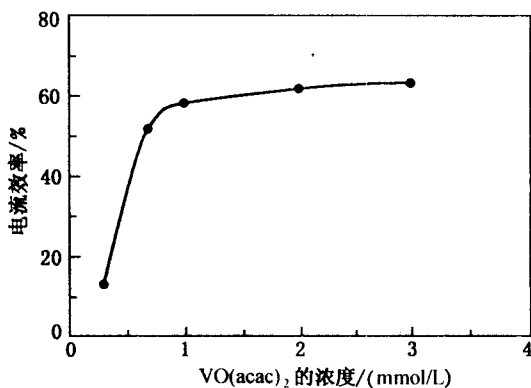


图 2-21 初始浓度对顺丁烯二酸的阴  
极间接环氧化反应电流效率的影响  
(电流密度 0.5mA/cm² 温度, 50℃ 通过电量, 2F/mol)

阴极间接环氧化研究, 实验结果如表 2-15 所示。丁烯酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸的电流效率依次降低, 这表示在烯酸碳原子中

甲基的存在对提高电流效率有利，说明在烯酸与有机过酸的相应反应及其它三中心加成反应中通常发生亲电子加成。另外，由于反丁烯二酸在水溶液中不能完全溶解，只能在电解过程中逐渐溶解，所以反丁烯二酸环氧化的电流效率比顺丁烯二酸的要低一些。

表 2-15 烯酸的阴极间接环氧化<sup>①</sup>

| 起始反应物  | 丁烯酸 | 顺丁烯二酸 | 反丁烯二酸 |
|--------|-----|-------|-------|
| 电流效率/% | 64  | 61    | 57    |

① 反应条件为电流密度  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ；温度， $50^\circ\text{C}$ ； $\text{pH} =$

### 3.2 结论

本文成功地以  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}/\text{VO}(\text{acac})_2$  为氧化还原媒质，催化阴极由  $\text{O}_2$  电还原产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  进行了烯酸的阴极间接环氧化研究。在反应体系中， $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}/\text{VO}(\text{acac})_2$  氧化还原媒质可重复循环使用，对环境不造成污染，符合国家的环保战略。如果利用阴极间接电氧化进行有机物的成对电合成将是一种更有效的方法，可以大大提高电流效率，这对有机电合成的理论和实际研究都具有很重要的意义。

图 2-22 所示即利用  $\text{O}_2$  在阴极电还原成  $\text{H}_2\text{O}_2$ ， $\text{H}_2\text{O}_2$  和钨酸盐反应得到氧化性强于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的过钨酸盐( $\text{WO}_3^{2-}$ )，利用  $\text{WO}_3^{2-}$  的强氧化性来氧化有机物，而且  $\text{WO}_3^{2-}$  可循环使用。作者从开发新的氧化还原媒质来氧化复杂有机物入手，从过渡金属过氧化物具有强的氧化性得到启发，并以钨元素的金属酸盐为例进行了初步研究，目前已成功获取了阴极氧气电还原生成过氧化氢的最佳工艺条件，并且也成功地用该媒质间接电氧化合成了二甲砜和环氧丁二酸等有机化合物。该媒质的开发有利于复杂有机物的间接电氧化，对有机电合成工业的持续发展很有促进作用，同时对开发新的氧化还原媒质找到了一条新路。

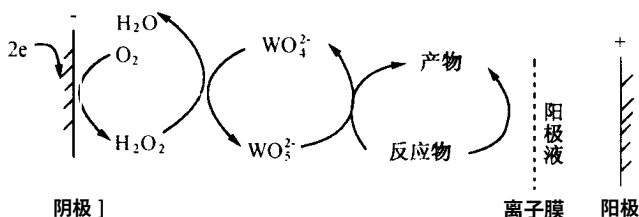


图 2-22 反应示意图

## § 4 阴极间接电氧化合成有机物展望

从目前的阴极间接电氧化合成有机物来看，每次新的媒质的出现，都会带来更多复杂有机物的合成。比如阴极间接电氧  $\text{WO}_4^{2-}/\text{WO}_3^{2-}$  媒质就成功地氧化了硫化物、胺等复杂有机物，因此开发新的媒质成了我们目前最迫切的课题之一，因为单从阳极氧化还原媒质来看，尽管氧化还原媒质  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  等的电极电势已很高，但仍有一些有机物不能被氧化，如果一些有机物不能被氧化，将制约着有机电合成的发展，这是有机电合成的大问题<sup>[56]</sup>。而一些过渡金属的过氧化物具有很强的氧化性，如能开发和利用将对今后有机电合成工业的发展具有很大的促进作用。现在我们正在通过钨酸盐/过钨酸盐、钒的过氧化物来开发过渡金属过氧化物作为阴极氧化还原媒质，并初步获得了成功。同时下一步想开发与 W 元素相类似的 V、Mo、Cr 等元素的化合物作为新的氧化还原媒质。当然我们也不能局限于现在的氧气在阴极电还原来生成过氧化氢或超氧离子 ( $\text{O}_2^-$ )，还要探讨新的方式和方法以求阴极间接电氧化能同阳极一样取得辉煌的成绩。

阴极间接电氧化对实现两极均可合成一种有用产品有很大促进作用，而该合成令人感到兴趣和鼓舞。目前阴极间接电氧化合成有机物的研究在国内刚刚起步，国外研究时间也不长；如果我们能改进和提高，克服各种难题，我们在有机电合成方面将取得重要的突破。

## 参 考 文 献

- [1] 陆旭 . 烟碱电化学合成烟酸的研究 . 精细化工, 2000, 17(8): 453 ~ 456
- [2] 陈新志, 郑文刚, 吴兆立等 . 电化学合成精细化学品 ——间接电氧化制间硝基苯甲酸 . 高等学校化学工程学报, 1999, 13 (6): 528 ~ 532
- [3] Wei Li, Tsunom Nonaka. Development of a cathodic Oxidation System and Its Application to paired Electrosynthesis of Sulfones and Nitrones. J. Electrochemical Society, 1999, 146(2): 592 ~ 599
- [4] Wei Li, Nonaka. Chem. Lett. 1997, 387
- [5] Wei Li, Nonaka. Denki Kagaku, 1997, 65: 1125
- [6] Wei Li, Nonaka. Chem. Lett. 1997, 1271
- [7] T. Mafune, M. Fujihira, T. Osa, J. Electrochem. 1981, 128: 2565
- [8] 陆阳 . 发展烟酸势在必行 . 精细化工, 1999, 16(1): 61
- [9] 顾登平, 王瑞芝, 张宏坤等 . 阴极间氧化 —— 二甲苯砜的有机电合成 (工) 电化学, 2000, 6 (1): 84
- [10] 张雪英, 顾登平 . 阴极间电氧化 . 电化学, 2000, 6 (5)
- [11] 顾登平, 张雪英, 崔保秋等 . 成对电合成新进展 . 精细化工, 2000, 17 (6): 336
- [12] 赵建玲, 蒋殿录, 顾登平 . 硕士论文 . 河北师范大学, 2000, 9
- [13] 张越, 顾登平 . 硕士论文 . 河北师范大学, 2000, 9
- [14] Wei Li and Tsutomu Nonaka. Development of cathodic oxidation system and Its Application to Paired Electrosynthesis of Sulfones and Nitrones. J. Electrochemical Society, 1999, 146(2): 592 ~ 599
- [15] Wei Li and T. Nonaka. chem. Lett. , 1997, 387
- [16] Wei Li and T. Nonaka. chem. Lett. , 1997, 65: 1125
- [17] Wei Li and T. Nonaka. chem. Lett. , 1997, 1271
- [18] S. Y. Guo, A. Yoshiyama and T. Nonaka. Denki Kagaku, 1993, 61: 245
- [19] S. Y. Guo, A. Yoshiyama and T. Nonaka. Denki Kagaku, 1993, 62: 1179
- [20] A. Konna, K. Fukui, T. Fuchigami, and T. Nonaka. Tetrahedron, 1999, 47: 887
- [21] G. Sanchez - Gano, V. Monfiel and A. Aldaz. Tetrahedron, 1991, 877
- [22] R. H. Simoyi, I. R. Epstein and K. Kustin. J. Phys. Chem. , 1994, 98: 545
- [23] J. B. Janes, C. B. Chinake and R. H. Simoyi. J. Phys. Chem. , 1995, 99: 1523
- [24] G. Rabai, R. T. Wang and K. Kustin. Int. J. Chem. Kinet. , 1993, 25: 53
- [25] Yeager E. Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction[J]. Electrochimica Acta. , 1984, 29(1): 1527 ~ 1537
- [26] Sudoh M. Minamoto K. Makino T. Hakamada H. Production of hydrogen peroxide in acidic solutions by electrodialysis of peroxide ions generated by electroreduction of oxygen in alkaline solutions[J]. J. Chem. eng. Japan, 1991, 24(4): 456

- [27] Hori Y, Murata A, Takahashi R, and Suzuki S. Electroreduction of CO to CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>H<sub>4</sub> at a copper Electrode in Aqueous Solutions at Ambient Temperature and Pressure[J]. J. Am. Chem. Soc., 1989(109):5022
- [28] Vassiliev Y B, Bagotsky V S, Osetrova N V, Khazova O A, and Mayorova N A. Electroreduction of carbon dioxide[J]. J. Electroanal. Chem., 1985(1):189, 271 ~ 273
- [29] Bortolini O, Difuria F, Modena G and Seraglia R. Metal Catalysis in oxidation by Peroxidation by Dilute Hydrogen Peroxide Catalyzed by Molybdenum and tungsten Derivatives under Phase transfer Conditions[J]. J. Org. Chem., 1985(50):2688
- [30] D Dletcher, et al. J. Appl. Electrochem, 1977, 7:501 ~ 503
- [31] 江琳才. 电合成. 北京: 高等教育出版社, 1993
- [32] 杨健, 王桂兰, 李志鸿等间接电解氧化合成的进展. 河北化工, 1992, 10:2 ~ 5
- [33] 谢永贵. 脂肪醇的电解氧化. 精细石油化工, 1997, 6:47 ~ 49
- [34] 张宏坤, 顾登平. 成对电合成技术. 电化学, 1999, 3(8):304 ~ 309
- [35] 崔宝秋, 张越, 顾登平等. 阴极间接电化学的研究. 河北师范大学学报, 2000(24), 1:67 ~ 69
- [36] YEAGER E. Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction [J]: Electrochem Acta, 1984, 29(11):1527 ~ 1537
- [37] PHILIP N, DEREK Pletcher, JLANG Zeng. Approaches to the Integration of Electrochemistry and Eiectechnology II. The Horseradish Peroxidase Catalyzed Oxidation of 2, 4, 6 - Trimethylphenol by Electrogenerated Hydrogen Peroxide. J. Electrochem. Soc, 1999, 146(30):1088 ~ 1092
- [38] CHen YI, Chou T C. J. Applied Electrochemistry, 1996, 26:543 ~ 545
- [39] M. Sigh, et al. Superoxide (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) - Initiated oxidation of primary alcohols to carboxylic acids. Synthesis, 1991, 4:291 ~ 293
- [40] M. Sigh, et al. Communications, 1989, 5:403 ~ 404
- [41] TOMAT R, VECCHI F. Electrocatalytic production of hydroxyl radicals and their oxidative addition to benzene. J. Appl Electrochem, 1971, 1(3):185 ~ 188
- [42] TOMAT R, FIGO A. Oxidation of cyclohexane to cyclohexanone via the electrochemical reduction of molecular oxygen. the hydrogen chloride effect. J. Appl. Electrochem, 1980, 10(4):549 ~ 552
- [43] TOMAT R, FIGO A. Electrochemical Oxidation of toluene promoted by hydroxy radicals. J. Appl Electrochem, 1984, 14(1):1 ~ 8
- [44] J J Jow; A C Lee and T C Chou. J. Appl. Electrochem, 1987, 17:753 ~ 755
- [45] 李玮, 顾登平, 张宏坤等. 成对电解技术在有机电合成另的应用. 精细化工, 1998, 15(增刊):271 ~ 277
- [46] Wei Li, NONAKA T. Development of a Cathodic Oxidation System and Its Application to Paired Electrosynthesis of Sultones and Nitrones. J. Electrochem Soc, 1999, 146(2):592 ~ 599

- [47] TTO Sotaro, OKADA Hiroshi, HATAYAMA Ryuichi, et al. Direct Conversion of Benzene to Hydroquinone Mediated with  $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$  Redox System. *J. Electrochem Soc.*, 1988, 135 (12): 2996 ~ 3000
- [48] TTO Sotara, TWATA Mikio, SASKI Kazuo. Duof electrosynthesis of Phbenzoquinone from benzene. *Tetrahedron*, 1991, (4/5): 841 ~ 850
- [49] Venturello Carlo, Alneri Enzo, Ricci Marco. A New Effective Catalytic System for Epoxidation of Olefines by Hydrogen Peroxide under Phase Transfer Conditions. *J Org Chem*, 1983, 48 (21): 3831 ~ 3833
- [50] Bortolini O, Furia F Di, Modena G, et al. Metal Catalysis in Oxidation by Peroxides. Sulfide Oxidation and Olefin Epoxidation by Dilute Hydrogen Peroxide Catalyzed by molybdenum and Tungsten Derivatives under Phase – Transfer Conditions. *J Org Chem*, 1985, 50(15): 2688 ~ 2690
- [51] Bortolini O, Conte V, Furia F Di, et al. Metal Catalysis in Oxidation by Peroxides. Molybdenum – and Tungsten – Catalyzed Oxidations of Alcohols by diluted Hydrogen Peroxide under Phase – transfer conditions. *J Org Chem*, 1986, 51(14): 2661 ~ 2663
- [52] Murahashi Shun – Ichi, Mitsui Hitoshi, Shiota Tatsuki, et al. Tungstate – Catalyzed Oxidation of Secondary Amines to Nitrones – Substitution of Secondary via Nitrones[J]. *J Org Chem*, 1990, 55(6): 1736 ~ 1744
- [53] Li Wei, NONAKA T. Cathodic Oxidation of Shlfoxides to Suitones using a tungstate/per-tungstate relax raediator. *Chem Lett*, 1997, 4: 387 ~ 388
- [54] Li Wei, NONAKA T. Paired electrosynthesis of a nitrone. *Chem Lett*, 1997, 12: 1271 ~ 1272
- [55] Li Wei, NONAKA T. Paired electrosynthesis of di(2 – carboxythy) sulolone. *Denki Kagaku*, 1997, 65(12): 1124 ~ 1125
- [56] 顾登平, 张雪英, 崔宝秋等. 成对电合成技术的新进展. *精细化工*. 2000, 6(17), 336

(本章的实验数据由王瑞芝和崔宝秋硕士完成)

## 第3章 成对电解合成 L-磺基丙氨酸 (阳极)和 L-半胱氨酸(阴极)

### §1 研究 L-磺基丙氨酸的意义

磺基丙氨酸是一种重要的生化试剂,在动物体内有着广泛的生理作用,在医药、化妆品、洗涤剂等行业的应用在国外已受到广泛关注。以其为原料可合成抗艾滋病病毒(HIV)、Herpes Simplex I病毒、球菌及杆菌的药物;聚磺基丙氨酸可抑制癌细胞的扩散而对未感染细胞无任何副作用;含磺基丙氨酸的护发剂可保持头发弹性和湿度,定型剂和染发剂可防止头发损伤,还可修复已损伤的头发并改善发质;以磺基丙氨酸二溴乙烷及丁氨酸为主要原料合成的乙基丁氨酸磺基丙氨酸(EAC),以磺基丙氨酸、烷基马来酸酯为原料合成的磺基丙氨酸丁二酸酯作为洗洁助剂三聚磷酸钠的替代产品,兼具可生物降解和去污力强两大优点,因络合多种金属离子,防锈、防垢、防蚀性能优异,可广泛用于工业及生活用洗涤剂以及油田水处理、水泥改性等方面。

合成磺基丙氨酸的主要原料是胱氨酸,中国有着丰富的毛发资源,胱氨酸供应充足,而国内对胱氨酸的深加工产品主要以电化学法生产 L-半胱氨酸为主。为适应市场的需要,改变我国仅能在阴极生产 L-半胱氨酸的局面,河北师范大学开发成功间接电氧化法合成 L-磺基丙氨酸新技术,该技术是以胱氨酸的氢溴酸溶液作阳极液,以盐酸作阴极液,在一定的电流密度下电解合成 L-磺基丙氨酸。合成过程包括两个步骤:(1)电解产生氧化剂溴(电解步骤);(2)溴和 L-胱氨酸均相反应为产物 L-磺基丙氨酸(化学步骤)。电解完成后阳极电解液中通一定量的氮气除去过



量的溴后进行减压蒸馏，再经甲醇提取除去杂质，而后在水中结晶即可得纯净的 L- 磺基丙氨酸，产率达 80%，1t 胱氨酸可生产 1.25t L- 磺基丙氨酸。本工艺具有安全、对环境无污染、氧化剂可循环使用、产物纯度高（大于 98%）等优点，因而我们决定在原有电解合成 L- 半胱氨酸的基础上不增加任何设备，同时在阴阳极电解合成 L- 半胱氨酸和 L- 磺基丙氨酸，实现成对电解合成的目的，这种方法将大大提高电流效率和时空产率，从而降低成本，显著增加经济效益，为当前处于困境的半胱氨酸生产厂家找到了理想的出路。

## § 2 L- 半胱氨酸的生产亟待改造和发展

以胱氨酸为原料，用电化学方法生产 L- 半胱氨酸在中国约有二十个厂家，生产能力接近 2000t。目前，大部分厂家由于生产产品单一而处于半停产或停产状态。价格由 1996 年每吨 40 余万元下降到 1998 年每吨 8~9 万元，再加上 1998 年日本又建成一个年产 500t 的 L- 半胱氨酸生产厂，造成了出口的难度。但这一信息也告诉人们目前 L- 半胱氨酸的市场需求仍然很大。为了适应市场的需求，中国仅能生产单一的 L- 半胱氨酸的局面应改变，要在原有的基础上进一步发展。

### 2.1 向高纯、高产量方向发展

L- 半胱氨酸一个重要的用途是制备化妆品的原料。化妆品对杂质的要求标准高，如要求铁含量在  $1 \times 10^{-6}$  以下，否则化妆品很快变黄，影响销售和价格。而我们现在生产的 L- 半胱氨酸的铁含量一般在  $2 \times 10^{-5}$  以上，不符合国外要求。中国化工进出口公司河北分公司科研中心生产的 L- 半胱氨酸能达到国外要求，而价格比一般 L- 半胱氨酸贵 10%。

L- 半胱氨酸中的铁离子主要来源于盐酸溶液，电解食盐水溶液生产得到的盐酸中铁含量的合格标准为  $6 \times 10^{-6}$ 。建议生产

L-半胱氨酸时使用离子膜工艺电解生产制得的盐酸。如果使用石棉隔膜电解槽生产的盐酸，在使用前经过离子交换树脂处理即可达到较高的要求。

另外应提高 L-半胱氨酸产量，降低成本，提高经济效益。只要精心操作，严格管理，目前的厂家能达到 1t 胱氨酸生产 1.4t L-半胱氨酸，即使原料和产品价格相同，每生产 1t L-半胱氨酸比原料多出 400kg，仍有较好的经济效益。目前如葫芦岛市金龙化工开发公司（年产 L-半胱氨酸 50t）及中国化工进出口公司河北分公司（年产 L-半胱氨酸 100t）等单位均达到原料产品比为 1:1.4 的要求。

## 2.2 开发深加工产品

用 L-半胱氨酸为原料进一步深加工，生产市场需要的相关产品，扩大应用范围，开拓市场，扩大 L-半胱氨酸的生产。

### 1. 羧甲基半胱氨酸的合成

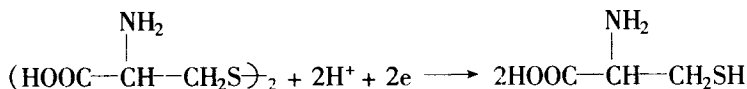
S-羧甲基-L-半胱氨酸(S-Carboxymethyl-L-cystine, 简称 SCMC) 是法国创造的一种祛痰药品，可用于急慢性支气管炎、肺气肿、肺结核等疾病引起的咳困难治疗。具有化痰、镇咳、低毒（小鼠口服  $LD_{50} = 8400\text{mg/kg}$ ）等优点，故引起了广泛的重视。

它以 L-半胱氨酸为原料，在室温下经 KI 催化与氯乙酸在  $\text{N}_2$  气中一步合成 SCMC。工艺简单，收率可达 95.6%，而且主要原料自产，它是用 L-半胱氨酸开发的理想产品，具有显著的经济效益。

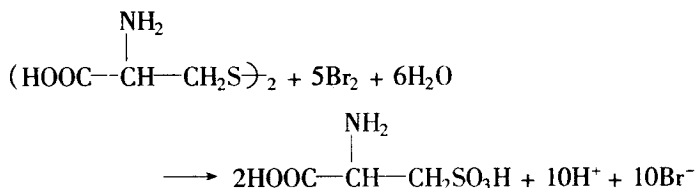
### 2. 成对电解合成 L-磺基丙氨酸

在电合成 L-半胱氨酸时，在阴极电还原制备得到 L-半胱氨酸，而阳极一般放氧。电解槽仅阴极被利用，阳极未被利用。建议在原有电解合成 L-半胱氨酸的基础上，不增加任何设备，将阴、阳两极均利用起来。这样不仅节省电能，降低成本，更主要的是在阳极也得到半胱氨酸的系列产品——L-磺基丙氨酸。反应如下：

阴极



阳极



本工艺在原有电解槽中利用成对电解技术合成 L-磺基丙氨酸，不但节省电能，还提高了电流效率，总电流效率（阴极为 92%，阳极为 84%）为 176%。

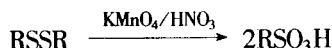
此外利用酶可使左旋半胱氨酸转化为右旋或消旋半胱氨酸，经济效益也十分显著。

## § 3 L-磺基丙氨酸的合成和应用概况

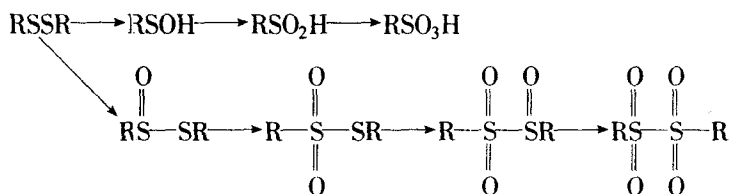
### 3.1 化学氧化法合成 L-磺基丙氨酸

人工合成 L-磺基丙氨酸的主要方法有两种，即化学氧化法和间接电氧化法，二者均是以适当的氧化剂氧化 L-胱氨酸而得到 L-磺基丙氨酸，其中以化学氧化法研究较多。

从胱氨酸的结构可知（RSSR），它的化学性质活泼，易于被氧化，常用的氧化反应如：



这里主要涉及到二硫键（—S—S—）的断裂氧化，通常认为 RSSR 的氧化经历如下几个过程：

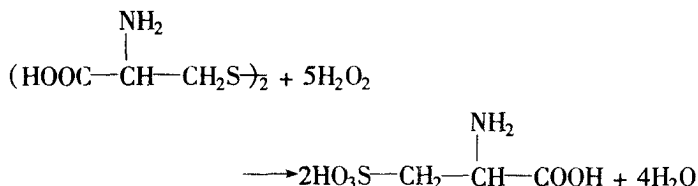


其中发生—S—S—键断裂的最终氧化产物为  $\text{RSO}_3\text{H}$ ，即目标产物。

据所选用的氧化剂不同，化学氧化法可以分为以下三种。

### 3.1.1 以过氧化物为氧化剂制备 L-磺基丙氨酸

用于制备 L-磺基丙氨酸的过氧化物常见的有过氧化氢、过甲酸、过乙酸、过邻苯二甲酸盐、过一硫酸盐（如  $\text{K}_2\text{SO}_5$ ）。就  $\text{H}_2\text{O}_2$  而言，具体的操作是将一定量的 L-胱氨酸加入 6%  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 0.8mol/L 的盐酸中，在  $100^\circ\text{C}$  下反应 10min 即可得产物，产率不超过 74%，反应方程式如下：



### 3.1.2 以二甲基亚砷 (DMSO) 为氧化剂制备 L-磺基丙氨酸

将胱氨酸与二甲基亚砷混合，以一定量盐酸和碘为催化剂，在  $100^\circ\text{C}$  左右，反应 5h 后，可得到 L-磺基丙氨酸和二甲基亚砷的复合物。该复合物经真空蒸馏或用甲醇、乙腈提取即可得到 L-磺基丙氨酸，产率 80% 以上。

反应方程式：



上式中的  $\text{R}-$  为  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ 。

### 3.1.3 以溴为氧化剂制备 L-磺基丙氨酸

将 50mL 浓盐酸、100mL 水、24g L-胱氨酸、80g 溴混合置于反应器中，强力搅拌 40min，然后将混合物经减压蒸馏，并浓缩至干可得纯净的 L-磺基丙氨酸，产率达 80% ~ 90%

反应方程式：

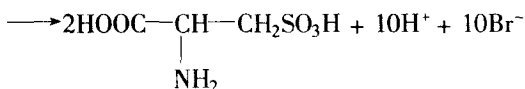
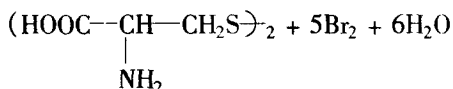


上式中的 R—为  $\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ 。

### 3.2 间接电氧化合成 L-磺基丙氨酸

间接电氧化法合成 L-磺基丙氨酸是近年来出现的一种新方法，由 G. Sanchez Cano, V. Motiel 及 A. Aldaz 首先报道，该法合成过程包括两个步骤：(1) 电解产生氧化剂  $\text{Br}_2$  (电解步骤)；(2) 溴和 L-胱氨酸均相反应得产物 L-磺基丙氨酸 (化学步骤)。

反应方程式如下：



电解完成后，阳极电解液经减压蒸馏，再经提纯、结晶后得纯净的 L-磺基丙氨酸，文献报道最高产率为 81%。

间接电氧化法合成 L-磺基丙氨酸时，氧化媒质可循环利用，只消耗电能，既避免了使用较贵的氧化剂，又省去了其还原产物的后处理，成本大大降低，且产物纯度高，无“三废”排放，与传统的化学生产法相比有明显的优势。

但是文献所采用的是立体三维电极，这种电极结构复杂，示意图见图 3-1。

电极室由电催化剂（导电多孔板或粒子）填充，为了把电子导

入或导出催化剂，在电催化剂粒子中要置入导电板（棒），称为阴阳极送电板，通常由导电良好的铜、铜钛复合板（棒）、石墨板（棒）等构成，阴阳极室用阴或阳离子交换膜及各种多孔滤膜分隔，电解槽壳体采用聚氯乙烯、聚砜等工程塑料制成。

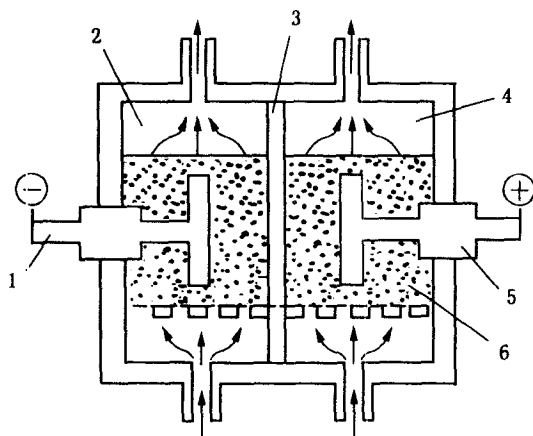


图 3-1 立体电极结构示意图

1—阴极送电板；2—阴极液；3—隔膜；  
4—阳极液；5—阳极送电板；6—电催化剂

立体电极的比表面积大，电解液可通过电极内部的孔道流动，使电极内的传质与传热过程得以强化，但是由于电流在电极内固液两相中的流动，有欧姆电势降产生，所以立体电极内存在着电势分布，并且因电化学反应速度与电势呈指数关系，使立体电极内存在着明显的反应速度分布。

立体电极主要适用于反应物浓度低、传质过程慢、电极过程速度慢的电化学过程，但是本文的研究结果表明，该电极反应和后续化学反应速度较快，因而立体电极的优越性并未得到充分发挥，同时立体电极制备工艺复杂，难于加工，一次性投资大，不易于实现工业化。本文采用平板电极，不仅简化了电解装置，而

且产品收率远高于文献报道值。

### 3.3 L-磺基丙氨酸的应用

#### 3.3.1 合成抗病毒药物

L-磺基丙氨酸具有抗病毒活性，因而广泛应用于医学研究和药物合成。聚磺基丙氨酸可抑制癌细胞的扩散而对未感染的细胞无任何副作用。尤其有意义的是近两年的研究发现，它可抵御艾滋病病毒(HIV-1)，在艾滋病的预防及治疗方面存在广阔的应用前景。

以磺基丙氨酸为原料可合成具有抗 Herpes Simplex 1 病毒的聚合物，用于静脉注射，临床实践表明该聚合物的抗病毒活性显著，且不影响凝聚时间，可作为人及动物的药品使用。

#### 3.3.2 合成美容、美发、护肤用品

L-磺基丙氨酸的含量高低对头发颜色及发质均有一定的影响，因而近年来开发出许多含 L-磺基丙氨酸的护发产品，含 L-磺基丙氨酸的护发剂可保持头发弹性和湿度，定型剂和染发剂可防止头发损伤，还可修复已损伤的头发并改善发质。

由磺基丙氨酸或其金属(Fe、Cu、Zn等)螯合物、乙醇、抗氧化剂、防腐剂、水等组成的化妆品可去除皮肤表面的死皮，促进新肤再生，并使再生皮肤光滑年轻，用于治疗色素沉着、皮炎、疤痕等皮肤异常现象，效果明显。以它为主要组分配成的药液可清除身体异味、治疗粉刺、鱼鳞斑等皮肤病，而无痒、痛、灼热等不适感。

#### 3.3.3 合成洗涤助剂

目前环保问题已越来越被人们所重视，合成无磷或低磷洗涤剂的要求日趋势迫切。以磺基丙氨酸二溴乙烷及丁氨二酸为主要原料合成的乙基丁氨二酸磺基丙氨酸(EAC)和以磺基丙氨酸盐、烷基马来酸酯为原料合成的磺基丙氨丁二酸酯(CMS)作为洗涤助剂三聚磷酸钠的替代产品，兼具可生物降解和去污力强两大优点，用于纤维织物及卫生纸巾漂洗，对汗渍、锈渍、血渍等具有

独特的助洗能力，另外由于其可络合多种金属离子，防锈、防垢、防蚀性能优异，可广泛应用于工业及生活用洗涤剂以及油田水处理、水泥改性等方面，为合成新一代的环保洗涤用品提供了一种新型助洗组分，受到环保部门及洗涤行业的关注。

总之，L-磺基丙氨酸在医药、化妆品及洗涤剂等方面的应用不断得到开发，在印刷、电器元件及阻燃材料等方面的应用也有报道，因而开发合成 L-磺基丙氨酸具有广阔的前景。

## § 4 合成体系工艺的选择

### 4.1 电解槽的选择

电解槽有各种形式，按结构可分为一室型电解槽和二室型电解槽，其中一室型电解槽又称为非分离型无隔膜电解槽，二室型通常称为隔膜电解槽。按外型不同，电解槽又可分为容器型和非容器型，如图 3-2 及图 3-3 所示。

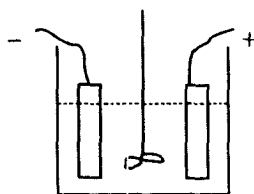


图 3-2 容器型电解槽

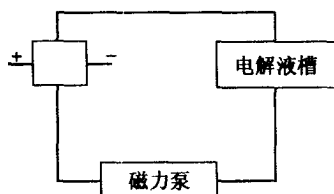


图 3-3 非容器型电解槽

容器型电解槽适合于间歇操作，非容器型可通过电解液循环使之处于良好的搅拌状态。

本文所使用的原料胱氨酸可在阴极还原，又可在阳极氧化。为使两极生成物不致于混合，便于产物分离，提高产品纯度和提高电流效率，本文采用隔膜式非容器型电解槽，结构见图 3-4。该电解槽结构简单，造价低，投资少，操作方便，便于维修。

将电解槽中的阳极液通过管道与磁力泵连接，阳极液按一定



流速循环，阳极液循环过程中通过回流冷凝管，冷凝管与恒温水槽连接以控制电解液的温度，由于采用了循环操作，使电极表面浓度均匀，加快传质，提高了反应速率，同时因溶液迅速离开电极表面，选择性好，无副反应发生，从而提高了产品的质量和产率及电流效率。

## 4.2 电解隔膜的选择

在电解槽中进行反应时，在阳极发生氧化反应，在阴极发生还原反应，因而一极的生成物容易在另一极上被破坏。为了保证电解反应的顺利进行，必须用隔膜将阴阳极室分开，通常隔膜有如下要求：

- (1) 电阻小。
- (2) 化学稳定性好，能抗电解槽中酸碱介质的腐蚀。
- (3) 对电解液中的离子有选择透过性。
- (4) 有一定的机械强度，在组装电解槽及使用中不易破裂。
- (5) 价格便宜。
- (6) 使用寿命长。

根据制膜的材料可以将隔膜分为有机隔膜和无机隔膜两大类。无机隔膜一般是惰性隔膜，它对电解液中离子的选择透过性完全取决于孔径的大小和隔膜的厚度，因而一般而言，无机隔膜的电阻较大，对离子的选择透过性差，电流效率低。有机隔膜包括离子交换膜和有机多孔薄膜，在制造过程中在分子链上引入了离子交换基团，例如引入磺酸基团的称为阳离子交换膜，它在电解质溶液中只能允许阳离子透过，具有阻挡阴离子通过的能力，引入季铵型基团的称为阴离子交换膜，它在电解质溶液中只

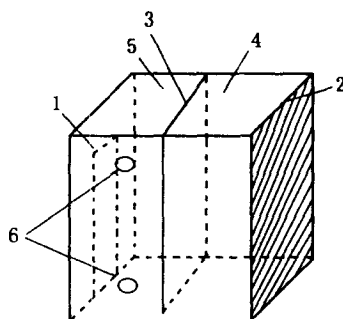


图 3-4 自制电解槽

- 1—阴极；2—阳极；3—隔膜；  
4—阳极室；5—阴极室；  
6—循环液进出口

允许阴离子透过，具有阻挡阳离子通过的能力。

从本实验的反应过程看，电解过程中充允许  $\text{H}^+$  自由透过隔膜，因而需选用阳离子交换膜。国内目前生产的阳离子有机隔膜有 F-101 聚偏氟乙烯型膜、P-102 聚苯醚型膜、E-105 聚乙烯磺酸膜等，从成本和性能两方面综合考虑我们选用聚乙烯磺酸膜。经过多次实验表明，该离子交换膜的耐酸、抗氧化性能和机械强度均较理想，价格便宜， $1\text{m}^2$  仅 220 元人民币，但使用寿命较短，能满足实验要求。

#### 4.3 氧化媒质的选择

胱氨酸不溶于水、乙醇、乙醚、苯、氯仿等溶剂中，只溶于稀酸或稀碱液中，实验表明采用直接电氧化法由胱氨酸制备 L-磺基丙氨酸，无论选用稀酸（如稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）或稀碱（如  $\text{NaOH}$ ）作支持电解质都存在产率低、产物杂质含量高、不易分离等缺点，故考虑采用间接电氧化的方法，利用氧化媒质将胱氨酸氧化得到产物。作为理想的氧化还原媒质需具备以下条件：

- (1) 在高、低氧化态均溶于电解质溶液中。
- (2) 易于从产物中分离出来。
- (3) 再生后不需再次提纯可直接利用。
- (4) 电极反应电流效率较高，且与底物易于进行化学反应，产率高，副反应少。
- (5) 电化学再生后可直接在电解槽内与底物反应，不需在槽外进行。

鉴于以上 5 种条件，为简化产物的分离提纯过程，我们初步考虑采用挥发性强的盐酸或氢溴酸。通过对比实验发现，同样条件下采用盐酸作氧化媒质时，槽压高，电极脱落明显（石墨电极和形稳阳极），且产物纯度及产率均很低，这可能是因为选择  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  作氧化媒质电对时， $\text{Cl}^-$  在阳极氧化产生的  $\text{Cl}_2$  会和胱氨酸发生如下副反应：给产物的分离提纯带来困难，而以  $\text{HBr}$  作氧化媒质则无上述缺点，因而选定  $\text{HBr}$  作氧化媒质。电解过程中氢溴酸

作为支持电解质可提高溶液的导电性，同时提供  $\text{Br}^-$  在阴极上产生氧化剂  $\text{Br}_2$ ， $\text{Br}_2$  将 L-胱氨酸氧化为 L-磺基丙氨酸而自身被还原为  $\text{Br}^-$  循环利用，见图 3-5。

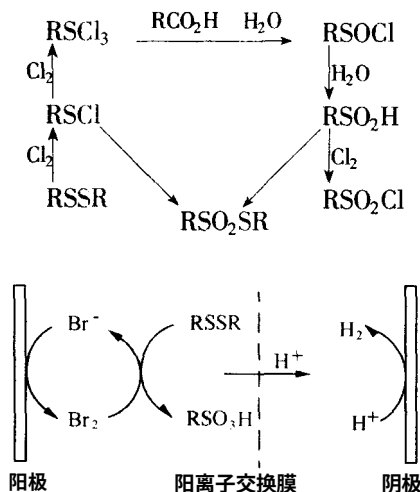
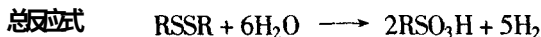
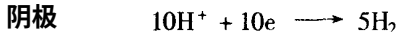
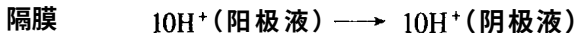
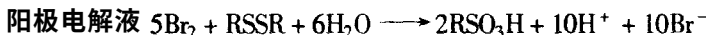


图 3-5 间接电化学制备磺基丙氨酸简图

电极反应和总反应如下：



#### 4.4 电极材料的选择

在电解反应中，电极不仅起电子媒质作用，而且对电解反应速度、反应途径及反应选择性均有很大的影响，对于水溶液中的阳极反应，应选用氧过电势高的阳极材料和氢过电势低的阴极材料，另外还需考虑电极的电导率、化学稳定性、价格、毒性等方面的因素。本文重点研究间接电化学法制备 L-磺基丙氨酸，该

反应发生在阳极区，故阳极材料的选择尤为重要。

由于选定氢溴酸作支持电解质及氧化媒质，故应选择有利于  $\text{Br}^-$  氧化成单质的电极。实验结果表明，与  $\text{PbO}_2$  电极相比，Ti 基 Ru-Ti-Ir 涂层电极及石墨电极均有利于  $\text{Br}^-$  氧化成溴单质，我们在同样条件下选用金属阳极（DSA 电极）、石墨电极、铅电极作了初步对比实验，结果见图 3-6。

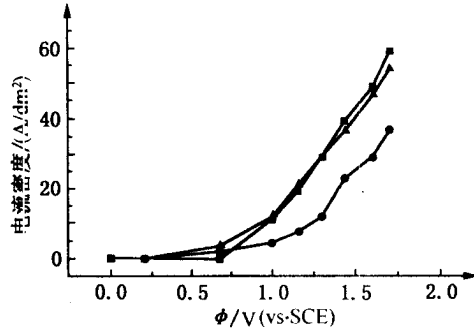


图 3-6 不同材料电极阳极极化曲线

电解液：0.2mol/L NaBr；铂电极为阴极；

■ 代表石墨电极；▲ 代表 Ti 基 Ru-Ti-Ir 涂层电极；● 代表  $\text{PbO}_2$  电极

图 3-6 及表 3-1 均表明从成本、使用寿命、能耗、产物纯度等方面考虑，石墨电极是综合性能理想的首选电极，因而在本实验过程中选用石墨作阳极。阴极是一析氢过程不作为研究重点，也选用石墨电极。

表 3-1 不同电极对比实验结果

| 电极   | 槽压 | 电极脱落情况 | 电解液颜色 | 产物纯度 | 产率 |
|------|----|--------|-------|------|----|
| 石墨   | 适中 | 无明显脱落  | 无色    | 高    | 高  |
| 金属阳极 | 适中 | 有明显脱落  | 红色    | 低    | 低  |
| 铅电极  | 较高 | 有明显脱落  | 红色    | 低    | 低  |

综上所述，选定石墨电极为阴阳极，聚乙烯磺酸型阳离子交换膜为阴阳极室隔膜，以胱氨酸的氢溴酸溶液作阳极液，以稀盐

酸作阴极液，电解槽阳极室通过导管与磁力泵相连，使阳极液不断循环而处于良好搅拌状态。阳极液循环流经回流冷凝管（冷凝管与恒温水槽连接），以控制电解温度，实验装置简图如图 3-7 所示。

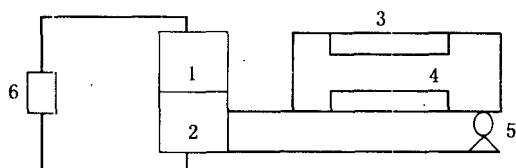


图 3-7 电解装置简图

1—阴极室；2—阳极室；3—恒温水槽；  
4—回流冷凝管；5—磁力泵；6—恒流电源

电解完成后的阳极液，经过减压蒸馏，回收氢溴酸，经甲醇提纯，在水中结晶即可得产物 L-磺基丙氨酸，该实验的简单工艺流程图如图 3-8 所示。

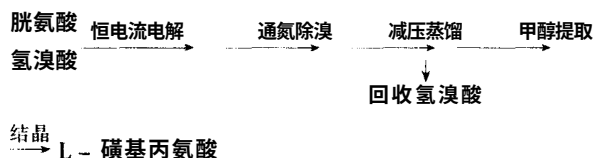


图 3-8 工艺流程图

## § 5 电解合成实验

### 5.1 实验装置

电解实验装置（见图 3-7）。

### 5.2 减压蒸馏装置

由三口蒸馏烧瓶、接收器、缓冲瓶、真空泵等组成的实验室常减压蒸馏装置，图略。

### 5.3 实验方法

称取一定量的胱氨酸，溶于一定浓度的氢溴酸中，稀释至所需的体积作为阳极电解液；配制一定浓度（如  $2\text{mol/L}$ ）的盐酸作为阴极液；将阴阳极电解液分别加入阴阳极室中，开动磁力泵使阳极电解液循环流动；开动恒温水槽控制阳极液的温度；开启电源进行恒电流电解，控制电解反应时间。

### 5.4 原料转化率分析方法的确定

该体系的主要反应物胱氨酸和产物 L-磺基丙氨酸均含有不对称碳原子，因而具有旋光性，胱氨酸 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -219^{\circ} \pm 5^{\circ}$  ( $c = 1$  在  $1\text{mol/L HCl}$  中)，产物 L-磺基丙氨酸 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 8.6^{\circ} \pm 1^{\circ}$  ( $c = 5$  在  $\text{H}_2\text{O}$  中)，二者旋光方向相反，而且比旋光度差距很大，同时实验表明电解液中的氢溴酸及溴对电解液的旋光度无影响。因此，电解过程中当原料胱氨酸不断转化为产物 L-磺基丙氨酸时，阳极电解液的旋光方向及旋光度大小均随电解的进行而不断发生变化，且变化显著，通过测定电解液的旋光度变化情况可以确定原料的相对转化率。多次实验表明该法灵敏度高，是确定原料转化率方便、快捷的方法。

### 5.5 实际产率的确定

实际产品产率即每次电解后实际得到的产品量与理论产量的百分比。电解结束反应完成后，将阳极液从电解槽内取出，进行减压蒸馏，除去水分、溴化氢及微过量而产生的溴，其中溴化氢经回流冷凝管冷却回收，在蒸馏后剩余干燥物中加入一定量的甲醇冲洗，再经抽滤、结晶、烘干，即可得到产物。

## § 6 电解工艺条件的选择

### 6.1 原料转化率的工作曲线的绘制

用旋光度法分析原料转化率时，考虑到原料和产物浓度不同对它们的比旋光度有影响，因此我们配制不同加料浓度条件下，

胱氨酸和磺基丙氨酸不同物质的量的比的系列标准溶液，测定各标准溶液的旋光度，绘制相应的工作曲线。在不同加料浓度时，旋光度测定结果及工作曲线见图 3-9~图 3-11 及表 3-2、表 3-3、表 3-4。

表 3-2 加入 0.4mol/L RSSR 时旋光度测定结果

| RSSR/RSO <sub>3</sub> H 物质的量的比 | 对应原料转化率/% | 溶液旋光度 |
|--------------------------------|-----------|-------|
| 0                              | 100       | 1.40  |
| 1                              | 98.0      | 1.10  |
| 2                              | 96.2      | 0.70  |
| 3                              | 94.3      | 0.35  |
| 4                              | 92.6      | -0.10 |
| 5                              | 90.9      | -0.50 |

表 3-3 初始加料浓度 0.3mol/L 时旋光度测定结果

| RSSR/RSO <sub>3</sub> H 物质的量的比 | 对应原料转化率/% | 溶液旋光度 |
|--------------------------------|-----------|-------|
| 0                              | 100       | 1.00  |
| 1                              | 98.0      | 0.75  |
| 2                              | 96.2      | 0.40  |
| 3                              | 94.3      | 0.15  |
| 4                              | 92.6      | -0.25 |
| 5                              | 90.9      | -0.40 |

表 3-4 初始加料浓度 0.2mol/L 时旋光度测定结果

| RSSR/RSO <sub>3</sub> H 物质的量的比 | 对应原料转化率/% | 溶液旋光度 |
|--------------------------------|-----------|-------|
| 0                              | 100       | 0.65  |
| 1                              | 98.0      | 0.50  |
| 2                              | 96.2      | 0.35  |
| 3                              | 94.3      | 0.10  |
| 4                              | 92.6      | -0.10 |
| 5                              | 90.9      | -0.30 |

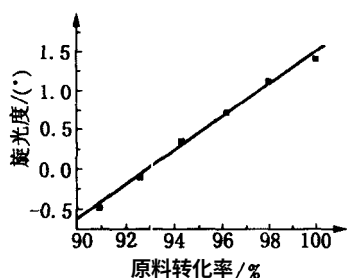


图 3-9  $c_{RSSR} = 0.4 \text{ mol/L}$  时  
旋光度工作曲线

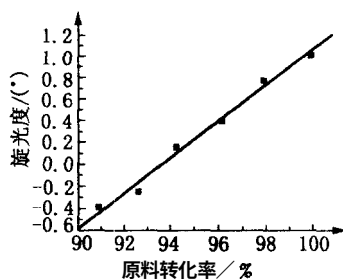


图 3-10  $c_{RSSR} = 0.3 \text{ mol/L}$  时  
旋光度工作曲线

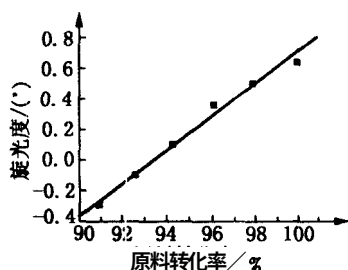


图 3-11  $c_{RSSR} = 0.2 \text{ mol/L}$  时  
旋光度工作曲线

6.2 各次实验条件下原料转化率、实际产率的测定结果  
介质、槽型、电极确定后，我们以相对原料转化率和实际收率为指标，进行四因素三水平正交实验。相对原料转化率的确定是取不同实际条件下的各电解液，按照与工作曲线相同的条件，测定其旋光

度，按相应的回归方程计算出相对原料转化率（已考虑到电解过程中，由于溶液挥发造成电解完成后阳极电解液体积不尽相同）。结果见表 3-5，得出的实际收率也列于表中。

表 3-5 正交实验条件及原料转化率、实际产率结果

| 电流密度/<br>( $\text{A}/\text{dm}^2$ ) | 通电量<br>(理论电量倍数) | 胱氨酸浓度/<br>( $\text{mol/L}$ ) | HBr 浓度/<br>( $\text{mol/L}$ ) | 平均槽压/<br>V | 相对原料<br>转化率/% | 产率/<br>% |
|-------------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|------------|---------------|----------|
| 9                                   | 0.9Q            | 0.2                          | 1.5                           | 3.4        | 90.5          | —        |
| 9                                   | 1.0Q            | 0.3                          | 2.5                           | 3          | 99.4          | 92.0     |
| 9                                   | 1.1Q            | 0.4                          | 4.0                           | 2.8        | 99.6          | 93.0     |
| 18                                  | 0.9Q            | 0.3                          | 4.0                           | 4.1        | 90.3          | —        |
| 18                                  | 1.0Q            | 0.4                          | 1.5                           | 5.7        | 99.3          | 93.0     |
| 18                                  | 1.1Q            | 0.2                          | 2.5                           | 4.2        | 99.5          | 91.5     |
| 36                                  | 0.9Q            | 0.4                          | 2.5                           | 7.6        | 91.0          | —        |
| 36                                  | 1.0Q            | 0.2                          | 4.0                           | 6.7        | 99.2          | 92.0     |
| 36                                  | 1.1Q            | 0.3                          | 1.5                           | 7.8        | 99.0          | 93.1     |



对表 3-5 进行极差分析, 结果见表 3-6。

表 3-6 相对原料转化率极差分析表

| 因素      | 电流密度  | 通电量   | 胱氨酸的浓度 | 氢溴酸的浓度 |
|---------|-------|-------|--------|--------|
| I       | 289.5 | 271.8 | 289.2  | 288.8  |
| II      | 289.1 | 297.9 | 288.7  | 289.9  |
| III     | 289.2 | 298.1 | 289.9  | 289.1  |
| I / 3   | 96.5  | 90.6  | 96.4   | 96.3   |
| II / 3  | 96.4  | 99.3  | 96.2   | 96.6   |
| III / 3 | 96.4  | 99.4  | 96.6   | 96.4   |
| R       | 0.1   | 8.8   | 0.4    | 0.3    |

从正交实验极差分析结果可知, 除通电量对原料转化率有明显的影响外, 电流密度、胱氨酸的浓度、氢溴酸的浓度等在实验误差范围内对原料转化率均无明显的影响, 这种结果不很常见, 为验证正交实验结果并进一步优化工艺条件, 我们又对温度、电流密度、胱氨酸的浓度、氢溴酸的浓度、电解电量进行单因素实验, 结果见表 3-7~表 3-10 及图 3-12。

表 3-7 温度对原料转化率、产物产率的影响

| 实验序号 | 温度/℃ | 平均槽压/V | 相对原料转化率/% | 实际产率/% |
|------|------|--------|-----------|--------|
| 1    | 30   | 7.5    | 99.3      | 91.9   |
| 2    | 35   | 7.2    | 99.4      | 92.7   |
| 3    | 40   | 7      | 99.0      | 92.0   |
| 4    | 50   | 6.5    | 99.2      | 92.7   |

表 3-8 氢溴酸的浓度对原料转化率、产物产率的影响①

| 实验序号 | 氢溴酸的浓度/(mol/L) | 平均槽压/V | 相对原料转化率/% | 实际产率/% |
|------|----------------|--------|-----------|--------|
| 1    | 1.5 + $x_1$    | 8.5    | 99.4      | 92.7   |
| 2    | 2.0 + $x_2$    | 7.8    | 99.5      | 92.8   |
| 3    | 3.0 + $x_3$    | 7.3    | 99.2      | 91.0   |
| 4    | 4.0 + $x_4$    | 7.0    | 99.3      | 93.1   |

①电解条件: 电流密度  $36\text{A}/\text{dm}^2$ ;  $c_{\text{RSSR}} = 0.4\text{mol/L}$ ;  $T = 40^\circ\text{C}$  通电量  $1.0\text{Q}_0$ 。

表 3-9 胱氨酸的浓度对原料转化率、产物产率的影响

| 实验序号 | $c_{\text{RSSR}}/(\text{mol/L})$ | 平均槽压/V | 相对原料转化率/% | 实际产率/% |
|------|----------------------------------|--------|-----------|--------|
| 1    | $0.2 + x_1$                      | 6.7    | 99.2      | 92.2   |
| 2    | $0.3 + x_2$                      | 6.9    | 99.6      | 92.7   |
| 3    | $0.4 + x_3$                      | 7.0    | 99.5      | 91.5   |

表 3-10 电流密度对原料转化率、产物产率的影响①

| 实验序号 | 电流密度/ $(\text{A}/\text{dm}^2)$ | 平均槽压/V | 相对原料转化率/% | 实际产率/% |
|------|--------------------------------|--------|-----------|--------|
| 1    | 9                              | 2.8    | 99.4      | 92.2   |
| 2    | 18                             | 4.2    | 99.5      | 93.0   |
| 3    | 27                             | 6.3    | 99.3      | 91.7   |
| 4    | 36                             | 6.7    | 99.4      | 92.3   |

① 电解条件： $c_{\text{RSSR}} = 0.4 \text{ mol/L}$ ； $c_{\text{HBr}} = 4 \text{ mol/L}$ ； $T = 40^\circ\text{C}$  通电量 1.0Q

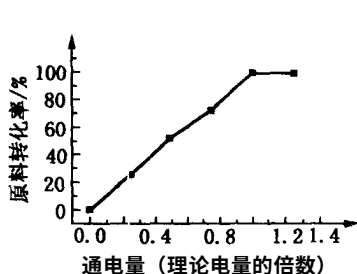


图 3-12 通电量对原料转化率的影响

从以上图表可知，通电量的多少对原料转化率有明显影响，通电量不足理论电量时，原料转化率随通电量线性增大，电流效率接近 100%（以原料转化率计）；到达理论电量后，原料转化率不再随通电量增大而变化。胱氨酸的浓度、氢溴酸的浓度、电解时温度、

电流密度等在误差范围内对原料相对转化率和产物产率均无明显影响。电解实际过程中发现，不同电解条件下，未达到理论电量前，电解液一直无色，而一旦达到理论电量，电解液迅速变为淡黄色，并逐渐加深至红棕色，而且停止电解后颜色不再消退，以电解液变为淡黄色作为电解反应的终点，既方便又准确。

### 6.3 连续加料的实验结果

实际生产中，为提高生产效率，增大产量，想方设法提高原料在电解液中的浓度，但由于胱氨酸在氢溴酸中的溶解度所限，

一次性加入胱氨酸浓度不能太大（一般  $c_{\text{RSSR}} \leq 0.4 \text{ mol/L}$ ）。由以上实验得出的结论知，胱氨酸的浓度对原料转化率和产物产率无明显影响，我们在电流密度为  $36 \text{ A/dm}^2$ ， $T = 40^\circ\text{C}$ ， $c_{\text{HBr}} = 2 \text{ mol/L}$  条件下，不断加入胱氨酸，当加入原料量累积达  $1.2 \text{ mol/L}$  时，电解后期有白色晶体（产物）析出，到电解反应终点后，测其旋光度计算原料转化率，超过 99% 以上，实际收率超过 90% 以上。

#### 6.4 回收氢溴酸循环使用的实验结果

间接电氧化法合成有机产品的一个最大优点是母液可以循环利用，在本电解实验过程中以氢溴酸作支持电解质及氧化媒质，为提高溶液导电性，它在电解液中的浓度远大于反应物胱氨酸的浓度，且价格较贵，因此氢溴酸的回收及能否循环使用就成了该工艺的一个重要内容。

本实验中氢溴酸的回收采用减压蒸馏的方法，从电解液中逸出的溴化氢经过回流冷凝管冷凝后溶于水中，在蒸馏接收器中富集回收，回收的氢溴酸用标准氢氧化钠溶液滴定。结果表明：氢溴酸溶液在操作过程中损失在 10% 以内，将回收的氢溴酸进行母液循环实验，结果见表 3-11。

表 3-11 母液循环使用实验结果

| 母液循环使用次数  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|-----------|------|------|------|------|------|
| 相对原料转化率/% | 99.6 | 99.4 | 99.3 | 99.5 | 99.4 |
| 实际收率/%    | 92.1 | 93.2 | 92.7 | 91.3 | 92.1 |
| 平均槽压/V    | 7.0  |      |      |      |      |

结果表明：母液的循环使用对原料转化率和实际产率无明显影响，由于母液可长期循环使用，对环境不造成污染。

## § 7 产物的表征

为确定合成产物的结构及一般物化特性，本文测试了其核磁

共振氢谱、红外谱图并进行了解析, 对其旋光性、熔点、热失重、差热等性质也进行了研究, 同时与标准样进行了对比。

### 实验仪器

FX90Q 核磁共振波谱仪 (日本电子公司 JEOL)

M-1730 傅里叶变换红外分光光度计 (美国 PE 公司)

TGA-7 型热重分析仪 (美国 PE 公司)

CDR-1 型差热分析仪 (上海天平仪器厂)

WRS-1 型数字熔点仪 (上海物理光学仪器厂)

WXG-4 型圆盘旋光仪 (上海大庆光学仪器厂)

### 7.1 红外谱图解析

合成产物 L-磺基丙氨酸的红外谱图见图 3-13。

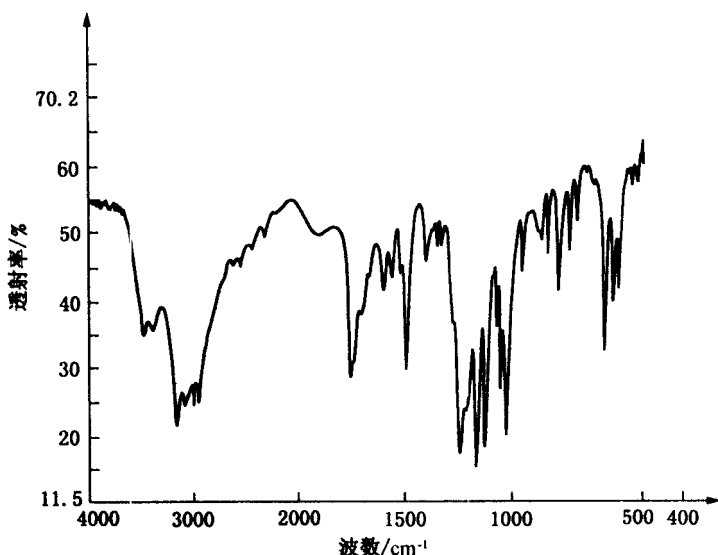


图 3-13 产物 L-磺基丙氨酸的红外谱图

其中  $3489\text{cm}^{-1}$ 、 $3399\text{cm}^{-1}$  两峰为  $-\text{NH}_2$  的伸缩振动峰,

$3171 \sim 3096\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{NH}_2$  和  $\text{NH}_3^+$  的  $\text{N}-\text{H}$  伸缩 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ) 振动峰,  $1613\text{cm}^{-1}$ 、 $1505\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{NH}_2$  和  $-\text{NH}_3^+$  的对称 ( $\nu_s$ ) 及反对称 ( $\nu_{as}$ ) 伸缩振动峰,  $1538\text{cm}^{-1}$  为  $\text{N}-\text{H}$  的变形振动峰, 这些峰的存在说明在产物中  $-\text{NH}_2$  主要以  $-\text{NH}_3^+$  存在。

图中  $1768\text{cm}^{-1}$  及  $1708\text{cm}^{-1}$  两峰分别为游离和缔合的  $-\text{COOH}$  中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰 ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ),  $3006 \sim 2582\text{cm}^{-1}$  处的一组特征吸收峰 ( $2962\text{cm}^{-1}$  处峰除外) 为缔合的  $-\text{COOH}$  吸收峰,  $1386\text{cm}^{-1}$  及  $1288\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动 ( $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ ) 和  $-\text{O}-\text{H}$  弯曲振动峰 ( $\delta_{\text{OH}}$ ),  $1416\text{cm}^{-1}$ 、 $1246\text{cm}^{-1}$  处峰为  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  和  $\delta_{\text{OH}}$  的振动偶合峰,  $968\text{cm}^{-1}$  处峰为  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  键的面外变形振动 (摆动振动) 峰, 这些充分证明了一  $\text{COOH}$  的存在。

$1347\text{cm}^{-1}$ 、 $1132\text{cm}^{-1}$  二峰为  $\text{SO}_2$  振动峰,  $1386\text{cm}^{-1}$ 、 $1178\text{cm}^{-1}$  处二峰为一  $\text{SO}_3-\text{O}$  的振动峰,  $1061\text{cm}^{-1}$  处峰为  $\text{S}=\text{O}$  振动峰。

$1364\text{cm}^{-1}$  峰为  $\text{C}-\text{H}$  弯曲振动峰 ( $\delta_{\text{O-H}}$ ),  $711\text{cm}^{-1}$  峰为一  $\text{CH}_2$  摇摆振动峰,  $2962\text{cm}^{-1}$  处峰是一  $\text{CH}_2$  的伸缩振动峰,  $1946\text{cm}^{-1}$  处宽峰为谐振峰。

综上所述, 红外谱图分析表明产物主要以

$$\text{SO}_3^--\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_3^+}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$$

形式存在, 这与中子衍射所测得立体结构一致 (见图 3-16)。

L-磺基丙氨酸的标准萨德勒图谱见图 3-14。比较图 3-14 和图 3-13 可知, 本文合成的产物初步确定为 L-磺基丙氨酸。

## 7.2 核磁谱图解析

L-磺基丙氨酸产物  $^1\text{H}$ NMR 谱见图 3-15, L-磺基丙氨酸的中子衍射立体结构如图 3-16 所示。

立体结构表明:  $-\text{SO}_3\text{H}$  以  $\text{SO}_3^-$  状态存在,  $-\text{NH}_2$  以  $-\text{NH}_3^+$  状态存在,  $-\text{COOH}$  以原状态存在, 可简单表示如下:

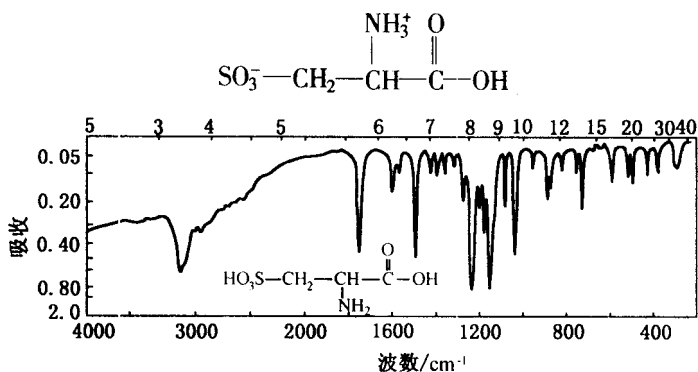


图 3-14 L-磺基丙氨酸标准萨德勒谱图

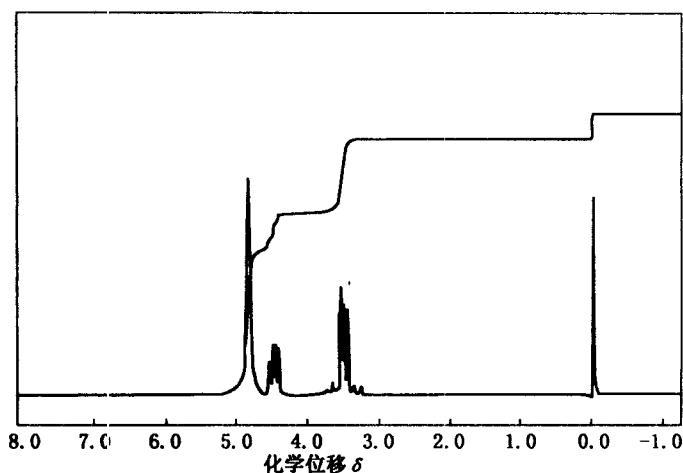


图 3-15 产物 L-磺基丙氨酸的  $^1\text{H}$ NMR 谱图

当产物中有水时， $-\text{COOH}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  间形成氢键。产物的  $^1\text{H}$ NMR 谱图与标准谱图一致， $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_3$  的化学位移为  $3.48 \sim 3.56$ ， $\text{H}_1$  的化学位移为  $4.43 \sim 4.55$ ，这是由于  $\text{SO}_3^-$  的吸电子能力低，共轭作用或屏蔽作用强，使  $\text{C}_3$  上的  $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_3$  的吸收峰出现在高场，

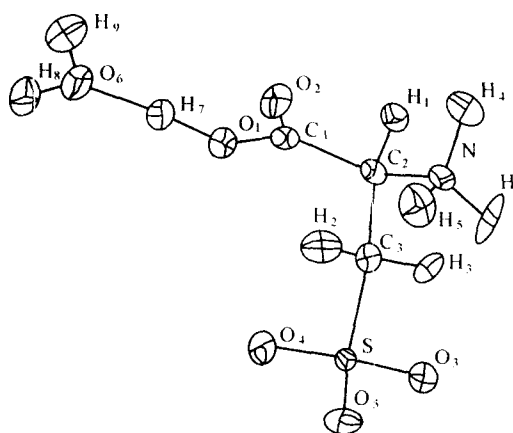


图 3-16 L-磺基丙氨酸中子衍射立体结构图

化学位移较小，与  $C_2$  相连的  $NH_3^+$  吸电子能力强，共轭作用弱，加上一  $COOH$  的吸电子作用，使  $C_2$  上的  $H_1$  的吸收峰出现在低场，化学位移较大。

按一级图谱的  $n+1$  规律， $H_1$  应为三重峰， $H_2$ 、 $H_3$  应为二重峰，从主峰看，谱图符合  $n+1$  规律，但主峰有一定的裂分，根据产物的主体结构，这是由于  $-COOH$  和  $-NH_3^+$  对  $C_3$  上的  $H_2$ 、 $H_3$  有一定影响，使  $H_2$ 、 $H_3$  磁不等价，磁不等价核裂分的结果，产生高级图谱，出现精细结构。

谱图中  $H_1$  吸收峰面积与  $H_2$ 、 $H_3$  吸收峰面积比为  $10:20 = 1:2$ ，与产物结构一致。

产物结构中各官能团上的活泼氢可与溶剂  $D_2O$  发生质子交换，因此没有它们的吸收峰，4.88 处很强的溶剂峰也可说明这一点（产物中含水也会使溶剂峰增强）。4.1~4.2、5.1 及 5.5 左右的弱峰是溶剂峰的旋转边峰，与 5.19 峰对应的旋转边峰可能被 4.43~4.55 处产物吸收峰掩盖。

L-磺基丙氨酸的标准  $^1H$ NMR 谱图见图 3-17。比较图 3-17

和图 3-15，进一步证实合成产物即为目标产物 L-磺基丙氨酸。

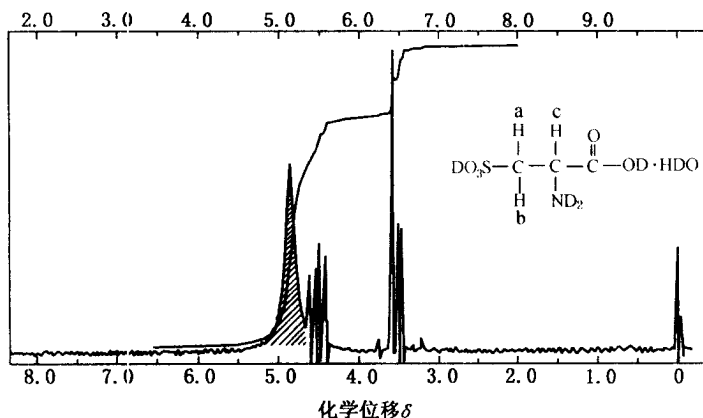


图 3-17 L-磺基丙氨酸的标准<sup>1</sup>H NMR 谱图

### 7.3 差热谱图解析

物质在加热或冷却的过程中，当达到特定温度时，会产生物理变化或化学变化，伴随有吸热或放热现象。为考查产物在加热过程中的转变温度、热效应等物理化学性质，我们用 CDR-1 型

差动热分析仪对合成产品 L-磺基丙氨酸进行了差热分析，结果如图 3-18 所示。

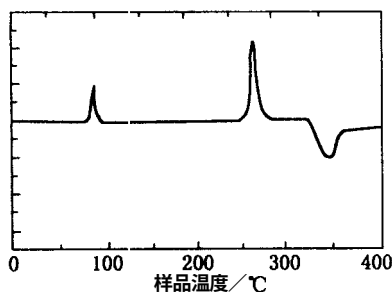


图 3-18 L-磺基丙氨酸的差热曲线

(升温速度 10°C/min)

(图中自左向右三峰依次为 I、II、III 峰)

从图 3-18 可以看出，升温过程中 L-磺基丙氨酸主要发生三个热量变化过程，其中 I 峰、II 峰为吸热峰，III 峰为放热峰，结合产物结构分析认为，I 峰为失水吸热峰，II 为分



解吸热峰，而Ⅲ峰为 L-磺基丙氨酸炭化放热峰。

#### 7.4 热重谱图解析

当物质在加热过程中发生脱水、分解或氧化反应时，其重量就会减少或增加。为确定产物热失重情况及含结晶水的个数，我们用 TGA-7 型热重分析仪对产物进行了热重分析。结果见图 3-19 和图 3-20。

从图 3-19 可知，在 60℃ 下烘干产物在加热过程中有两个明显失重过程，第一次失重是由于失去一个结晶水所致，第二次失重为产物的分解过程。而图 3-20 中只有一个明显失重，说明在 100℃ 下烘干产物已不含结晶水。

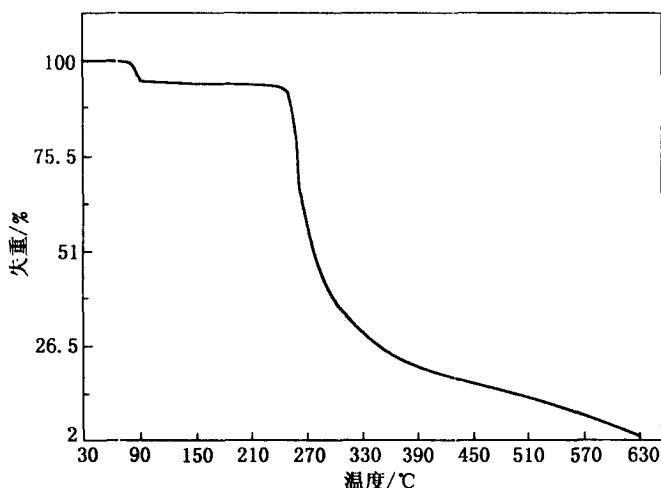


图 3-19 L-磺基丙氨酸的热重图 (烘干温度 60℃)

#### 7.5 熔点的测定

熔点是物质的特性常数，可通过熔点测定鉴定物质的纯度，为此本文用 WRS-1 型数字熔点仪对电解合成产物及 SIGMA 公司产品进行了熔点测定，结果见表 3-12，因 L-磺基丙氨酸加热过程中分解，表中所列温度为起始分解温度。

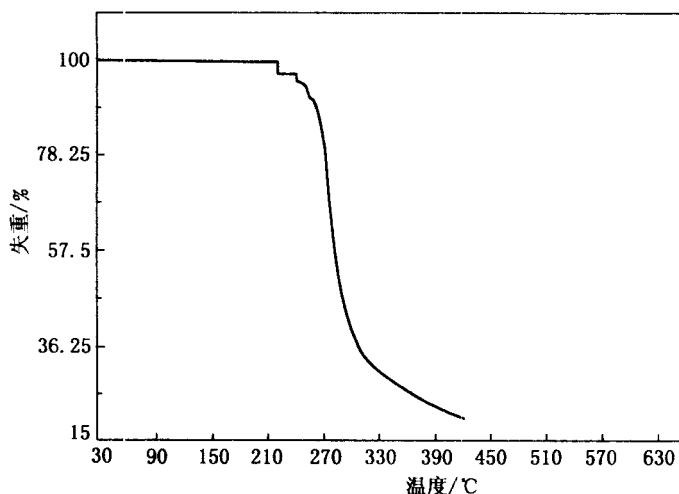


图 3-20 L- 磺基丙氨酸的热重图 (烘干温度 100℃)

表 3-12 产物及标准样分解温度测定结果

| 样品     | 标准样   | 一次结晶物 | 二次结晶物 | 三次结晶物 |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| 分解温度/℃ | 266.3 | 266.4 | 266.7 | 266.6 |

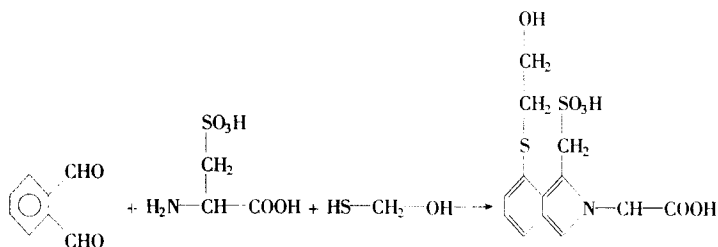
## 7.6 旋光度的测定

产物分子中含有不对称碳原子，因而具有旋光性，旋光性物质的比旋光度和物质的熔点、沸点等物理常数一样，可作为旋光性物质的特性常数。本文用 WXG-4 型圆盘旋光仪测定出产物水合物的比旋光度为  $[\alpha]_D^{20} = 8.7^\circ (5g, 100mL \text{ 水})$ ，文献为  $[\alpha]_D^{20} = 8.6^\circ \pm 1^\circ (5g, 100mL \text{ 水})$ 。

## § 8 高效液相色谱分析方法的建立

定量分析氨基酸的方法主要以传统的离子交换色谱及柱后茚三酮衍生检测方法为主，该方法使用专门的仪器——氨基酸自动

分析仪，该仪器结构复杂，价格昂贵，不易普及。大多数氨基酸无紫外吸收和荧光发射特性，标准折射探测仪也无足够的灵敏度。若采用高效液相色谱法分析检测时，为提高灵敏度和分离选择特性，通常需将氨基酸进行柱前或柱后衍生化，产生具有紫外吸收或荧光特性的物质，所用的衍生化试剂主要有邻苯二甲醛 (OPA)、丹酰氯 (DANSYL—Cl)、磺酰氯二甲胺偶氮苯 (DABSYL—Cl)、氯甲酸苄酯 (FMOC—Cl)、异硫氰酸苯酯 (PITC) 以及 4-异硫氰酸邻苯二甲酰肼 (ILITC) 等。本文采用邻苯二甲醛、巯基乙醇衍生化反应的方法，建立了 L-磺基丙氨酸的高效液相色谱分析方法。结果表明，该方法灵敏度高、准确性好，线性范围宽，测定结果令人满意。本方法的衍生反应原理是邻苯二甲醛在 2-巯基乙醇存在下，与第一级氨基酸迅速反应生成 1-硫代-2-巯基乙醇，与第一级氨基酸再迅速反应生成 1-硫代-2-烷基异吲哚，该产物具有强烈的荧光特性，可用荧光法检测，同时过量的邻苯二甲醛不产生干扰，不必除去过量的试剂。L-磺基丙氨酸其衍生反应如下：



### 8.1 仪器与试剂

仪器：日本岛津 LC-6A 型高效液相色谱仪

C-R3A 数据处理机

RF-535 型荧光检测器

C050 超声波发生器

SATERIS2000 电子分析天平

|          |      |
|----------|------|
| 试剂：邻苯二甲醛 | 分析纯  |
| 巯基乙醇     | 分析纯  |
| 甲醇       | 色谱纯  |
| 四氢呋喃     | 分析纯  |
| 磷酸二氢钾    | 分析纯  |
| 三水合乙酸钠   | 分析纯  |
| 硼酸       | 分析纯  |
| 氢氧化钠     | 分析纯  |
| L-磺基丙氨酸  | 生化试剂 |

## 8.2 色谱分析条件

色谱柱：Hypersil - ODS<sub>2</sub> (5.0 × 250mm, 5μm)

流动相：0.05mol/L NaAc:THR:CH<sub>3</sub>OH = 150:0.75:350 (体积比)

流速：1.0mL/min

柱温：40℃

荧光检测器：激发波长  $E_x = 315\text{nm}$

发射波长  $E_x = 450\text{nm}$

## 8.3 溶液的配制

### 8.3.1 流动相

称取 3.5023g NaAc·3H<sub>2</sub>O 溶于二次蒸馏水中，加入 2.5mL 四氢呋喃，稀释至 500mL，取上述溶液 150mL 加入 350mL 甲醇中，混合均匀即可。

### 8.3.2 磷酸盐缓冲溶液

称取 1.1833g 磷酸二氢钾和 6.9447g 磷酸氢二钾溶于二次蒸馏水中，稀释至 1L 配制成 pH = 7.48 的磷酸盐缓冲溶液。

### 8.3.3 硼酸溶液

称取 3.1227g 硼酸溶于二次蒸馏水中，稀释至 100mL，用氢氧化钠调至 pH = 9.5 即可。

### 8.3.4 衍生化试剂

准确称取 0.1280g 邻苯二甲醛，用 1mL 甲醇溶解，加入 200 $\mu$ L 巯基乙醇，用 pH = 9.5 的硼酸溶液定容至 10mL，混合均匀，放入暗处，备用。每隔一天需补加 10 $\mu$ L 巯基乙醇，每周重新配制上述衍生化试剂。

#### 8.3.5 标准溶液

准确称取 0.4928g L-磺基丙氨酸标准品，溶于 pH = 7.48 的磷酸盐缓冲溶液中，定容至 50mL，作为标准储备液。取 1mL 上述储备液，在容量瓶中用磷酸盐缓冲溶液稀释至 25mL，再取稀释后的溶液各 2、4、6、8、10mL 在容量瓶中用磷酸盐缓冲溶液稀释至 10mL，作为标准溶液。

#### 8.3.6 待测样品溶液

准确称取 0.5153g 样品 L-磺基丙氨酸，用 pH = 7.48 的磷酸盐缓冲溶液定容至 50mL，作为样品储备液。取 1mL 上述储备液，用 pH = 7.48 的磷酸盐缓冲溶液定容至 50mL，配制成待测样品溶液。

### 8.4 实验方法

#### 8.4.1 衍生化反应

用 25 $\mu$ L 微量进样器取 0.5 $\mu$ L 样品或标准品溶液，注入 1mL 反应管中，用另一微量进样器，取 25 $\mu$ L 衍生化试剂注入同一反应管中，用秒表计时，控制反应时间为 2 分钟。

#### 8.4.2 进样

用 25 $\mu$ L 微量进样器取衍生化的溶液，进样 20 $\mu$ L

### 8.5 结果与讨论

#### 8.5.1 流动相的选择

通过比较实验发现，采用 Hypesil - ODS<sub>2</sub> 柱，以 NaAc - CH<sub>3</sub>OH 为流动相，虽然 L-磺基丙氨酸与原料的色谱峰能达到基线分离，但主峰拖尾严重，若在 1000mL 的 NaAc - CH<sub>3</sub>OH (3/7) 中，加入 1.5mL THF 时可消除拖尾，改善峰型。胱氨酸与 L-磺基丙氨酸共存时的色谱图见图 3-21，图中峰 1 为 L-磺基丙氨酸。

酸吸收峰，峰 2 为未知杂质或干扰峰，峰 3 为胱氨酸吸收峰，经多次、多批样品测试表明，系统具有很好的重复性和稳定性。



图 3-21 胱氨酸与 L-磺基丙氨酸共存时的色谱图

### 8.5.2 产品定性

在相同条件下，分别取标准品溶液和待测样品溶液，按 8.4.1 的方法衍生化反应后，进样，分别得色谱图，见图 3-22 和图 3-23。

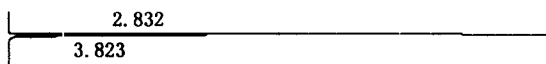


图 3-22 标准品色谱图

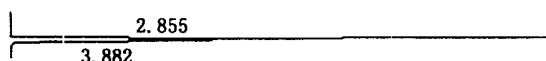


图 3-23 产品色谱图

图中峰 1 为 L-磺基丙氨酸的吸收峰，2、3 处小峰为未知杂质或干扰，从图中可以看出，标准品与产品主峰保留时间一致，可确定待测产品即为 L-磺基丙氨酸。

### 8.5.3 阳极电解液组成分析

取不同电解条件下的阳极电解液，至所需的浓度范围，按 8.4.1 的方法衍生化后进样，结果发现，除电量不足条件下出现较大的原料吸收峰外，其它电解条件下，电解液中基本只存在产物一种氨基酸，参见图 3-24。

这说明在各种电解条件下，只要电量充足，反应基本按生成产物的方向进行，副反应可以忽略，这和前面得出的结论一致。

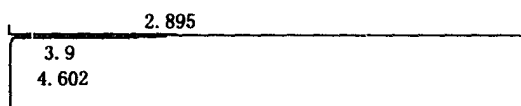


图 3-24 电量充足时电解液色谱图

#### 8.5.4 标准工作曲线的绘制

分别取各种标准溶液，按 8.4.1 的方法衍生化反应后，进样  $20\mu\text{L}$ ，测定结果及工作曲线见表 3-13 及图 3-25。

#### 8.5.5 精密度实验

准确移取浓度为  $2.2 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$  的溶液，按 8.4.1 方法衍生化后，连续进样 6 次，得出峰面积，从工作曲线上求出进样量，从而计算出该实验方法的精密度，结果见表 3-14。

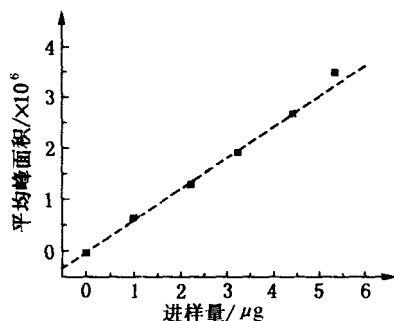


图 3-25 HPLC 分析法标准工作曲线

表 3-13 液相色谱测定结果

| 实验编号                 | 1 | 2      | 3       | 4       | 5       | 6       |
|----------------------|---|--------|---------|---------|---------|---------|
| 进样量/ $\mu\text{g}$   | 0 | 1.1    | 2.1     | 3.2     | 4.2     | 5.3     |
| 平均峰面积/ $\times 10^6$ | 0 | 709468 | 1207864 | 1840504 | 2452044 | 3338766 |

表 3-14 精密度测定结果

| 实验序号                 | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 平均峰面积/ $\times 10^6$ | 1702383 | 1761226 | 1799726 | 1710547 | 1646846 | 1662461 |
| 测得量/ $\mu\text{g}$   | 2.83    | 2.93    | 2.99    | 2.84    | 2.74    | 2.76    |

对上述数据进行处理，得出其相对标准偏差为 3.39%。

### 8.5.6 加标回收率实验

分别移取 8.3.6 所配制的样品溶液 4mL，至 3 个 10mL 容量瓶中，依次加入 8.3.5 中稀释至 1/25 的标准储备液 1.9mL、3.8mL、5.7mL，用磷酸盐缓冲溶液定容至 10mL，按 8.4.1 的方法衍生化反应后，进样 20 $\mu$ L，据平均峰面积，按回归方程求出测得总量，结果见表 3-15。

表 3-15 加标回收率实验结果

| 实 验 序 号         | 1    | 2    | 3     |
|-----------------|------|------|-------|
| 加入样品量/ $\mu$ g  | 1.10 | 1.10 | 1.10  |
| 加入标准品量/ $\mu$ g | 1.00 | 2.00 | 2.99  |
| 测得量/ $\mu$ g    | 2.09 | 3.03 | 4.10  |
| 回收率/%           | 99.1 | 96.5 | 100.0 |
| 平均回收率/%         | 98.5 |      |       |

### 8.5.7 电解液分析结果

取 1mL 胱氨酸的电氧化产物溶液至 250mL 容量瓶中，用磷酸盐缓冲溶液定容，按前述实验方法测定峰面积，以回归方程计算 L-磺基丙氨酸的含量，结果见表 3-16。

表 3-16 电解液分析结果

| 溶液序号 | 测得量/ $\mu$ g |      |      |      |      | 平均/ $\mu$ g | RSD/% |
|------|--------------|------|------|------|------|-------------|-------|
| 1    | 3.94         | 3.98 | 3.96 | 3.98 | 3.95 | 3.96        | 1.8   |
| 2    | 6.00         | 6.02 | 6.04 | 6.01 | 5.98 | 6.01        | 2.2   |
| 3    | 7.85         | 7.87 | 7.89 | 7.90 | 7.87 | 7.88        | 1.9   |

### 8.5.8 产品纯度测定

取待测溶液，按 8.4.1 方法衍生化反应后，进样，得出平均峰面积，按回归方程计算 L-磺基丙氨酸的含量，从而求出产品纯度。以 SIGMA 公司产品纯度为 99% 计，得出自制产品纯度为 98.4%。



## § 9 胱氨酸与氢溴酸反应体系电化学行为的初步研究

胱氨酸在固体电极上的电化学行为前人已有过研究,一般认为它可在电极上吸附并氧化, X 射线光电子能谱检测表明其氧化过程中发生 C—S 键或 S—S 键的断裂氧化,中间产物复杂且不同的氧化电势下可能存在不同的氧化机理,它在电极上的反应速度低,氧化电流小,电极反应是动力学控制过程,但胱氨酸与氢溴酸共存时的电化学过程未见文献报道。为了解该反应的机理,并进一步验证我们的实验结论,我们对该反应体系的电化学行为进行了初步研究。

### 9.1 实验部分

#### 9.1.1 仪器与试剂

仪器: HB-104 型信号发生仪(日本北斗)  
Model 283 型电位仪/恒电流仪(美国 PARC 公司)  
Model 5208 锁相放大器  
EG&GM 388 交流阻抗系统(美国 PARC 公司)  
YEW 3086 型 X-Y 函数记录仪  
UG-VI 型超声发生器(中科院声学研究所)  
SYZ 550 型石英亚沸高纯水蒸馏器(江苏丹阳门

石英玻璃厂)

|     |     |     |
|-----|-----|-----|
| 试剂: | 胱氨酸 | 分析纯 |
|     | 硫酸  | 分析纯 |
|     | 氢溴酸 | 分析纯 |
|     | 盐酸  | 分析纯 |
|     | 液溴  | 分析纯 |

#### 9.1.2 溶液的配制

用分析纯的试剂及二次蒸馏水,按常规方法配制以下溶液各

250mL<sub>c</sub>

- (1) 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- (2) 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10mmol/L HBr
- (3) 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1mmol/L RSSR
- (4) 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10mmol/L HBr + 0.1mol/L RSSR
- (5) 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10mmol/L HCl
- (6) 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10mmol/L HCl + 0.1mol/L RSSR
- (7) 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 11.2mmol/L HBr
- (8) 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 11.2mmol/L HBr + 0.1mol/L RSSR
- (9) 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 16.8mmol/L HBr + 0.1mol/L RSSR
- (10) 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 22.4mmol/L HBr + 0.1mol/L RSSR
- (11) 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 28.0mmol/L HBr + 0.1mol/L RSSR
- (12) 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5.6mmol/L HBr + 2.8mol/L RSSR

注：RSSR 为胱氨酸

### 9.1.3 实验方法

电化学实验采用常规的三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，所有电势均相对于 SCE，辅助电极为 Pt 电极，由于石墨电极表面的重现性差，不易得到重现性好的数据，循环伏安测试结果表明，氢溴酸与胱氨酸在石墨电极与 Pt 电极上的电化学行为类似，为得到可靠的动力学参数，我们选择 Pt 电极作研究电极，电极面积 0.00785cm<sup>2</sup>。实验时研究电极用金相砂纸打磨抛光后，在二次蒸馏水中超声清洗。为保证实验的重现性，每次实验前均要对电极进行打磨、抛光、超声清洗操作，而且严格控制抛光、打磨、超声的时间和强度等条件。

所用测试软件为 M270 循环伏安测试软件及 M388 交流阻抗测试软件，对交流阻抗数据分析及等效电路的参数拟合采用 EQU 软件。

## 9.2 结果与讨论

### 9.2.1 氢溴酸溶液的测定结果

(2) 号溶液在不同扫描速度下的循环伏安图见图 3-26。

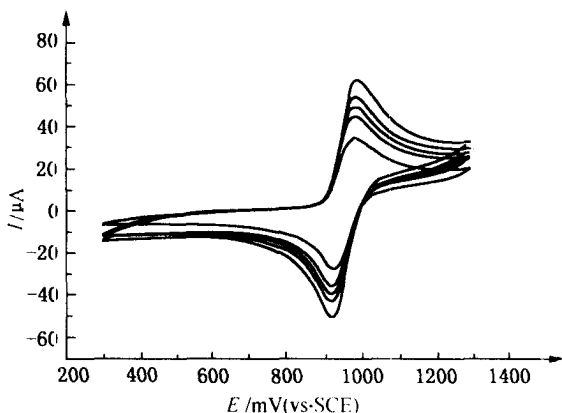


图 3-26 氢溴酸溶液循环伏安图

图中各曲线按氧化电流从小到大扫描速度依次为：100 mV/s, 200 mV/s, 250 mV/s, 300 mV/s, 400 mV/s。

对图 3-26 进行数据处理可知：在一定扫描速度范围内，峰电势与扫描速度无关；氧化峰电势与还原峰电势间距接近 60 mV；结合可逆电荷传递过程判据得知： $\text{Br}^-$  在电极上发生较明显的可逆过程。

#### 9.2.2 胱氨酸溶液的测定结果

(1) 号溶液及(3)号溶液的循环伏安曲线见图 3-27。

图中氧化电流小的曲线为(1)号溶液的循环伏安图，扫描速度 100 mV/s。从图 3-27 可以看出，胱氨酸虽然可在电极上氧化，但是速度很慢，因而氧化电流较小。

#### 9.2.3 胱氨酸与氢溴酸共存溶液的测定结果

(4) 号溶液的循环伏安曲线如图 3-28 所示。

图中峰电流自小到扫描速度依次为：20 mV/s, 40 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 400 mV/s, 800 mV/s。

通过对比图 3-26, 3-27, 3-28 可知，在氢溴酸溶液中加入胱

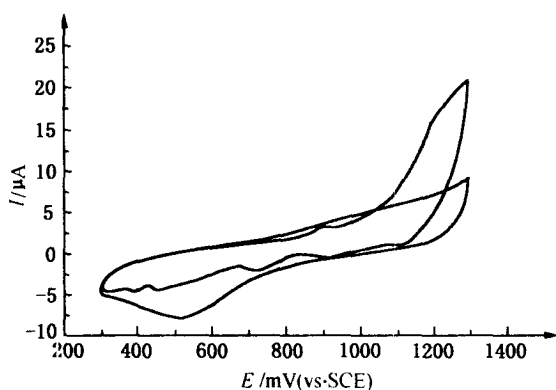


图 3-27 胱氨酸溶液的循环伏安图

氨酸后，氧化电流显著增大，而且反扫时无溴的还原峰出现，说明阳极反应生成的溴与溶液中的胱氨酸发生了后续化学反应。

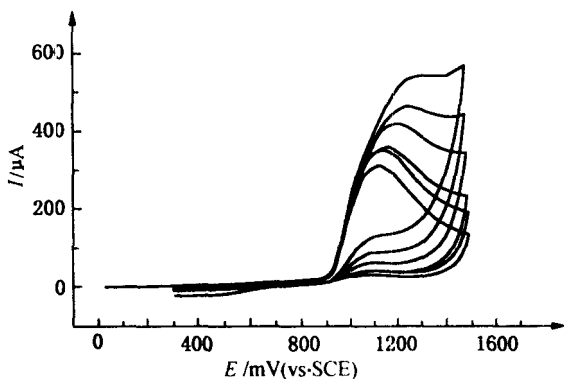
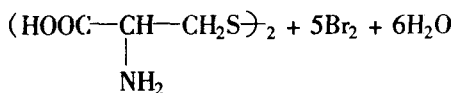
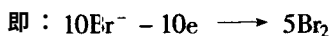
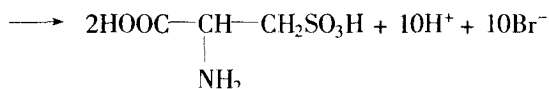


图 3-28 胱氨酸与氢溴酸共存溶液的循环伏安图

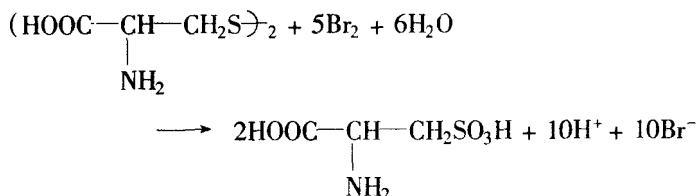




从图 3-26 可知，电极反应的速度较快，电极反应的产物溴与溶液中的胱氨酸作用，通过化学反应又重新被还原为  $\text{Br}^-$ ，然后  $\text{Br}^-$  又可在电极上被氧化为溴，由此而形成反应的循环，构成一明显的催化反应过程。

这类反应的循环伏安曲线通常受  $k/v$  值的影响， $k$  是催化反应的速率常数， $v$  是扫描速率。若  $k/v$  值小，即  $k$  小、 $v$  大时， $k$  小表示催化再生  $\text{Br}^-$  的速率小， $v$  大表示再生  $\text{Br}^-$  的时间短，则在电极表面溶液层中再生  $\text{Br}^-$  的量小，因此催化反应引起的阳极电流增加也少。同时必然在电极表面的溶液层中剩余较多的溴，那么在电势反扫时，溴在电极上被还原，在循环伏安曲线上应出现明显的阴极还原峰。相反情况下，若  $k$  大， $v$  小，即  $k/v$  很大时，再生  $\text{Br}^-$  的速率大且再生时间长，则再生  $\text{Br}^-$  的量，阳极电流将大大增加。同时由于再生  $\text{Br}^-$  的速率大，在电极表面溶液层中由电极反应产生的溴几乎立即被催化反应消耗掉，则在反扫时不会出现阴极还原峰。

实验中我们在扫描速率  $10 \sim 1600\text{mV/s}$  的情况下，测定了 (4) 号溶液的循环伏安曲线，结果表明，在仪器能正常工作的最大扫描速率下，电势反扫时，仍未出现溴的阴极还原峰。这说明即使扫描速率较大，再生  $\text{Br}^-$  的时间较短时，电极表面溶液层中的溴也全部被后续化学反应消耗掉。由此可以断定在测试条件下，后续化学反应



是一个快速反应，整个反应的控制步骤是  $\text{Br}^-$  的扩散步骤。

为更清楚说明后续化学反应对电极反应的催化作用，我们将在同一扫描速率、同一扫描范围下将 (1)~(4) 号溶液的循环伏安曲线绘于同一图中，结果见图 3-29。

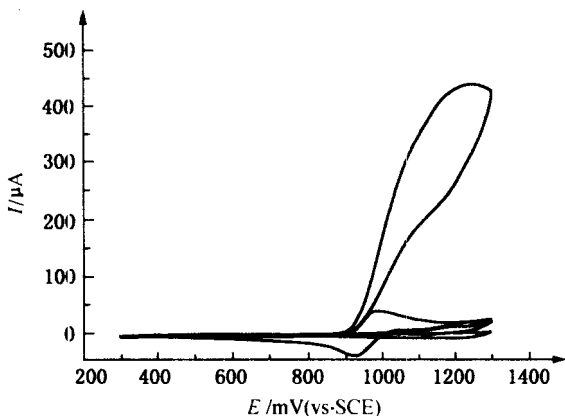


图 3-29 (1)~(4)号溶液循环伏安总图

以上各循环伏安图是在室温  $16^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  条件下测定的，为考察温度对该反应的影响，我们在  $0^\circ\text{C}$  条件下对 (4) 号溶液进行循环伏安测定，结果见图 3-30。结果表明温度的降低对该反应体系进行的速率无明显的影响，这一点和我们在电解实验中得出的结论一致。

图 3-30 中峰电流稍低者为  $0^\circ\text{C}$  时的测定结果，二者扫描速度均为  $100\text{mV/s}$ 。

#### 9.2.4 盐酸与胱氨酸共存溶液的测定结果

为进一步考证盐酸作氧化媒质的可能性，我们对 (5)、(6) 号溶液进行了循环伏安测定，结果见图 3-31。

图 3-31 中峰电流自小而大依次为 (1)、(5)、(6) 号溶液的循环伏安曲线。

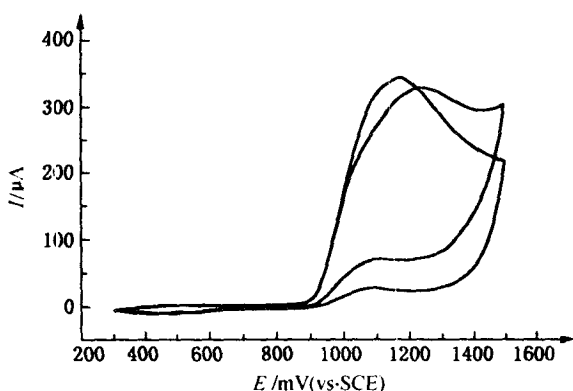


图 3-30 不同温度下(4)号溶液循环伏安图

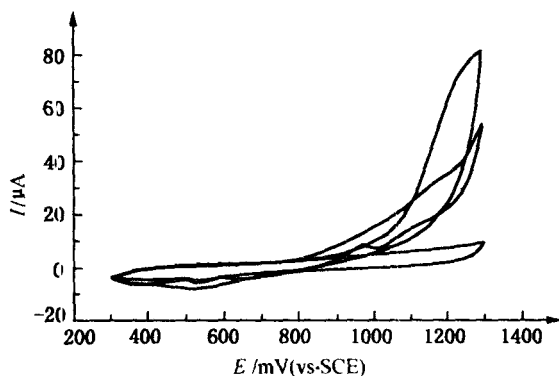


图 3-31 (1)、(5)、(6)号溶液的循环伏安曲线

测定结果表明，在盐酸与胱氨酸共存体系中，催化电流较小，进一步说明用盐酸作该体系的氧化媒质是不可行的，这与前面得出的结论一致。

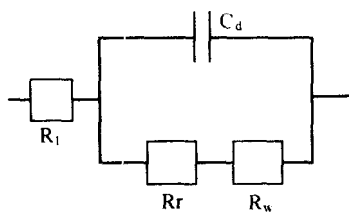
综上所述，各溶液的循环伏安曲线测定结果表明，在选定的反应体系中，氢溴酸作为氧化媒质，在阳极首先被氧化为溴，溴和溶液中的胱氨酸迅速发生化学反应，在生成产物 L-磺基丙氨酸。

酸的同时，产生  $\text{Br}^-$ ， $\text{Br}^-$  接着在电极上发生氧化反应生成溴，如此循环。 $\text{Br}^-$  被氧化为溴的电极反应和电解质溶液中溴将胱氨酸氧化生成产物 L-磺基丙氨酸的后续化学反应互相促进，使整个反应快速、定量地进行。

### 9.3 交流阻抗法测定电极反应速率常数

交流阻抗法是测量电极反应动力学参数的有效方法。对研究电极施加一个小振幅度的交流电压/电流信号，使电极电势在平衡电势附近微扰，在达到稳定状态后，测量其响应电流/电压信号的振幅和相，依此计算出电极的复阻抗，然后据设想的等效电路，通过阻抗谱的分析和参数拟合，求出反应电阻  $R_r$ ，据反应电阻和电极反应速率常数的关系，求出电极反应标准速率常数  $k^0$ 。

对(12)号溶液进行交流阻抗测定，以交流阻抗值  $z'$ 、 $z''$  作图，据电路特征，其等效电路为 3-32 所示。用 EQU 软件拟合，测得阻抗图和拟合图见图 3-33。



从图 3-33 可知，拟合电路和实际电路吻合很好，从而求出反应电阻，求出  $k^0 = 6.11 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ 。

比较电势阶跃法测定的  $k_1$  ( $0.80 \text{ s}^{-1}$ ) 和  $k^0$  ( $6.11 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ ) 知，化学反应速率常数

远远大于电极反应速率常数，同时循环伏安扫描时胱氨酸的浓度远大于溴离子的浓度，且化学反应是在溶液整体进行，而电极反应只能在电极表面进行，电极反应生成的溴迅速被后续化学反应消耗，因此循环伏安测试反扫时无溴的还原峰出现。

胱氨酸和氢溴酸体系电化学行为的研究结果表明，电极反应产生的溴完全用来与胱氨酸反应生成产物，因而该电解体系电流效率高，在这个体系中电极反应和后续化学反应速度都较快，因而没有必要使用立体电极，因为立体电极主要适用于电极反应速度慢、传



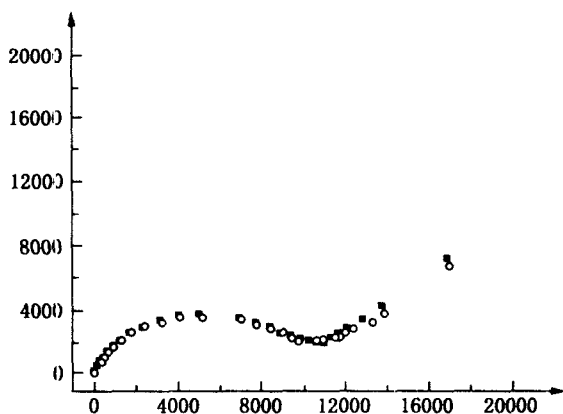


图 3-33 (12) 号溶液阻抗图及拟合图

■ 表示测量值；○ 表示拟合值

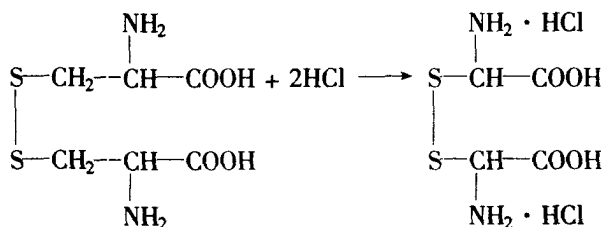
质过程慢的电化学过程，该体系中使用立体电极不能充分发挥其优越性，同时由于立体电极存在着电势分布和反应速度分布，反而易引起副反应的发生，这可能是文献报道产率偏低的原因之一。

## § 10 L-半胱氨酸盐酸盐的合成简介

为了便于学习，简单的回顾电合成 L-半胱氨酸的工艺和条件。

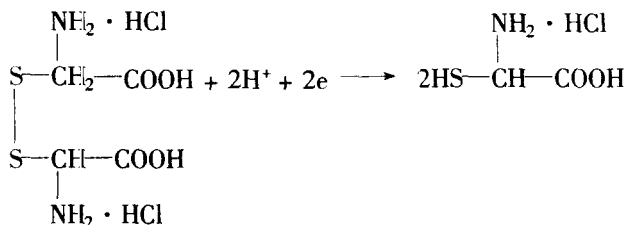
### 10.1 电合成 L-半胱氨酸盐酸盐的反应原理

L-胱氨酸溶于盐酸中，生成 L-半胱氨酸的盐酸盐：

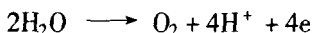


L-胱氨酸盐酸盐在阴极被还原，生成 L-半胱氨酸盐酸盐，电极反应如下：

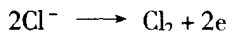
阴极：铅合金电极，介质为 HCl 溶液



阳极：石墨电极，介质  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液



若阳极采用 DSA 电极，介质为 HCl 溶液时，其氧化反应为：



阳极的  $\text{H}^+$  离子，通过阳离子交换膜，进入阴极室，提供了反应所需要的  $\text{H}^+$ 。 $\text{H}^+$  在阴极发生还原反应：



阴极若产生氢气，将造成电流效率下降，生产中应避免析氢反应的发生。

## 10.2 实验装置

本工艺采用的是阴、阳极电解液分别循环的板框式阳离子交换膜电解槽，并用周期性间歇操作电解方式进行，如图 3-34 所示。

电解法生产 L-半胱氨酸盐酸盐成功的原因之一，关键是正确而准确的判断电解的终点。判断终点有三种方法：

(1) 以适量的吡啶滴入试样中，观察有无混浊产生，无混浊者即为电解终点。

(2) 根据法拉第定律，电解 1mol (240.3g) L-胱氨酸，需要  $2 \times 96500 \text{ C}$  电量(或  $2 \times 26.8 \text{ A/h}$ )或  $53.6 \text{ A/h}$  电量。若通入电解槽的电流和时间的乘积达到了  $53.6 \text{ A/h}$ ，基本达到了电解终点，还

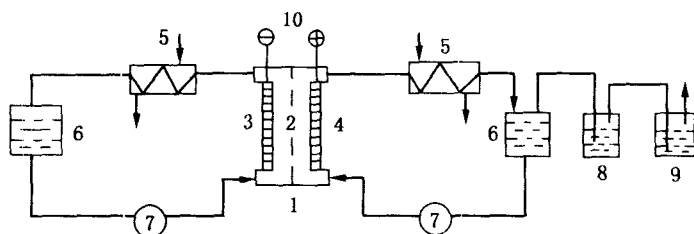


图 3-34 成对电解合成 L- 半胱氨酸装置

- 1—电解槽；2—国产阳离子交换膜；3—铅合金阴极；  
4—网状 DSA 阳极；5—水加热器或水冷却器；6—电解液循环槽；  
7—磁力驱动泵；8—氯气吸收装置；9—再次吸收装置

配合其它判断手段。

(3) 取电解液，经过层析展开后显色，看是否为单一色斑，并计算  $R_s$  值，与标准值相符合，即为电解终点。

以上三种判断电解终点的方法，其灵敏度和准确度均较差。

目前普遍认为使用比旋光度法较准确。具体步骤如下：

$\alpha$  值的确定：

实际投料 100g L- 胱氨酸，溶于 100mL 浓盐酸及 400mL 水中，假设电解完全，则 100g L- 胱氨酸应转变为 146g L- 半胱氨酸盐酸盐-水合物。

根据公式

$$[\alpha]_D^t = \frac{a \times 100}{d \cdot c} \text{ 或 } a = \frac{[\alpha]_D^t \times d \times c}{100}$$

式中  $[\alpha]_D^t$ —— $t^\circ\text{C}$ 时比旋光度；

$a$ —— $t^\circ\text{C}$ 时实测旋光度；

$d$ ——旋光管长度，cm；

$c$ ——被测物浓度，g/100mL。

根据已知数据

$$c = \frac{146}{500} \times 100 = 29.2\text{g}/100\text{mL}$$

$$t = 25^{\circ}\text{C}, d = 2\text{cm}$$

实测得  $[\alpha]_D^{25} = 6.0$ , 则

$$a = \frac{6.0 \times 2 \times 29.2}{100} = 3.50^{\circ}$$

根据以上已知数据, 若电解完全时, 实测旋光度应为  $3.5^{\circ}$ , 以此来判断电解完全的程度。结果见表 3-16。

$a$  值与原料转化率的关系:

根据公式  $[\alpha]_D^{25} = \frac{a \times 100}{d \times c}$ , 在一定温度下,  $a$  值与浓度  $c$  成正比。由此, 不难理解, 对纯净的某一光学活性氨基酸来说,  $a$  值与电解体系中含量成正比。而对混合氨基酸的旋光度值, 则为所含氨基酸组成所占比例的旋光度值的代数叠加值。

将这两种氨基酸按不同比例混合, 测得各混合溶液的  $a$  值。另外, 按代数叠加成立进行计算求出另一  $a'$  值, 其计算方法为:

$$a' = a_1x + a_2(1 - x)$$

式中  $a_1$ ——纯净 L-半胱氨酸盐酸盐-水合物样品测得的  $a$  值;

$a_2$ ——L-半胱氨酸盐酸盐-水合物在混合物中含量。

试验所作样品的已知值:

L-半胱氨酸盐酸盐-水合物  $[\alpha]_D^{25} = 6.01^{\circ}$ , 含量为 99.22%;

L-半胱氨酸  $[\alpha]_D^{25} = -200^{\circ}$ , 含量为 99.24%。

$a'$  的计算值代入表 3-17, 表中数据表明计算值与实测值基本一致, 也证明了在这混合体系中确实存在着代数叠加关系。

表 3-16 不同电解时间的  $a$  值 (电解温度  $30^{\circ}\text{C}$ )

| $T/h$ | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     | 11     |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 读数    | 177.15 | 180.25 | 180.95 | 181.57 | 182.08 | 182.50 | 182.90 | 183.20 | 183.45 | 183.50 | 183.50 |
| $a$   | -2.85  | 0.25   | 0.85   | 1.57   | 2.08   | 2.50   | 2.90   | 3.20   | 3.45   | 3.50   | 3.50   |

表 3-17  $a'$  值的计算 ( $t = 27^{\circ}\text{C}$ ,  $c = 8\text{mol/L}$ )

| L-半胱氨酸/% | $a$ (实测值) | $a'$ (计算值) |
|----------|-----------|------------|
| 0        | -32.90    |            |
| 50       | -15.72    | -15.99     |
| 80       | -5.65     | -5.84      |
| 90       | -2.34     | -2.46      |
| 95       | -0.70     | -0.80      |
| 97       | -0.08     | -0.09      |
| 98       | 0.26      | 0.24       |
| 98.5     | 0.26      | 0.41       |
| 99       | 0.60      | 0.58       |
| 99.5     | 0.75      | 0.75       |
| 100      | 0.92      |            |

若再用表 3-17 实测的  $a$  值对  $x$  (L-半胱氨酸盐酸盐-水合物在混合物中所占百分比) 作图, 如图 3-33 所示, 可以看出是直线关系。图 3-33 中横坐标的百分含量即为电解过程的原料转化率, 因此, 可用跟踪测试法, 由  $a$  值确定原料转化率。

若实验测得不同时间 ( $T$ ) 的  $a$  值, 利用图 3-35, 即可查出 L-半胱氨酸盐酸盐的百分含量  $x$ , 此值即为时间 ( $T$ ) 的电解还原过程原料 L-半胱氨酸的转化率。

上述关系对工业化生产有非常重要的现实意义。按此法即可准确地判断电解终点。若能准确判断出电解的终点, 定能大大地提高电解产率和电流效率, 它对有机电合成有普遍意义, 正因为如此, 本文多费了一点笔墨。

### 10.3 最佳工艺条件

综合上述试验结果, 确定生

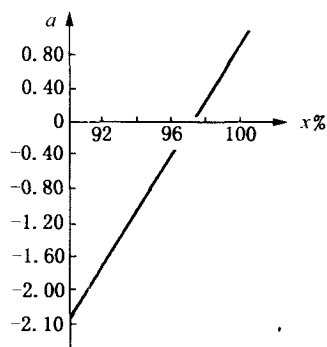


图 3-35  $a \sim x$  曲线图

产 L-半胱氨酸盐酸盐的条件为：

电极材料：阳极为石墨或 DSA 电极，阴极为铅合金电极

电流密度： $0.65 \sim 0.70 \text{A/dm}^2$

阴极液盐酸浓度： $8\% \sim 10\%$  (体积)

阴极液 L-半胱氨酸浓度： $0.6 \sim 0.7 \text{mol/L}^{-1}$

电解液流速： $0.59 \text{ms}^{-1}$

阴极液中尿素加入量： $1 \text{g/L}$

电解温度： $20 \sim 30^\circ\text{C}$

通入电量： $120\%$

#### 10.4 技术、经济指标

在上述最佳操作条件下，本工艺所述达到的技术、经济指标：

槽电压  $< 3.1 \text{V}$

电流效率  $> 80\%$

产物产率  $> 96\%$

单耗 (以生产每吨 L-半胱氨酸盐酸盐计)：

电耗： $1500$  度电

L-半胱氨酸 (工业品)： $800 \text{kg}$

盐酸 (35%)： $2227 \text{kg}$

活性炭： $50 \text{kg}$

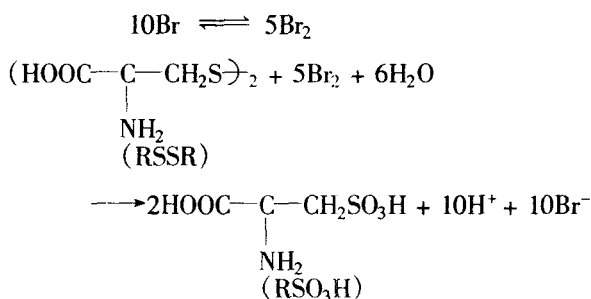
乙醇： $50 \text{kg}$

## § 1 成对电解合成 L-磺基丙氨酸和 L-半胱氨酸盐酸盐

### 11.1 合成原理

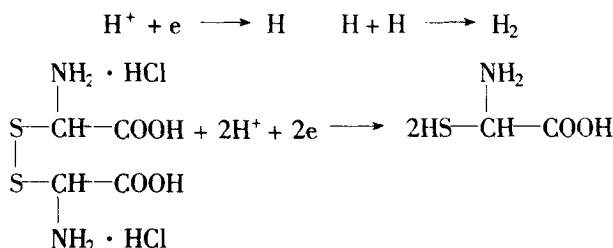
我们采用石墨阳极，铅合金阴极，氢溴酸为氧化媒质，电解反应如下：

阳极反应：



电解完毕，阳极电解液经减压蒸馏，再经提纯，可得到纯度大于 99% 的 L-磺基丙氨酸。在电解过程中，电解液由无色变为黄（淡黄色）即为终点，这一判断比较准确。

阴极反应：



因为它系成对电解，故在阴、阳极可得到各自产品。

## 11.2 条件的配匹原则

(1) 合成 L-半胱氨酸是在原有的生产 L-半胱氨酸盐酸盐设备条件下完成。因此，原有的生产主要设备基本保存。在阳极又要生产一种新产品，工艺条件又不完全一样，在此条件下，成对电解应采用的原则是基本保留原有设备，同时采用新产品的工艺条件，而使原工艺（L-半胱氨酸盐酸盐）的技术条件服从新（L-磺基丙氨酸）工艺。

(2) 工艺条件的配匹。

合成 L-半胱氨酸盐酸盐时主要严格控制通过电解槽的电量。从图 3-12 可以看出，通电量的多少对原料转化率有明显的

影响，通电量不足理论电量（100%）时，原料转化率随通电量线性增大，达到理论电量后，原料转化率不再随电量的增大而增大。从实验还可知，电解时的温度、电流密度等在误差范围内对原料转化率及产品的产率均无明显的影响，这是一条非常重要的信息。使原工艺的通入电解槽的电量满足新工艺的条件，新工艺要求通入电量为 100%，而原工艺通入电量为 120%。可降低原工艺胱氨酸的起始浓度。改变阴阳极面积比，使在两极同一电流强度时的电解时间差距不大。本实验阳极、阴极电流密度相距很大，难以实现电解同时结束。阳极液电解时间短，而阴极液电解时间长。阴极的产率较单极生产稍低。

（本章的实验数据由赵建玲硕士完成）



## 第4章 成对电解同时合成甘露醇、山梨醇和葡萄糖酸盐

### §1 前言

利用葡萄糖阳极合成葡萄糖酸盐不是什么新技术、新工艺。本章重点阐述在一个电解槽中同时得到多种产品，即甘露醇、山梨醇、葡萄糖酸(钠盐、钙盐、锌盐、镁盐等)，特别是合成市场上急需的产品——甘露醇。甘露醇的市场容量大，产值比较高。一个电解槽生产多种产品，可以大大提高时空效率，提高电流效率和电能利用率，可大大降低成本，提高经济效益，一举多得。目前成对电解同时得到多种产品，国内外报道极少，这一思路应当提倡和发展。

我们采用电化学法研制甘露醇、山梨醇及葡萄糖酸钠，不仅成本比化学法低，而且质量比化学法还好，技术较化学法先进。在一个电解槽中同时得到三种产品，即阳极得到葡萄糖酸钠，阴极得到甘露醇和山梨醇的混合液，其中山梨醇占75%，甘露醇占25%。化学法生产1t葡萄糖酸钠(售价1.2~1.4万元/t)，需要消耗1t葡萄糖(售价0.22万元/t)和1t碱面(0.3万元)。电化学法用1500度电折750元(0.5元/度电)，阳极原料成本约0.7万元，阴极还原得到1t甘露醇(25%)和山梨醇(75%)的混合液，前者售价3.0~4.0万元/t，后者售价0.5万元/t，需要消耗1.2t葡萄糖约2640元。从以上分析可以看出电化学法的成本优势。母液循环使用，不排放，对环境不造成污染。这是化学法无法比拟的优势。

#### 1.1 甘露醇的用途

甘露醇(Mannitol 或 Mannite)，又称甘露糖醇，为山梨醇的同

分异构体。

甘露醇在医药上的用途：它是良好的利尿剂，可以用于降低颅内压、眼内压及治肾药、脱水剂，也可用作药片的赋形剂。甘露醇的注射液是一种良好的高渗降压剂，是一种临床抢救脑部疾病常用的药物。此外甘露醇还可以用于抗癌药、抗菌药、抗组胺药、维生素等大部分片剂。它还可以用于醒酒药。

甘露醇在食品方面的用途：由于它吸湿性小，并具有爽口的甜味，故用于口香糖、麦芽糖、年糕等食品的防粘剂，还可用于糖尿病患者的食品、低糖的甜味剂。

甘露醇在工业上用途：可以用于塑料行业，制松香酸酯及人造甘油树脂、炸药、雷管（硝化甘露醇）等。在化学分析中用于硼的测定，生物检测中用于细菌培养剂。

以上分析表明甘露醇不仅在医药而且在化工等许多方面有广泛应用。

### 1.2 国外生产及需求信息

近年来世界以糖为原料生产甘露醇的厂家，有美国 ICI 公司生产能力为 0.88 万 t/a；澳大利亚 ICIA 公司生产能力约 650t/a；荷兰 Chime Combaratic 公司生产能力为 1200t/a；瑞士 Hefti Aktiengesell Schaft 公司生产能力约 300t/a；日本协和发酵及东和化成两家株式会社生产能力为 860t/a，而产量为 400t/a。世界总生产能力约为 1.7 万 t/a，需求甘露醇量约为 2.0 ~ 2.5 万 t/a，缺口 3000 ~ 8000t/a。

### 1.3 国内生产及需求信息

我国目前甘露醇的生产方法主要采用从海带提取，总产量 4000 吨/年。以蔗糖为原料的甘露醇生产工艺，由广西南宁木薯综合技术开发公司淀粉化工研究所开发建成了一套 250t/a 生产装置，并计划利用上述技术在广州建设一套 2800t/a 总醇生产装置：其中包括工业级甘露醇 400t/a，医药级甘露醇 400t/a，食品级山梨醇 2800t/a（含量以 70% 计，折合为 2000t/a），尚未实现工业

化。生产成本约 1.0 万元/t，工业级售价 2.0~2.5 万元/t，医药级售价 3.0~4.0 万元/t。而从海带中提取的甘露醇成本 1.63 万元/t。前者的成本仅为后者的 60%，且前者的产品质量好，目前认为电化学法与海带提取法相比生产成本低、质量好。

用电化学法合成甘露醇、山梨醇及葡萄糖酸钠市场前景很好。以产值高的甘露醇而言，日本有 1.2 亿人口，消耗甘露醇 800t/a 而我国实际产量只有 4000t，每年还要出口挣得外汇，1995 年我国出口 1601t，同期进口 25.6t。由于国际市场需求旺盛，潜在市场较大，国内需要增加甘露醇的生产能力，以满足国内外的需要。因此，我们现在用电化学法研制甘露醇、山梨醇及葡萄糖酸钠是适时而必要的。

## § 2 电合成文献综述

### 2.1 葡萄糖的间接电氧化反应

用电化学氧化葡萄糖为葡萄糖酸或葡萄糖酸盐，按电解方式可分为两种：直接电氧化和间接电氧化。葡萄糖在电极上直接被氧化为葡萄糖酸，文献有很多报道<sup>[25~28]</sup>，这些研究主要开发葡萄糖在系列化传感器、燃料电池等方面的应用。通过循环伏安图、极谱及产物结果分析看，产物很难停留在葡萄糖酸这一步，会进一步被氧化为葡萄糖醛酸、葡萄糖二酸、2-脱氧葡萄糖酸等，除非严格控制电极电势，因此，工业化生产都不采用直接电氧化法。间接电氧化是指在电解槽中放入氧化还原媒质，整个反应分两步进行，首先在电极表面上电氧化媒质，然后氧化媒质再与反应物起反应，得到最终产物。由于间接电氧化在反应中氧化还原剂的选择性能高，在间接工艺中节约成本，所以在工业生产中都采用  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  作媒质氧化葡萄糖制备葡萄糖酸及其盐。下面主要介绍葡萄糖间接电氧化为葡萄糖酸及葡萄糖酸盐的进展情况。

1931年, Isbell<sup>[29,30]</sup>提出了用溴化物作媒质来间接电氧化葡萄糖为葡萄糖酸的反应, 他认为溴离子首先在阳极上被氧化成溴单质, 然后溴单质将葡萄糖氧化成葡萄糖酸内酯, 经过水解后形成葡萄糖酸; 糖被氧化成酸的同时, 溴单质被还原成溴离子, 溴离子可再度被氧化, 循环使用, 即溴化物在电解过程中起氧化媒质的作用。实验过程中, 若没有向电解液中加入溴化物, 则电解电流很小, 槽电压很高, 分析最终电解的结果, 证明糖几乎没有转化为酸; 若电解液中有溴离子, 则会看到电流明显增加, 阳极液由无色变黄色, 再到红棕色, 甚至可见溴气的放出。这些现象都证明 Isbell 的观点是正确的, 即溴化物在电解过程中不仅是氧化媒质, 而且还是支持电解质, 起到导电的作用。当葡萄糖转化为葡萄糖酸后与加入的无机盐、碱或氧化物反应即制得相应的葡萄糖酸盐。如加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  可得葡萄糖酸钠, 加入氧化镁可得葡萄糖酸镁。

葡萄糖的间接电解氧化首先发生的是电化学反应, 进而发生化学反应, 属于 EC 反应类型。1995 年, 郭子成、顾登平<sup>[31]</sup>在研究葡萄糖氧化制取系列葡萄糖酸盐的过程中发现, 当电流密度合适时, 可使电化学反应和化学反应的速率基本一致, 无溴的积累, 电解液呈无色, 电流密度稍大, 电化学反应速率将大于化学反应速率, 产生溴的积累, 电解液颜色变深。若电流密度很大, 溴的积累增加, 电解液颜色呈红棕色, 当溴的压力达到一定值时, 便可以从溶液中逸出。他们认为造成电流效率低的一个主要因素就是单质溴的积累与逸出。从电解葡萄糖的循环伏安图<sup>[32]</sup>可以看到反应的不可逆程度是很大的 ( $\Delta E_r = 0.059n \approx 0.03\text{V}$ , 而  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$  随 pH 值的不同在 1~2V 之间变化, 且 pH 值越高, 不可逆程度越大)。因此他们选用无隔膜电解槽, 采用超电势小的金属网状 DSA 作阳极, 用恒电流电解, 制备了一系列葡萄糖酸盐(钠盐、钾盐、钙盐、镁盐), 得出了最佳工艺条件为 糖的起始浓度为 23.5%, 电流密度为  $100\text{A}/\text{m}^2$ , 温度为  $40^\circ\text{C}$ , 电量为

1.1F/mol, 介质 NaBr 浓度为 2.0%, 产物收率均在 80% 以上。

G.T.Mario<sup>[33]</sup>等人采用恒电势电解, 在阳极间接电氧化葡萄糖制备了葡萄糖酸钙。他们使用  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  体系作媒质, 研究了阳极电势、电流密度、 $\text{Br}^-$  离子浓度对电氧化葡萄糖生成葡萄糖酸钙的影响。使用石墨作阳极, 不锈钢作阴极, 得出了最佳工艺条件: 阳极电势为 1.3V (vs.SCE), 温度为 46℃, 电流密度为 260A/m<sup>2</sup>, 电解液的组成为葡萄糖 0.6mol/L, NaBr 0.2mol/L, 悬浮  $\text{CaCO}_3$  溶液 0.3mol/L, 其电流效率为 98%, 葡萄糖酸钙纯度为 99.7%。

C.M.Maria 等人<sup>[34]</sup>用溴离子作催化剂在阳极氧化葡萄糖, 在碱性溶液 (特别是  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 中制得了葡萄糖酸钠溶液, 随后在乙醇介质中得到了葡萄糖酸钙沉淀, 其操作工艺条件是: 石墨作阳极, 铜作阴极, 溶液组成为 0.8mol/L 葡萄糖, 0.05mol/L 的 NaBr, 电流密度为 100A/m<sup>2</sup>, 电量为 1.2F/mol, 其产率几乎为 100%。

PoPovio Ksenjia. D 等人<sup>[35]</sup>也采用了电化学方法制备葡萄糖酸钙, 其反应过程为: 在  $\text{CaCO}_3$  存在的条件下, 首先把 NaBr 氧化为 NaOBr, 然后 NaOBr 氧化葡萄糖为葡萄糖酸, 随后葡萄糖酸进一步与  $\text{CaCO}_3$  反应, 生成葡萄糖酸钙。同时 NaBr 再次被氧化, 循环使用。在 NaBr 和  $\text{CaCO}_3$  存在下葡萄糖很容易被氧化。因此, 合成葡萄糖酸钙的关键点是 NaBr 氧化为 NaOBr 的最佳条件。这表明, 葡萄糖氧化最佳条件就是生成 NaOBr 的最佳条件。

Aqladze Georgij R. 等人<sup>[36]</sup>在  $\text{CaCO}_3$  存在下电解葡萄糖和 NaBr 溶液制备了葡萄糖酸钙, 他们在一个由双极性工作电极组成的电解槽中进行电解。这种电极每块的厚度为 5~50mm, 在填充层切面的电流密度为 100~550A/m<sup>2</sup>, 填充层的每个单位高度的电势降为 1~4V/cm, NaBr 的浓度为 40~120g/L。

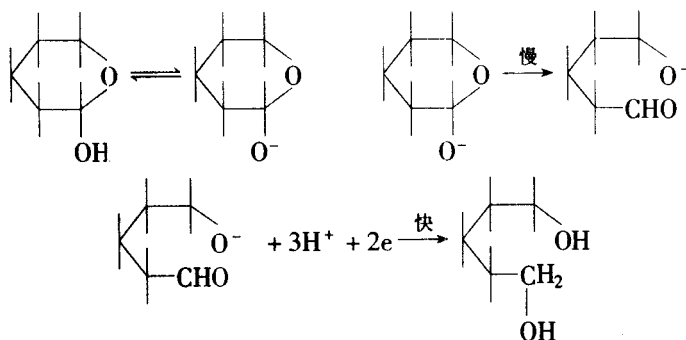
Aceves Hernandez Juan M. 等<sup>[37,38]</sup>用 NaBr 作媒质, 石墨作电极, 首先在阳极把  $\text{Br}^-$  氧化为  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}_2$  水解生成次溴酸根离子

( $\text{OBr}^-$ )，然后次溴酸根离子把葡萄糖氧化为葡萄糖酸，与  $\text{CaCO}_3$  反应即可得到葡萄糖酸钙。其它的葡萄糖酸盐可以通过加入相应的硫酸盐，在低温下  $\text{CaSO}_4$  沉淀出来而制得其盐，并具体介绍了葡萄糖酸镁的制备过程。

从上述间接电氧化葡萄糖的文献来看，均是  $\text{Br}^-$  作为催化剂，在碱性条件下反应更易进行彻底，在合适的电流密度条件下，可以节约电能，提高电解的时空效率，实现工业化将是极具潜在优势的生产方法。

## 2.2 葡萄糖的阴极电还原

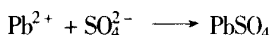
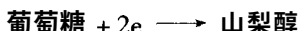
葡萄糖的阴极还原是先从理论研究开始的。FedoronKot 等人<sup>[39]</sup>对葡萄糖还原制备山梨醇的极谱数据和合成进行了研究。他用  $\text{Hg}$  作阴极， $(\text{Me}_4\text{N})_3\text{PO}_4$  作支持电解质，极谱研究发现，在电势为  $-1.5\text{V}$  (vs. SCE) 处的小还原波并不是扩散控制，而是取决于不可还原的闭环半缩醛或者正位差向异构体向开链醛式糖转化的速率。由此提出了葡萄糖的电还原反应机理：



在最后一步中寓示着开链醛糖阴离子是在阴极表面上被还原为山梨醇。一般地，由于电荷的排斥作用，要使醛糖阴离子靠近阴极是困难的。唯一可能的就是：在开链醛糖阴离子迁移到阴极之前被质子化了。但是在碱性溶液中使一个阴离子质子化是困难的，因为  $\text{H}^+$  的浓度是非常低的。所以它的极谱方法提出的葡萄糖还

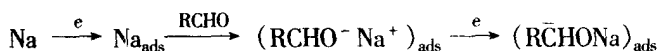
原为山梨醇的反应机理是不合理的。极谱研究还表明碱性电解液增加葡萄糖的变旋速率，从而导致了还原速率的增加。因此所有的山梨醇的合成都是在碱性介质中进行的。

Kassim 等人<sup>[40~42]</sup>发现固体阴极的结构和材料对还原速率有非常重要的影响，但并没有对葡萄糖还原为山梨醇的动力学进行研究，仅假设了葡萄糖在 Pb 阴极上还原为山梨醇的反应机理：

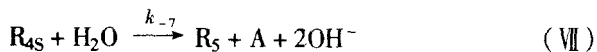
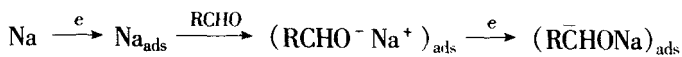


在他假设的反应机理中，葡萄糖是直接得到 2 个电子还原为山梨醇的，没有详细叙述山梨醇的形成过程，葡萄糖在固体阴极上的还原反应机理和动力学过程也不清楚。

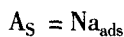
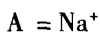
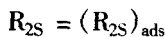
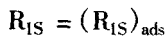
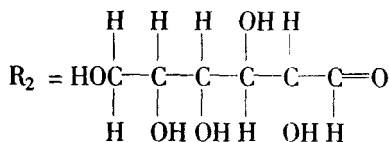
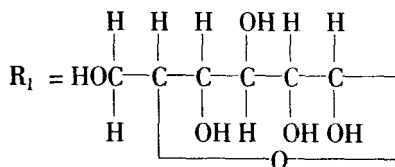
Tse—Chuan Chou 和 Tsutomu Nonaka 等人<sup>[43]</sup>对葡萄糖的电还原的反应机理和动力学进行了系统的研究。他们采用旋转圆盘电极作阴极，电极材料为金属铅，铂作阳极，旋转速率可在 50 ~ 2000r/min 和 2000 ~ 10000r/min 两个范围内选择，饱和甘汞电极作参考电极，由鲁金毛细管与之相连接，Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 作支持电解质，采用动力学研究方法，提出葡萄糖电还原的反应机理并建立了数学模型。实验结果表明在电解过程中葡萄糖在阴极上的吸附起着重要作用。通过实验结果和理论分析，他们认为：钠离子首先在阴极上被还原为金属钠，并吸附在电极上形成钠齐，然后由吸附在电极上的金属钠还原葡萄糖为 (RCHO—Na<sup>+</sup>)<sub>ads</sub>，(RCHO—Na<sup>+</sup>)<sub>ads</sub> 再得到一个电子还原为 (RCHONa)<sub>ads</sub>，经过水解得到醇(包括山梨醇和甘露醇)。当关掉正在反应中的电流时，观察到葡萄糖的还原反应还在继续进行，从而证实了钠齐在电极上确实存在。在碱性钠盐溶液中，葡萄糖的阴极还原过程可用下式表示：



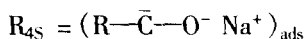
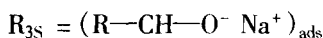
因此葡萄糖的阴极还原的反应机理用方程表示如下：



其中







Sa 是电极的活性部位。

(I) 式是葡萄糖的正位差向异构形式和醛糖形式相互转化方程。(II)~(VII) 式是发生在电极表面的反应方程。他们通过动力学研究方法, 根据动力学混合区, 得到了电流密度 ( $i$ ) 和圆盘电极旋转速率的方程:

$$1/i = 1/(nFRc_b) + 1.61/(nFc_b\nu^{-1/6}D^{2/3}W^{1/2})$$

式中  $i$ ——电流密度,  $A/cm^2$ ;

$n$ ——电子得失数;

$F$ ——法拉第常数, 其值为 96500C;

$R$ ——摩尔气体常数, 其值为  $8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ;

$c_b$ ——溶液的本体浓度,  $mol/cm^3$ ;

$\nu$ ——溶液的动力粘度,  $cm^2/sec$ ;

$D$ ——扩散系数,  $cm^2/sec$ ;

$W$ ——旋转速率,  $cm/sec$ 。

电流密度的倒数  $1/i$  对旋转速率的平方根  $W^{1/2}$  作图得到一条直线, 由此可知葡萄糖的电还原是一级反应, 速率常数为  $2.147 \times 10^3$ , 从而得到葡萄糖在固体阴极电还原的速率方程:

$$= 2.147 \times 10^3 e^{(-0.063Fn/RT)} \times \frac{[Na^+]}{1 + 0.773[C_6H_{12}O_6]}$$

建立的这种数学模型与实验数据吻合得很好。由此可知葡萄糖的阴极反应是在碱性钠盐溶液中进行的间接电还原反应, 速率控制步骤是钠离子的阴极还原反应, 同时他们用 HPLC 检测出产物中除有山梨醇外, 还有高附加值的光露醇。

葡萄糖电还原的反应机理数学模型的建立为我们进行成对电解葡萄糖提供了理论依据, 但是它也存在如下的问题: (1) 它只研究了阴极而没有同时考虑到阳极; (2) 使用的电解池与工业化

生产的电解槽相差甚远，无法进行工业生产；(3)没有提出山梨醇和甘露醇分离方法；(4)Pb 作阴极污染产物，降低了产物的纯度；(5)对正位差向异构的变换尚处于推测阶段。这些问题都有待于深入研究。

D. Romari 和 E. R. Francisco<sup>[44]</sup>在用一离子交换膜隔开的传统两电极电解槽内，研究了葡萄糖的电还原现象，金属 Pb 作阴极， $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作支持电解质，他们发现在葡萄糖阴极还原过程中，离子选择性的交换膜起着非常重要的作用。

Kassim 等人<sup>[45]</sup>在平行板电解槽内研究了葡萄糖的阴极还原。采用电极面积为  $200\text{cm}^2$ ，阴、阳极材料都是金属 Pb，电解槽用一离子交换膜(Nafion, type XR475)分开，阴极液和阳极液用磁力泵循环，阴极液盛装在体积为  $21\text{m}^3$  的容器内，循环管路放在水槽内，可以带走电解产生的热。阴极液的 pH 值由一恒 pH 仪控制。葡萄糖的起始浓度为  $0.39\text{mol/L}$ ，电流密度为  $2\text{A/dm}^2$ ，温度为  $20^\circ\text{C}$ ， $\text{pH} = 11$ ，电流效率为 30%。当反应时间增加，温度升高后，就会生成甘露醇，但是在他们的研究中甘露醇被作为副产物来看待。葡萄糖浓度为  $0.83\text{mol/L}$ ，电流密度为  $2\text{A/dm}^2$ ， $\text{pH} = 7$ ，温度由  $20^\circ\text{C}$  上升到  $47^\circ\text{C}$ ，其电流效率也从 20% 上升到 36%。温度在  $20^\circ\text{C}$  (上述条件相同)，当加入  $5\text{g/dm}^3$  的  $\text{ZnSO}_4$ ，电流效率增加。他们认为 Zn 沉积到电极表面上，增加了葡萄糖的还原速率。从他们的研究中可以看出，升高温度，延长反应时间，加入适量的 Zn 盐，增大电极面积，都会提高葡萄糖还原的电流效率。

Creighton<sup>[46]</sup>使用隔膜电解槽，Pb 汞齐作阴极，Pb 作阳极。阴极液的组成为：葡萄糖的浓度为  $1.8\text{mol/dm}^3$ ， $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度为  $0.5\text{mol/dm}^3$ ， $\text{OH}^-$  的浓度为  $0.5\text{mol/dm}^3$ 。在电解过程中加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  来维持其浓度的恒定。电流密度为  $10\text{mA/cm}^2$ ，得到了 55% 的电流效率，其它的电流用于析氢。在这个条件下得到 70% 的山梨醇和 20% 的甘露醇。

从葡萄糖的阴极还原来看，无论是生成山梨醇，还是山梨醇

和甘露醇的混合物，其电流效率没有超过 55%，为了得到总醇中甘露醇比例更大，必须提高温度和  $\text{OH}^-$  的浓度，使葡萄糖变为果糖和甘露糖，然后再还原为甘露醇这种附加值高的产物。

### 2.3 成对电解葡萄糖的研究进展

成对有机电合成是在有机电合成逐渐成熟的基础上发展起来的一项新技术，是成对电解技术在有机电合成中的具体应用，是有机化学、电化学和化学反应工程的交叉学科。对于所有的电化学反应来说，就其本质都是成对出现的，也就是说，阴极和阳极上电子得失总是同时发生在任何一个电极（阴极或阳极）上。一个电极发生反应，必然伴随着另一个电极（阴极或阳极）上发生的反应。通常情况下，在水溶液中  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  的析出，作为阴极或阳极的“牺牲”反应。而在有机电合成中尤其当电解质溶液为有机溶剂时，首先要考虑到“牺牲”反应所生成的物质对产物是否有影响。在有机电合成文献中，大多只涉及二电极中的一极反应，即单极反应，而另一电解只要对反应物生成的中间体和产物无副作用，便不予考虑<sup>[47]</sup>，这也是遵循了研究法中由简单到复杂的规律。

所谓成对电合成，是指在阴极或阳极发生的电化学反应有利于最终产物（一种或两种）的生成<sup>[48]</sup>，即在阴极同时得到各自的产物或阴阳极同时得到一种有用的产物。成对电合成的优点在于：

- (1) 两极同时出产品，可以大大提高电流效率，理论上可达 200%。
- (2) 可以大大提高电合成的时空效率。
- (3) 若应用于工业化和单极反应相比，可降低生产成本，节省电能，提高电流效率。

通常的研究方法是为了在阴阳极同时得到产物，在恒电流电解条件下电还原或氧化，为了提高电流效率并得到高选择性的产物，必须控制电极电势，而电极电势与电流密度有关。因此，可

以通过改变二极的面积比例，从而得到恰当的电流密度，也可以改变阴阳极反应物的浓度，进而改变电极电势。在隔膜电解槽中，因只需考虑某一电极的反应，不必考虑另一电极反应对它的影响，因而研究相对简单。但在无隔膜电解槽中，反应物、生成的中间物以及产物和所有的媒质均可能在电极上发生反应，因此必须严格控制条件（如电极电势、槽电压、电流密度、温度、反应物浓度等）以防止副反应的发生，在这种条件下，应先在隔膜电解槽中进行各个半反应的研究，然后再进行成对电解。

在无隔膜槽中要求生成两种不同产物时，产物的分离仍是棘手的问题，若只要求得到一种产物，则研究较为简单。下面是成对电解葡萄糖同时合成葡萄糖酸和山梨醇的文献。

美国的 PintallRo. Johnson 等人<sup>[49]</sup>采用平行板电解槽对电解

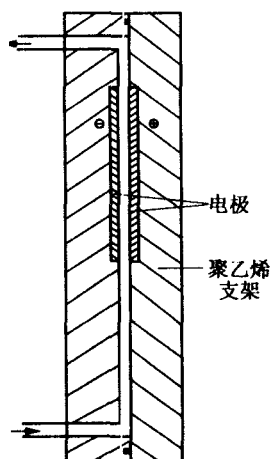


图 4-1 平行板流动电解槽

葡萄糖同时合成葡萄糖酸和山梨醇进行了研究，其槽型设计如图 4-1，平行板电极面积均为  $50\text{cm}^2$ ，两电极间的距离为  $3\text{mm}$ ， $\text{Zn}(\text{Hg})$  作阴极，石墨作阳极，最佳工艺条件为：电流密度为  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ，葡萄糖的起始浓度为  $0.8\text{mol}/\text{dm}^3$ ，流速为  $0.8\text{L}/\text{min}$ ， $\text{NaBr}$  作支持电解质， $\text{pH} = 11$ ，通过的电量为  $0.4\text{F}/\text{mol}$  时，氧化为葡萄糖酸的电流效率为  $84\%$ ，还原为山梨醇的电流效率为  $39\%$ 。葡萄糖酸的收率为  $50\%$ ，山梨醇的收率为  $23\%$ 。并认为阴极还原的电流效率低的原因是析氢和果糖的还原。

用 HPLC 检测出仅有的副产品是果糖和 2-脱氧山梨醇。在电流密度为  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  时，形成了大量的甘露醇。

随后他们又对采用两种填充床流动电解槽成对电解葡萄糖同

时合成葡萄糖酸和山梨醇进行了研究。根据高表面积的电极单位时间通过的电流，还可以减少电化学电解槽的体积这一性质，他们又设计了两种加大电极表面的填充床流动电解槽，一种是电流的流动方向与溶液的流动方向垂直，其槽型结构如图 4-2 所示：

每个填充床长 9.0cm，宽 3.0cm，厚 1.5cm。两个填充床中间用带有滤纸的尼龙网隔开。在入口和出口处放有直径为 5mm 的玻璃珠，以确保电解液流过填充床的流速均匀。

另一种是电流方向与溶液流动方向平行。其模型结构如图 4-3 所示：阳极位于阴极的上面，溶液的流动方向由下到上。这

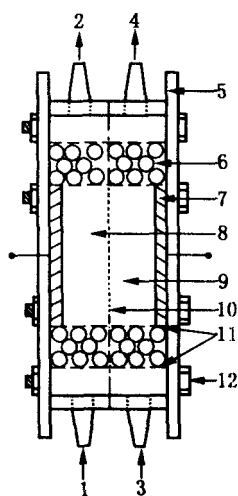


图 4-2 电流和电解液流速方向垂直的填充床电解槽  
1—阳极液进口；2—阳极液出口；3—阴极液出口；4—阴极液出口；5—电解槽体；6—玻璃球；7—涂层衬垫；8—多孔石墨阳极；9—多孔 Zn(Hg)阴极；10—尼龙网(隔膜)；11—空心有机玻璃球；12—螺栓

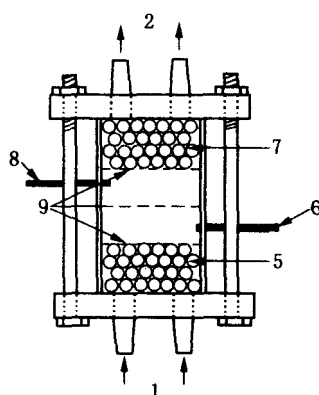


图 4-3 电流和电解液流速方向平行的填充床电解槽  
1—电解液进口；2—电解液出口；3—多孔 Zn(Hg) 实心球阴极；4—多孔石墨碎片阳极；5—玻璃球；6—Zn(Hg) 齐棒连接；7—玻璃球；8—石墨棒连接；9—空心聚丙烯

种填充床的电极圆柱形，直径为 5.7cm，厚 1.2cm。阳极和阴极用玻璃珠分隔开，经多次研究和数据分析，他们得出了最佳工艺条件：采用电流和溶液流动方向平行的填充床电解槽， $\text{Zn(Hg)}$  电极作阴极，石墨作阳极，电解液的组成为：葡萄糖的起始浓度为  $0.8\text{mol/L}$ ， $\text{NaBr}$  作支持电解质，其浓度为  $0.8\text{mol/L}$ ，电解液流速为  $0.8\text{mol/L}$ ，电解液  $\text{pH} = 7$ ，通过电量为  $0.25\text{F/mol}$  时，山梨醇及葡萄糖酸的电流效率分别为 26% 和 68%，总电流效率仅为 94%。由于阴极  $\text{Zn(Hg)}$  中  $\text{Hg}$  是一种有毒物质，易落入槽中，掺杂在产物中，不易分离，致使产品的纯度达不到食用和医用的要求，而且这种电极的高氢过电势造成的析氢和葡萄糖酸内脂的还原也是电流效率低的原因。

据此他们对这个体系进行了改进，用 W-2 型活性雷尼镍粉代替了  $\text{Zn(Hg)}$  作阴极<sup>[50]</sup>，其电解槽的结构如图 4-4。

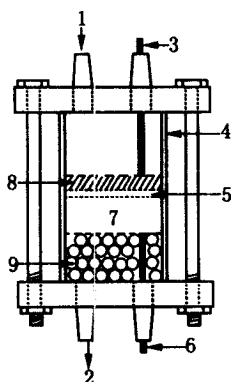


图 4-4 雷尼镍粉作阴极  
的填充床电解槽

- 1—电解液进口；2—电解液出口；
- 3—镍棒连接；4—有机玻璃支架；
- 5—烧结的玻璃圆盘；6—石墨棒
- 连接；7—石墨碎片阳极；8—雷
- 尼镍粉阴极；9—玻璃球

这也是电流与电解液流动方向平行的填充床电解槽，上部厚 3mm 的雷尼镍粉作阴极，下部厚 2.5cm 的石墨片作阳极，阴、阳极用精细的多孔玻璃隔开，电解液从上向下流动。采用间歇循环的电解方式，最佳操作条件：葡萄糖的起始浓度为  $1.0\text{mol/L}$ ，用  $0.4\text{mol/L}$  的  $\text{CaBr}_2$  作支持电解质，温度为  $60^\circ\text{C}$ ， $\text{pH}$  值为 5~7，

每 100g 的雷尼镍施加 500mA 的电流，电解液流速为 0.1L/min，电量 0.3F/mol 时，山梨醇及葡萄糖酸的电流效率分别为 79% 及 96%，整个电解槽的电流效率为 175%，电流效率有了明显的提高。但是在随后的研究中发现<sup>[51]</sup>，生成的山梨醇吸附在镍表面，致使雷尼镍中毒，其阴极的电流效率从 100% 降至不到 50%，通过大量实验，最后用 60℃ 雷尼 17% 的 NaOH 溶液浸泡 90min，再用蒸馏水冲洗，恢复了中毒雷尼镍的催化活性。使用 W-2 型雷尼镍提高了电流效率，但是必须不断清洗，保持催化活性，才能使阴极电流效率不会降低。若用于工业化生产势必造成工艺流程的复杂化。

河北师范大学顾登平等人<sup>[52,53]</sup>在间接电氧化葡萄糖成功地制备了一系列葡萄糖酸盐的基础上，对电解葡萄糖进行了深入研究。他们采用阴极、阳极分别流动循环的板框压滤式酸性阳离子交换膜电解槽，用周期性间歇式操作的电解方式，Pb 合金电极作阴极，DSA 作阳极，阳极电解液组成为：66.7% 的葡萄糖溶液和 2% 的 NaBr 溶液，阴极电解液组成为 66.7% 的葡萄糖和 2.5% 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，反应温度为 60℃，电流密度为 5A/dm<sup>2</sup>，通过电量为理论电量的 110%，阴极产物山梨醇及阳极产物葡萄糖酸的电流效率均大于 30%，整个电解槽的电流效率达 160% 以上。这种工艺采用离子交换膜的电解槽，使阳极室与阴极室分开，从而省去了阳极产物与阴极产物的分离。它的不足之处在于：仅制备了两种产品即葡萄糖酸和山梨醇，而没有得到附加值比山梨醇高而又实用的甘露醇。

1991 年，Jokic 等人<sup>[54]</sup>采用具有电催化作用的涂有有效羟基物质的阴极以及钛基质上涂有阴离子选择性物质的阳极，同时合成了山梨醇和葡萄糖酸或用中性盐碱性溶液中直接得到葡萄糖酸盐。他们这种阳极却降低了阴极山梨醇的电流效率，由此他们特别强调要把阳极液与阴极液隔开。这种电极选择性强，但价格较高，不易实现工业化。

国内山西大学顾宏邦教授<sup>[55]</sup>采用 ZK 阴阳离子两性膜为隔膜, 将电解槽分为阳极室和阴极室, 恒定阳极电流, 在阳极得到葡萄糖酸, 在阴极得到山梨醇; 然后, 阳极产物与碳酸锌或氢氧化锌反应生成葡萄糖酸锌。该工艺采用  $\text{PbO}_2$  阳极, 电流密度  $100\text{A}/\text{m}^2$ , 阳极电流效率大于 90%。

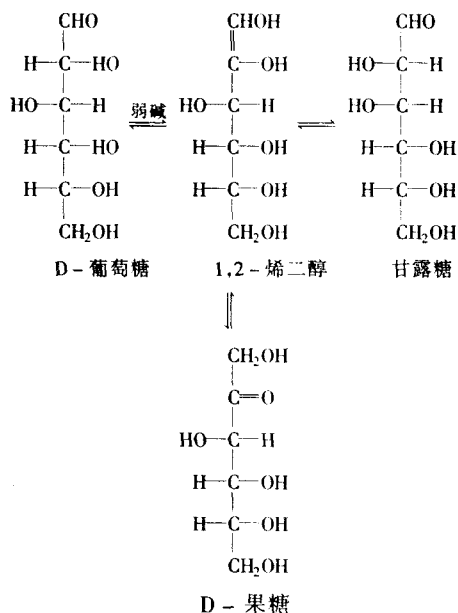
从上述文献报道来看, 以葡萄糖为原料成对电解在阴极仅得到了一种产物, 即山梨醇, 而没有得到附加值更高的甘露醇, 或有的仅得到了少量的甘露醇, 并把它当作副产物。随着市场经济的变化和甘露醇用途的开发, 山梨醇的价格较低, 而甘露醇的用量却很大, 因此, 必须研制用电化学法大规模的生产甘露醇的方法。根据葡萄糖能发生异构化反应的性质, 在不改变电解装置的情况下, 适当调整工艺条件, 使甘露醇的产量尽可能的多, 这样在阴极就得到两种产品, 特别是附加值较高的甘露醇, 且采用成对电解技术在阳极生成葡萄糖酸盐, 从而用一份电, 一个电解槽同时得到三种产品, 大大降低了生产成本, 节约了能源, 在市场经济中将具有很强的竞争实力, 创造更高的经济效益和社会效益。

## § 3 阴极电还原合成甘露醇和山梨醇

### 3.1 基本原理

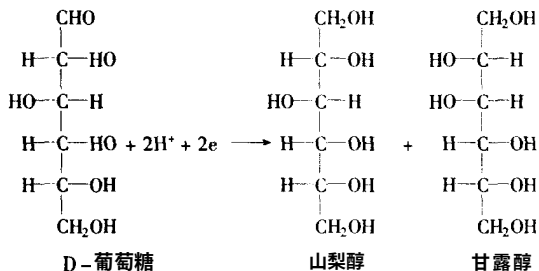
葡萄糖是一种多羟基醛, 由于葡萄糖上官能团醛基 ( $-\text{CHO}$ ) 的存在, 葡萄糖既可以被氧化又可以被还原。在碱性溶液中, 葡萄糖不只发生  $\text{C}_2$  碳原子的差向异构反应, 而是一部分转化成果糖, 一部分转变成甘露糖, 最后这三种糖呈平衡状态存在<sup>[56~60]</sup>, 如下面所示:





这个反应历程是通过烯二醇离子为中间体进行的，1895年罗布雷布伦(Lobryde bruyn)首先发现了这种葡萄糖的碱性异构化反应，因此也常被称为罗布雷布伦异构化反应。

这种溶液配制成阴极液进行还原，就可得到甘露醇和山梨醇。其电化学反应方程式可表示为：



这个电化学还原反应可用图 4-5 的示意图表示。

### 3.2 电解装置

采用自制的平板电极，阴极室和阳极室用酸性阳离子交换膜隔开，阴极液用磁力泵做动力循环流动，循环回路用恒温水浴槽进行加热，控制阴极液的反应温度，在阴极液中插入温度计；阳极液处于静止状态，实验装置如图 4-6 所示。

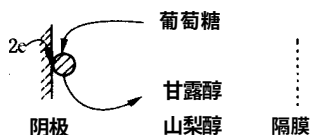


图 4-5 葡萄糖电还原反应示意图

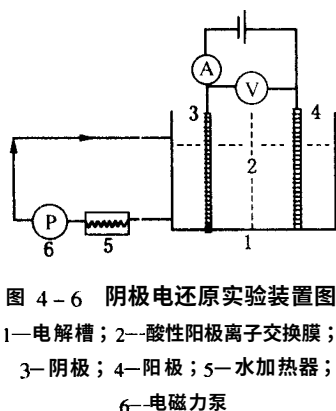


图 4-6 阴极电还原实验装置图

1—电解槽；2—酸性阳离子交换膜；  
3—阴极；4—阳极；5—水加热器；  
6—电磁力泵

### 3.3 实验步骤

#### (1) 葡萄糖含量的测定。

用电子天平准确称量（精确到 0.1mg）华北制药厂产口服葡萄糖，放在特征红外辐射烘箱<sup>[61]</sup>中烘 3h，恒重后，再用电子天平准确称量葡萄糖的质量，求得葡萄糖的含量。

#### (2) 电解液的配制。

用天平称量支持电解质硫酸钠，用少量水稍加热溶解，再加入称量好的葡萄糖，搅拌溶解然后用氢氧化钠调节溶液的 pH 值，倒入阴极室中；阳极室中倒入配制好的 1mol/L  $H_2SO_4$  溶液。

(3) 开动磁力泵，使阴极液循环流动，调节恒温槽上的贝克曼温度计，当阴极液温度达到所需温度后，开启电源，在所需的电流下进行恒电流电解。

(4) 反应完毕后，取 2mL 阴极液按照中华人民共和国国家标准 GB 7653—87 的方法做斐林实验，求得葡萄糖的含量和转化率。

(5) 把阴极液调至中性，稀释或加入甘露醇和山梨醇使总醇

浓度为 10%(体积质量),再加入硼砂使其浓度为 12.8%(体积质量),用旋光仪测量阴极液的旋光度,按照旋光分析方法求得甘露醇和山梨醇的百分含量

(6) 用结晶法得到结晶甘露醇和山梨醇。

### 3.4 实验结果与分析

#### 3.4.1 电极材料的选择

电极材料是影响有机电解反应的重要因素之一<sup>[62]</sup>,氢超电势或氧超电势、催化效应、电极吸附作用物、杂质的性质以及所加组分和该电极的物理状态都可以影响电极过程。因此,选择催化活性高的电极材料作阴极,是制备高产率的甘露醇和山梨醇的关键。根据文献报道<sup>[63~68]</sup>和所选电极对产物不造成污染的原则,筛选了三种常用电极即金属 Pb、石墨和雷尼镍作为研究对象,下面是使用这三种电极在相同条件下所得到的实验数据。

#### 1. 金属 Pb 作阴极对电流效率及甘露醇产率的影响

恒定阳极用石墨电极,阳极电解液为 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,当采用金属 Pb 作阴极时,葡萄糖的起始浓度为 0.6mol/L;支持电解质 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的浓度为 0.45mol/L,反应液温度为 30℃,电量为 1F/mol,阴极液的流速为 1L/min,在不同电流密度时得到表 4-1 的数据及图 4-7。

表 4-1 金属 Pb 作阴极在不同电流密度时电流效率及甘露醇产率

| 实验<br>编号 | pH | 槽压/<br>V | 电流密度/<br>(A/dm <sup>2</sup> ) | 葡萄糖转化率/<br>% | 电流效率/<br>% | 甘露醇产率/<br>% |
|----------|----|----------|-------------------------------|--------------|------------|-------------|
| 1        | 10 | 4.2      | 4.0                           | 34.21        | 34.21      | 4.3         |
| 2        | 10 | 4.5      | 5.0                           | 37.64        | 37.64      | 5.0         |
| 3        | 10 | 4.8      | 6.0                           | 48.82        | 48.82      | 7.6         |
| 4        | 10 | 5.1      | 7.0                           | 45.67        | 45.67      | 5.3         |
| 5        | 10 | 5.3      | 8.0                           | 41.75        | 41.75      | 6.0         |
| 6        | 7  | 5.0      | 6.0                           | 46.78        | 46.78      | 0.0         |
| 7        | 2  | 4.7      | 6.0                           | 43.58        | 43.58      | 0.2         |

由表 4-1 和图 4-7 可以看出,当电流密度  $i = 6\text{A/dm}^2$ , pH = 10 时,电流效率最高达 48.82%,甘露醇的产率最高为 7.6%,

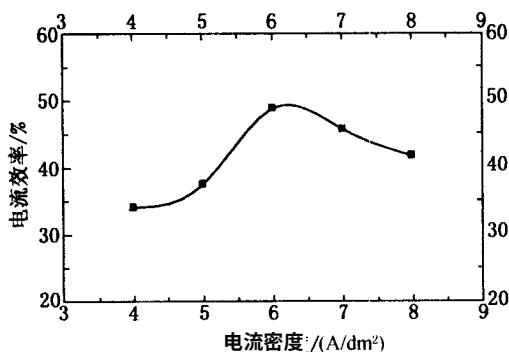


图 4-7 金属 Pb 作阴极不同电流密度时的电流效率

而在中性和酸性时，甘露醇的产率很低，这是因为在碱性条件时，葡萄糖才会发生异构化反应。

## 2. 雷尼镍作阴极对电流效率及甘露醇产率的影响

恒定葡萄糖的浓度 0.6mol/L，阴极液温度为 30℃，pH = 11，阳极用石墨电极，阳极液为 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液，阴极为雷尼镍电极，在不同电流密度时得到表 4-2 的数据及图 4-8。

表 4-2 雷尼镍作阴极在不同电流密度时电流效率及甘露醇产率

| 实验<br>编号 | 槽压/<br>V | 电流密度/<br>(A/dm <sup>2</sup> ) | 葡萄糖转化率/<br>% | 电流效率/<br>% | 产品组成/% |      |
|----------|----------|-------------------------------|--------------|------------|--------|------|
|          |          |                               |              |            | 山梨醇    | 甘露醇  |
| 8        | 3.9      | 2.0                           | 66.46        | 66.46      | 82.2   | 17.8 |
| 9        | 4.0      | 3.0                           | 73.65        | 73.65      | 81.4   | 18.6 |
| 10       | 4.2      | 4.0                           | 74.42        | 74.42      | 80.6   | 19.4 |
| 11       | 5.4      | 5.0                           | 61.78        | 61.73      | 84.3   | 15.7 |
| 12       | 5.9      | 6.0                           | 54.87        | 54.87      | 83.1   | 16.9 |

可见当电流密度  $i = 4.0\text{A/dm}^2$  时，电流效率可达 74.42%，用雷尼镍作阴极，甘露醇的产量也较高，这是因为果糖和甘露醇在 Ni 电极<sup>[69]</sup>上的选择性较高，致使异构化反应趋向于生成甘露醇和果糖的方向移动。再者，有关报道果糖的反应速率要比葡萄糖的快，也证实了这一点。

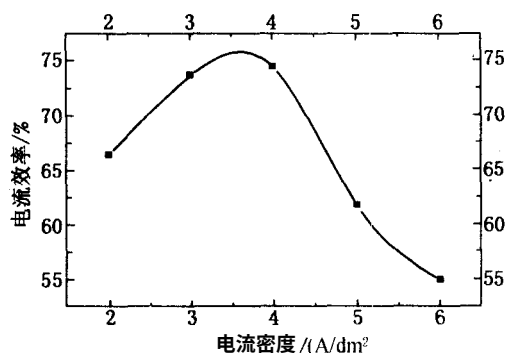


图 4-8 雷尼镍作阴极在不同电流密度时电流效率

### 3. 石墨作阴极对电流效率及甘露醇产率的影响

恒定葡萄糖的起始浓度为  $0.6\text{mol/L}$ ，支持电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度为  $0.45\text{mol/L}$ ，温度为  $30^\circ\text{C}$ ， $\text{pH} = 11$ ，通过的电量为  $1\text{F/mol}$ ，阴极电解液的流速为  $1\text{L/min}$ ，阳极为石墨电极，电解液为  $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液，阴极用石墨电极，在不同电流密度下得表 4-3 数据及图 4-9。

表 4-3 石墨作阴极在不同电流密度时电流效率及甘露醇产率

| 实验<br>编号 | 槽压/<br>V | 电流密度/<br>(A/dm²) | 葡萄糖转化率/<br>% | 电流效率/<br>% | 产品组成/% |      |
|----------|----------|------------------|--------------|------------|--------|------|
|          |          |                  |              |            | 山梨醇    | 甘露醇  |
| 13       | 3.8      | 3.0              | 42.80        | 42.80      | 86.5   | 13.5 |
| 14       | 4.1      | 4.0              | 53.46        | 53.46      | 84.6   | 15.4 |
| 15       | 4.3      | 5.0              | 60.17        | 60.17      | 85.3   | 14.7 |
| 16       | 4.7      | 6.0              | 47.53        | 47.53      | 85.7   | 14.3 |
| 17       | 5.2      | 7.0              | 39.73        | 39.73      | 86.8   | 13.2 |

可知当电流密度  $i = 5.0\text{A/dm}^2$  时，电流效率最高达  $60.17\%$ ，甘露醇的含量为  $14.7\%$ 。用石墨电极比用 Pb 电极电流效率要高，但是不如用雷尼镍电极效果好，此外，使用石墨电极还有一个缺点就是电极容易脱落，这给电解液的处理带来麻烦。

为了对比三种电极在不同电流密度下的电流效率，我们制作

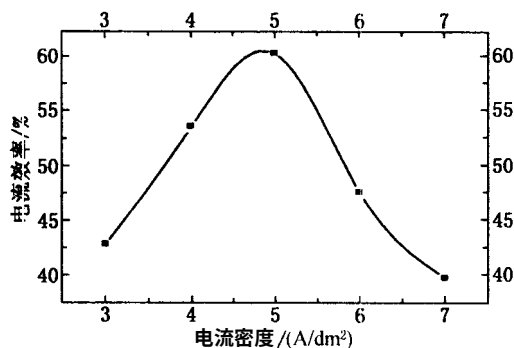


图 4-9 石墨作阴极在不同电流密度时电流效率

了下面的综合图形（图 4-10）。

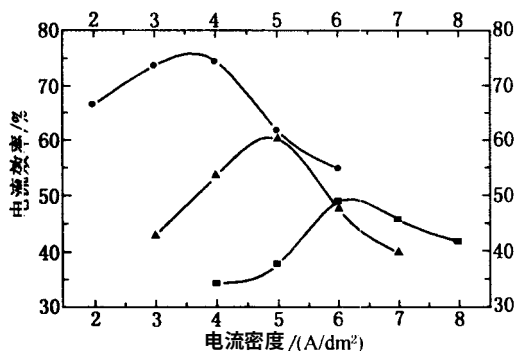
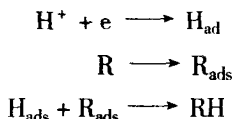


图 4-10 三种电极的对比图

●—表示雷尼镍；▲—表示石墨；■—表示金属 Pb

综上所述，石墨、金属 Pb、雷尼镍三种材料作阴极时，以雷尼镍的电流效率最高，即雷尼镍的催化活性最高（这是因为雷尼镍的制备用烧碱溶液处理镍铝或硅合金溶去铝或镍而得，使它的表面积非常大）；并且甘露醇的相对含量也最高，这说明雷尼镍对甘露醇的选择性好。许多文献也报道了雷尼镍在阴极还原的电

催化性能<sup>[63-68]</sup>，雷尼镍除了最基本的传递电子功能之外，在还原过程中它能在电极表面上生成化学吸附氢，然后这种化学吸附氢再与反应物进行还原反应，我们认为葡萄糖在雷尼镍电极上的反应过程可表示为：



因此，雷尼镍具有传递 H 的催化功能，而高表面积会增加葡萄糖的还原速率，恰当的物理表面会增加葡萄糖的选择性，所以在以后的实验中均选定雷尼镍作阴极。

### 3.4.2 葡萄糖的浓度对葡萄糖的转化率和甘露醇产率的影响

为了考察葡萄糖的起始浓度对葡萄糖转化率的影响，我们固定阴极液反应温度 30℃，雷尼镍作阴极，支持电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度为 0.45mol/L，pH = 11，通过的电量为 1F/mol，阴极电解液的流速为 1L/min，石墨作阳极，阳极液为 1mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，在不同葡萄糖起始浓度时得到表 4-4 的数据。

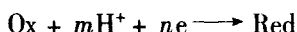
表 4-4 不同葡萄糖起始浓度时葡萄糖的转化率和甘露醇产率

| 实验编号 | 葡萄糖浓度/<br>(mol/L) | 电流效率/<br>% | 葡萄糖转化率/<br>% | 产品组成/% |      |
|------|-------------------|------------|--------------|--------|------|
|      |                   |            |              | 山梨醇    | 甘露醇  |
| 18   | 0.6               | 74.4       | 74.4         | 80.3   | 19.7 |
| 19   | 0.8               | 75.6       | 75.6         | 80.4   | 19.5 |
| 20   | 1.0               | 73.7       | 73.7         | 80.1   | 19.9 |

从表 4-4 中可以看出，当葡萄糖的起始浓度分别为 0.6mol/L、0.8mol/L、1.0mol/L 时，葡萄糖的转化率分别为 74.4%、75.6%、73.7%。葡萄糖的起始浓度为 0.8mol/L 时，葡萄糖的转化率最高，在产物组成中甘露醇的产率变动不大，因此，得到葡萄糖的起始浓度 0.8mol/L 为最佳浓度。

### 3.4.3 pH 值对葡萄糖的转化率和甘露醇产率的影响

从葡萄糖异构化反应的方程式中可以看出，阴极液的酸碱性，即 pH 值对葡萄糖的异构化起着很重要的作用，它直接影响着电解所得产物中甘露醇和山梨醇的组成百分比；除此之外，对于任何一个电化学反应来说，pH 值都会对其电化学反应的电极电势产生一定的影响。在阴极电还原反应中，对同一电极来说，pH 值越低，其析氢的电位就越高，如在半反应中有  $H^+$  参与时，有下面的方程：



式中  $Ox$ ——氧化剂；

$Red$ ——还原剂。

用 Nernst 方程可表示为：

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) - \frac{m}{n} \cdot (0.059)pH$$

式中  $a_{ox}$ ——氧化物的活度；

$a_{red}$ ——还原物的活度。

由上面的方程可知，当氧化物和还原物的活度一定时，半反应的电极电势与 pH 值有着直接的关系，也会影响到整个反应的电势，因此，我们探讨 pH 值对电流效率和甘露醇产率的影响。

恒定葡萄糖的起始浓度为  $0.6\text{mol/L}$ ，支持电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度为  $0.45\text{mol/L}$ ，阴极液温度  $30^\circ\text{C}$ ，电流密度为  $4.0\text{A/dm}^2$ ，阴极用雷尼镍作电极，阴极液的流速为  $1\text{L/min}$ ，阳极用石墨作电极，电解液为  $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液，在不同 pH 值时得到表 4-5 的数据及图 4-11。

表 4-5 pH 值对葡萄糖的转化率和甘露醇产率的影响

| 实验编号 | pH | 葡萄糖转化率/<br>% | 产品组成/% |      | 电流效率/% |
|------|----|--------------|--------|------|--------|
|      |    |              | 山梨醇    | 甘露醇  |        |
| 21   | 9  | 55.2         | 85.3   | 14.7 | 55.2   |
| 22   | 10 | 74.4         | 81.5   | 18.4 | 74.4   |
| 23   | 11 | 75.3         | 81.3   | 18.7 | 75.3   |
| 24   | 12 | 76.8         | 80.0   | 19.0 | 76.8   |



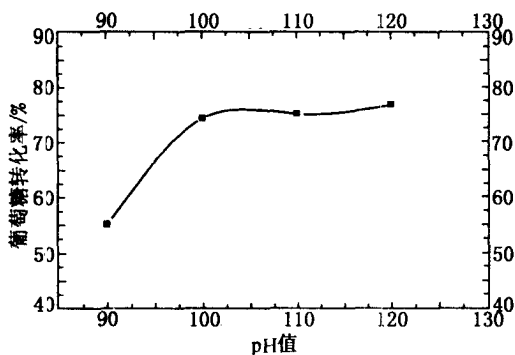


图 4-11 不同 pH 值时葡萄糖的转化率

由表 4-5 和图 4-11 可以看出，随着 pH 值从 9 到 12，葡萄糖的转化率也从 55.2% 上升到 76.8%，逐渐增大，甘露醇的含量也略有上升。这是由于 pH 值的增大加速了异构化反应的速率，致使平衡向右移动，甘露醇的含量才略有上升。

#### 3.4.4 反应温度对葡萄糖的转化率和甘露醇产率的影响

恒定电流密度为  $4.0\text{A}/\text{dm}^2$ ，葡萄糖的起始浓度为  $0.8\text{mol}/\text{L}$ ，支持电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度为  $0.45\text{mol}/\text{L}$ ， $\text{pH} = 11$ ，通过的电量为  $1.0\text{F}/\text{mol}$ ，阴极液流速为  $1\text{L}/\text{min}$ ，阳极条件同上，在不同温度下得到表 4-6 数据及图 4-12。

表 4-6 反应温度对葡萄糖转化率和产物组成的影响

| 实验编号 | 温度/<br>℃ | 葡萄糖转化率/<br>% | 产物组成/% |      |
|------|----------|--------------|--------|------|
|      |          |              | 山梨醇    | 甘露醇  |
| 25   | 20       | 43.5         | 87.3   | 12.7 |
| 26   | 30       | 75.3         | 80.3   | 19.7 |
| 27   | 40       | 75.7         | 80.4   | 20.4 |
| 28   | 50       | 76.8         | 79.6   | 20.4 |
| 29   | 60       | 76.4         | 78.4   | 20.3 |

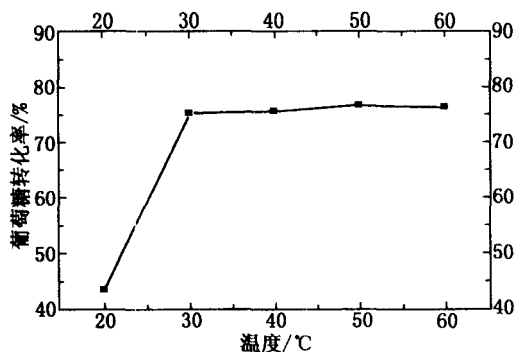


图 4-12 不同温度时葡萄糖的转化率

由表 4-6 和图 4-12 可知，在温度为 30℃，随着温度的升高，葡萄糖的转化率也逐步升高，但在 60℃时，葡萄糖的转化率反而有所下降，导致产物总收率下降。因此，我们选择反应温度为 30~40℃。

### 3.4.5 电量对葡萄糖的转化率和甘露醇产率的影响

恒定葡萄糖的起始浓度为 0.8mol/L，支持电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度为 0.45mol/L，pH=12，反应温度为 50℃，在不同电量下得到表 4-7 的数据。

表 4-7 不同电量葡萄糖的转化率和甘露醇产率

| 实验编号 | 电量/<br>(F/mol) | 葡萄糖转化率/<br>% | 产物组成/% |      |
|------|----------------|--------------|--------|------|
|      |                |              | 山梨醇    | 甘露醇  |
| 30   | 0.8            | 68.4         | 81.3   | 18.7 |
| 31   | 1.0            | 74.6         | 80.5   | 19.5 |
| 32   | 1.2            | 76.6         | 79.7   | 20.3 |
| 33   | 1.5            | 77.0         | 78.8   | 21.2 |

从表 4-7 的结果可以看出，当电量从 0.8F/mol 到 1.5F/mol 变化，葡萄糖的转化率从 68.4% 增加到 77.0%，甘露醇的含量

从 18.7% 上升到 21.2%。可见随着通过的电量的增加葡萄糖的转化率稍有增加，甘露醇的组成也稍有增加，但是增加不是太大，这是因为异构化反应是一个慢步骤，随着通过电量增加，反应时间增长，致使甘露醇的产率略有增加，而由于甘露醇和山梨醇在电极上吸附的原因，葡萄糖转化率和甘露醇的百分含量并未有大幅度的增加。从整个反应来考虑我们选通过的电量为  $1.5F/mol$ 。

### 3.5 平行实验

为了验证上面实验的结果，我们做了下面的平行实验，结果见表 4-8。

表 4-8 平行实验

| 实验编号 | 葡萄糖转化率/<br>% | 产物组成/% |      |
|------|--------------|--------|------|
|      |              | 山梨醇    | 甘露醇  |
| 34   | 76.7         | 79.6   | 20.6 |
| 35   | 77.1         | 78.7   | 21.3 |
| 36   | 76.9         | 79.2   | 20.8 |

从平行实验的结果来看，所得葡萄糖的转化率和甘露醇及山梨醇的百分组成均相差不大，且数据都在最高值，和所得单因素的条件相吻合，证明所得最佳工艺条件是正确的。

综上所述，要想在阴极得到的产物中甘露醇的组成最大，则必须在弱碱性条件下进行电解，适当升高阴极液的温度，使异构化反应尽可能向右移动，但是不能让反应产生副产物，否则会带来产物中的分离困难。从上面的实验还可以看到，葡萄糖转化率最高在 77.1%。经分析和所查文献报道推知，生成的山梨醇和甘露醇吸附在电极表面上<sup>[70]</sup>，不能及时地脱附下来，而随着反应的进行葡萄糖的浓度也越来越小，葡萄糖、甘露醇、果糖在电极表面上的覆盖度减小，致使电极表面的活性降低，阻碍了反应

的进行,使竞争反应析氢的速率加快导致了整个反应的葡萄糖转化率降低。

## § 4 甘露醇和山梨醇的分离提纯

### 4.1 甘露醇和山梨醇在醇水溶液中溶解度

在 25℃ 时,每 100g 水中可溶解甘露醇 21.3g,山梨醇 235g,两者的溶解度相差 10 倍多,在两者含量比较大的情况下,可以得到纯净的甘露醇晶体,但是还会有少量的甘露醇留在母液里,难以彻底分离,从而降低了甘露醇的实际收率。为此我们探索了甘露醇和山梨醇在甲醇和水不同体积比的混合溶液中的溶解度,得到了表 4-9 的数据。

表 4-9 10℃时 100mL 甲醇水溶液中甘露醇和山梨醇

| $V_{\text{CH}_3\text{OH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$ | 甘露醇溶解度/g | 山梨醇溶解度/g |
|---------------------------------------------------|----------|----------|
| 50:50                                             | 3.601    | —        |
| 60:40                                             | 1.861    | 47.31    |
| 70:30                                             | 1.553    | 32.82    |
| 80:20                                             | 1.433    | 14.91    |
| 90:10                                             | —        | 4.76     |

从表 4-9 中可以看出,  $V_{\text{CH}_3\text{OH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=70:30$  时,甘露醇和山梨醇的溶解度相差最大,为 20 多倍,  $V_{\text{CH}_3\text{OH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=80:20$  时相差 10 多倍。由于在葡萄糖电还原制备甘露醇和山梨醇中,生成的山梨醇约占 80%,甘露醇约占 20%,因此,必须选用仅让甘露醇结晶而使山梨醇溶解的醇水溶液,但是山梨醇溶解度大的醇水溶液又不利于甘露醇的结晶析出,所以在不同甲醇和水体积比的饱和山梨醇的溶液中加入甘露醇使其结晶,得到表 4-10 的数据。

表 4-10 不同体积比甘露醇和山梨醇的分离①

| $V_{\text{CH}_3\text{OH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$ | 加入甘露醇/g | 结晶得甘露醇/g | 结晶率/% |
|---------------------------------------------------|---------|----------|-------|
| 60:40                                             | 1.3002  | 1.2378   | 95.2  |
| 70:30                                             | 0.9873  | 0.8984   | 96.0  |
| 80:20                                             | 0.6023  | 0.5752   | 95.5  |

① 在  $10^\circ\text{C}$  进行结晶，溶液体积为 25mL。

从上表中可以看出，在  $V_{\text{CH}_3\text{OH}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 70:30$  时，甘露醇的结晶率最高为 96.0%，分离效果最好。

#### 4.2 从阴极液中分离甘露醇和山梨醇

把阴极液用 2mol/L HCl 调节为中性，然后进行减压蒸馏，浓缩至 70%，加入 5 倍于浓缩液体积的工业甲醇，进行充分搅拌，这时硫酸钠就结晶出来，在  $50^\circ\text{C}$  时趁热进行抽滤，脱出的硫酸钠进行回收，回收率平均为 95% 以上，可以回收循环使用。

表 4-11 是用甲醇脱去硫酸钠时所得数据。

表 4-11 硫酸钠的回收率

| 实验编号  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|-------|------|------|------|------|------|
| 回收率/% | 95.4 | 96.3 | 96.8 | 95.9 | 94.7 |

滤液在水浴中蒸去 50% 的甲醇，在  $10^\circ\text{C}$  下进行结晶，12h 后抽滤结晶甘露醇，然后在特征红外辐射烘箱中烘 1h，即可得到甘露醇晶体。

滤去甘露醇的母液，在特征红外辐射烘箱中蒸去甲醇就可得到 70% 的山梨醇溶液，使用这种烘箱避免了葡萄糖在高温下转化为多聚糖，从而使山梨醇更符合质量要求。若要得到固体山梨醇，就得继续蒸至滤液浓度为 80%，在  $10^\circ\text{C}$  进行结晶，同时加入 1% 的甘露醇作晶种，结晶完毕后进行压滤，可得到固体山梨醇。甘露醇和山梨醇的实际收率见表 4-12。

表 4-12 甘露醇和山梨醇的实际收率和纯度

| 实验编号 | 甘露醇实际收率/% | 甘露醇纯度/% | 山梨醇实际收率/% | 山梨醇纯度/% |
|------|-----------|---------|-----------|---------|
| 1    | 16.1      | 99.0    | 86.9      | 68.9    |
| 2    | 15.8      | 98.6    | 85.7      | 69.5    |
| 3    | 16.0      | 99.3    | 87.0      | 68.7    |

从上表中可以看出，甘露醇的实际收率在 16% 左右，其纯度在 98.6% 以上，已达到医药的要求，但与理论值相比低，这是因为在用甲醇脱去硫酸钠时，有少量甘露醇留在盐中，还有一小部分留在母液，掺杂在 70% 的山梨醇溶液中，从而也导致山梨醇的纯度稍稍下降。图 4-13 是分离甘露醇和山梨醇的工艺流程图。

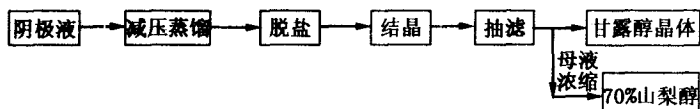


图 4-13 分离甘露醇和山梨醇的工艺流程图

## § 5 产物的表征及纯度的测定

对结晶甘露醇进行了熔点、旋光度和红外测试，对甘露醇和 70% 山梨醇溶液的含量采用中华人民共和国国家标准 GB 7658—87 测定，其结果如下：

- (1) 甘露醇熔点：166~168℃，与文献值 166℃ 一致。
- (2) 甘露醇比旋光度：23.5°，与文献值 23°~24° 一致。
- (3) 甘露醇的含量为 98.6% 以上。
- (4) 山梨醇的含量为 68.7%。

(5) 甘露醇的样品和 Sandtler 标准红外谱图一致，如图 4-14、图 4-15 所示。

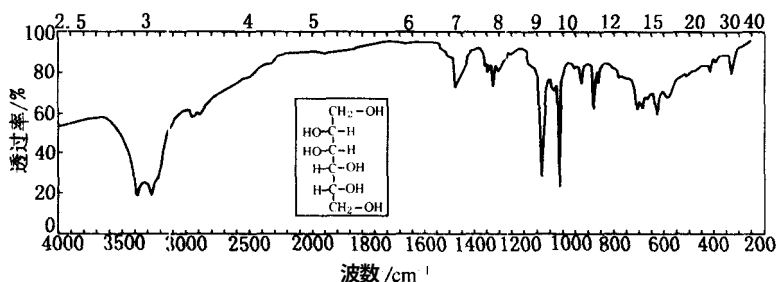


图 4-14 甘露醇的 Sadtler 标准红外谱图

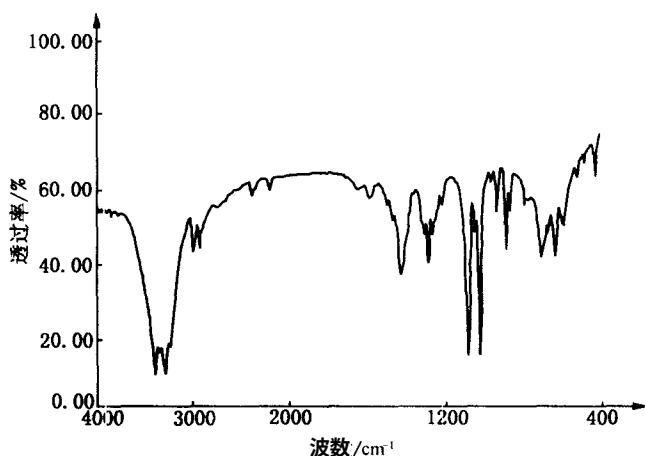


图 4-15 甘露醇的产品红外谱图

### 小结

通过对电极材料、电流密度、葡萄糖的起始浓度、温度、pH 值、电量对阴极电还原葡萄糖合成甘露醇和山梨醇影响的研究，找到了催化活性高的阴极材料雷尼镍，由于整个阴极液的反应属于 CE 反应，因此温度和 pH 值对总反应起着非常重要的作用，通过合理的实验设计得出了最佳工艺条件：

葡萄糖的起始浓度为 0.8mol/L

支持电解质硫酸钠的浓度为  $0.45\text{mol/L}$

$\text{pH} = 12$

阴极的电极材料为雷尼镍

电流密度为  $4.0\text{A}/\text{dm}^2$

反应温度为  $50^\circ\text{C}$

通过的电量为  $1.5\text{F}/\text{mol}$

阴极液流速为  $1\text{L}/\text{min}$

在此条件下，葡萄糖的平均转化率为  $77.1\%$ ，甘露醇平均含量为  $21.3\%$ ，山梨醇的平均含量为  $78.7\%$ 。与前人所得葡萄糖转化率为  $55\%$  的结果相比大大提高了，为成对电解实现工业化提供了重要的实验数据。

## § 6 成对电解合成甘露醇、 山梨醇和葡萄糖酸盐

成对电解合成技术是指在阴极或阳极发生的电化学反应，有利于最终产物（一种或两种）的生成，即在阴阳极同时得到各自产物或阴阳极同时得到一种有用的产物。成对电解合成有许多优点，被称为绿色工业，一直吸引着中外电化学家及电化学工程师们不懈研究。随着积累知识的丰富，成对电解技术也日益成熟起来。我们在这一方面进行了深入研究，已成功地成对合成了葡萄糖酸和丁二酸、乙醛酸，半胱氨酸和 L- 磺基丙氨酸等，都取得了非常好的效果。其中乙醛酸的有机成对电合成以及丁二酸和乙醛酸成对电合成已实现了工业化。但是，中国大多数研制成功的成对电合成实验应用于工业化的还不多。此外，要想实现工业化，产品结构也起着举足轻重的作用，单纯由葡萄糖电还原为山梨醇已不能适应市场的要求。由此我们设想了电还原葡萄糖合成山梨醇及附加值高的甘露醇为研究目标，并与阳极间接电氧化葡萄糖成对，一个电解槽同时得到三种产品，为实现工业化进行探

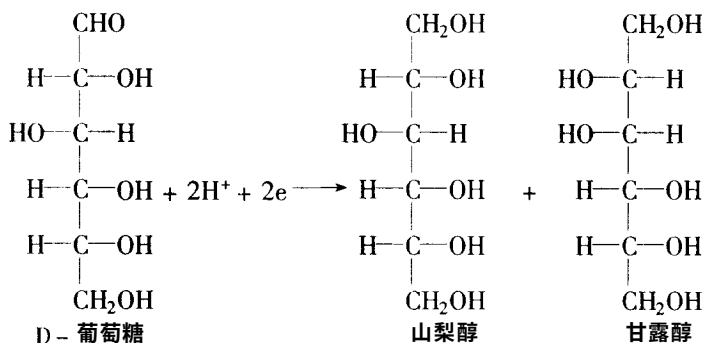


索性研究。

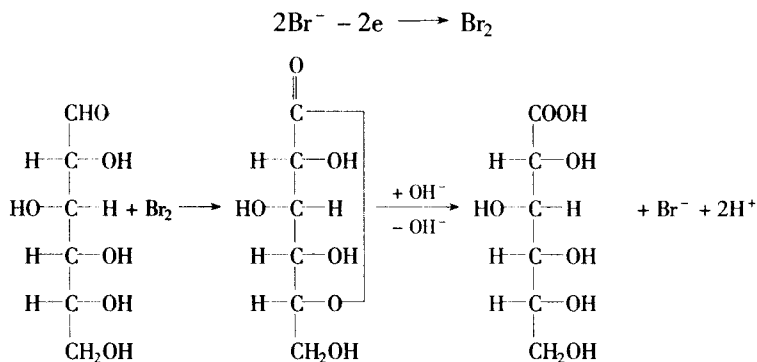
## 6.1 基本原理

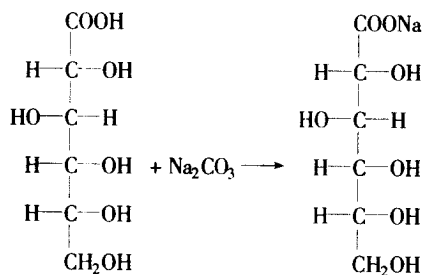
阴极液组成：葡萄糖和支持电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

在弱碱性条件下，阴极还原可发生下面的反应：

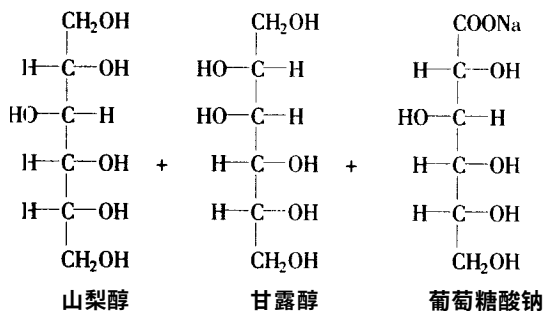
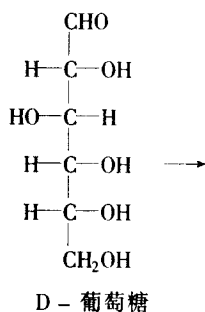


阳极液组成：葡萄糖和  $\text{NaBr}$  溶液。阳极进行间接电氧化，首先发生电化学反应，然后在溶液中发生均相化学反应，其过程可表示为：





整个电解槽的反应可表示为：



简图 4-16 可表示为：

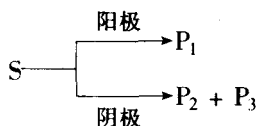


表 4-16 成对电解葡萄糖合成产物简图

整个电解槽的反应示意图可表示为：

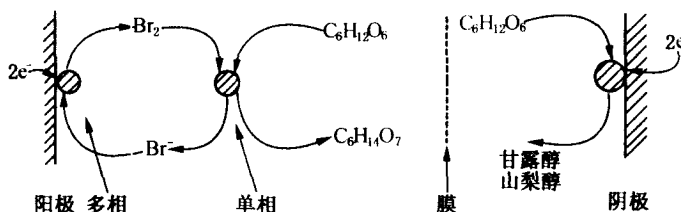


图 4-17 整个电解槽反应示意图

## 6.2 实验装置

本实验采用阴阳极分别循环的压滤式板框隔膜电解槽，阴阳极液分别在循环回路中用恒温加热，阳极采用耐腐蚀性很强的形稳阳极（DSA），阴极采用催化活性很高的雷尼镍，隔膜采用酸性阳离子交换膜，采用恒电流电解，其实验装置如图 4-18 所示。

## 6.3 实验步骤

### (1) 电解液的配制。

阴极液配制：用天平称量  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，用少量水溶解，倒入葡萄糖，加水至 400mL，配制

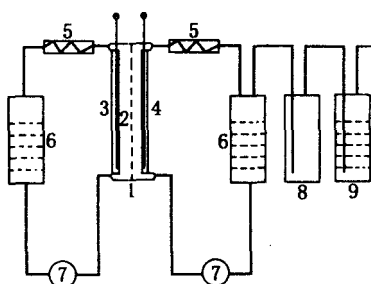


图 4-18 双极室成对电解装置示意图

- 1—电解槽；2—酸性阳离子交换膜；
- 3—阴极；4—阳极；5—水加热器；
- 6—贮罐；7—磁力驱动泵；8—缓
- 冲器；9—直流电源

成所需浓度，用  $2\text{mol/L}$   $\text{NaOH}$  调至  $\text{pH} = 12$ ，倒入阴极室。

阳极液配制：用天平称量  $\text{NaBr}$ ，用少量水溶解，再加入葡萄糖，配成一定浓度的阳极液，倒入阳极室。

(2) 调整阴阳极流速，使之平衡。

(3) 在一定温度下进行恒电流电解。

(4) 反应完毕后，分别提取阳极产物和阴极产物。

## 6.4 结果和讨论

### 6.4.1 阳极电解葡萄糖反应条件的优化

#### 1. 电解槽型的选择

电解槽是电化学反应的“心脏”部分，对电解槽反应的时空效率起着非常重要的作用。我们采用的是压滤式隔膜电解槽，它是一种生产型的电解槽，可以直接放大，因此，实验室所提供的最佳条件，可以直接用于工业化生产，具有很强的实用性。而且所选工艺是两极同时出产品，有利于产品的分离。

#### 2. 阳极材料的选择

对于阳极，由于是利用溴化物作媒质的间接电氧化，因而选择电极时就要考虑它是否有利于溴单质的生成，尽量减少析氧反应的发生。文献中大多数采用石墨作阳极，但是这种电极极易脱落，影响产品的纯度。而我们考虑到目前以实现工业化的氯碱工业所用的电极，采用了金属网状形稳阳极 (DSA)，这种电极是选择钛材料作为电极基体，将具有催化活性的  $\text{RuO}_2$  等贵重金属氧化物涂到基体上，作为阳极。其优点是氧的析出电位低，耐腐蚀性好，使用寿命长，电极可重复使用，槽压低，可以大大降低能量消耗和生产成本<sup>[63]</sup>。

#### 3. 隔膜的选择

采用隔膜式电解的方式，可以有效地防止产物在电极间的移动，省去了阳极产物和阴极产物的分离，使产品纯度高。根据研究的实验经验，选用国产的酸性阳离子交换膜，虽使用时间短 (2 个月左右)，但价格便宜，仅为进口膜的  $1/30$ 。

#### 4. 反应温度的确定

在阳极液中进行的是间接电氧化，即首先进行的是电化学反应，在电极上溴离子被氧化为单质溴，然后进行化学反应，单质溴氧化葡萄糖为葡萄糖酸。因此，阳极反应是与温度有关的反应。我们考虑到在进行成对电解时以阴极生成甘露醇和山梨醇为主要研究对象。且参考有关间接电氧化葡萄糖的大量文献，选取阳极反应液的温度和阴极反应液的温度一致，为  $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，从而避免阴阳极反应液温度不同通过隔膜而影响阴极甘露醇和山梨醇的产率。

#### 6.4.2 阳极电解葡萄糖优化条件的选择

在价质、槽型、电极及反应温度确定以后，影响阳极产率的因素主要是电流密度、葡萄糖的起始浓度、NaBr 的浓度、电量等。因此，我们选取目的产物的收率为指标，进行了四因素三水平的正交实验。采用了板框式酸性阳离子交换膜电解槽，阳极用 DSA，阴极液为  $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液，阴、阳极电解液分别为循环流动的方式，阴阳极电解液的流速均为  $1\text{L/min}$ ，实验结果见表 4-13。

表 4-13 正交实验结果

| 实验编号 | 电流密度/<br>( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) | 电量/<br>( $\text{F}/\text{mol}$ ) | 葡萄糖浓度/<br>( $\text{mol/L}$ ) | NaBr 浓度/<br>( $\text{mol/L}$ ) | 酸收率/% |
|------|-------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------|
| 1    | 3.0                                 | 1.0                              | 0.8                          | 0.6                            | 89.3  |
| 2    | 3.0                                 | 1.2                              | 0.6                          | 0.2                            | 61.6  |
| 3    | 3.0                                 | 1.5                              | 0.4                          | 0.4                            | 74.3  |
| 4    | 4.0                                 | 1.0                              | 0.6                          | 0.2                            | 77.5  |
| 5    | 4.0                                 | 1.2                              | 0.8                          | 0.4                            | 93.3  |
| 6    | 4.0                                 | 1.5                              | 0.4                          | 0.6                            | 97.1  |
| 7    | 5.0                                 | 1.0                              | 0.4                          | 0.4                            | 98.1  |
| 8    | 5.0                                 | 1.2                              | 0.6                          | 0.6                            | 83.0  |
| 9    | 5.0                                 | 1.5                              | 0.8                          | 0.2                            | 85.3  |

表 4-14 极差分析表

| 因 素    | 电 流 密 度 | 电 量   | 葡 萄 糖 浓 度 | NaBr 浓 度 |
|--------|---------|-------|-----------|----------|
| I /3   | 75.07   | 88.30 | 89.83     | 74.8     |
| II /3  | 89.32   | 79.45 | 74.20     | 88.5     |
| III /3 | 88.94   | 85.58 | 92.64     | 89.9     |
| R      | 14.25   | 8.85  | 18.44     | 15.1     |

从表 4-14 的数据极差分析可以看出，阳极葡萄糖的浓度极差最大为 18.44，说明它的影响是最大的，最佳浓度为 0.8mol/L，其次是溴化钠的浓度，它的极差为 15.12，好点在 0.6mol/L，电流密度的好点在 4.0A/dm<sup>2</sup>，通过的电量好点在 1.0F/mol，产物的收率可达 98%。

### 6.5 平行实验

为了检验正交实验的结果进行平行实验，结果见表 4-15。

表 4-15 平行实验

| 实验编号  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|-------|------|------|------|------|------|
| 酸收率/% | 97.5 | 98.3 | 98.6 | 98.5 | 98.7 |

从上表看，平行实验的酸收率均在 98%左右，与正交实验的结果一致。

## § 7 成对电合成甘露醇、山梨醇和葡萄糖酸盐的优化条件的选择

本课题的主要研究目的是在阴极电还原使甘露醇产率最高，以实现产品结构的经济效益最高，因此，我们在阴极和阳极单极反应的基础上，固定阴极最佳工艺条件，适当调整阳极的工艺条件，使成对电解的时空效率最高。阴阳单极反应的最佳工艺条件相同的因素是：电流密度为 4.0A/dm<sup>2</sup>，葡萄糖的起始浓度 0.8mol/L，反应温度 50℃，反应液通过的电量为 1.5F/mol。由于

我们所用的阴阳极的电极面积均为  $2\text{dm}^2$ ，又因为电流密度相同，所以，在不改变电解装置的情况下固定阴极最佳工艺条件，改变阳极葡萄糖的浓度，使阳极的反应时间与阴极相一致，以调整通过电量的不同。于是，我们把阳极的葡萄糖起始浓度提高到  $1.2\text{mol/L}$ ，做了下面的平行实验，得到表 4-16 的数据

表 4-16 平行实验数据

| 实验编号  | 阴极葡萄糖<br>转化率/% | 产物组成/% |      | 阳极葡萄糖糖<br>转化率/% | 总收率/% |
|-------|----------------|--------|------|-----------------|-------|
|       |                | 山梨醇    | 甘露醇  |                 |       |
| 1     | 75.5           | 81.3   | 18.6 | 90.2            | 165.7 |
| 2     | 74.6           | 82.1   | 17.9 | 93.4            | 168.0 |
| 3     | 73.8           | 81.0   | 19.0 | 98.7            | 163.5 |
| 4(平均) | 平均 74.6        | 81.5   | 18.5 | 91.1            | 165.7 |

由平行实验结果可以看出，在所选择的工艺条件下，得到的数据很接近，相差都不大，由此，成功地找到了阴阳极的合理搭配。从平行实验和单阴极电还原葡萄糖的结果相比来看，成对电解的葡萄糖转化率稍低，这可能是由于单阴极电还原中阳极液  $\text{H}^+$  比成对电解阳极液  $\text{Na}^+$  迁移速度快，导致了溶液电阻变化的原因。由此我们就得到了成对电解葡萄糖同时获得甘露醇、山梨醇和葡萄糖酸的最佳工艺条件：

阴极液组成：葡萄糖的起始浓度  $0.6 \sim 0.8\text{mol/L}$

支持电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度为  $0.45\text{mol/L}$

阳极液组成：葡萄糖的起始浓度为  $1.2\text{mol/L}$

$\text{NaBr}$  的浓度为  $0.5 \sim 0.6\text{mol/L}$

雷尼镍作阴极

DSA 作阳极

电流密度： $4 \sim 6\text{A/dm}^2$

通过的电量： $1.3 \sim 1.5\text{F/mol}$

阴阳极液的反应温度： $50^\circ\text{C}$

阴阳极液的流速： $1\text{L/min}$

在此工艺条件下，阴极葡萄糖的转化率 74.6%，甘露醇和山梨醇的组成为 18.5% 和 81.5%。阳极酸的收率 91.1%，整个电解槽的总收率为 165.7%。

## § 8 母液的循环使用

在阳极产物结晶后的母液中，含有极少量的反应物和产物，还含有一定浓度的溴化物媒质，在阴极提取产物后，可以得到大量的硫酸钠固体，弃掉既造成环境污染，又造成极大的经济损失，将其回收则一举多得。根据提取后母液各种物质的含量，分别加以补充，在最佳工艺条件下进行循环实验，得到表 4-17 的结果。

表 4-17 母液循环使用结果

| 实验编号 | 阴极葡萄糖转化率/% | 阳极酸收率/% |
|------|------------|---------|
| 1    | 76.8       | 92.4    |
| 2    | 77.0       | 91.8    |
| 3    | 75.9       | 92.7    |

由表 4-17 的结果可以看出，母液循环使用基本上和前面的实验结果一致，说明母液完全可以回收利用，这样既避免了环境污染，又降低了生产成本，充分显示出有机电合成的优越性。

## § 9 阳极葡萄糖酸钠和葡萄糖酸钙的制备

葡萄糖酸盐如钠盐、钙盐、锌盐、铁盐、铜盐等除了用作食品添加剂、营养素外，在工业上大量用于锅炉的清洗剂（除垢剂）。葡萄糖酸钙在医药上用于补钙的营养药，也可用于稳定剂、螯合剂，特别是可用于内酯豆腐，极富有营养。为了实现工业化的生产，满足市场的需求，因此，我们主要以制备葡萄糖酸钠、葡萄糖酸钙为研究对象。



### 9.1 葡萄糖酸的稳定性

对在阳极得到的电解液的酸度进行测定，旋转时间共三周，第一周每天同一时间对其酸度进行测定，其值不变。然后在第14天和第21天分别再测其酸度，酸度值仍然不变，由此说明，葡萄糖的酸度不随时间而变化，性质是稳定的，所以电解液可以集中成盐处理。

### 9.2 葡萄糖酸钠的电化学制备

在阳极电解液中慢慢加入碳酸钠，这时会产生大量的二氧化碳气泡，当产生的气泡速度放慢时，一边用玻璃棒搅拌，一边测其pH值，当接近7但不能大于7时停止加入碳酸钠。

对葡萄糖酸钠溶液进行减压蒸馏，下面是浓度相同的200mL葡萄糖钠溶液，浓缩至不同体积加入6倍于浓缩液的甲醇所得葡萄糖酸钠的产率。

表4-18 葡萄糖酸钠产率与纯度

| 浓缩液体积/mL  | 80   | 60   | 40   | 30   |
|-----------|------|------|------|------|
| 葡萄糖酸钠收率/% | 10.6 | 61.4 | 87.8 | 95.7 |
| 纯度/%      | 99.8 | 99.1 | 98.5 | 97.2 |

由表4-18可以看出，随着浓缩程度的增加，葡萄糖酸钠的相对产率逐渐增加，但是其纯度却稍有下降。原因是随着浓缩程度的增加，溴化钠也会有少量结晶出来，致使纯度有所降低。因此，我们选择浓缩至40mL作为指标制备葡萄糖酸钠，这样得到的纯度高达98%以上。

葡萄糖酸钠在醇水溶液中沉淀出来后进行抽滤，然后用特征红外辐射进行脱水烘干，就可得到高纯度的固体葡萄糖酸钠。由此我们用更换溶剂的方法制得了溶解度大的葡萄糖酸钠。

### 9.3 葡萄糖酸钙的电化学制备

在阳极电解液中加入 $\text{CaCO}_3$ ，当溶液呈中性时，蒸发浓缩至葡萄糖酸钙为15%左右，在室温下进行结晶，逐渐冷却，隔夜

放置，葡萄糖酸钙就结晶出来。按照中华人民共和国药典测定葡萄糖酸钙的含量，平均在 98% ~ 102% ，见表 4 - 19。

表 4 - 19 葡萄糖酸钙的实际产率和纯度

|                         |      |      |      |
|-------------------------|------|------|------|
| 葡萄糖酸钙实际产率/%             | 90.0 | 92.1 | 93.4 |
| 葡萄糖酸钙纯度 <sup>①</sup> /% | 98.2 | 99.5 | 98.7 |

①葡萄糖酸钙纯度采用中华人民共和国药典的测定标准。

当在葡萄糖酸钙的溶液中加入相等物质的量的硫酸钠，控制适当的浓度使硫酸钙沉淀出来，然后进行抽滤，母液进行浓缩，就可得到葡萄糖酸钠固体，这种方法制备葡萄糖酸钠虽然比前边的方法多了一步，但是该法为我们提供一条制备溶解度大的葡萄糖酸盐的制备方法，如制备葡萄糖酸锌和葡萄糖酸镁就可以采用此法。

## § 10 葡萄糖酸钠和葡萄糖酸钙的表征

对所制备的葡萄糖酸钠和葡萄糖酸钙分别进行了熔点、旋光度和红外测试，结果如下。

葡萄糖酸钠：

熔点：205 ~ 207℃

$[\alpha]_D^{23} = +12.1 (c = 1.75, \text{H}_2\text{O})$

熔点和比旋光度均符合 Aldrich 手册的数据。

其红外谱图均与 Sandlter 标准谱图一致，见图 4 - 19、图 4 - 20。

葡萄糖酸钙：

熔点：173 ~ 175℃

$[\alpha]_D^{20} = +9.5 (c = 1, \text{H}_2\text{O})$

其产品红外谱图均与标准样品谱图一致，见图 4 - 21、图 4 - 22。

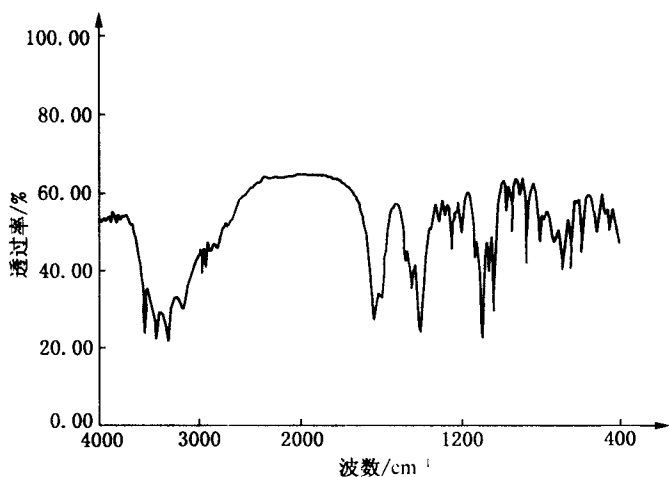


图 4-19 葡萄糖酸钠的产品谱图

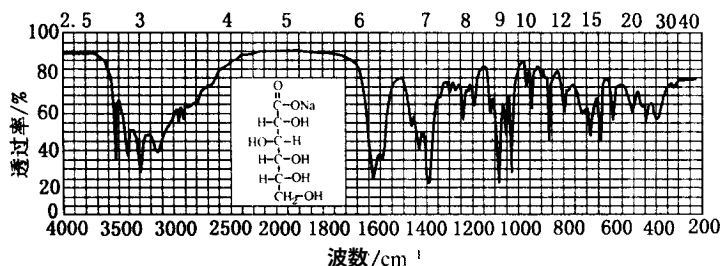


图 4-20 葡萄糖酸钠的标准谱图

## § 11 蔗糖作阴极原料成对电解合成 甘露醇、山梨醇和葡萄糖酸盐

### 11.1 蔗糖的水解

我国盛产甘蔗和甜菜，甘蔗和甜菜是制取蔗糖的原料，蔗糖在酸性条件下水解后生成等量的葡萄糖和果糖。

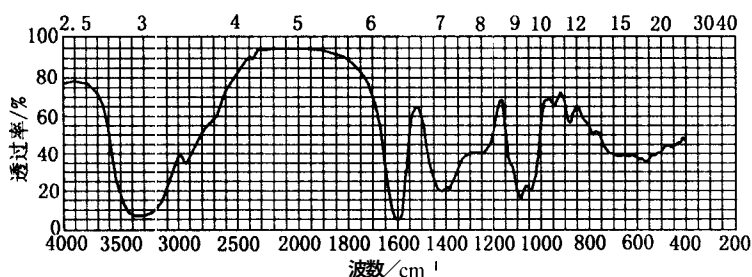


图 4-21 葡萄糖酸钙的标准谱图

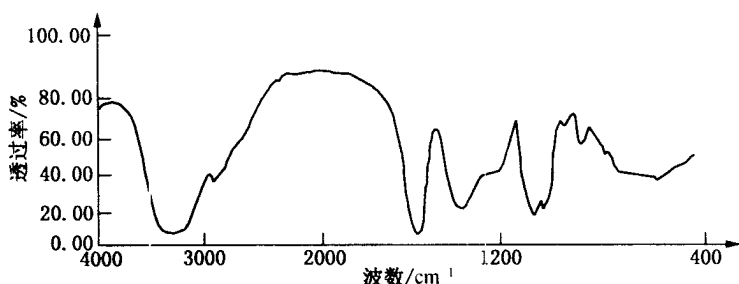
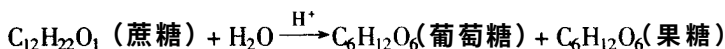


图 4-22 葡萄糖酸钙的产品谱图



因此，以这种转化糖作原料进行阴极电还原也可以得到甘露醇和山梨醇。首先我们在槽外进行水解反应，称量 40g 的蔗糖用 100mL 蒸馏水溶解，然后加入配制好的 2mol/L HCl 100mL，保持水解温度 40°C 在电动搅拌器的不断搅拌下水解，在不同时间测定溶液的旋光度，根据旋光性具有加合性的特点来算出蔗糖的浓度，然后算出蔗糖的水解度。表 4-20 是在不同时间蔗糖的水解度。

表 4-20 不同时间蔗糖的水解度

| 时间/min | 10   | 30   | 50   | 60   | 70   | 80   |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| 水解度/%  | 30.4 | 74.6 | 82.8 | 85.7 | 88.4 | 88.4 |

由上表可以看出，当水解时间超过 70min 后，其水解度达到了最终平衡，水解度达 88.4%。

## 11.2 转化糖的阴极电还原

在葡萄糖阴极还原所得的最佳工艺条件下对转化糖进行电还原，得表 4-21 的结果。

表 4-21 转化糖电还原的转化率

| 实验编号 | 转化糖的转化率/<br>% | 产物组成/% |      |
|------|---------------|--------|------|
|      |               | 山梨醇    | 甘露醇  |
| 1    | 85.4          | 70.3   | 29.7 |
| 2    | 85.6          | 70.0   | 30.0 |
| 3    | 85.6          | 69.4   | 30.7 |
| 4    | 84.8          | 69.5   | 30.5 |
| 5    | 85.5          | 69.3   | 30.7 |

由表 4-21 可以看出，转化糖的转化率均在 85%左右，最高可达 85.6%，还原产物中甘露醇和山梨醇的组成分别为 30.7%和 69.3%。这与葡萄糖作原料相比其转化率大有提高，且产物中甘露醇的组成也大有提高，这是因为蔗糖水解物中果糖占 50%，它一半还原为甘露醇且反应速率也快。

## 11.3 蔗糖作阴极原料成对电解合成甘露醇、山梨醇和葡萄糖酸盐

阴极以蔗糖水解产物转化糖作阴极反应液，其它的条件均采用葡萄糖成对电解的最佳条件，得到表 4-22 的结果。

表 4-22 蔗糖作阴极原料成对电解合成甘露醇、山梨醇和葡萄糖酸盐

| 实验编号  | 阴极蔗糖水解物转化率/<br>% | 产物组成/% |      | 阳极酸产率/% |
|-------|------------------|--------|------|---------|
|       |                  | 山梨醇    | 甘露醇  |         |
| 1     | 85.5             | 70.0   | 30.0 | 93.1    |
| 2     | 85.3             | 69.5   | 30.5 | 92.8    |
| 3     | 85.6             | 69.3   | 30.7 | 93.0    |
| 4(平均) | 85.6             | 69.6   | 30.4 | 93.0    |

由上表可见，采用葡萄糖的成对电解工艺条件，阴极以蔗糖为原料，阳极以葡萄糖作原料，也成功地进行了配对，其结果与单极反应相吻合，阴极的转化率达 85.6%，甘露醇和山梨醇在产物中的组成分别为 30.4% 和 69.6%，阳极葡萄糖酸的产率为 93.0%，整个电解槽的总产率为 178.6%。

用蔗糖作原料，总产率有了进一步提高，特别是总醇中甘露醇的组成也有较大的提高。因此，用蔗糖作阴极原料，总经济效益会有所提高。此工艺流程如图 4-23 所示：

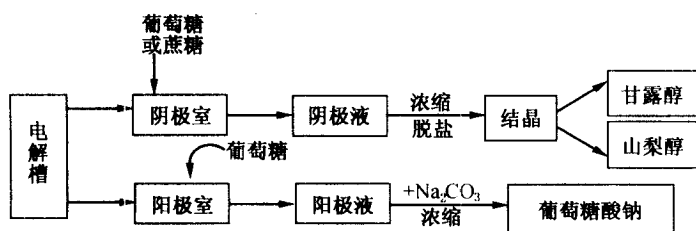


图 4-23 成对电解葡萄糖或蔗糖合成甘露醇、山梨醇和葡萄糖酸盐工艺流程图

在上述条件下，阴极葡萄糖的转化率 74.6%，甘露醇和山梨醇的组成为 20.5% 和 79.5%，阳极酸的产率 93.0%，整个电解槽的总产率为 167.6%。在此基础上，又以蔗糖作原料，水解后的转化糖进行阴极还原，按照成对电解葡萄糖的最佳工艺条件进行电解，阴极蔗糖水解物的转化率达 85.6%，阳极葡萄糖酸的产率达 93.0%。这与成对电解葡萄糖相比，总产率有进一步提高，特别是总醇中甘露醇的组成也有很大的提高，因此用蔗糖作阴极原料，其经济效益会更高。

## § 12 甘露醇和山梨醇在硼砂水溶液中的旋光性分析

甘露醇和山梨醇是两种非常重要的由生命体派生出来的化学

物质,二者互为同分异构体,广泛用于医药、食品、化工及化学分析等许多领域。随着对甘露醇应用的研究,其市场需求日趋旺盛。国外对甘露醇的研究很多<sup>[71~73]</sup>,其中遇到的最大难题之一就是如何准确地检测甘露醇和山梨醇的含量。国外研究者<sup>[74]</sup>大多采用高效液相色谱(HPLC)进行检测,但是由于甘露醇和山梨醇各自的性质,必须使用专用色谱柱和配套的检测器(如蒸发光散射检测器、示差折射检测器等),国内一般实验室和工厂难以具备这样的条件,因而寻找一种设备简单、经济的检测方法是当务之急。为此,作者在阴极还原葡萄糖研制甘露醇和山梨醇的过程中,考察了甘露醇和山梨醇的稳定性,对前人使用旋光仪测定甘露醇和山梨醇的方法进行了研究,在甘露醇和山梨醇水溶液中加入少量的硼砂,大大提高了检测的灵敏度和准确度,证明旋光法是一种设备简单而实用的检测方法。

## 12.1 实验测定

### 12.1.1 实验仪器与条件

圆盘旋光仪(型号 WXC-4),电子读数天平(型号 AEL-160, 0.1mg日本产),测量管(2.08dm)。

甘露醇(AR),山梨醇(CP),硼砂(GR),所使用的水均为离子交换水。

### 12.1.2 实验操作

#### 1. 旋光仪零点的测定

用离子交换水洗涤测量管3遍,然后用水把测量管注满,排出气泡,用恒温槽保持测量管温度为20℃,测定水的旋光度 $\alpha = 0^\circ$ 。

#### 2. 甘露醇和山梨醇在硼砂水溶液中旋光度的测定

准确称量甘露醇和(或)山梨醇、硼砂(准确到0.0001g),用少量水溶液,在500mL容量瓶中定容,旋转1h,测量旋光度。

## 12.2 结果与讨论

### 12.2.1 不同浓度的硼砂对甘露醇和山梨醇旋光度的影响

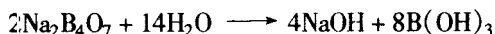
甘露醇和山梨醇在水溶液中的比旋光度  $[\alpha]_D^{20}$  ( $\rho = 10\text{g}/100\text{mL}$ ) 分别为  $-0.2^\circ \sim -0.4^\circ$ ;  $-1.5^\circ \sim -2.2^\circ$ <sup>[75]</sup>。二者的比旋光度是一个范围而不是一个定值, 可见其旋光性是不稳定的, 若直接用于测量难以得到一个准确的数值, 致灵敏度降低; 再者, 在水溶液中的比旋光度都很小, 也势必造成测量误差增大。为了克服上述缺陷, 作者发现加入硼砂可以增强甘露醇和山梨醇的稳定性<sup>[76~78]</sup>, 旋光度也增大, 可以提高测量的精确度和灵敏度。鉴于这一原因, 作者测定了甘露醇和山梨醇在不同硼砂水溶液中的旋光度, 结果见表 4-23 和图 4-24。

表 4-23 甘露醇和山梨醇在不同硼砂水溶液中的旋光度<sup>①</sup>

| 编号 | 硼砂含量/<br>% | 甘露醇<br>旋光度/(°) | 甘露醇比<br>旋光度/(°) | 山梨醇<br>旋光度/(°) | 山梨醇比<br>旋光度/(°) |
|----|------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| 1  | 2.50       | 0.75           | 3.61            | 0.25           | 1.20            |
| 2  | 3.20       | 1.30           | 6.25            | 0.35           | 1.68            |
| 3  | 6.40       | 2.90           | 13.9            | 0.65           | 3.13            |
| 4  | 9.60       | 4.00           | 19.2            | 0.90           | 4.33            |
| 5  | 12.8       | 4.80           | 23.1            | 1.00           | 4.81            |
| 6  | 16.0       | 5.10           | 24.5            | 1.00           | 4.81            |
| 7  | 19.2       | 5.30           | 25.5            | 1.05           | 5.05            |

① 甘露醇和山梨醇的质量分数均为 10%, 温度为 20℃。

由表 4-23 和图 4-24 可以看出, 在硼砂水溶液中甘露醇和山梨醇的旋光度发生了变化, 即由左旋变为右旋且随着硼砂质量分数的增大, 甘露醇和山梨醇的旋光度 (或比旋光度) 也逐渐增大, 即由  $0.75^\circ$  升至  $5.30^\circ$  及  $0.25^\circ$  升至  $1.05^\circ$ 。当硼砂的含量为 12.8% 时, 二者的旋光度逐渐出现平台, 即均达到了稳定状态。这是因为甘露醇和山梨醇在纯水溶液中主要以氢键缔合, 为左旋构型, 而在硼砂水溶液中, 由硼砂水解生成的硼酸会与甘露醇和山梨醇发生如下反应:





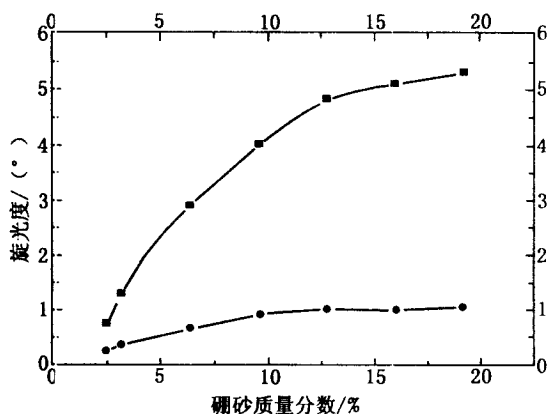
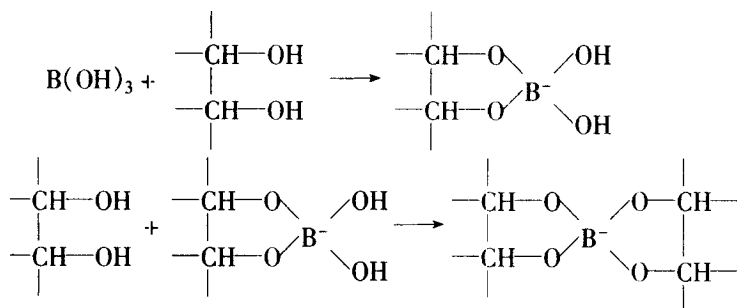


图 4-24 甘露醇和山梨醇在不同硼砂水溶液中的旋光度

形成了一个四配合体的阴离子，它非常稳定，并使甘露醇和山梨醇的左旋构型变为右旋构型。当硼砂的含量为 12.8% 时， $\alpha_{\text{甘}} = 4.80^\circ$ ， $\alpha_{\text{山}} = 1.00^\circ$ ，二者的旋光度差别较大，也会使测量的误差减少。考虑到硼砂在水中的溶解度及实验结果，选测定甘露醇和山梨醇旋光度时硼砂的最佳质量分数为 12.8%。

#### 12.2.2 静置时间对甘露醇和山梨醇旋光度的影响

由于水解反应和配合反应均为平衡反应，所以作者在不同静置时间测定了甘露醇和山梨醇在硼砂含量为 12.8% 时的旋光度，

结果见表 4-24 和图 4-25。由表和图可以看出,静置 40min 后,其旋光度趋于极值,反应达到了最终平衡,因此选用静置 1h 为测定的最佳时间。

表 4-24 不同静置时间时甘露醇和山梨醇混合物的旋光度<sup>①</sup>

| 编 号 | 静置时间/min | 旋光度/(°) |
|-----|----------|---------|
| 1   | 0        | 2.90    |
| 2   | 10       | 2.95    |
| 3   | 20       | 3.00    |
| 4   | 30       | 3.04    |
| 5   | 40       | 3.05    |
| 6   | 50       | 3.05    |
| 7   | 60       | 3.05    |

① 甘露醇和山梨醇的质量各占一半,总质量分数为 10%,温度为 20℃,硼砂含量为 12.8%。

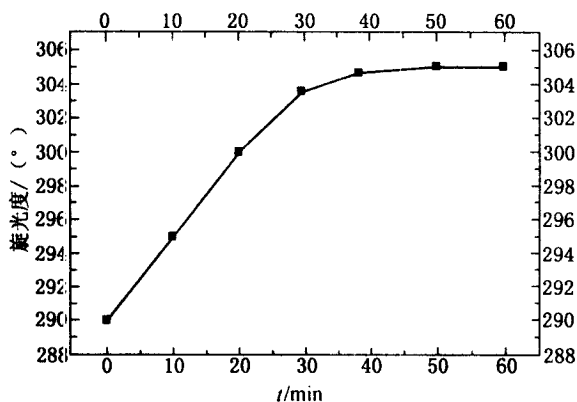


图 4-25 不同静置时间甘露醇和山梨醇混合物的旋光度

### 12.2.3 甘露醇和山梨醇标准曲线的绘制

为了能够利用旋光度测定甘露醇和山梨醇混合物的质量分数,根据旋光度具有加和性的特征,在最佳测定条件下(硼砂含量为 12.8%,静置时间为 1h,温度为 20℃),测定甘露醇和山梨醇

不同质量比的旋光度，绘制出了标准曲线，见表 4-25 和图 4-26

表 4-25 甘露醇和山梨醇混合物的旋光度①

| 编 号 | $m(\text{甘露醇}):m(\text{山梨醇})$ | 旋光度/ $^{\circ}$ |
|-----|-------------------------------|-----------------|
| 1   | 3:1                           | 0.90            |
| 2   | 2:1                           | 3.65            |
| 3   | 1:1                           | 3.05            |
| 4   | 1:2                           | 2.40            |
| 5   | 1:3                           | 2.05            |

① 甘露醇和山梨醇的总质量为  $5g$ 。

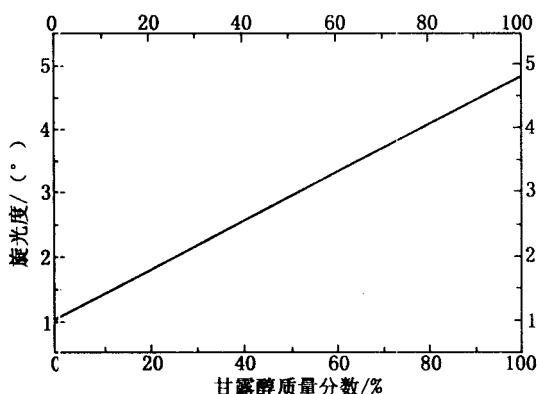


图 4-26 甘露醇和山梨醇混合物的标准曲线

由图 4-26 可以看出，甘露醇和山梨醇混合物的旋光度对甘露醇的质量分数做图得到一条直线，是成正比的。这样的标准直线的准确度要比曲线的高得多。根据此标准直线，测量出甘露醇和山梨醇混合物的旋光度就可以直接读出甘露醇和质量分数。

#### 12.2.4 旋光度测定甘露醇和山梨醇混合物的质量分数准确度的检验

根据测定甘露醇和山梨醇旋光度的最佳条件，作者测得表

4-26数据,并与理论值作了比较。理论值可根据公式:

$$\alpha_{\text{总}} = \alpha_{\text{甘}} + \alpha_{\text{山}} = ([\alpha]_{\text{D}}^{20} \cdot w_{\text{甘}} \cdot 1 + [\alpha]_{\text{D}}^{20} \cdot w_{\text{山}} \cdot 1) / 100$$

求得。

表 4-26 旋光度实测值与理论值的比较

| 编号 | $w(\text{甘露醇})/\%$ | $w(\text{山梨醇})/\%$ | 实测值/ $^{\circ}$ | 理论值/ $^{\circ}$ | 误差/ $\%$ |
|----|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|----------|
| 1  | 5                  | 4                  | 3.29            | 3.28            | 0.3      |
| 2  | 4                  | 6                  | 2.51            | 2.52            | 0.4      |
| 3  | 2                  | 8                  | 1.75            | 1.76            | 0.5      |

由上表可见,实测值与理论值的误差很小,最大误差为0.5%,其准确度和灵敏度非常高,所以用改进的旋光度法检测甘露醇和山梨醇的质量分数是一种设备简单又经济实用的测定方法。

### 12.3 旋光度法的实际应用

作者对自行研制的阴极还原葡萄糖制备的甘露醇样品分别用旋光度法和分离提纯法进行了实际测定,见表4-27。两种方法的<sub>最大差值为1.0%,对工业生产来说,旋光度法检测甘露醇的质量分数是完全行得通的,值得大力推广。</sub>

表 4-27 旋光度法和分离提纯法测定甘露醇质量分数的比较

| 方 法   | $w(\text{甘露醇})/\%$ |      |     |
|-------|--------------------|------|-----|
|       | 1                  | 2    | 3   |
| 旋光度法  | 20                 | 15   | 10  |
| 分离提纯法 | 19.5               | 14.2 | 9.0 |
| 差值    | 0.5                | 0.8  | 1.0 |

### 参 考 文 献

- [1] 张宏坤,顾登平,成对电合成技术,电化学,1999,5(3):304~309
- [2] 侯钰,顾登平,成对电解合成乙醛酸,化学世界,1992,1:37~39
- [3] 张宏坤,顾登平,成对电解同时合成丁二酸和乙醛酸,精细化工,1997,5:56~57
- [4] 李珊,张宏坤,顾登平成对电解同时合成葡萄糖酸和丁二酸,精细化工,1998,15

(增刊):282 ~ 284

- [5] 顾登平,马宝德等.成对电解合成乙醛酸.中国专利,ZI91102452
- [6] 张力田.碳水化合物化学.北京:轻工业出版社,1988
- [7] Miljkovic Dusan et al. Spectrophotometric determination of calcium Dgluconate. J. Serb. Chem. Soc. 1989, 54(1):47 ~ 50
- [8] Miljkovic D., Vakojevic N., Popsavin, et al. New methods for the preparation of D - gluconic acid from D - glucose in neutral medium. Zb. Matice Srp. Priro. Nauke., 1989, 77:89 ~ 93
- [9] Besson., et al. Oxidation of glucose and gluconate on Pt / Pt/Bi and Pt/Au catalysts. Red. Trav. chim. pays - Bas, 1996, 115 (4):217
- [10] 李志进. Pd - Bi/C催化氧化法制葡萄糖酸钙的研究. 现代化工, 1996, 12:29
- [11] Grigoryeva I. e. et al. Catalytic oxidation of glucose with oxygen in strongly acidic solution. Synthesis of gluconic acid. Latv. Kim. Z., 1993, 6:707 ~ 713
- [12] Yang Rui - jin, Wu Xin - tao, We Fang. Production technique of gluconate and oxidation of glucose. Shipin Gongye Keji, 1995, 3:22 ~ 23
- [13] Shumateva N. F., et al. Hydrogenation of aqueous and water - alcohol solution of glucose on a fix - bed catalyst during intense mixing. I. Hydrogenation on a Nickel - titanium catalyst. Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, ser. Khim., 1984, 6:27 ~ 31
- [14] Khakimov Yu. S., et al. Use of modified catalysts during hydrogenation of glucose into sorbitol. Uzb. Khim. Zh., 1988, 2:57 ~ 59
- [15] A. Howaldt, Michael et al. Simultaneous conversion of glucose fructose mixtures in a membrane reactors. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1988:542
- [16] R. Bert W. Cothelia, et al. Production of Sorbitol and gluconic acid by premeabilized cells of zymomonas mobilis. Appl. Microbial Biotechnol. 1991, 35(2):144 ~ 148
- [17] Sahm H., Loos H., Rehr B., et al. Production of sorbitol and gluconic acid by zymomonas mobilis. Bial. wet. 1994, 59(4B):2403 ~ 2410
- [18] Kim Dong Man, Kim Hak Sung. Continuous Production of gluconic acid and sorbitol from Jerusalem artichoke and glucose using an oxido - reductase of zymomonas mobilis and inulinase. Biotechnolo. Bioeng. 1992, 39(3):336 ~ 342
- [19] Uwe Iske, Jechorek Mirke, Babel Wolfgang, et al. Improving Yields in gluconic acid manufacture from glucose with Acetobacter Methanolicus. ger. Appl. 341, 790, 1990, 6:19
- [20] Intiyot yaowanite. Formation of Sorbitol and gluconic acid by permeabilized cells of zymomonas. Microb Util. Renewable Resour. 1995, 9:293 ~ 297
- [21] Nidetzky Bernd, Fuerlinger Monika, Gollhofer Dorothee et al. Improved operational stability of cell - free glucose - fructose oxidoreductase from zymomonas mobilis for efficient synthesis of

sorbitol and gluconic acid in a continuous ultrafiltration membrane reactor. *Biotechnol. Bioeng.* 1997, 53(6):623 ~ 629

- [22] Vroemen A. J. , Beverini M. , Neth. Appl. NL10 03, 095, 1995, 5(12):32
- [23] Wilbery K. Q. , alves T. L. M. , Nobrega K. . Enzymic catalysis by permeabilized cells. *Braz. J. che. Eng.* , 1997, 14(4):347 ~ 353
- [24] Nidetzky B. , Furlinger M. , Gollhofer D. , et al. simultaneous enzymic synthesis of gluconic acid and sorbitol. Production, purification and application of glucosefructose oxidoreductase and gluconolactonase. *Appl. Biochem. Biochnol.* , 1997, 63 ~ 65:173 ~ 188
- [25] Becerik I. Kedingan F. . Electrocaalytic properties of platinum particle incorporated with polypyrrole films in D - glucose oxidation in phosphate media. *J. Electroanal. Chem.* , 1997, 436 (1 - 2):189 ~ 193
- [26] Wenkin M. . Renard C. , Ruiz P. , et al. Promoting effects of bismuth in carbonsupported bimetallic bismuth - palladium catalysts for the selection oxidation of glucose to gluconic acid. *Stud. Surf. Sci. Catal.* , 1997, 110:517 ~ 526
- [27] Besson Michele, Lahmer Faousy, Gaiezot Pierre, et al. Catalytic oxidation of glucose on bismuth palladiumcatalysts. *J. Catal.* , 1995, 152(1):116 ~ 121
- [28] Marioli Juan M. , Kuwana theodore. Electrochemical Characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes. *Electrochim. Acta*, 1992, 37(7):1187 ~ 1197
- [29] H. S. Isbell, H. L. Frash, J. Kes. Natl. Bur. stands, 1931, 6:1145
- [30] Isbell H. S. , et al. *J. Electrochem. Soc.* , 1932, 8:571
- [31] 郭子成, 顾登平. 葡萄糖电解氧化制取系列葡萄糖酸盐的研究. *精细化工*, 1998, 15 (增刊):268 ~ 271
- [32] 孙桂芳. *湘潭大学自然科学学报*, 1991, 13(2):85 ~ 87
- [33] G. T. MarTo, A. Gloria, J. Carlos. Electrochemical. production of Calcium gluconate. *Rev. Colomb. quim.* 1996, 25(1 - 2):23 ~ 24
- [34] C. N. Maria, A. Eduardo, Z. D. Roque. Conditions for anodic Oxidation of glucose and preparation of calcium gluconate. *An. Assoc. Bras. Quim.* 1998, 47(1):10 ~ 16
- [35] Opovic Ksenija D, Tripkovic Amalija V. Electrosynthesis of calcium gluconate. *Hem. Zbornik* , 1996, 50(10):405 ~ 409
- [36] Agladze Gorjij K, Gamekeli Boris I, Dolishvili Madona O. , et al Process for preparing Calcium gluconate[p]. *U. S. S. R:1,810,346*, 1991 - 03 - 12
- [37] Aceves Hernandez Juan M. Calcium and other gluconate from glucose, A simple and inexpensive electrosynthesis experiment, *chim. oggi.* , 1990, 8(4):73 ~ 74
- [38] Chou Tse - chuan, et al. The roles of redox mediators in the anodic oxidation of glucose.

Chem. Eng. Commun., 1987, 51(1 ~ 6): 47 ~ 62

- [39] M. Fedoronko, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem., 1974, 29: 107
- [40] N. q. Belenkaya, N. A. Belozersky, Zh. obshch. Khim., 1949, 19: 1664
- [41] A. B. Kassim, C. L. Rice, A. T. Kuhn, J. appl. Electrochem, 1981, 11: 261
- [42] A. B. Kassim, C. L. Rice, A. T. Kuhn, Cathodic Reduction of glucose. J. chem. Soc. Faraday Trans., 1981, 77(1), 683 ~ 695
- [43] Chou Tse - chuan, CHEN Wen - Janq, TIEE Hsien - ju, et al. Adsorption and electro kinetics of Glucose Reduction. Electrochimica Acta, 1985, 30(12): 1665 ~ 1674
- [44] D. Roman, E. R. Francisco. Cathodic reduction of glucose to form sorbitol in a cell divided by anion - exchange membrane. Rev. Soc. Quim., 1995, 39(4): 147 ~ 158
- [45] A. B. Kassim, C. L. Rice, A. T. Kuhn. Formation of sorbitol by Cathodic reduction of glucose. Journal of Applied electrochemistry, 1981, 11: 261 ~ 267
- [46] H. J. Creighton, Trans, Electrochem. Soc. 1939, 75: 289
- [47] 李玮, 顾登平, 张宏坤等, 成对电解技术在有要电合成中的应用, 精细化工, 1998, 15(增刊)
- [48] M. M. Baizer, paired electrosynthesis. in organic electrochemistry. An introduction and a Guide. 2nd ed. H. Land. New York, 1991: 1421
- [49] P. N. Pintauro, D. K. Johnson, K. Park, et al. The Paired electrochemical synthesis of sorbitol and gluconic acid in undivided flow cells. I. Journal of applied electrochemistry, 1984, 14: 207 ~ 220
- [50] K. Park, P. N. Pintauro, M. M. Baizer, et al. Flow Reactor Studies of the Paired Electro - oxidation and Electroreduction of Glucose. J. Electrochem. Soc., 1985, 132(8): 1850 ~ 1855
- [51] K. Park, P. N. Pintauro, M. M. Baizer, et al. Current efficiencies and regeneration of poisoned Raney nickel in the electrohydrogenation of glucose to sorbitol. Journal of Applied electrochemistry, 1986, 16: 941 ~ 946
- [52] Li Wei, Guo Zi - cheng, et al. Preparation of gluconic acid and sorbitol by electrolysis of glucose in pairs. Xiandai Huagong, 1994, 14(7): 21 ~ 24
- [53] Li Hong - mei, Li wei, Gu Deng - ping. The paired electrochemical synthesis of gluconic acid and sorbitol. Collect. Czech. chem. commun., 1995, 60(60): 928 ~ 934
- [54] Jokic A. Ristic N., Jaksic M., et al. Simultaneous electrolytic production of sorbitol and gluconic acid from glucose. Bull. Electrochem., 1991, 7(10): 461 ~ 465
- [55] 顾宏邦等, 葡萄糖电解氧化法制取葡萄糖酸锌. 有机电化学及其工业应用, 上海: 上海科学技术出版社, 1991. 148 ~ 152
- [56] Juan M. Marioli, Theodore Kuwan. Electrochemical characterization of carbohydrate oxidation

- at copper electrodes. *Electrochimica acta*, 1992, 37(7): 1187 ~ 1197
- [57] K. B. Kokoh, J. M. Leger, B. Beden, et al. On line chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of D - glucose on pure and adatoms modified Pt and Au electrodes - Part II . alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 1992, 37(11): 1909 ~ 1918
- [58] Manuel M. Baizer. Recent developments in organic synthesis by electrolysis. Tetrahedron report number 161. 1989, 6: 935 ~ 966
- [59] M. L. Wolfrom. W. L. Lewis. The reactivity of the methylated sugar( II ). The action of dilute alkaline tetramethyl glucose. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, 50: 837 ~ 854
- [60] E. H. Rood. Chemistry of carbon compounds. 上海: 中外科学书社, 1955, 1228
- [61] 王瑞芝, 王贵生, 顾登平. 常温常压下的蒸发(或脱水)特征红外辐射技术的应用. 河北师范大学学报(自然科学版), 1999, 23(4): 508 ~ 509
- [62] 吴守国, 程爱丽. 有机电合成反应类型及相关问题. 精细化工, 1998, 15(增刊): 319 ~ 322
- [63] H. T. 库特利雅大采人等. 应用电化学. 上海: 复旦大学出版社, 1992. 9
- [64] K. Junghans. *chem. Ber.* 1973, 106: 3465
- [65] Tatsue, T. Yarsada, H. Takahashi, et al. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1986, 59: 3690
- [66] A. M. Couper, D. Pletcher, F. C. Walsh. Electrode materials for electrosynthesis. *Chem. Rev.*, 1990, 90: 840
- [67] Peter, T. Kissinger, William R. Heineman. Laboratory techniques in electroanalytical chemistry, Second edition
- [68] 龚竹青. 理论电化学导论. 长沙: 中南工业大学出版社, 1988, 395
- [69] Jacques. Chaussard, Jean - claude Foest, Jean - yves Nedelec, et al. Use of sacrificial anodes in electrochemical functionalization of organic halides. *Journal of synthesis organic chemistry*, 1990, 5: 369 ~ 430
- [70] Scottomayor M. J., Silva Fernando. Adsorption of mannitol and sorbitol on gold( III ). *J. Electroanal. chem*, 1994, 376(1 - 2): 59 ~ 64
- [71] Nidetzky Bend, Furlinger Monika, Gollhofer Dorothee, et al. Simultaneous Enzymic synthesis of Gluconic acid and sorbitol[ J ]. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1997, 63 ~ 65: 173 ~ 188
- [72] LIAO Gui - xiu, LI Tong - mao. Determination of sorbitol and mannitol by capillary gas chromatography[ J ]. *Huaxue Shijie*. 1996, 37(5): 267 ~ 270
- [73] LI Hong - mei, LI Wei, GUO Zi - cheng, GU Deng - ping. Preparation of gluconic acid and sorbitol by electrolysis of glucose in paris[ C ]. *Collect. Czech. chem. commun.* 1995, 60(6): 928 ~ 934



- [74] B. Herbre. eau, M. Lafosse, L. Morin – Allory, et al. High performance Liquid chromatography of raw sugars and polyols using bonded silica gels[J]. Chromatographia. 1992, 33(7 ~ 8): 325 ~ 330
- [75] 马贵生, 李建华, 张泰等, 化学试剂国内外标准手册 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 1994, 57
- [76] G. S. Manka. Inorganic chemistry [M]. New Dehli: Tata mcgraw – hill publishing company limited, 1962, 233
- [77] J. C. Bailar J R., HJ Emeleus. Comprehensive inorganic chemistry [M]. New Jersey: D. Van Nostrand company Inc., 1995, 543
- [78] F. Albert Cotton, G. Wilkinson. Advanced inorganic chemistry [M]. London: Interscience publishers, 1962, 745
- [79] 顾登平, 张越. 成对电解同时合成甘露醇、山梨醇和葡萄糖酸盐. 精细化工; 2000, 10: 576
- [80] 赵建玲, 张越, 顾登平. 河北师范大学学报, 2000, 2
- [81] 张越等. 甘露醇和山梨醇在硼砂水溶液中旋光性研究. 精细化工, 2000, 8: 484

(本章实验数据由张越硕士完成)

## 第 5 章 成对电合成的新应用

### § 1 以四碳不饱和酸为原料成对电合成 1,2-二醇类化合物

#### 1.1 引言

环氧化合物、1,2-二醇化合物、邻卤代醇是重要的有机化合物，可以通过水解、消除等反应相互转换。迄今为止，可用多种方法合成这些化合物。合成环氧化合物，常用的方法是以钨酸盐、钼酸盐以及相应的金属有机聚合物为媒质催化 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，氧化烯烃<sup>[1~6]</sup>。1,2-二醇化合物可用  $\text{OS}(\text{VIII})$  或其它催化剂氧化合成<sup>[7]</sup>。邻卤代醇由烯烃与次卤酸 ( $\text{HCl}$ 、 $\text{HBrO}$ ) 反应合成。以钒化合物催化氢氧化物或  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化烯烃，发生环氧化反应，即使  $\text{O}_2^{2-}$  反应液浓度低，也有很高的活性。 $\text{Na}_3\text{VO}_4$  和  $\text{VO}(\text{acac})_2$  [bis(acetylacetonato)vanadyl] 最具代表性<sup>[8~10]</sup>。为使反应后催化剂更容易分离以及增加催化剂的稳定性，将  $\text{VO}(\text{acac})_2$  均匀地附着在聚苯乙烯上生成共聚物，此催化剂已用于多种烯烃的环氧化反应<sup>[11~14]</sup>。以  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Na}_2\text{WO}_5$  为媒质，催化阴极产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化含硫化物、亚砷、羟胺和硫脲已获得成功。又如把烯烃氧化成相应的环氧化物，也获得成功。实验证明， $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{WO}_4^{2-}$  反应生成的  $\text{WO}_5^{2-}$  浓度低时，烯烃被氧化成环氧化物的反应不能实现。从还原电位上看， $\text{Na}_3\text{VO}_4$  比  $\text{O}_2$  更易还原，但  $\text{VO}(\text{acac})_2$  相对稳定。因此选  $\text{VO}(\text{acac})_2$  作为媒质催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  阴极氧化烯烃成环氧化物更为理想。

电氧化方法已应用于环氧化物的合成。马来酸、富马酸发生

电化学反应, 阳极生成邻溴代醇, 阴极生成环氧化物, 水解得到酒石酸<sup>[15]</sup>。对于以金属卟啉为催化剂催化烯烃电氧化反应和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电合成, 已有研究<sup>[16]</sup>。

我们的工作: 阴极以  $\text{VO}(\text{acac})_2$  作媒质间接电氧化四碳不饱和酸成环氧化物, 阳极以  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  为媒质间接电氧化四碳不饱和酸成邻溴代醇, 然后把阴极间接电氧化体系与阳极间接电氧化体系组成一个系统, 就可实现 1,2 - 二醇类化合物的成对电合成。电解后, 通过化学方法把 1,2 - 二醇类化合物转化成其它化合物。

以马来酸为反应物, 研究了影响阴极间接电氧化反应的多种因素: pH 值、温度、电流密度、氧化还原媒质  $\text{VO}(\text{acac})_2$  的浓度、电量。对阳极生成邻溴代醇的反应条件进行了优化。在最佳条件下, 其它烯烃也可发生环氧化反应。成对电合成反应仪器: H—型隔膜电解槽或 U—型无隔膜电解槽。还研究了在混合溶剂 ( $\text{H}_2\text{O}$  和正丁基乙醇体积比 1:1) 中, 苯乙烯的阴极环氧化反应, 制备了以聚苯乙烯为载体的  $\text{VO}(\text{acac})_2$  催化剂, 并研究了其在水溶液中的活性。

## 1.2 实验

### 1.2.1 电解合成

实验采用 H—型高氟化离子交换树脂隔膜电解槽和带电磁搅拌的 U—型无隔膜电解槽, 阴极为石墨 ( $12\text{cm}^2$ ), 阳极为 DSA ( $0.5 \sim 4\text{cm}^2$ )。对阴极间接电氧化, H—型隔膜电解槽, 阴极液为  $0.1\text{mol/L Na}_2\text{HPO}_4$  (60mL)、烯烃 ( $16\text{mmol/L}$ )、 $\text{VO}(\text{acac})_2$  ( $2\text{mmol/L}$ ); 对阳极间接电氧化, 阳极液为  $0.1\text{mol/L Na}_2\text{HPO}_4$  (30mL)、NaBr ( $0.05\text{mol/L}$ ) 对成对电合成 1,2 - 二醇类化合物, 电解液为  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $0.1\text{mol/L}$ )、烯烃 ( $16\text{mmol/L}$ )、 $\text{VO}(\text{acac})_2$  ( $0.05\text{mol/L}$ )、NaBr ( $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。电解后, 加入  $5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$  至 pH 值为 1, 温度  $50 \sim 60^\circ\text{C}$ , 保持 1h 则环氧化物水解为 1,2 - 二醇; 苯乙烯的阴极环氧化, 电解采用 H—型陶瓷隔膜电解槽, 用水与正丁基乙醇 (体积比 1:1) 60mL 作混

合溶剂、NaCl(0.1mol/L)、苯乙烯(16mmol/L)、VO(acac)<sub>2</sub>(2mmol/L), 装置同上。阴极氧气以 50mL/min 不断通入, 电解液的 pH 值通过加入 5mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节, 通入电量 2F/mol。

### 1.2.2 以聚苯乙烯为载体 VO(acac)<sub>2</sub> 催化剂的制备

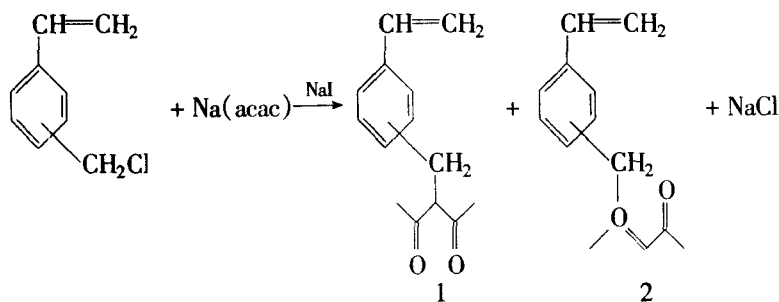
#### 1. 反应物的提纯

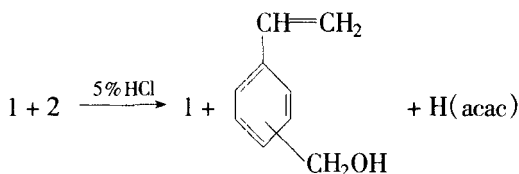
氯甲基苯乙烯(*o-p*)(500mL), 二乙烯基苯(500mL), 先用 0.2mol/L NaOH(500mL) 洗去聚合反应阻聚剂, 然后用蒸馏水洗涤几次至水相成中性, 加入无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 放置过夜。真空蒸馏干燥的氯甲基苯乙烯和二乙烯基苯。

#### 2. 单体制备

在 500mL 烧瓶中加入氯甲基苯乙烯(70mL, 0.5mol), 一水和丙酮酸钠盐(77g, 0.55mol), NaI(8g, 0.55mol), 丙酮(300mL), 搅拌得到均相悬浊液, 40~50℃反应 1.5h。反应后溶液呈黄色, 过滤除去 NaCl 后, 真空蒸馏除去丙酮。用 5% HCl 溶液 400mL 洗涤残渣, 然后用苯萃取, 再真空蒸馏除去全部苯, 得到一种黄色油状物(单体 1, 30mL, 产率 38%), 其 <sup>1</sup>HNMR 谱图显示: 化学位移 δ 为 2.0~2.2(甲基, 单峰), 3.15(亚甲基, 双峰), 3.5(亚甲基, 单峰), 3.9(甲基, 三峰), 5.1~6.7(双键上质子), 6.9~7.4(芳环质子)。

红外光谱显示  $\text{H}-\text{C}=\text{C}-$  中 C—H 伸缩振动频率 3000~3100cm<sup>-1</sup>, >C=O 振动频率 1750cm<sup>-1</sup>, 与文献[16]相符。单体制备反应式如下所示:





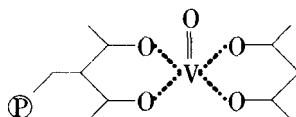
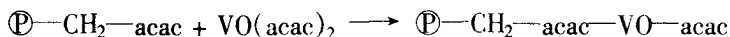
### 3. 单体聚合反应

将单体 1 (18g, 0.083mol)、二乙烯基苯(2g, 0.0154mol)、过氧化苯甲酰(0.2g)的混合物加入到 100mL 水中, 得到 1g 明胶, 0.6mL 0.1%的亚甲基蓝。搅拌加热至 70°C 保持 2h, 90°C 保持 4h。过滤, 50°C 真空干燥 10h, 用苯在 Soxhlet 萃取器中隔夜萃取。

聚合物交联程度 10%(质量分数), 16%(物质的量分数)。

### 4. 聚合物为载体 VO(acac)<sub>2</sub> 催化剂的制备

将干燥聚合物(10g, 0.037mol)和 VO(acac)<sub>2</sub>(1.1g, 0.004mol)加入到 40mL 丙酮中, 室温搅拌 1.5h, 生成蓝绿色小珠, 过滤, 干燥, 过筛, 选 20~100 目的小珠做催化剂。



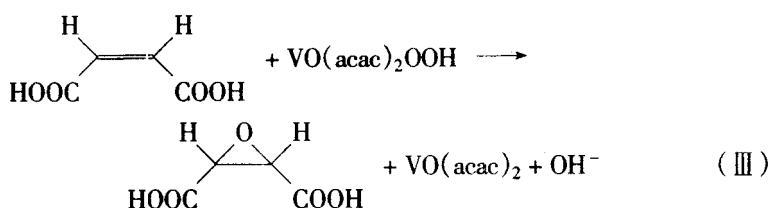
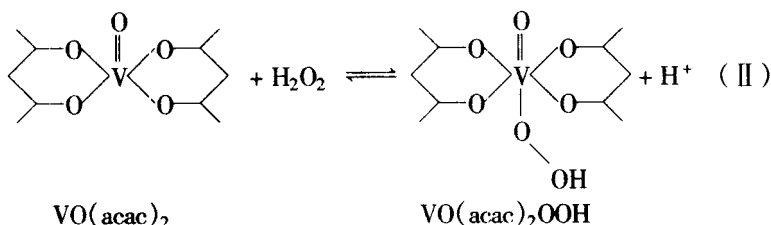
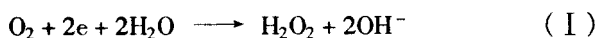
### 5. 钒含量的测定

按文献 [14] 制备钒离子标准溶液。通过 ICP-MS 分析 0.41mmol/g 树脂的金属钒含量。

#### 1.3 实验结果和讨论

1.3.1 以 VO(acac)<sub>2</sub>/VO(acac)<sub>2</sub>OOH 作氧化还原媒质, 催化阴极产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化马来酸成环氧化物

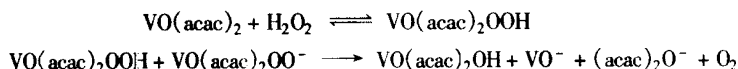
以 VO(acac)<sub>2</sub> 作为四碳不饱和酸环氧化反应的催化剂。为提高阴极生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的电流效率, 此反应在离子缓冲液中进行, 反应如下式所示:



根据文献[17]，研究了影响阴极环氧化反应的因素，证实了反应机理。

### 1. pH 值的影响

图 5-1 表明，酸度对马来酸环氧化反应的电流效率影响很大。根据马来酸、富马酸研究结果表明，下列反应在通常条件下就可发生：



此反应历程解释了高 pH 值促使  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  分解的原因。另外，在乙醇中加入酸或碱可以抑制  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{VO}(\text{acac})_2$  的分解，这说明， $\text{VO}(\text{acac})_2$  对  $\text{O}_2$  没有催化活性。为提高电流效率，应避免  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OO}^-$  的生成，同时，又要保证  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  的生成及稳定。水溶液的 pH 值要有利于马来酸环氧化反应，pH 值对电流效率的影响很大。

### 2. 温度的影响

反应(Ⅲ)是吸热反应,反应(Ⅰ)是放热反应,经研究得出50℃时电流效率最高,随温度升高,虽然反应(Ⅲ)电流效率增大,但生成环氧琥珀酸的电流效率明显下降。见图5-2。

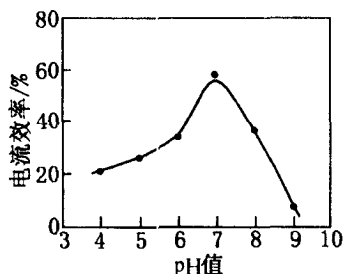


图 5-1 pH 值对马来酸阴极环氧化反应电流效率的影响

电流密度:  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  
温度  $50^\circ\text{C}$ ; 电量:  $2\text{F}/\text{mol}$

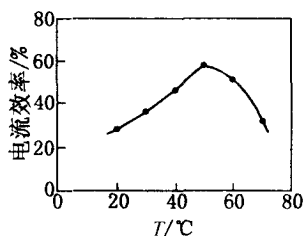


图 5-2 温度对马来酸阴极环氧化电流效率的影响

电流密度:  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  
pH = 7; 电量:  $2\text{F}/\text{mol}$

### 3. 电流密度的影响

从图 5-3 可以看出, 电流密度  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$  时,  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  与马来酸反应慢, 部分  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  在阴极还原。电流密度  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  时,  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  浓度高, 虽部分  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  仍被还原, 但是和马来酸反应的速率增大。结论, 电流密度  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  时, 电流效率最大。

### 4. $\text{VO}(\text{acac})_2$ 浓度的影响

$\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{VO}(\text{acac})_2$  的分解说明第二步与  $\text{VO}(\text{acac})_2$  有关<sup>[17]</sup>。图 5-4 表明, 阴极液中  $\text{VO}(\text{acac})_2$  浓度低于  $0.5\text{mmol}/\text{L}$  时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  不能快速、完全生成  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$ , 部分  $\text{H}_2\text{O}_2$  在阴极被还原成  $\text{H}_2\text{O}$ 。另外, 低浓度  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  不利于反应(Ⅲ)。 $\text{VO}(\text{acac})_2$  浓度高于  $0.5\text{mmol}/\text{L}$  时, 电流效率接近定值。

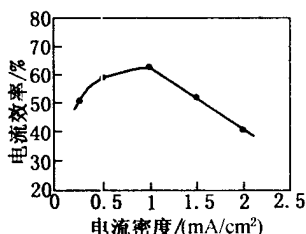


图 5-3 电流密度对马来酸阴极环氧化电流效率的影响

温度：50℃；

电量：2F/mol；pH = 7

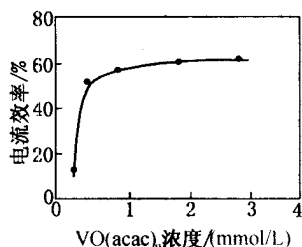


图 5-4  $\text{VO}(\text{acac})_2$  起始浓度对马来酸阴极环氧化电流密度的影响

电流密度：0.5mA/cm² 温度：50℃；  
pH = 7 电量：2F/mol

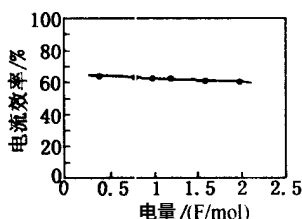


图 5-5 电量对马来酸阴极环氧化反应电流效率的影响

电流密度：1mA/cm²；

温度：50℃；pH = 7；

电量：2F/mol；

$\text{VO}(\text{acac})_2$  浓度 > 0.5mmol/L

## 5. 电量的影响

图 5-5 表明，电量对马来酸环氧化反应的电流效率无明显影响。通入 2F/mol 电量，反应物浓度足够高。

## 6. 结论

马来酸阴极环氧化反应最佳条件：电流密度：1mA/cm²；温度：50℃；pH = 7；电量：2F/mol； $\text{VO}(\text{acac})_2$  浓度 > 0.5mmol/L。

### 1.3.2 以 $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}/\text{VO}(\text{acac})_2$ 为媒质四碳不饱和羧酸阴极环氧化反应

在最佳条件下，以  $\text{VO}(\text{acac})_2/\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  为媒质，马来酸、富马酸、巴豆酸都可发生环氧化反应，生成相应的环氧化合物。表 5-1 列出三种酸发生环氧化反应的电流效率：巴豆酸最高，富马酸最低。原因是，烯烃与有机过酸反应属于亲电加成反



应<sup>[18]</sup>，巴豆酸中碳上甲基有利于亲电加成，电流效率高。马来酸二个羧基处于顺位，阻碍了中间体的生成。富马酸不能完全溶解在水溶液中，随电解进行逐渐溶解。结果，马来酸环氧化电流效率高于富马酸。

表 5-1 四碳不饱和羧酸阴极环氧化<sup>①</sup>

| 反 应 物 | 电 流 效 率/% |
|-------|-----------|
| 马来酸   | 61        |
| 富马酸   | 57        |
| 巴豆酸   | 64        |

① 电流密度 1mA/cm<sup>2</sup>; 温度 50℃; pH = 7

### 1.3.3 以 X<sub>2</sub>/X 为氧化还原媒质马来酸阳极电氧化

烯烃与次卤酸反应生成邻卤代醇，因邻氯代醇不易转化成 1,2-二醇类化合物，所以通常以 Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> 为媒质，在 pH 值为 7 时，制备邻溴代醇，反应如下：

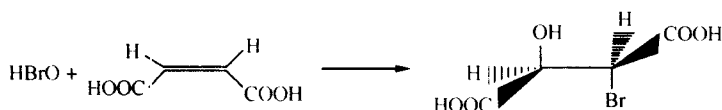
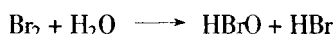


图 5-6 表明，电流密度 12mA/cm<sup>2</sup> 时，生成 2-溴-3-羟基琥珀酸的电流效率最高。

### 1.3.4 以烯烃为原料成对电合成 1,2-二醇类化合物

我们曾研制成功以顺丁烯二酸为原料，在阴极还原生成丁二酸。对此作进一步研究，根据阳极、阴极氧化结果，可实现 1,2-二醇类化合物的成对电合成，转化图如下页式中所示。

成对电合成，阴极生成环氧化物，在酸性条件下水解，生成 1,2-二醇。阳极生成邻溴代醇。反应如图 5-7 所示。

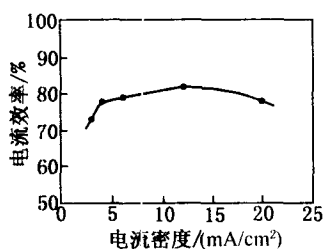
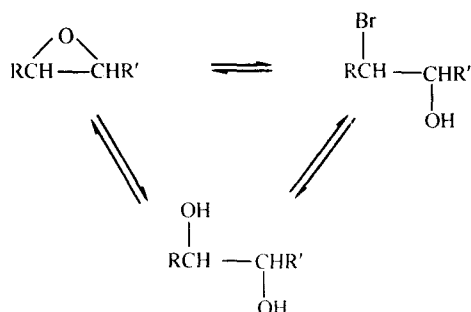


图 5-6 电流密度对阳极生成邻溴代醇电流效率的影响  
温度：50℃；pH=7；电量：2F/mol；  
VO(acac)<sub>3</sub> 浓度：2mmol/L

烯烃（马来酸、富马酸）成对电合成数据列于表 5-2。

采用 H—型隔膜电解槽，马来酸反应总电流效率最高为 145%，富马酸总电流效率 136%。若在 U—型无隔膜电解槽中，电流效率低，只有 10%~15%。U—型电解槽中电解如图 5-8 所示。图 5-9 极化曲线表明，由于 VO(acac)<sub>3</sub>OOH 在电解液中最易氧化，所以在 VO(acac)<sub>3</sub>OOH 与马来酸反应之前，它会在阳极发生氧化反应。

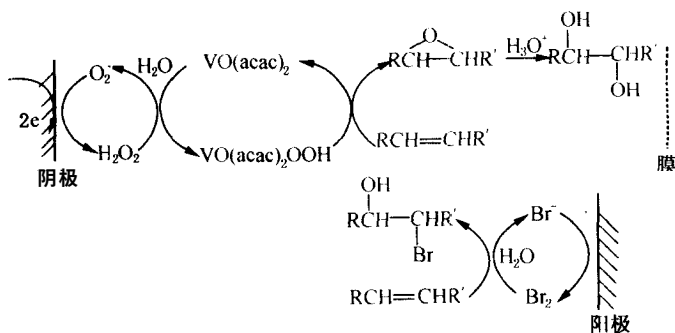


图 5-7 1,2-二醇类化合物的成对电合成

表 5-2 1,2-二醇类化合物的成对电合成①

| 反应物 | 电解槽类型 | 电流密度/(mA/cm <sup>2</sup> ) |    | 电流效率/% |    |     |
|-----|-------|----------------------------|----|--------|----|-----|
|     |       | 阴极                         | 阳极 | 阴极     | 阳极 | 全部  |
| 马来酸 | H     | 0.5                        | 3  | 57     | 72 | 129 |
| 马来酸 | H     | 0.5                        | 6  | 59     | 75 | 134 |
| 马来酸 | H     | 0.5                        | 12 | 58     | 79 | 138 |
| 马来酸 | H     | 1                          | 6  | 62     | 78 | 140 |
| 马来酸 | H     | 1                          | 12 | 64     | 81 | 145 |
| 富马酸 | H     | 0.5                        | 3  | 54     | 71 | 125 |
| 富马酸 | H     | 0.5                        | 6  | 52     | 72 | 124 |
| 富马酸 | H     | 0.5                        | 12 | 54     | 74 | 128 |
| 富马酸 | H     | 1                          | 6  | 59     | 75 | 134 |
| 富马酸 | H     | 1                          | 12 | 57     | 79 | 136 |
| 马来酸 | U     | 1                          | 3  | —      | —  | 10  |
| 马来酸 | U     | 0.5                        | 3  | —      | —  | 15  |

① 温度 50℃: pH=7。

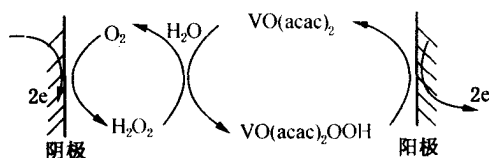


图 5-8 U—型电解槽中电解反应

### 1.3.5 以聚苯乙烯为载体的 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 催化剂在混合溶剂中催化阴极环氧化反应

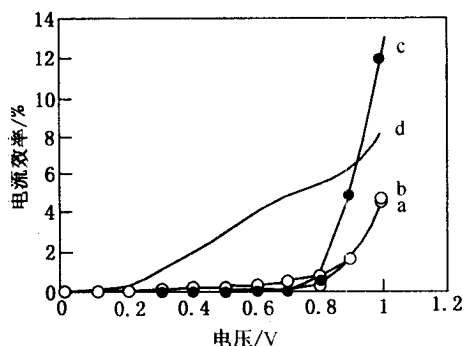


图 5-9 极化曲线 (温度 25℃)

a—底液 b—2mmol/L  $\text{VO}(\text{acac})_2$  ;

c—0.05mol/L KBr; d—2mmol/L  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$

在水与正丁基乙醇 (体积比 1:1) 混合溶剂中, 电流密度为  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 。苯乙烯阴极环氧化反应, 电流效率低, 为 24%。如表 5-3 所示。

表 5-3 苯乙烯在混合溶剂中的阴极环氧化①

| 电流密度/ $\text{mA}/\text{cm}^2$ | 电流效率/% |
|-------------------------------|--------|
| 1                             | 24     |
| 0.5                           | 15     |

① 温度 40℃。

以聚合物为载体的  $\text{VO}(\text{acac})_2$  催化剂, 在水溶液中催化马来酸的环氧化反应, 此反应不能发生。原因是催化剂不能溶于水溶液, 很难与  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、马来酸接触。

#### 1.4 结论

以  $\text{VO}(\text{acac})_2/\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  作为双键(马来酸、富马酸、巴豆酸)环氧化反应的媒质, 对阴极、阳极反应条件进行了优化。在最佳条件下, H—型隔膜电解槽中, 1,2-二醇类化合物的成对

电合成总电流效率最高达 145%。由于  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$  在阳极氧化，所以在 U—型无隔膜电解槽中反应，电流效率低。研究了混合溶液及聚苯乙烯载体  $\text{VO}(\text{acac})_2$  催化剂对环氧化反应的影响，但效果不佳。

## § 2 其它方面的成对电合成

阴极用  $\text{WO}_4^{2-}/\text{WO}_5^{2-}$  作氧化还原媒质，阳极用  $\text{Os}(\text{VIII})/\text{Os}(\text{VI})$  作氧化还原媒质组成成对电合成。阴极、阳极均以有机硫化物(如  $\text{R}-\text{S}-\text{R}$ )为原料，阴极间接电氧化合成(  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}$  )；阳极

间接电氧化也合成(  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}$  )，示意图如下：

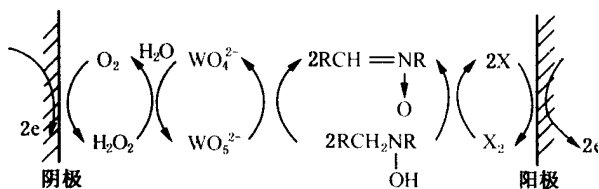


图 5-10 以  $\text{R}-\text{S}-\text{R}$  为原料成对电合成  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}$

上图的阴极通过阴极还原，使  $\text{O}_2$  还原为  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，再以  $\text{H}_2\text{O}_2$

使原料  $\text{R}-\text{S}-\text{R}$  氧化为  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{S}-\text{R}$ 。阳极使  $\text{Os(VI)}$  氧化为  $\text{Os}$

(VII),再以  $\text{Os(VII)}$  氧化  $\text{R}-\text{S}-\text{R}$  为  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{S}-\text{R}$ ，阴、阳极通过成

对电合成技术都合成同一产物  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{S}-\text{R}$ ，使电流效率大大地

提高。

在图 5-11 装置压滤式隔膜电解槽中电解得到的电流效率(如表 5-4)可达到 160%，表中阳极的电流效率数据均很高，而阴极的电流效率较低，这是由于阴极  $\text{O}_2$  还原成  $\text{H}_2\text{O}_2$  速度慢。

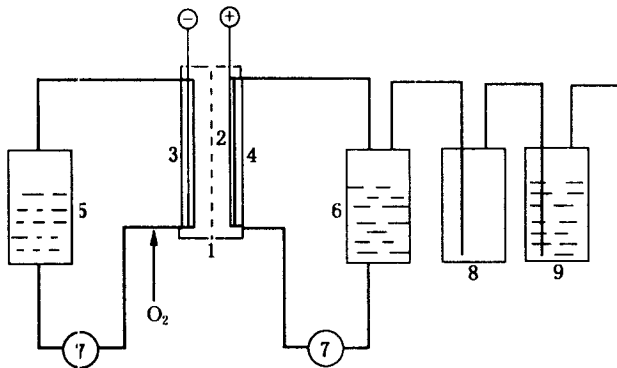


图 5-11 流动的电解槽的流动工艺

- 1—电解槽；2—Nafion 型阳离子交换膜；3—阴极；  
4—阳极；5—阴极储槽；6—阳极储槽；  
7—泵；8—波形箱；9—吸收箱

表 5-4 在隔膜电解槽中以有机硫化物 (R—S—R)  
为原料成对电合成相应的硫化砷(R—SO<sub>2</sub>—R)<sup>①</sup>

| R—                                    | 阳极电流密度/<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 流速/(cm <sup>3</sup> /min) | 电流效率/% |    |     |
|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|--------|----|-----|
|                                       |                                  |                           | 阴极     | 阳极 | 总   |
| —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH | 1                                | 100                       | 56     | 98 | 155 |
|                                       | 2                                | 80                        | 57     | 99 | 153 |
|                                       | 2                                | 150                       | 61     | 99 | 160 |
|                                       | 3                                | 100                       | 56     | 84 | 140 |
| —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH   | 2                                | 100                       | 67     | 99 | 166 |

① 阴极电流密度: 0.5mA/cm<sup>2</sup> 电解液: 0.2mol/L K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; 在阴极和阳极液硫化物含量为 20mmol/L; 通入电量 4F/mol。

在上表中可以看出: 原料 (R—S—R) 中 R 的碳数目越少, 总的电流效率越大。阴极电流密度在 1 ~ 2mA/cm<sup>2</sup> 为好, 大于 2mA/cm<sup>2</sup> 以上电流效率下降。

上例是合成含硫的有机化合物。除硫化物外, 利用上面的原理还能合成含氯的有机化合物。

### § 3 含氮有机物的电合成

有多种方法可以合成含氮的有机化合物, 如用铈和钨作催化剂, 二胺 (Secondary amines) 及其氮的氢化氧化, 又如电化学使用 I<sup>-</sup>/I<sub>2</sub> 作氧化还原媒质: 电化学氧化 N-二胺 (N-hydroxy secondary amines)。电化学法如使用 I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> 或 Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> 氧化还原媒质作阳极使用时, 则 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/WO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 为阴极氧化还原媒质氧化 N-羟二胺。阴极、阳极间接电氧化如图 5-12、图 5-13 所示。实验数据如表 5-5 所示。

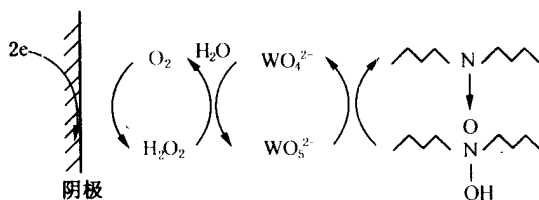


图 5-12 阴极间接电氧化

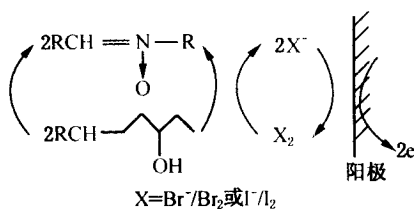


图 5-13 阳极间接电氧化

表 5-5 不同阳极媒质电合成 *N*-氧化物电流密度对电流效率的影响

| 媒 质                              | 阳 极 | 电 流 密 度/(mA/cm <sup>2</sup> ) | 电 流 效 率/% |
|----------------------------------|-----|-------------------------------|-----------|
| Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup> | DSA | 1.5                           | 95        |
|                                  | DSA | 3                             | 94        |
|                                  | DSA | 6                             | 95        |
|                                  | DSA | 12                            | 93        |
|                                  | DSA | 29                            | 91        |
| I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>   | DSA | 1.5                           | 86        |
|                                  |     | 3                             | 84        |
|                                  | DSA | 6                             | 84        |
|                                  |     | 12                            | 82        |
|                                  | DSA | 24                            | 78        |

将阴、阳极合理的配对后,可实现成对电解,如图 5-14 所示。实验数据如表 5-6 所示。



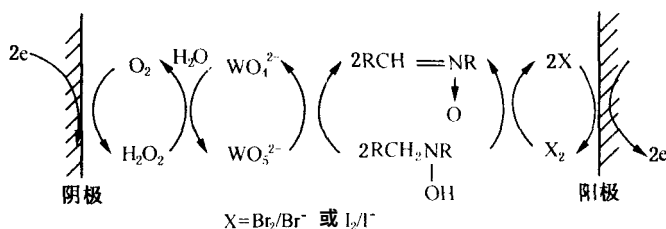


图 5-14 成对电解示意图

表 5-6 成对电解合成 *N*-氧化物的电流效率<sup>①</sup>

| 阳极氧化的媒质                   | 阳 极 | 阳极电流密度/<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 电流效率/% |    |     |
|---------------------------|-----|----------------------------------|--------|----|-----|
|                           |     |                                  | 阴极     | 阳极 | 总   |
| $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ | DSA | 1.5                              | 92     | 96 | 188 |
|                           |     | 3                                | 91     | 94 | 185 |
|                           |     | 6                                | 90     | 93 | 183 |
|                           |     | 12                               | 92     | 94 | 186 |
|                           |     | 24                               | 90     | 91 | 181 |
| $\text{I}_2/\text{I}^-$   | Pt  | 1.5                              | 91     | 85 | 176 |
|                           |     | 3                                | 89     | 84 | 173 |
|                           |     | 6                                | 91     | 82 | 173 |
|                           |     | 12                               | 91     | 81 | 172 |
|                           |     | 24                               | 90     | 76 | 166 |

<sup>①</sup> 阴极电流密度 0.5mA/cm<sup>2</sup>; 通入电量 2F/mol; 温度 30℃ 在阴极和阳极的电解液分别为 16mmol/L 和 32mmol/L

以上的数据说明了  $x$  (卤素) 即  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  或  $\text{I}_2/\text{I}^-$  是一种较好的阳极所用的媒质。 $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  媒质的氧化能力较  $\text{I}_2/\text{I}^-$  为强。采用金属阳极 (DSA) 作阳极,  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  作氧化媒质, 其电流效率均能达到 90% 以上; 而  $\text{I}_2/\text{I}^-$  作氧化媒质, 其电流效率均比以  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  作氧化媒质的电流效率低 (均在 80% 以上)。就  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  和  $\text{I}_2/\text{I}^-$  作氧化媒质来说, 均为较好的媒质。如我们研制成对电解阴极合成 L-半胱氨酸, 阳极合成 L-磺基丙氨酸新工艺时, 这一成对

电合成的阳极，就以  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  为氧化媒质

$\text{Br}^-$  可继续使用，对环境不造成污染。电解完成后，阳极电解液经减压蒸馏，再经提纯、结晶后得到纯净（含量大于 99%）的 L-磺基丙氨酸。文献的报道产率为 81%，而我们的方法所得到的产率超过文献的报道。

还有以葡萄糖为原料在阳极研制葡萄糖酸盐时也是采用  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  作氧化媒质。

### 参 考 文 献

- [1] J. O. Oludipe, K. K. Koiki, I. Y. Litvintsev, V. N. Sapunov. Kinetics and mechanism of homogeneous catalytic hydroxylation of maleic acid by hydrogen peroxide. Part I. Formal kinetics. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1990, 47(2): 151 ~ 159
- [2] L. J. Csanyi, K. Jaky. Some features of epoxidation of cyclohexene catalyzed by oxoperoxometalates under phase-transfer conditions. Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation, 1991, 127(1): 42 ~ 50
- [3] D. Prat, B. Delpech, R. Lett. Stereoselective epoxidation of Allylic and Homoallylic Alcohols with 30% Hydrogen peroxide catalyzed by Tungstic Acid In buffered Media. Tetrahedron Lett., 1986, 27: 711 ~ 714
- [4] Y. Itoi, M. Inoue ~ S. Enomoto. Epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide in the presence of molybdenum oxide-tributyltin chloride on charcoal catalysts. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1985, 58: 3193
- [5] D. Prat and B. Lett. Epoxidations with 30% Hydrogen peroxide catalyzed by Tungstic Acid In Buffered Media. Tetrahedron Lett., 1986, 27: 707 ~ 710
- [6] C. Aubry, G. Chottard, N. Platzer, J. - M. Bregeault, R. Thouvenot, F. Chuvean, C. Huet, H. Ledon. Reinvestigation of Epoxidation Using Tungsten-based Precursors and Hydrogen Peroxide in a Biphasic Medium. Inorg. Chem., 1991, 30(23): 4409 ~ 4415
- [7] M. Schroder. Studies of transition metal oxo and nitrido complexes. Part 5. Oxoosmium ester complexes with quinuclidine and related amines. 1979, (10): 1607 ~ 1611
- [8] M. A. Beg, I. Ahmad. Kinetics and Mechanism of the Epoxidation of Maleic and Fumaric Acids by Hydrogen peroxide in the presence of Sodium Orthovanadate as Catalyst. J. Org. Chem., 1977, 42(9): 1590 ~ 1592
- [9] E. D. Mihelich. Vanadium-catalyzed epoxidation. I. A new selectivity Pattern for acyclic

- allylic alcohols. *Tetrahedron Lett.* . 1979, 49:4729 ~ 4732
- [10] C. C. Su, J. W. Reed, E. S. Gould. Metal Ion Catalysis of Oxygen – Transfer Reactions. *Inorg Chem.* , 1973, 12(2):337 ~ 342
- [11] G. L. Linden, M. F. Farona. Polymer – anchored vanadyl catalysts for the oxidation of cyclohexene. *J. Catal.* . 1977, 48(1 ~ 3):284 ~ 291
- [12] S. Bhaduri, A. Ghosh, H. Khwaja. Polymer – supported oxobis(pentane – 2, 4 – dionato) Vanadium(IV) catalyst for reactions involving tertbutyl hydroperoxide. *J. Chem. Soc. Dalton*, 1981 (2):447 ~ 451
- [13] S. Bhaduri, H. Khwaja, V. Khamalkar. Polymer – supported complexes. Part 2. Polymer-styrene – Anchored pentane – 2, 4 – dionato complexes of transition metal. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* , 1982, (2):445 ~ 450
- [14] D. C. Sherrington, S. Simpson. Polymer – supported molybdenum and Vanadium cyclohexene epoxidation catalysts: activation, activity, and stability. *J. Catal.* . 1991, 131(1):115 ~ 126
- [15] S. Thangavelu, K. S. Udupa. Electrosynthesis of tartaric acid from maleic and fumaric acids. *Bull. Electrochem.* . 1988, 4(5):473 ~ 474
- [16] H. Nishihara, K. Pressprich, Royce, W. Murray, J. P. Collman. Electrochemical olefin Epoxidation with Manganese meso – Tetraphenyl porphyrin catalyst and Hydrogen Peroxide Generation at Polymer – coated Electrodes. *Inorg. Chem.* . 1990, 29(5):1000 ~ 1006
- [17] O. Bortolini, F. D. Furia, P. Scrimin, G. Modena. Metal catalysis in oxidation by peroxides. Part 8. Further insight on the mechanism of vanadium(IV) catalyzed oxidation of sulfides and alkenes by hydrogen peroxide. *J. Mol. Catal.* . 1980, 7(1):59 ~ 74
- [18] P. Skell, A. Garner. Reactions of Bivalent Carban Compounds. Reactivities in olefin – Dibromocarbene Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* , 1956, 78(20):5430 ~ 5433

(本章实验数据由王瑞芝硕士、李玮博士完成)

## 第 6 章 对氟、间氟、邻氟苯 甲醛的电合成及其规律

### § 1 研究氟代苯甲醛的意义

氟代苯甲醛是一类非常重要的有机化工原料，广泛用于有机合成，特别是近年来，在医药、农药、新型材料等的合成中氟代苯甲醛作为反应中间体发挥着重大的作用<sup>[2~7]</sup>。例如：氟代苯甲醛可用于合成有机取代基的苯基萘基吡喃，用来治疗免疫系统的疾病、糖尿病的并发症等；合成抗氧化剂可用于治疗癌症、肝硬化、动脉硬化等疾病；对氟苯甲醛可用于合成多种医药如降血压药、解热镇痛消炎药、抗癌药、肌肉放松药等。氟代苯甲醛还常用来合成一些重要的化学品，例如氟代苯甲醛和葡萄糖、酵母等作用可得到(1R,2S)-1-萘基-1,2-丙二醇；对氟苯甲醛和二茂铁在路易斯酸、三氯化铝等的催化下可合成二茂铁基香醇类化合物；在 KF 存在下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为固体底物，对氟苯甲醛和茚缩合生成二苯并富烯类化合物。另外氟代苯甲醛还可作为化妆品添加剂、植物保护剂及杀菌剂、除臭剂等，用途极为广泛，因此研制氟代苯甲醛具有良好的经济效益和社会效益。

由于氟代苯甲醛用途广泛，国内外需求量日益增加，据外贸部门统计，仅对氟苯甲醛外商需求数百吨至 1000 多吨，而目前国内生产技术尚不过关，仅有几个厂家使用化学法小规模生产对氟苯甲醛。化学法生产氟代苯甲醛存在工艺流程长、产品选择性差、使用的中间体不稳定、合成步骤多、污染严重等问题。所以目前急需开发新的可用于大规模生产、经济合理的合成方法来解决这些问题。有机电合成方法是高速发展的有机合成新技术之

一，它是电化学、有机化学和化学反应工程的交叉学科。有机电合成的特点是反应可在常温常压条件下进行，且工艺流程短、产物选择性高、污染少甚至无污染，是绿色合成的必要途径之一。从社会效益、经济效益和环境效益等方面出发，有机电合成都具有化学合成所无法比拟的优点。

由于有机电合成相对于化学合成有诸多优越性，目前国内外有机电合成方面的研究正在不断深入，其各方面的技术日臻成熟，而常规化学合成中产生的三废污染正严重危及着人类自身的生存及生产的持续发展，所以发展和开发新的有机电合成技术势在必行，电化学方法合成氟代苯甲醛必将有良好的市场前景和良好的经济效益、社会效益和环境效益。

所以本研究选用电化学法对氟代苯甲醛系列产品的合成及其规律进行研究。

## § 2 合成方法

目前国内外氟代苯甲醛的合成方法分两大类，即传统的有机化学合成方法和有机电合成方法。

### 2.1 化学法

氟代苯甲醛最早的合成方法有氟代甲苯氧化法、氟代苯甲醇氧化法、氟代苯腈或氟代苯乙酸还原法。这些方法由于使用的中间体不稳定、原料氟化氢有毒、合成步骤多等原因，工业化开发研究进展不大<sup>[8]</sup>。近年来，日、美等国大力进行新合成方法的研究，开发了一些可用于大规模生产的新的合成方法，主要有以下几种。

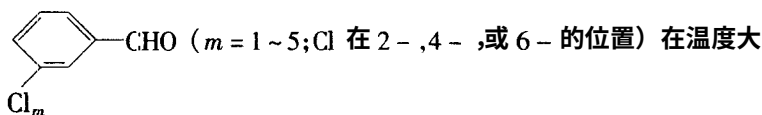
#### 2.1.1 氟代苯甲醛法（氟化法）

氟代苯甲醛法采用氟代苯甲醛作原料，卤素氯与氟交换得到氟代苯甲醛，该法文献报道较多，工艺不断改进。1998年 Kimura Yoshichi 等人研究出一种简便有效的方法<sup>[9]</sup>，对一系列氟代苯甲

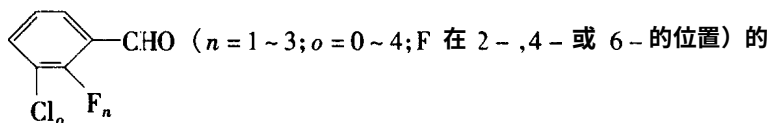
醛衍生物用金属氟化物进行氟化，避免使用危险的氟化氢，具有较高的产率，引起了人们的注意。他们用四苯基卤化磷和聚醚通过氟化钾使芳族氯化物转化为芳族氟化物。由于金属氟化物在有机溶剂中的溶解度很小，需在体系中加入固-液相转移催化剂冠醚，可以使反应收率显著提高。将对氯代苯甲醛、氟化钾、溴化四苯磷及 18-冠醚-6 或聚二甲醚的混合物，在氮气气氛中，于 230℃ 搅拌 4.5 小时，反应混合物冷至室温，加二氯甲烷溶剂稀释、过滤、浓缩后，减压蒸馏得到对氟苯甲醛，收率 73%<sup>[10][11]</sup>。向上述反应物中加入芳烃溶剂，可以很方便地回收利用昂贵的溴化四苯磷。只用溴化四苯磷一种催化剂，用硝基苯作溶剂，对氯苯甲醛与干燥的氟化钾在 195℃ 反应 24h，可得到对氟苯甲醛，收率 63%<sup>[12]</sup>。

通过金属氟化物的卤素转换进行芳族氯化物的氟化是一种获得氟化物较方便的合成方法，作者又进行了一系列氟代苯甲醛的研究。

从氯代苯甲醛或氯氟代苯甲醛经碱金属氟化物的氟化作用制得氟代苯甲醛的研究还很多，例如 Wild Jochen 等人研究了从

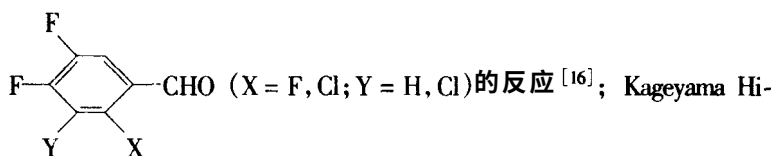


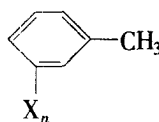
于 120℃，相转移催化剂和碱金属氟化物作用下制备

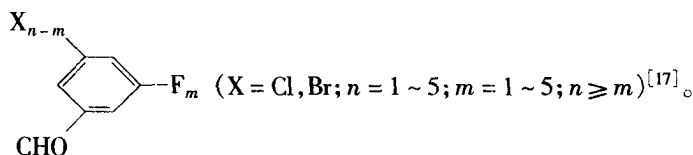


反应<sup>[13]</sup>；Banks R.Eric 和 P.Theodor 等人则进行了将 2,4-二氯苯甲醛和 2,6-二氯苯甲醛转化为相应的二氯苯甲醛的反应的研究<sup>[14][15]</sup>；M.Albrecht 研究从





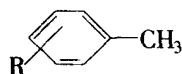
royuki 在  $\text{PhNO}_3$  和  $\text{KF}$  作用下将  转化为



## 2.1.2 氧化法

Borchert Holger 等人研究发现, 卤代苯甲醛可通过气相氧化在催化剂存在的条件下由相应的卤代苯制备<sup>[18]</sup>。Roddy P. Musala 等人应用铬酸  $\text{Cr(VI)}$  作氧化剂在乙酸溶液中氧化邻氟甲苯制得邻氟苯甲醛, 并进行了动力学研究<sup>[19]</sup>。

$\text{Ce(IV)}$  也是一种很好的氧化氟代甲苯的氧化剂, Skarzewski Jacek 等人系统研究了  $\text{Ce(IV)}$  氧化芳香族化合物



( $R = \text{H}; o-, p-\text{CH}(\text{CH}_3)_2; o-, p-\text{F}; o-, m-, p-\text{Cl}; p-\text{Br}; m-\text{OCH}_3$ ) 的反应<sup>[20-22]</sup>。当硝酸铈铵( $\text{CAN}$ )做氧化剂时, 常需加入  $\text{Me}(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ 、 $\text{Me}(\text{CH})_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$  等阴离子表面活性剂做相转移催化剂, 它们对反应有显著的催化作用, 他们还研究了在  $\text{CAN}$  的两相氧化反应中, 由于阴离子表面活性剂和有机底物结构的不同而产生的不同作用。

虽然  $\text{Ce(IV)}$  是一种强的单电子氧化剂, 但反应需要大量的试剂, 极大地限制了它在有机合成反应中的应用。本研究采用电化学方法使  $\text{Ce(IV)}$  循环使用, 可以有效地克服这一难题。

## 2.1.3 氟苯法<sup>[23]</sup>

在  $-5^{\circ}\text{C}$ ，在三氯化铁存在下，将甲酰化试剂 1,1 - 二氯甲醚缓慢地加入氟苯中，使之反应。为了除去不需要的邻位异构体，向反应混合物中加入溴，并加热到  $65^{\circ}\text{C}$ ，维持 3h，使之溴化。反应混合物经过水解、蒸馏，得到对氟苯甲醛，纯度、收率均较高。

#### 2.1.4 其它

通过还原剂还原合成氟代苯甲醛也有许多人进行了研究，例如，氟代安息香酸在还原酶存在下通过气体氢进行还原，氟代苯酰氯在溶酶中用液体氢还原均可得到氟代苯甲醛。另外还有其它一些化学合成方法，如氟代苯甲醛在氟化氢中以乌洛托品作为甲酰化剂进行甲酰化可得到氟代苯甲醛<sup>[24]</sup>，氟代甲醛在脱水  $\text{HF}$  和  $\text{BF}_3$  存在下与烷基甲酸反应生成氟代苯甲醛<sup>[25]</sup>等。

由以上文献可知有机化学合成法合成氟代苯甲醛普遍存在工艺流程复杂，需要原料种类多，投资较高，有一定的三废污染，某些工艺由于采用有毒作用的原料及溶剂，产品不能用于医药行业等缺点。

### 2.2 机电合成法

机电合成法就是用电化学法合成有机物，其实质是借助电极传递电子，来使有机物氧化或还原，而不采用化学品直接氧化或还原有机物。由于采用机电合成法合成氟代苯甲醛报道较少，为开拓思路，我们查阅了大量的机电合成芳烃醛的文献。电化学法合成芳烃醛主要有直接电氧化法、间接电氧化法、成对电解合成法、电解还原法以及牺牲阳极法。

#### 2.2.1 直接电氧化法

直接电氧化法即反应物直接在电极上发生氧化还原反应而得到最终产物。

德国的 Degner 等在 1978 年指出，在  $\text{R}_3\text{COOH}$  存在下，可将甲基氧化为醛，其电流效率为  $50\% \sim 60\%$ ，产率为  $65\% \sim 85\%$ <sup>[26]</sup>。在硫酸、不饱和磺酸或芳香磺酸存在下，多相氧化对



叔丁基甲苯可制备相应醛<sup>[27]</sup>。而在低级醇的存在下，氧化对叔丁基甲苯得到相应的缩醛<sup>[28]</sup>。若用碳阳极，乙酸和水为介质， $\text{NaF}_4$  为支持电解质，则氧化对叔丁基甲苯时相应的醛收率大于 40%<sup>[29]</sup>。而涂有金属氧化物的石墨阳极，在隔膜电解槽中以水和低级脂肪酸为介质，对于合成烷基取代苯甲醛十分有利，最大电流效率为 67%<sup>[30]</sup>。如果以甲醇为介质，硫酸为支持电解质来氧化甲苯，可得到 70% ~ 80% 的相应缩醛，它水解即为醛<sup>[31]</sup>。1986 年合成了对烷基苯甲醛缩醛，接着又得到一种新型缩醛<sup>[32]</sup>。美国的 Seiler<sup>[33]</sup> 在 1980 年也用相似的方法制成了对叔丁基苯甲醛。

日本人为此作了大量工作。TAKS 公司<sup>[34]</sup>在无隔膜电解槽中，以石墨为阳极，碱性溶液作介质，在 50 ~ 80℃，0.1 ~ 0.3A/dm<sup>2</sup> 下氧化 3 - 甲基 - 4 - 羟基扁桃酸成相应醛，有好的收率。SAKB 公司<sup>[35]</sup>在无隔膜电解槽中，以多种材料作阴、阳极，使用有机溶剂，在钾、钠或其氢氧化物存在下，氧化 3,5 - 二烷基 - 4 - 羟基甲苯可得到高产率的相应醛。若阳极为含碳材料，阴极为放氢导体金属，则可提高氧化效率。FUSO 公司<sup>[36]</sup>发现以低级脂肪醇和酸为溶剂，在支持电解质的存在下，可氧化对乙氧基甲苯为相应醛或缩醛。进一步研究表明，甲醇为溶剂，烷基磷酸盐为支持电解质，可得到 86% 的相应醛。Nishiguchi 等<sup>[37]</sup>在无隔膜电解槽中，以碳棒为电极，甲醇 - 乙酸为溶剂，对不同的对位取代基甲苯选用不同的支持电解质，氧化后用酸催化水解，即可得相应芳醛， $\text{NaBF}_4$  作支持电解质时，对甲基苯甲醛收率为 86%，对氯苯甲醛收率为 78%，可是此法对邻、间位取代甲苯无效。1987 年 KAOS 公司<sup>[38]</sup>制成了对乙氧基苯甲醛缩醛。1988 年 ASAG 公司<sup>[39]</sup>以甲醇为溶剂、季铵盐为支持电解质合成了对氟苯甲醛。而 KANT 公司<sup>[40]</sup>以碳棒为阳极、铜或镍为阴极，用含 DMF 的溶剂或 DMF 溶剂，硫酸为支持电解质氧化对甲氧基甲苯得到高收率的对甲氧基苯甲醛。

FARB公司<sup>[41]</sup>在1979年以醇为溶剂,碱金属或季铵盐为支持电解质氧化取代甲苯为相应缩醛,再用酸水解得到醛。1986年的进一步研究表明,在隔膜电解槽中以石墨为阳极,不锈钢为阴极,在25~35℃,10A/dm<sup>2</sup>下,氧化取代基甲苯效果不错<sup>[42]</sup>。

总之,直接电氧化法使用无隔膜电解槽,含醇的溶剂,有机盐为电解质,污染较少,且设备简单。但氧化结果多为缩醛,还需进一步水解方可得到所要产物,因此要想得到低成本、单一的高产率芳醛还需进一步研究。并且直接电氧化法电解有机物时,由于有机物在电极上要经过复杂的反应过程,油状有机物在电解时容易在电极上吸附,影响电解的继续进行,使电解收率大大降低,甚至电解无法进行下去,所以目前没有工业化生产的报道。

### 2.2.2 间接电氧化法

间接电氧化是指由反应物外的第二种物质与电极进行电子交换,然后在槽外反应器中此第二种物质再与反应物进行电子交换发生氧化反应得到产物。交换电子后的第二种物质又重新返回电极进行电子交换,再进行槽外反应……,如此循环往复而不断得到新产品。油状有机物和电极没有接触,不会在电极上发生反应和吸附而影响电解的继续进行。这里所指的“第二种物质”在电极和反应物之间起着运输电子的作用,因此称它为媒质。整个间接电氧化合成过程就是反应物和电极之间通过媒质传递电子而完成的。

根据媒质的不同,间接电氧化法制芳烃醛又主要分为以下几类:

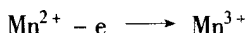
#### 1. 以 $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ 为氧化还原媒质

采用电化学氧化法,将  $Mn^{2+}$  在电解槽内氧化为  $Mn^{3+}$ ,再用  $Mn^{3+}$  的氧化性在电解槽外将甲苯氧化为苯甲醛,这一专利在1902年就已出现<sup>[43]</sup>,但多年来为实现这一工艺过程却进行着不断的探索和研究,现在这一工艺国外少数国家已实现工业化。

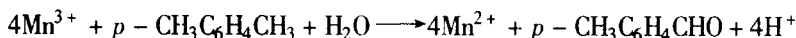
60年代印度学者 Udupa 等在前人研究的基础上,对使用

$\text{Mn}^{2+}$ 为媒质电氧化合成芳烃醛进行了较全面的研究<sup>[44~51]</sup>，指出合成分两步进行（以氧化对二甲苯为例）：

第一步在电解槽内进行阳极电氧化：



第二步在电解槽外进行对二甲苯的氧化以制备对甲基苯甲醛：

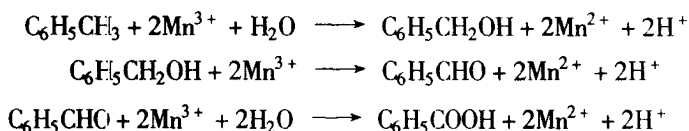


第二步反应后母液即水相再回到电解槽中循环进行上述过程。在无隔膜电解槽中，阳极为  $\text{PbO}_2/\text{Pb}$ ，阴极为  $\text{Pb}$ ，在 55% 的硫酸介质下，电流密度为  $5\text{A}/\text{dm}^2$  时，其生成醛的电解收率为 64.2% ~ 99%，电流效率为 41.4% ~ 56.3%，反应收率（醛/ $\text{Mn}^{3+}$ ）为 45% ~ 57%。若第二步反应在电解槽内进行则电流效率更低，且需控制稳定的电势以使对二甲苯转化为苯甲醛。

70 年代前苏联学者 Solinmin<sup>[52]</sup> 等使用隔膜电解槽、光亮铂电极、硫酸锰媒质，在正常温度下对此进行了更深一步的研究。发现在硫酸介质中电解苯乙烷时，槽内反应生成的醛酮总收率可达 92% ~ 96%。换用氢氧化钠介质，醛的收率大于 90%。在 3.5mol/L 硫酸中，以  $2\text{A}/\text{dm}^2$  电流密度氧化对二甲苯，相应醛的收率达 95.5%，但随着电流密度加大收率急剧下降，且有过氧化物生成。比较酸碱介质下电氧化异丙基苯的差异，认为碱性介质更为有利，且醛酮总收率接近 100%，无焦状物出现；认为在介质中得到的醛、酮有抗进一步氧化的作用。1979 年又报道了多取代烷基苯的研究结果<sup>[53]</sup>。同时日本人 Kagami 等<sup>[54]</sup>对此也产生了兴趣，并认为除去杂质的电解液对反应有利，用隔膜电解槽氧化甲苯，电流效率为 70.4%，电解液重复使用十次，电流效率未见降低。而美国的 Matlook 等<sup>[55]</sup>的研究，在隔膜电解槽阳极区加入相转移催化剂，但效果不明显，电流效率仅为 58%。可见这一时期的研究较 60 年代电流效率已明显提高，但选择性不好，且仅为实验室研究。

1984 年英国 Millington 等<sup>[56]</sup>对  $\text{Mn}^{2+}$  的工业应用进行了研究，他们使用流动压滤式隔膜电解槽、阳离子交换膜（Nafion）、铂电极、低浓度硫酸（35%）介质，在 35 ~ 40℃ 下恒电流电解，槽压 3.5V，电流密度 1000A/m<sup>2</sup>，硫酸锰浓度 0.1 ~ 0.15mol/L。电流效率最高达 90%。槽外  $\text{Mn}^{3+}$  用于合成邻、间、对甲基苯甲醛、对叔丁基苯甲醛、对氯苯甲醛、2,4 - 二氯苯甲醛等多种芳醛，反应收率远达到 70% 以上。反应后的母液需经真空解吸操作去除含有的有机物和溶剂，而后再回到电解槽进行循环电解。该文献还指出硫酸浓度增大会使电解的槽压增加，且水相中有机物含量增多，从而影响后续工序的分离和循环。

80 年代，原联邦德国的 H. Wendt 等<sup>[57]</sup>对用间接电氧化法将苯环上的甲基氧化成醛基的反应动力学及反应技术做了研究。指出在 60% 硫酸介质中可将甲苯、对氯甲苯及二甲苯在 60℃ 氧化成相应醛，提出甲苯的氧化机理为：



实行低浓度  $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  及有机相中醛的低浓度，这样可防止醛的进一步氧化及高浓度  $\text{Mn}^{2+}$  引起的  $\text{Mn}^{2+}$  沉淀。还指出要从母液中除去有机物，否则会使析氧过电位降低，从而影响循环电解的电流效率。该模式所用电解槽为隔膜式，光铂电极。

1987 年，我国学者冯文麒指出<sup>[58]</sup>，有机化合物在电极上直接氧化或还原反应速度很慢，电流效率较差，产物的选择性不好或收率较低，反应物在电解溶剂中难溶解，以及易被电极吸附而发生树脂化等现象，所以可采用间接电氧化或还原法。他使用槽外式反应器，无隔膜电解槽，电解条件为阳极为 20.8cm<sup>2</sup> 的铅板，阴极为 4cm<sup>2</sup> 的铜板，电解液为 55% 硫酸，硫酸锰 150g/L，电流 0.5A，温度 38℃，结果电流效率为 26.4%，甲苯氧化成苯

甲醛的产率仅为 33%，效果不理想。

青岛化工学院的张积树、王光信等在此方面也进行了研究<sup>[59,60]</sup>。其电氧化条件为：硫酸锰媒质在恒电流隔膜式电解槽内进行阳极电氧化得到  $\text{Mn}^{3+}$ ，阳极为 Pt/Ti，有效面积为  $10.9\text{cm}^2$ ，阴极为 Pb，有效面积为  $14.3\text{cm}^2$ ，极间距为  $5.0\text{cm}$ 。阳极液为含  $\text{MnSO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  及硫酸的水溶液；阴极液为含  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  及硫酸的水溶液。其整个实验结果为： $\text{Mn}^{2+}$  电氧化的优选条件为  $0.65\text{mol/L MnSO}_4$ 、 $0.30\text{mol/L } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $5.8\text{mol/L}$  硫酸的水溶液，电流密度  $188\text{A/m}^2$ ，在  $25^\circ\text{C}$  电氧化 5h， $\text{Mn}^{3+}$  的产率达 100%，电流效率为 93%，槽压 4.0V；甲苯氧化成苯甲醛的条件为  $60^\circ\text{C}$  下反应 55min，苯甲醛收率可达 40.9%。另外还指出反应母液循环 8 次使用后，仍具有良好的氧化能力，电流效率为 24.8%~38.2% 苯甲醛收率为 34.5%~100%。在同样的电解条件下，他们用间接电氧化法对对甲基苯甲醛、对氯苯甲醛的合成也进行了研究。为了加快  $\text{Mn}^{3+}$  与有机物的反应，采用了添加相转移催化剂，经筛选苄基三乙基氯化铵效果较为明显。

河南师大的黄有等<sup>[61]</sup>在研究相转移催化下  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  体系对醇类的选择性电氧化时，用隔膜电解槽，恒电流电解。阳极用铅基体的  $\beta$  型  $\text{PbO}_2$  有效面积为  $14\text{cm}^2$ ，阴极用铅板，有效面积为  $12\text{cm}^2$ 。阳极池内加入硫酸锰和硫酸，阴极池内加入 30% 硫酸。实验选出  $\text{Mn}^{3+}$  的制备最佳条件为：电流强度 0.9A， $\text{Mn}^{2+}$  的浓度为  $1.0\text{mol/L}$ ，硫酸浓度为 55%，温度为  $10^\circ\text{C}$ ，电解收率 97%，电流效率为 67%。并指出新制备的  $\text{Mn}^{3+}$  溶液具有较高的氧化活性和选择性，而经长时间放置（约 2 天）的  $\text{Mn}^{3+}$  溶液，其氧化活性会大大降低。又指出重复使用  $\text{Mn}^{2+}$  时必须尽可能除去有机物，否则  $\text{Mn}^{2+}$  的再生非常困难，电流效率也很低，以致不能重复使用。

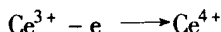
河北师大化学系近几年在用间接电氧化法合成芳烃醛方面做了许多开拓性研究<sup>[62~66]</sup>，采用无隔膜电解槽恒电流电解，以硫

酸锰为电解媒质，硫酸为支持电解质，阴极为铅板，阳极为自制的  $\text{PbO}_2/\text{Ti}$ ，极间距为 1.5cm。电解的优化工艺条件为：硫酸锰的浓度 0.7mol/L，硫酸的浓度 7mol/L，温度 40℃，电流密度 8A/dm<sup>2</sup>，阴、阳极面积比为 1:5。槽外甲苯氧化成苯甲醛的较适宜温度为 60℃。高于 60℃时反应收率变化不大，甚至会有苯甲酸的生成而降低苯甲醛的收率。其电解收率可达 65%，甲苯氧化成苯甲醛的收率为 95%。反应母液的萃取采用原料甲苯为萃取剂，从而避免了掺杂其它物质。母液循环电解 10 次，其电解收率仍为 65%左右，反应收率在 90%左右。此后又进行了一氯代苯甲醛及二氯代苯甲醛的研制，其  $\text{Mn}^{3+}$  的制备条件同苯甲醛，制备邻氯苯甲醛和对氯苯甲醛的最佳温度分别为 100℃、90℃，制备 2,4 - 二氯苯甲醛和 2,6 - 二氯苯甲醛的温度为 110℃ 和 120℃。为使母液循环，以苯为萃取剂以去除有机物，并用热浓硫酸处理母液沉淀硫酸锰中的二氧化锰，以使硫酸锰能回母液继续循环电解。此工艺最大优势是采用了无隔膜电解槽、恒电流电解，从而避开了我国膜质量不过关、国外膜昂贵的问题；一套设备可生产多种产品，投资少，生产灵活，转产容易，适合我国国情。但要实现工业化生产还存在一定问题，如电极二氧化铅镀层还不够牢固，另外母液长期的循环使用，尚需进一步研究。

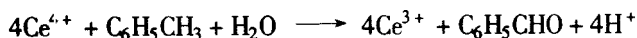
## 2. 以 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 为氧化还原媒质

以  $\text{Ce}^{3+}$  电解得  $\text{Ce}^{4+}$ ，而后再将芳烃氧化成相应的醛早在 30 年前就有报道<sup>[67]</sup>，至今人们一直对此进行研究。 $\text{Ce}^{4+}$  氧化芳烃成相应醛的原理为：

电解



化学反应



1979 年日本的 Otsuka 等<sup>[68]</sup>在研究多种金属离子对烷氧基取

代芳烃的作用时，指出在隔膜电解槽中以硝酸铈为媒质，在支持电解质、低级脂肪酸和水的存在下氧化叔丁基甲苯成相应醛，反应速度快、收率高。

1980 年瑞士的 Kramer 等<sup>[69]</sup>以 Pt/Ti 为阳极、Cu 为阴极，HClO<sub>4</sub> 为介质，在无隔膜电解槽中将 Ce<sup>3+</sup> 氧化成 Ce<sup>4+</sup>，而后在反应器内用 Ce<sup>4+</sup> 将甲苯、氯代甲苯氧化成相应醛。该文指出为了降低 Ce<sup>4+</sup> 在阴极的还原，可以把阴极做得比阳极小许多；HClO<sub>4</sub> 浓度对电流效率影响很大，而 Ce<sup>3+</sup> 的浓度对电流效率无影响。随着电流密度和 HClO<sub>4</sub> 浓度的升高，电流效率降低。反应速度几乎与 Ce<sup>4+</sup> 的浓度无关，但与 HClO<sub>4</sub> 的浓度关系很大，HClO<sub>4</sub> 浓度越大，反应越快。还指出用己烷或戊烷作为母液的萃取剂，效果很好。在 7~8mol/L 的 HClO<sub>4</sub>、0.67~0.75mol/L 的 Ce<sup>4+</sup> 及己烷是邻氯甲苯的 15 倍时，邻氯苯甲醛收率为 79.2%，苯甲醛收率为 81.8%。该文给出了连续操作的电化学法制醛的工艺流程，并通过成本核算，该工艺经济效益显著。

1985 年波兰的 Dzegiec 等<sup>[70]</sup>用隔膜电解槽，HClO<sub>4</sub> 为介质，Ce(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 为媒质氧化对二甲苯，醛的收率达 80%。1986 年意大利的 Foa 等<sup>[71]</sup>用 HClO<sub>4</sub>、Ce(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 氧化邻硝基甲苯，相应醛的收率和选择性都不很好，但条件温和、反应迅速。

1987 年美国学者 Kreh 等<sup>[72~74]</sup>尝试以甲基磺酸为介质，相应铈盐为媒质，在隔膜电解槽中铂为阳极、钢为阴极，使用 Nafion 膜进行槽内反应。在 60℃、11A/dm<sup>2</sup> 的电流密度时得到叔丁基苯甲醛的选择性为 83%，电流效率 68%。同年发现 F<sub>3</sub>C-SO<sub>3</sub>H 能更好地提高 Ce<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 在体系中的浓度，有利于槽内化学反应。进一步研究发现，槽外化学反应效果更好，并用 Ce<sup>3+</sup>、Ce<sup>4+</sup> 与酸浓度的关系找出最佳酸度，在此条件下得到芳烃醛的收率均大于 80%。

1988 年英国的 Pletcher 等<sup>[75]</sup>研究了用恒电流电解 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>，氧

化芳烃制备芳醛。指出用隔膜电解槽，在多种电解介质中都能得到高的电流效率，如 1mol/L 硫酸水溶液、5mol/L 硝酸水溶液、1mol/L 硝酸加 HOAC 水溶液中所达到的电流效率分别为 86%、93%、91%。而在无隔膜电解槽中则要减少阴极面积才能达到一定的电流效率，如当阴、阳极面积比为 1:6，电流密度为  $1\text{A}/\text{dm}^2$  时，对应上述三种介质的电流效率分别为 48%、63%、43%。在无隔膜电解槽中，若加入相转移催化剂并用正己烷作溶剂则电流效率可达 76%。 $\text{Ce}^{4+}$  氧化芳烃成相应醛的反应收率随芳烃上取代基的不同而变化很大。1991 年 Rol. Cesare 等<sup>[76]</sup>以  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  为媒质，在光的作用下阳极氧化芳烃成相应醛，其条件温和、选择性好。台湾周泽川等<sup>[77]</sup>发现阳极区  $\text{Ag}^+$  可在铂阳极上形成一层氧化膜，提高了氧化  $\text{Ce}^{4+}$  的活性，进而提高电流效率。

青岛化工学院的罗世忠等<sup>[78]</sup>以铈盐为媒质，用间接电氧化法对对甲基苯甲醛的制备进行了研究。所用电解槽为隔膜式，石墨作阴、阳极。

### 2.3 成对电解合成法

成对电解是指在阴、阳两极均可得到所需产物。对于芳烃氧化成相应醛，人们发现除了用阳极氧化的方法外，还可用阴极产生的自由基  $\cdot\text{OH}$  使甲苯氧化成醛<sup>[79~81]</sup>。Osa 及其合作者研究了由阴极产生的自由基  $\cdot\text{OH}$  对甲苯的氧化，条件  $0^\circ\text{C}$ 、 $-0.6\text{V}$ ，发现产品为醛和甲酚，且电流效率低。Tomat 和 Rigo 在  $50^\circ\text{C}$ 、 $0.2\text{V}$  及不同的电解质对阴极  $\cdot\text{OH}$  进行了研究。其最优条件是： $0.5\text{mol/L}$  的硫酸、 $3 \times 10^{-3}\text{mol/L}$   $\text{Fe}^{3+}$ ，并指出  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  也具有高的选择性和高的电流效率。

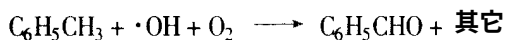
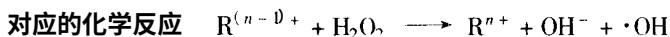
有机物的成对电解合成法具有良好的经济价值，这是因为它可用一个电解槽得到两种产品。如 Wille 等<sup>[82]</sup>就用成对电解法由阴极还原从二氧化硫得到砷，由阳极氧化从溴化物得到溴。如果由阴、阳两极反应可得到同一产物，将是很有意义的。台湾的周泽川等<sup>[83]</sup>在 1987 年做到了这一点，他在隔膜电解槽中，使用阴



离子交换膜，铂板为阴阳极，阳极室用硫酸锰作媒质，阴极室用五氧化二砷作媒质，采用槽外式反应器。其反应原理为：



对应的化学反应

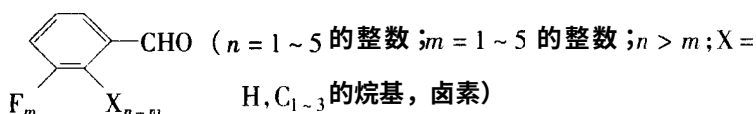


周泽川用  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\cdot\text{OH}$  分别作为阳、阴极的媒质对成对电解进行了研究。通过阴极、阳极生成的  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\cdot\text{OH}$  都可将甲苯氧化成苯甲醛，实验结果表明电流密度增大，电流效率降低，甲苯的转化率对反应的选择性影响很大，所以有必要在有机相中保持苯甲醛在一个临界浓度之下。该实验总的生成苯甲醛的电流效率可达 171%。

我国的张国衡等<sup>[84,85]</sup>在周泽川研究的基础上，改变阴、阳极电极材料为 Pt/Ti，且变阴极槽外氧化为槽内反应，最高电流效率可达 179.5%。之后使用同样方法合成邻、间甲基苯甲醛，最高电流效率分别为 77.2% 和 132.8%。由此可见成对电解是一条极有希望的合成路线，应设法实现其工业化生产。

## 2.4 电还原法

日本的化学家除了研究出电氧化法外，又提出了电还原法<sup>[86]</sup>。他们以氟代安息香酸为原料，使用金属或合金阴极，在含硫酸、盐酸、磷酸或磺酸的溶液中，直接进行电解还原得到氟代苯甲醛。应用此法还可以合成一系列的氟代苯甲醛化合物



## 2.5 牺牲阳极法

牺牲阳极法即在有机电解合成中，阳极采用反应性金属阳极，这种电极不仅起着在反应基质间进行电子交换的作用，而且也作为反应物反应，集电解合成与化学合成于一体，电极材料参加反应的有机电解合成是对传统的有机电解合成的一个重要的发展，引起了人们极大的关注<sup>[87]</sup>。

20 世纪 80 年代，G.Silvestri, E.D Incon 等人提出采用牺牲阳极法实现电化学羧化或偶联<sup>[88,89]</sup>，这种方法合成步骤少，选择性和产率较高，如果改变苯环的取代基的位置，可以制得一系列的化合物<sup>[90]</sup>。采用牺牲阳极法也可得到含氟的苯甲醛类化合物，C.Saboureaux 等人以对氯三氟甲苯为原料，以镁为阳极，镀锌的镍片为阴极，DMF 为溶剂，电解还原制备对三氟甲基苯甲醛。

综合所查文献，考虑到本研究合成氟代苯甲醛的原料及产品均为不溶于水的有机物，所以采用间接电氧化法较为合理，并且考虑到原料的来源、成本、易用性，以及便于实现工业化，减少三废排放等因素，本研究首先采用以硫酸锰为氧化还原媒质，硫酸为支持电解质，无隔膜电解槽恒电流电解，槽外反应的间接电氧化法研制氟代苯甲醛，此方法的优点是：（1）我国锰矿资源丰富，采用硫酸锰作电解媒质成本很低。（2）使用无隔膜电解槽槽型结构简单，成本低廉，并且避免了国产膜质量不过关，进口膜价格太高的问题。（3）母液经处理后可循环使用，无三废污染。（4）电解反应条件温和，槽外反应常压，温度不高，对设备要求不高，生产操作容易，较适合工厂大规模生产。

由于硫酸锰在硫酸中的溶解度较小，对合成反应不利； $Mn^{3+}$  在水溶液中不稳定，易发生歧化反应，实验表明电解生成的  $Mn^{3+}$  必须在  $5mol/L$  以上的硫酸溶液中才能稳定存在，电解液对设备腐蚀较大；Mn 有多种价态，电解易生成高价锰，母液循环有机物越积越多，使电解进行不下去，处理较困难； $Mn^{3+}$  的氧化能力有限，实验表明  $Mn^{3+}$  氧化邻氟苯甲醛和间氟苯甲醛的

反应收率极低。采用  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  作氧化媒质可以较好地解决这个问题： $\text{Ce}$  只有三价和四价两种价态，电解条件较易控制，并且  $\text{Ce}^{4+}$  可以稳定存在； $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  在  $1\text{mol/L}$  的  $\text{HClO}_4$  中的标准电极电势为  $1.70\text{V}$ ，远远大于  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的标准电极电势  $1.51\text{V}$ ，即  $\text{Ce}^{4+}$  比  $\text{Mn}^{3+}$  的氧化能力强；并且由间接电氧化法原理可知，电解母液循环使用不消耗，虽然  $\text{Ce}$  盐较贵，但只是第一次投资较高，对于整个生产过程来说， $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  作媒质比  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  作媒质投资并不高多少。所以本研究又进行了采用  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  作媒质间接电氧化合成氟代苯甲醛的研究。

氟代苯甲醛由于在有机合成方面特别是制备新型药物、新型材料中的重要用途，使它们的用途极为广泛，需求量日益增加，发达国家如日、美等国争相开发研究更加合理的合成方法。本研究的目的是开发合理的、适合我国国情的合成方法，以期实现工业化生产，改变我国氟化工落后，产品依赖进口的局面。

## § 3 以 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 为氧化还原媒质间接电氧化法合成氟代苯甲醛的研究

间接电氧化法是指由反应物外的第二种物质即氧化还原媒质在电极上进行电子交换，然后在电解槽外反应器中氧化还原媒质再与反应物进行电子交换发生氧化还原反应得到产物。交换电子后的氧化还原媒质又重新返回电解槽进行电子交换，再进行槽外反应……如此循环往复而不断得到新产品。氧化还原媒质在电极和反应物之间起着运输电子的作用。整个间接电氧化合成过程就是反应物和电极之间通过氧化还原媒质传递电子而完成的。

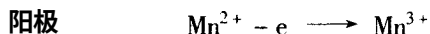
### 3.1 实验原理及流程

#### 3.1.1 实验原理

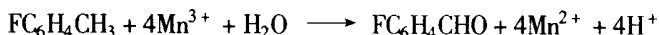
间接电氧化合成中可使用的媒质较多，经过筛选，选用的电解媒质是硫酸锰，以硫酸为支持电解质。间接电氧化法合成氟代

苯甲醛的主要反应分两步：

(1) 第一步电解：在电解槽中发生下列电极反应



(2) 合成反应：在槽外反应器中氟代甲苯被氧化生成氟代苯甲醛， $\text{Mn}^{3+}$ 被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ 。



反应后的电解母液经过净化处理再回到电解槽中循环使用，对环境不造成污染。更换不同的氟代芳烃，仅改变槽外反应条件就可得到相应的氟代芳烃醛，电解反应不变，母液继续循环使用。我们用这套工艺和设备不仅成功研制了氟代苯甲醛，还成功地研制了一氟代苯甲醛如：对氯苯甲醛、邻氯苯甲醛，二氟代苯甲醛如：2,4-二氯苯甲醛、2,6-二氯苯甲醛。

### 3.1.2 实验流程

将计算量的硫酸锰溶于水，加入计算量的硫酸，配制成电解液，进入电解槽中电解，达到一定的电量后停止电解，电解液由无色变为樱红色，测试  $\text{Mn}^{3+}$  浓度，再进入反应器中升温到一定温度，加入原料氟代甲苯，搅拌，直至溶液樱红色褪成无色，即  $\text{Mn}^{3+}$  转化  $\text{Mn}^{2+}$ 。停止反应，这时反应液分层，下层为含  $\text{Mn}^{2+}$  的水相，上层油相含有产品氟代苯甲醛和未反应完的原料氟代甲苯。将油水相分离，水相入萃取剂萃取，萃取去除有机物的电解母液循环使用，油相和萃取液经过分馏，将萃取剂蒸出，余液经过精馏，将产品和未反应的原料分离，原料继续使用。工艺流程如图 6-1 所示。

由以上的工艺流程可看出，本工艺原则上只消耗了电能以及底物氟代甲苯，生成了产品氟代苯甲醛，整个工艺基本无其它污染物产生。间接电氧化法以节省能量，污染少，反应条件温和，反应选择性好，产品收率高，产品纯度高等优势解决了许多常规有机合成不能解决的问题。

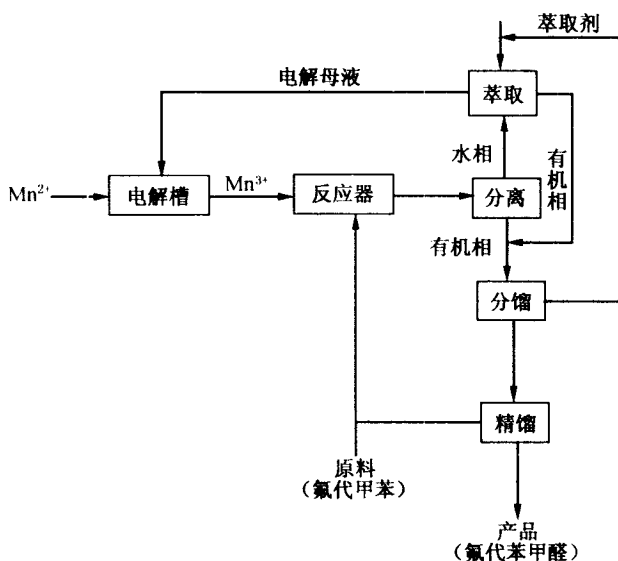


图 6-1  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  作氧化还原媒质间接电氧化合成  
氯代苯甲醛工艺流程图

## 3.2 实验结果及讨论

### 3.2.1 电解部分

#### 1. 间接电氧化媒质和支持电解质的选择

间接电氧化中使用的氧化还原媒质种类较多，具体到本研究，氧化还原媒质的选择依据主要有：

(1) 在常态下是否溶于水，媒质的氧化态在支持电解质中是否能稳定存在。

(2) 媒质的氧化态氧化能力是否较强。

(3) 原料和采用的支持电解质是否容易得到。

其中媒质的氧化态的氧化能力与此媒质的氧化还原电对的标准电极电势有关，标准电极电势越正，表明此媒质的氧化态的氧化能力越强。表 6-1 列出了常见无机媒质的氧化还原电对的标准

准电极电势。

表 6--1 常见无机媒质的氧化还原电对的标准电极电势

| 氧化还原电对                                                                                                  | 标准电极电势/V |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| $2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}$                            | 2.0      |
| $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + \text{e}$                                           | 1.81     |
| $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{e}$                                           | 1.70     |
| $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}$      | 1.51     |
| $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + \text{e}$                                           | 1.51     |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$        | 1.46     |
| $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}$ | 1.33     |

从上表可看出  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  电对的标准电极电势较正 (1.51V), 即  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  电对的氧化态  $\text{Mn}^{3+}$  获得电子的能力较强, 所以氧化能力较强。并且因为我国锰矿资源丰富, 采用  $\text{MnSO}_4$  为原料来源广泛, 价格低廉, 适于工业化大规模生产采用, 采用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为支持电解质价格低廉易得,  $\text{MnSO}_4$  溶于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 并且  $\text{Mn}^{3+}$  在一定浓度的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中可稳定存在。考虑到原料和支持电解质的来源、价格、易用性等因素, 立足本国国情本研究首先采用  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  作为氧化还原媒质,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为支持电解质。

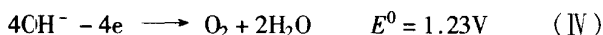
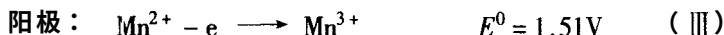
## 2. 槽型结构的选择

由所查文献知, 国外的实验工作在锰盐作媒质时都是采用隔膜电解槽, 隔膜电解槽的优点是阴阳两极隔开, 阳极的电解产物不会再返回到阴极被还原, 所以电解收率较高, 但是此种槽型结构复杂, 且要使用离子交换膜。针对我国离子交换膜质量尚未过关, 而国外膜价格昂贵等实际情况, 如果采用隔膜电解槽, 将增加实现工业化的难度; 无隔膜电解槽槽型结构简单, 但由于没有隔膜将两极分开, 阳极的电解产物会扩散到阴极被还原, 使电解收率下降, 可以通过调节阴阳极面积比和电解液酸度来减少  $\text{Mn}^{3+}$  在阴极的还原, 并增加  $\text{Mn}^{3+}$  的稳定性。立足于简单、便于

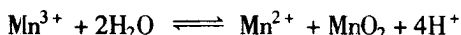
实现工业化的优点，本研究首先采用了无隔膜电解槽。实验证明无隔膜电解槽完全适用于本研究电解  $\text{Mn}^{2+}$  生成  $\text{Mn}^{3+}$  的体系。

### 3. 电极材料的选择

由于间接电氧化合成过程是反应物和电极间通过媒质传递电子来完成的，所以电极的选择很重要。选用硫酸锰为媒质，其氧化还原电对是  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ，电解硫酸锰水溶液时阴、阳两极发生的电极反应是：



由以上电极反应可以看出，阴、阳两极都有竞争反应，根据标准电极电势可知，阴极只有析氢，不会得到金属锰，所以主要是阳极反应。上面反应(III)是我们所需要的，但反应(III)、(IV)的标准电极电势表明，反应(IV)更易进行，所以要抑制反应(IV)的发生，必须选择氧过电势高的电极材料。再有合成反应中是利用反应(III)产生的  $\text{Mn}^{3+}$  来氧化氟代芳烃制相应的醛，而由于  $\text{Mn}^{3+}$  不稳定，在溶液中易发生歧化反应：



实验表明，为了防止  $\text{Mn}^{3+}$  发生歧化，必须在  $5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  左右的硫酸溶液中进行电解，所以选择的电极材料还必须耐硫酸。文献报道中多采用铂或铂系等贵金属作阳极。这些材料来源稀少，价格昂贵，在我国难以实现工业化生产。通过多次实验对比，我们采用自制  $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$  电极和自制  $\beta\text{-PbO}_2/\text{SnO}_2/\text{Ti}$  修饰电极作阳极、纯铅或铅合金作阴极，取得了良好的效果。在此种情况下对  $\text{MnSO}_4$  的电解进行了较系统的研究。实验证明  $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$  电极和  $\beta\text{-PbO}_2/\text{SnO}_2/\text{Ti}$  修饰电极在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中是较理想的两种电极。

关于  $\beta\text{-PbO}_2/\text{SnO}_2/\text{Ti}$  电极制备已在《有机电合成》一书中作

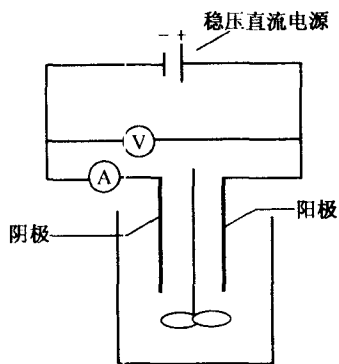


图 6-2 无隔膜电解实验装置图

了详细叙述。这里不再赘述。

### 3.2.2 电解优化条件的选择

#### 1. 实验装置及实验药品

实验药品硫酸锰、硫酸均为化学纯，分析药品  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NaOH}$  均为分析纯。

实验装置如图 6-2 所示。

阴极和阳极平行放置，极间距 2cm 电解液体积 300mL。恒电流电解，达到一定的电量停止电解，分析测定电解液中

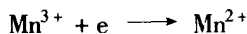
$\text{Mn}^{3+}$  的含量，采用标准  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定。

$\text{Mn(III)}$  收率：

$$Y(\text{电解收率}) = \frac{M_{\text{Mn(III)}(\text{测定})}}{M_{\text{Mn(III)}(\text{理论})}} \times 100\%$$

#### 2. 阴极、阳极面积比的选择

间接电氧化法成功的关键之一是电解反应要有较高的电解收率，从节约电能来考虑还要有较高的电流效率。本研究采用无隔膜电解槽电解，要提高电解收率和电流效率的关键是要防止在阳极区生成的  $\text{Mn}^{3+}$  又在阴极被还原，阴极的反应有：



采用减少阴极面积，使阴极电流密度显著提高，阴极极化程度加大，从而使阴极反应由电化学反应控制，转变为扩散控制。迁移速度快的离子在阴极的反应选择性高。 $\text{H}^+$  离子具有特殊的导电机理，其在水溶液中的电迁移是跳跃式的，离子迁移速度很快，因此增大电流密度会显著地加速  $\text{H}^+$  离子在阴极上的还原，而对  $\text{Mn}^{3+}$  离子的还原加速作用不明显，从而抑制了  $\text{Mn}^{3+}$  离子在



阴极被还原。但如果电流密度过大， $\text{Mn}^{3+}$  离子的迁移速度明显加快，从而有利于  $\text{Mn}^{3+}$  离子在阴极还原，所以存在一个最优阴阳极面积比。表 6-2 为阴、阳极面积比对电流效率的影响。

表 6-2 阴、阳极面积比对电流效率的影响①

| 阴、阳极面积比 | 电流效率/% |
|---------|--------|
| 1:7     | 48.5   |
| 1:6     | 52.8   |
| 1:5     | 53.7   |
| 1:4     | 50.8   |
| 1:3     | 46.4   |
| 1:2     | 42.8   |
| 1:1     | 42.2   |

① 电解温度：30℃；电解电量：1.1F/mol；电流密度：8A/dm<sup>2</sup>；阳极：自制  $\beta\text{-PbO}_2/\text{SnO}_2/\text{Ti}$  电极；阴极：铅电极。

由表看出，阴、阳极面积比为 1:5 时，电流效率最高。

### 3. 影响电解多因素的正交实验

媒质硫酸锰浓度、支持电解质硫酸浓度、电解温度、电流密度、电解所给电量等是影响硫酸锰电解的主要因素，为此我们做了五因素四水平的正交实验。实验结果见表 6-3。

表 6-3 无隔膜电解  $\text{Mn(II)}$  生成  $\text{Mn(III)}$  正交实验数据①

| 实验编号 | 硫酸浓度/(mol/L) | 硫酸锰浓度/(mol/L) | 温度/℃ | 电流密度/(A/dm <sup>2</sup> ) | 电量/F/mol | 电解收率/% |
|------|--------------|---------------|------|---------------------------|----------|--------|
| 1    | 6.0          | 0.5           | 30   | 6                         | 1.1      | 6.59   |
| 2    | 8.0          | 0.7           | 10   | 6                         | 1.0      | 28.99  |
| 3    | 7.0          | 0.7           | 30   | 7                         | 12       | 58.05  |
| 4    | 9.0          | 0.5           | 10   | 7                         | 0.9      | 5.09   |
| 5    | 6.0          | 0.6           | 10   | 8                         | 1.2      | 26.39  |
| 6    | 9.0          | 0.4           | 30   | 8                         | 0.9      | 36.46  |
| 7    | 7.0          | 0.4           | 10   | 5                         | 1.1      | 52.78  |
| 8    | 9.0          | 0.6           | 30   | 5                         | 1.0      | 11.32  |
| 9    | 6.0          | 0.4           | 40   | 7                         | 1.0      | 19.55  |

续表

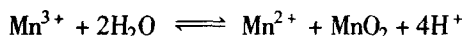
| 实验<br>编号 | 硫酸浓度/<br>(mol/L) | 硫酸锰浓度/<br>(mol/L) | 温度/℃   | 电流密度/<br>(A/dm <sup>2</sup> ) | 电量/<br>F/mol | 电解收率/<br>% |
|----------|------------------|-------------------|--------|-------------------------------|--------------|------------|
| 10       | 8.0              | 0.6               | 20     | 7                             | 1.1          | 31.94      |
| 11       | 7.0              | 0.6               | 40     | 6                             | 0.9          | 43.42      |
| 12       | 9.0              | 0.4               | 20     | 5                             | 1.2          | 5.13       |
| 13       | 6.0              | 0.7               | 20     | 5                             | 0.9          | 19.69      |
| 14       | 8.0              | 0.5               | 40     | 5                             | 1.2          | 27.34      |
| 15       | 7.0              | 0.5               | 20     | 8                             | 1.0          | 39.34      |
| 16       | 9.0              | 0.7               | 40     | 8                             | 1.1          | 30.51      |
| $K_1$    | 72.22            | 113.92            | 113.25 | 111.13                        | 114.66       |            |
| $K_2$    | 193.59           | 78.36             | 96.10  | 84.13                         | 99.26        |            |
| $K_3$    | 124.73           | 113.07            | 112.42 | 114.63                        | 121.38       |            |
| $K_4$    | 52.05            | 137.24            | 121.82 | 132.70                        | 116.91       |            |
| $k_1$    | 18.05            | 28.48             | 28.31  | 27.78                         | 26.17        |            |
| $k_2$    | 48.40            | 19.59             | 24.03  | 21.03                         | 24.80        |            |
| $k_3$    | 31.18            | 28.27             | 28.11  | 28.66                         | 30.46        |            |
| $k_4$    | 13.01            | 34.31             | 30.46  | 33.18                         | 29.23        |            |
| $R$      | 35.39            | 14.72             | 6.43   | 12.15                         | 5.66         |            |
| 结果       | 7.0              | 0.7               | 40     | 8                             | 110          |            |

①表中各符号的含义：

$K_j$ 表示第  $j$  因素 I 水平所对应的实验指标和。

$k_i$ 表示第  $j$  因素 I 水平所对应的实验指标和平均值。

分析表中的极差  $R$  值可知硫酸的浓度对电解影响最大，原因是从锰的自由能 - 氧化态图 6-3 可看出  $Mn^{3+}$  在水溶液中容易发生歧化反应：



由图 6-3 可计算出  $Mn^{3+}$  歧化反应的标准电动势

$$E^0 = E_1^0 - E_1^0 = 1.51 - 0.95 = 0.56V$$

该反应的标准自由能

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -2 \times 96500 \times 0.56 = -108.08kJ < -40kJ$$

所以在标准状态下该反应是一个自发程度较高的反应，即  $Mn^{3+}$  的歧化是不可避免的，但我们可以通过改变条件即在非标

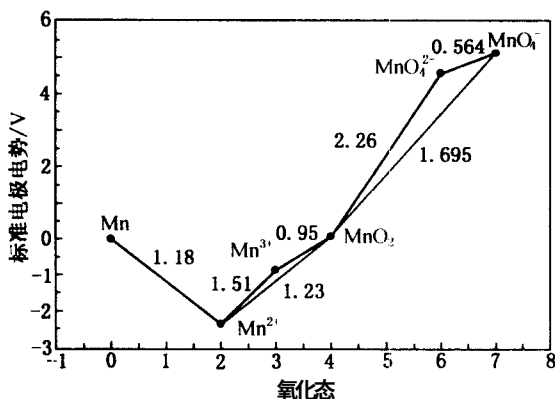


图 6-3 锰的自由能—氧化态图

准状态下来减少或抑制  $\text{Mn}^{3+}$  的歧化反应。

非标准状态下反应电动势为

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{3+}]}$$

而对应的自由能  $\Delta G = -nFE$ ，显然  $\text{H}^+$  离子浓度增加， $E$  值下降， $\Delta G$  值升高，反应自发程度降低。即  $\text{H}^+$  离子浓度越大，越有利于  $\text{Mn}^{3+}$  稳定存在。实验证明  $\text{Mn}^{3+}$  在 5mol/L 的硫酸溶液中可以稳定存在。

影响电解收率的第二大影响因素是硫酸锰的浓度，硫酸锰浓度越大电解收率越高，但受溶解度的限制硫酸锰的浓度不可能无限地提高，并且  $\text{Mn}^{3+}$  的浓度提高会增加歧化反应的趋势。最后得出无隔膜电解硫酸锰的最佳工艺条件为：

阳极： $\beta\text{-PbO}_2/\text{SnO}_2/\text{Ti}$  电极或  $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$  电极

阴极：纯铅电极或铅合金

阴阳极面积比：1:5

硫酸锰浓度：0.5 ~ 0.7mol/L

硫酸浓度：5 ~ 7mol/L

电解温度：30 ~ 40℃

电流密度：6 ~ 8A/dm<sup>2</sup>

电解电量：1.1 ~ 1.4F/mol

### 3.2.3 最佳工艺条件下实际体系 Mn(Ⅱ)→Mn(Ⅲ)的电解

采用锰盐电化学化的优选条件，阳极分别为  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>/Ti 电极和  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/Ti 电极，阴极为 Pb 电极，两电极面积之比为 5:1，电解液为 0.7mol/L MnSO<sub>4</sub> 的 7mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液，温度为 40℃，电流密度为 800A/m<sup>2</sup>，电量为 1.1F/mol 在无隔膜电解槽中，将 Mn(Ⅱ)氧化为 Mn(Ⅲ)。电解结束后，电解液用标准 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液滴定，测定其中的 Mn(Ⅲ)含量，实验数据见表 6-4。

表 6-4 锰盐电化学化实验数据

| 电 极    | $\beta$ -PbO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> /Ti |      |      | $\beta$ -PbO <sub>2</sub> /Ti |      |      |
|--------|-------------------------------------------------|------|------|-------------------------------|------|------|
| 实验编号   | 1                                               | 2    | 3    | 1                             | 2    | 3    |
| 槽电压/V  | 3.6                                             | 3.55 | 3.6  | 5.8                           | 6.0  | 6.2  |
| 电解收率/% | 65.3                                            | 63.7 | 64.5 | 64.2                          | 65.3 | 65.6 |

由实验结果可看出，采用  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/Ti 电极和采用  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>/Ti 电极电解收率相差不多，但是采用  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/Ti 电极，槽电压为 3.6V 左右，而在同一条件下使用  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>/Ti 电极槽电压最高可达 6V 左右，采用  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/Ti 修饰电极槽压降低了很多，对工业化生产可节省 40% 的电能，显示出较强的优越性。

### 3.3 槽外反应氟代甲苯氧化为氟代苯甲醛的研究

#### 3.3.1 引言

间接电氧化法是利用电解 MnSO<sub>4</sub> 产生的 Mn<sup>3+</sup> 做氧化剂，在电解槽外的反应器与氟代甲苯反应使其氧化生成氟代苯甲醛。由于含 Mn<sup>3+</sup> 的电解液是水溶液，与氟代甲苯有机氟不能混溶，所以难以进行反应，这是影响反应收率的主要因素。槽外反应提高反应收率的难点之一是如何增大有机相氟代甲苯和水相电解液的

接触面积，促使反应加速进行。解决的办法有如下几种：我们以前采用强力电动搅拌的方法，将有机相打碎形成小液滴分散到水相的电解液中去，这种方法虽然简便易行，但是效果并不很好，反应时间长，并且需要很高的反应温度，而反应收率却不高；第二种方法是向体系中加入相转移催化剂，促使水相与有机相形成乳浊液，以加速反应并提高反应收率，这种方法的缺点是由于相转移催化剂的逐渐累加，会影响母液的循环使用和产品纯度，并且高效的相转移催化剂价格较高，增大了生产投资；第三种方法是物理方法，如使用超声波<sup>[91,92]</sup>，利用超声达到有机相乳化，这种方法在目前适用于工业化大生产的硬件不过关的情况下难以实现工业化。为了解决两相混溶问题，以提高反应收率，本研究首次将高剪切乳化搅拌器用于间接电氧化的反应体系中，高剪切乳化搅拌机使不相混溶的两相物质形成均相的乳浊液或悬浊液，使反应容易进行，取得了显著的效果，文献尚未见报道。槽外反应的难点之二是反应后的水相电解母液经处理后必须能返回电解槽中循环使用，否则造成污染排放及增加投资，本研究采用苯作萃取剂，萃取母液以达到能循环使用的目的。

### 3.3.2 实验仪器及药品

实验仪器：加热套，实验室普通电动搅拌器，高剪切混合乳化机（上海威宇机电制造有限公司），气相色谱仪。

实验药品：对氟苯甲醛／邻氟苯甲醛／间氟苯甲醛（均为工业品，纯度 $\geq 98\%$ ），萃取剂苯。

### 3.3.3 结果讨论

将电解液倒入烧瓶中，搅拌、升温，而后加入氟代甲苯，在一定温度下反应至溶液樱红色褪尽。而后降温到某温度，加入萃取剂萃取、分离。水相再萃取数次，经气相色谱仪分析有机相达要求后再循环电解。影响槽外合成反应的因素主要有：反应温度、搅拌以及原料配比等。

#### 1. 反应温度及搅拌对槽外合成反应的影响

表 6-5 为普通电动搅拌和乳化搅拌在不同温度下对合成反应的影响：

表 6-5 温度和搅拌对合成氟代苯甲醛反应的影响（以合成对氟苯甲醛为例）

| 实 验 号 | 反应温度/<br>℃ | 反应时间/<br>min | 转速/<br>(r/min) | 反应收率/<br>% | 萃取次数 |
|-------|------------|--------------|----------------|------------|------|
| 乳化 1  | 60         | 25           | 5000           | 76.0       | 2    |
| 乳化 2  | 70         | 15           | 5000           | 86.7       | 2    |
| 乳化 3  | 80         | 7            | 5000           | 79.5       | 2    |
| 电动 1  | 60         | 97           | 900            | 57.7       | 4    |
| 电动 2  | 70         | 33           | 900            | 54.0       | 4    |
| 电动 3  | 80         | 17           | 900            | 45.0       | 4    |

表 6-5 数据说明，在用间接电氧化法合成有机化合物中，电解后的反应体系使用乳化搅拌器能降低反应温度和缩短反应时间，节省了电能，提高了时空效率，同时能提高反应收率达到 80% 左右，并且减少了萃取次数，简化了生产工艺。

乳化搅拌器是一种高剪切混合乳化机，它由机架及高速旋转的转子和定子三部分组成(见图 6-4)。

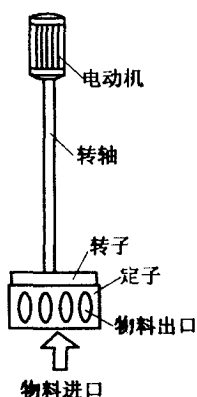


图 6-4 高剪切  
乳化搅拌机示意图

转子和定子的紧密配合，确保被加工的物料每分钟承受几十万次的剪切作用，使不相溶和两相物质形成稳定的乳液或悬浊液。操作时在电动机的驱动下，高速旋转的转子将物料从容器的底部吸入转子区，承受强烈的混合作用，物料被迫通过配合的定子与转子的间隙后，从定子孔中甩出，两相液体即可形成均相的乳液。

在间接电氧化法合成氟代苯甲醛时，在电解后的反应体系使用乳化搅拌器，显示出以下优点：

(1) 提高原料的转化率和反应收率。在氧化反应中, 由于使用乳化搅拌器, 使氟代甲苯完全乳化与电解液充分混溶, 氟代甲苯原料的转化率均达 100%, 生成氟代苯甲醛的反应收率在 70% 以上。产品中除了氟代苯甲醛及深度氧化生成的氟代苯甲酸外, 没有其它副产物生成, 有利于产品的分离。

(2) 降低了反应温度和反应时间。使用电动搅拌时, 电解液中  $Mn^{3+}$  与氟代甲苯的反应温度为  $80^{\circ}C$ , 反应终点到达时间为 17min, 使用乳化搅拌器后, 反应温度降为  $70^{\circ}C$ , 反应终点到达时间为 15min, 不仅降低了反应温度, 而且缩短了反应时间, 节省了电能, 提高了时空效率。

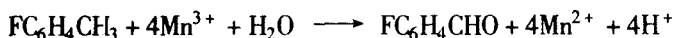
(3) 缩短了萃取时间, 有利于净化母液中的有机物。间接电氧化反应后为了使母液能循环使用, 以降低成本和消除废液排放, 需要将母液中的有机物用苯萃取, 使母液中有有机物含量小于 0.1%, 以保证母液电解不受影响。为了达到此目的要用苯萃取 4~5 次, 才能达到要求。使用乳化搅拌器只需萃取 1~2 次, 母液中有有机物的含量就小于 0.1%, 所以缩短了萃取时间, 减轻了工人的劳动强度, 提高了时空效率。

(4) 加速固体的溶解, 有利母液的循环使用。氧化反应完成后, 由于  $Mn^{3+}$  还原为  $Mn^{2+}$ , 所以在反应母液中有大量硫酸锰沉积, 这不仅影响循环泵的输送, 而且还会吸附母液中的有机物, 影响母液再电解。使用乳化搅拌器后, 硫酸锰的固体颗粒被打碎了, 无沉淀产生。

总之, 使用乳化搅拌器在间接电氧化合成有机化合物的中试中起了积极的推动作用。乳化搅拌器用于有机电合成, 必将会促进有机电合成工业的发展。

## 2. 原料配比对槽外合成反应的影响

### 从反应



可知增加氟代甲苯的量有利于反应向右进行。槽外合成反应要尽

量消耗完  $\text{Mn}(\text{III})$ ，使电解母液可以长期循环使用，而过量的原料氟代甲苯可精馏后回收使用，但过量超过一定值，反应收率和反应时间变化不大，却增加了精馏的能量消耗。所以需要选择一个合适的原料配比。原料配比对反应收率的影响（以合成对氟苯甲醛为例）如表 6-6 所示，为方便起见，选择电解液中  $\text{Mn}^{2+}$  初始浓度（即  $0.7\text{mol/L}$ ）为基准。

表 6-6 原料配比对合成氟代苯甲醛的影响（以合成对氟苯甲醛为例）

| 实 验 号                    | 1    | 2      | 3      | 4      |
|--------------------------|------|--------|--------|--------|
| 原料                       | 不过量  | 过量 1 倍 | 过量 2 倍 | 过量 3 倍 |
| 反应温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 70   | 70     | 70     | 70     |
| 反应时间/min                 | 18   | 16     | 15     | 15     |
| 反应收率/%                   | 79.2 | 82.4   | 86.9   | 87.3   |

由表 6-6 可看出，原料（对氟甲苯）相对于  $\text{Mn}^{2+}$  过量 3 倍比过量 2 倍反应时间无变化，反应收率仅增加  $0.4\%$ ，所以采用原料过量 2 倍。

### 3. 最佳工艺条件下的合成反应实验

由以上的实验可确定采用高剪切乳化搅拌机，以  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  为氧化还原媒质的槽外合成反应的最佳工艺条件为：

反应温度： $70^{\circ}\text{C}$

原料过量（相对  $\text{Mn}^{2+}$ ）：2 倍

采用最佳工艺条件合成对氟苯甲醛实验结果如表 6-7 所示。

表 6-7 最佳工艺条件下合成对氟苯甲醛反应平行实验结果

| 实 验 次 数  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 平均   |
|----------|------|------|------|------|------|------|
| 单程反应收率/% | 83.8 | 80.7 | 81.2 | 77.4 | 79.5 | 80.5 |

由表中数据可知，在最佳工艺条件下，反应收率平均达到  $80.5\%$ 。

### 4. $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 作氧化媒质合成对氟苯甲醛循环实验



槽外合成反应后，电解母液经处理后可循环使用，不产生废料排放，不增加新的投资，这是间接电氧化法的一大优势所在，所以电解母液能否循环使用是本工艺是否能工业化的一个重要条件。电解母液中如果含有有机物，则电解时有机物会附着在电极表面，使电解收率大大减低甚至使电解无法进行下去。本工艺采用苯萃取槽外合成反应后电解母液中的有机物，这样一方面可以回收合成反应的原料氟代甲苯以及产品氟代苯甲醛，另一方面电解收率不致降低，但循环母液不能无限期的循环使用。实验数据见表 6-8。

表 6-8  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  作氧化媒质  
间接电氧化合成对氟苯甲醛循环实验数据

| 循环次数   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 平均   |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 电解收率/% | 62.4 | 64.5 | 60.8 | 60.2 | 62.4 | 61.4 | 60.5 | 61.7 |
| 反应收率/% | 76.5 | 80.8 | 77.9 | 81.7 | 80.2 | 79.0 | 78.2 | 79.2 |

表 6-8 的数据表明，电解母液经过萃取后，多次循环使用，电解收率和反应收率能保持正常水平不致下降，证明本工艺路线是合理、可行的。

通过使用色谱质谱联用进行产品分析（见图 6-5、图 6-6 和图 6-7）表明，产品对氟苯甲醛的谱图与标准图谱一致。由色谱图 6-7 可看出，本工艺合成对氟苯甲醛无其它杂质产生。反应生成物中只有对氟苯甲醛及过量的原料对氟甲苯，对氟甲苯可回收重复使用，产品纯度高，色谱分析产品含量大于 98%。间接电氧化法合成对氟苯甲醛新工艺较方便地解决了传统有机反应易产生副反应，导致产品纯度低的问题。

其中图 6-7 中出峰时间 0.70 为原料的杂质，出峰时间 1.23 为溶剂苯，出峰时间 1.91 为原料对氟甲苯，出峰时间 3.81 为产品对氟苯甲醛。

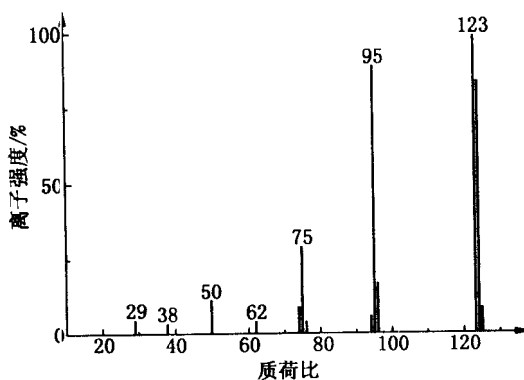


图 6-5 对氟苯甲醛色谱质谱联用标准图谱

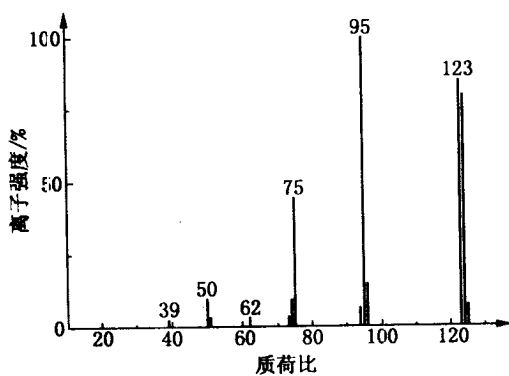


图 6-6 对氟苯甲醛产品色谱质谱联用图谱

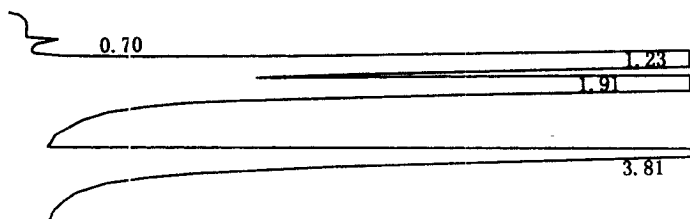


图 6-7 对氟苯甲醛产品气相色谱图谱

### 3.4 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 为氧化还原媒质间接电氧化合成间氟苯甲醛和邻氟苯甲醛的研究

采用  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  为氧化还原媒质合成间氟苯甲醛和邻氟苯甲醛遇到了问题：反应时间很长，反应收率却很低，具体实验数据如表 6-9 所示。

表 6-9 槽外反应合成间氟苯甲醛和邻氟苯甲醛实验数据  
(原料配比：2 倍)

|          | 合成间氟苯甲醛 |     |    | 合成邻氟苯甲醛 |    |    |
|----------|---------|-----|----|---------|----|----|
| 反应温度/℃   | 60      | 70  | 80 | 60      | 70 | 80 |
| 反应时间/min | —       | —   | 50 | —       | 70 | 41 |
| 反应收率/%   | 不褪色     | 不褪色 | 11 | 不褪色     | 13 | 12 |

由上表可看出，采用  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  为氧化还原媒质合成间氟苯甲醛和邻氟苯甲醛的收率很低。

### 3.5 合成氟代苯甲醛的基本规律

表 6-7、表 6-8 数据表明在最佳工艺条件下，合成对氟苯甲醛的反应收率能达到 80% 左右，而表 6-9 表明合成间氟苯甲醛的反应收率仅为 11%，合成邻氟苯甲醛的反应收率仅为 12%，和合成对氟苯甲醛的收率相比，仅为后者的 15%，反应时间是后者的 5 倍。从反应收率和反应时间来看，以  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  为氧化还原媒质间接电氧化合成对氟苯甲醛有实现工业化的可能，而在相同条件下合成邻氟苯甲醛和间氟苯甲醛尚无现实工业化的意义。这是由于氟的吸电子能力强，导致苯环上离氟距离近的甲基不易被氧化，只有采用氧化能力更强的媒质才能合成邻氟苯甲醛和间氟苯甲醛。

总之，采用间接电氧化法以  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  为氧化媒质合成氟代苯甲醛的工艺是合理、可行的，有着广阔的发展前景和显著的社会效益和较好的经济效益。

由于  $\text{Mn}^{3+}$  的氧化能力所限，无法合成间氟苯甲醛和邻氟苯

甲醛，以及其它难以氧化的有机化合物，所以本研究又采用氧化能力更强的氧化还原媒质来合成间氟苯甲醛和邻氟苯甲醛，并研究其基本规律。

## § 4 以 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 为氧化还原媒质间接电氧化法合成氟代苯甲醛的研究

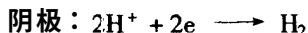
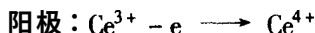
本研究前期采用  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  为氧化还原媒质，间接电氧化法合成了对氟苯甲醛，但在合成邻氟苯甲醛和间氟苯甲醛时遇到了困难，收率只有 12% 左右，这是因为苯环上的取代基氟的位置不同，由于氟的吸电子性，使氧化反应难于进行。所以必须选用氧化能力更强的媒质，来使苯环上的甲基氧化成醛。经过查阅文献及分析比较，最后选择了以  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  为氧化还原媒质。

### 4.1 实验原理及流程

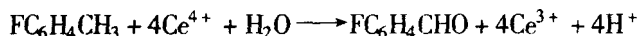
#### 4.1.1 : 实验原理

本研究采用的氧化还原媒质  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ，以  $\text{HClO}_4$  为支持电解质。间接电氧化法合成氟代苯甲醛的主要的反应分两步，第一步  $\text{Ce}^{3+}$  在阳极上被氧化为  $\text{Ce}^{4+}$ ；第二步将含有  $\text{Ce}^{4+}$  的电解液引入反应器中氧化原料氟代甲苯，生成氟代苯甲醛。

(1) 电解反应，在电解槽中发生如下反应：



(2) 槽外合成反应：



$\text{Ce}^{4+}$  被还原为  $\text{Ce}^{3+}$ ，产品氟代苯甲醛和电解母液分离，反应后的含  $\text{Ce}^{3+}$  的母液经过净化处理回到电解槽中循环使用，对环境不造成污染。更换不同的氟代甲苯，仅改造槽外反应条件就可得到相应的氟代苯甲醛，电解反应不变，母液继续循环使用。

#### 4.1.2 实验流程

将计算量的  $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$  溶于计算量的  $\text{HClO}_4$  溶液生成一定浓度的电解液，放入电解槽中电解，达到一定的电量后停止电解，电解液由无色变为橙红色，转入反应器中升温到一定温度，加入过量的原料氟代甲苯，搅拌反应，直至溶液从橙红色变为无色，停止反应。将有机相和水相分离，水相加入萃取剂萃取，萃取去除有机物的电解母液回到电解槽中继续循环使用，有机相和萃取液经过分馏，将萃取剂蒸出，余液经过精馏，将产品和未反应的原料分离，原料继续使用。工艺流程见图 6-8。

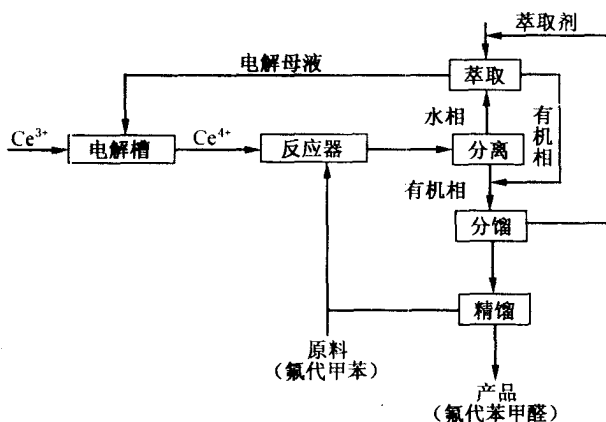


图 6-8 以  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  为氧化还原媒质间接电氧化合成氟代苯甲醛工艺流程图

由以上的工艺流程可看出，本工艺仍只消耗电能以及原料氟代甲苯，生成了产品氟代苯甲醛，整个工艺流程无其它污染物产生。间接电氧化法以节省能量，减少污染，反应选择性好，产品收率和纯度高等优势解决了许多常规有机合成不能解决的问题。

#### 4.2 实验结果与讨论

##### 4.2.1 实验准备

### 1. 氧化媒质的选择

由于  $\text{Mn}^{3+}$  不能很好地氧化邻氟甲苯和间氟甲苯生成相应的苯甲醛，所以必须采用氧化能力更强的电解媒质。常见无机媒质的氧化还原电对和电极电势见表 6-1。

氧化还原电对的标准电极电势越大，表明媒质从高价态到低价态的反应越容易发生，即氧化能力越大。从表 6-1 可看出比  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  电对的标准电极电势高的有  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  和  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}$ ，其中  $\text{Co}^{3+}$  盐和  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  盐在常温常压下均为固体，在水溶液中不能稳定存在，不能采用，只有  $\text{Ce}^{4+}$  在水溶液中可稳定存在。铈盐与锰盐相比，其优点是高价态只有  $\text{Ce}^{4+}$ ，虽然铈盐的价格要高很多，但在间接电氧化工艺中，电解母液循环使用，理论上氧化媒质消耗不大，所以采用铈盐做电解媒质，若能提高产品产率或能合成锰盐做电解媒质不能合成的产品，并且这种产品附加产值高，虽然第一次投资较高，但从长远来看还是十分有利的。由于  $\text{Ce}^{4+}$  在溶液中易于水解并有络合作用，因此电极电势  $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$  将随溶液中的酸度和酸根性质而变化，表 6-10 说明了这种关系。

表 6-10  $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$  与介质的浓度和性质的关系

| $\text{H}^+$ 离子浓度/mol/L | $\text{HClO}_4/\text{V}$ | $\text{HNO}_3/\text{V}$ | $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{V}$ | $\text{HCl}/\text{V}$ |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| 1                       | 1.7                      | 1.61                    | 1.44                             | 1.28                  |
| 2                       | 1.71                     | 1.62                    | 1.44                             | —                     |
| 3                       | 1.75                     | 1.61                    | —                                | —                     |
| 4                       | 1.82                     | 1.56                    | 1.43                             | —                     |
| 5                       | 1.87                     | —                       | 1.42                             | —                     |

由表 6-10 可看出在  $\text{HClO}_4$  介质中  $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$  值最高，即  $\text{Ce}^{4+}$  在  $\text{HClO}_4$  介质中氧化能力最强，并且随着  $\text{HClO}_4$  浓度的提高而增强，这是由于在  $\text{HClO}_4$  介质中， $\text{ClO}_4^-$  的络合能力很弱，浓液中主要存在水解平衡， $\text{HClO}_4$  浓度提高时将抑制  $\text{Ce}^{4+}$  的水解，

使溶液中保持较高的  $\text{Ce}^{4+}$  浓度。而在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及  $\text{HNO}_3$  溶液中，由于  $\text{Ce}^{4+}$  与  $\text{HSO}_4^-$  或  $\text{NO}_3^-$  的络合平衡存在， $\text{Ce}^{4+}$  的浓度随  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及  $\text{HNO}_3$  的浓度的增加而下降，因此使  $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$  下降。所以本研究采用  $\text{HClO}_4$  作支持电解质， $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  为氧化还原媒质的体系。青岛化工学院罗世忠等人的研究工作<sup>[78,93]</sup>给了本文作者很大的启示，但他们分别采用  $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为支持电解质，相应的铈盐做氧化还原媒质，间接电氧化合成对甲基苯甲醛。由以上的分析可看出  $\text{Ce}^{4+}$  在  $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的氧化能力均小于在  $\text{HClO}_4$  中的氧化能力。

## 2. 槽型结构的选择

采用  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  作氧化还原媒质，国内外的研究工作普遍采用隔膜电解槽，这是由于  $\text{Ce}^{4+}$  的氧化能力强，如果采用无隔膜电解槽，则在阳极生成的  $\text{Ce}^{4+}$  很容易在阴极被还原成  $\text{Ce}^{3+}$ ，导致电流效率大大下降。作为分别采用无隔膜电解槽和阴离子交换树脂膜隔膜电解槽，在其它电解条件完全相同的情况下电解，对比本研究结果如表 6-11、表 6-12。

表 6-11 隔膜电解槽电解  $\text{Ce}(\text{III})$  实验数据①

| 实验次数   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 平均   |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| 电解收率/% | 71.3 | 76.4 | 73.4 | 70.6 | 74.8 | 73.3 |
| 电流效率/% | 59.4 | 63.7 | 61.2 | 58.8 | 62.3 | 61.1 |

① 电解电量  $1.2\text{F/mol}$ ;  $\text{Ce}(\text{III})$  浓度  $0.6\text{mol/L}$ ;  $\text{HClO}_4$  浓度  $1\text{mol/L}$  电流密度  $1\text{A/dm}^2$ 。

表 6-12 无隔膜电解槽电解  $\text{Ce}(\text{III})$  实验数据①

| 实验次数   | 1    | 2    | 3    | 4    |
|--------|------|------|------|------|
| 阴阳极面积比 | 1:4  | 1:5  | 1:6  | 1:7  |
| 电解收率/% | 31.6 | 43.2 | 50.8 | 48.6 |
| 电流效率/% | 26.3 | 36.0 | 42.3 | 40.5 |

① 电解电量  $1.2\text{F/mol}$ ;  $\text{Ce}(\text{III})$  浓度  $0.6\text{mol/L}$ ;  $\text{HClO}_4$  浓度  $1\text{mol/L}$  电流密度  $1\text{A/dm}^2$ 。

从上两组数据可明显得出隔膜电解槽电解  $\text{Ce(III)}$  的电解收率远远大于无隔膜电解槽的结论，所以虽然隔膜电解槽结构较复杂，价格较高，本研究从电解的时空效率角度考虑，仍采用了隔膜电解槽。采用的隔膜为上海虬江牌 AM-203 阴离子交换树脂膜。

### 3. 电极材料的选择

选择  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  作氧化还原媒质， $\text{HClO}_4$  作支持电解质，因为  $\text{HClO}_4$  的酸性很强，必须选用能耐  $\text{HClO}_4$  的电极，国外研究采用 Pt 电极做阳极<sup>[69]</sup>。由于 Pt 电极价格昂贵，不适合中国国情，经过实验本研究采用了价廉易得的石墨电极，取得了较好的效果。

### 4.3 电解优化条件的选择

#### 4.3.1 实验装置及实验药品

实验装置如图 6-9 所示，阴极和阳极平行放置，极间距 4cm，阳极室电解液体积 300mL，阴极室为与阳极室浓度相同的  $\text{HClO}_4$  溶液。恒电流电解，达到一定的电量停止电解，分析测定电解液中  $\text{Ce}^{4+}$  的含量，首先加入过量的 KI，然后采用标准  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定，溶液颜色由碘的棕色变为无色为终点，计算电解收率，计算公式为：

$$\text{Ce}^{4+} \text{ 电解收率: } Y(\text{电解收率}) = \frac{M_{\text{Ce}^{4+}}(\text{测定})}{M_{\text{Ce}^{4+}}(\text{理论})} \times 100\%$$

实验药品：自制  $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$ ， $\text{HClO}_4$  为分析纯。分析药品：KI 为分析纯， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  为分析纯。

#### 4.3.2 影响电解因素的分析及正交实验

电流密度是影响电解的一个重要因素，电流密度大，反应速度快，生产效率高，但电极极化程度加大，槽压增大，电能消耗增大。

$\text{HClO}_4$  的浓度也是电解的一个重要影响因素，在酸度较低时，由于  $\text{Ce}^{4+}$  强烈地水解、聚合， $\text{Ce}^{4+}$  浓度将明显降低，根据



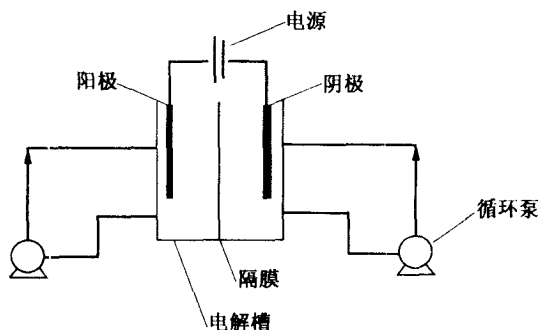


图 6-9 隔膜电解槽电解  $\text{Ce}(\text{III})$  实验装置示意图

能斯特公式知  $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$  也随之下降,  $\text{Ce}^{3+}$  易被氧化成  $\text{Ce}^{4+}$ 。

$\text{Ce}^{3+}$  浓度应该越大越好, 但受溶解度的限制, 不能无限度地增高。

电解温度高, 有利于电解反应速度的提高, 但同时  $\text{Ce}^{4+}$  水解生成  $\text{Ce}^{3+}$  反应速度也加快; 较低的电解温度可有效地降低电解槽设计的难度及投资, 并延长电解槽使用寿命。基于这种考虑, 电解温度定为室温  $25^\circ\text{C}$ 。

综合分析, 本研究进行了三因素三水平的正交实验, 实验结果如表 6-13 所示:

表 6-13 隔膜电解槽电解  $\text{Ce}^{3+}$  制取  $\text{Ce}^{3+}$  正交实验数据<sup>①②</sup>

| 实验号 | 电流密度/<br>( $\text{A}/\text{dm}^2$ ) | 浓度/(mol/L) | $\text{Ce}^{3+}$ 的浓度/<br>(mol/L) | 电解收率/% |
|-----|-------------------------------------|------------|----------------------------------|--------|
| 1   | 1                                   | 1          | 0.6                              | 71.8   |
| 2   | 2                                   | 1          | 0.2                              | 64.7   |
| 3   | 3                                   | 1          | 0.4                              | 54.7   |
| 4   | 1                                   | 2          | 0.4                              | 64.6   |
| 5   | 2                                   | 2          | 0.6                              | 66.3   |
| 6   | 3                                   | 2          | 0.2                              | 34.8   |
| 7   | 1                                   | 3          | 0.2                              | 59.7   |

续表

| 实验号   | 电流密度/<br>(A/dm <sup>2</sup> ) | 浓度/(mol/L) | Ce <sup>3+</sup> 的浓度<br>(mol/L) | 电解收率/% |
|-------|-------------------------------|------------|---------------------------------|--------|
| 8     | 2                             | 3          | 0.4                             | 37.3   |
| 9     | 3                             | 3          | 0.6                             | 54.7   |
| $K_1$ | 196.1                         | 191.2      | 159.2                           |        |
| $K_2$ | 168.3                         | 165.7      | 156.6                           |        |
| $K_3$ | 144.2                         | 151.7      | 192.8                           |        |
| $k_1$ | 65.4                          | 63.7       | 53.1                            |        |
| $k_2$ | 56.1                          | 55.2       | 52.2                            |        |
| $k_3$ | 48.1                          | 50.6       | 64.3                            |        |
| $R$   | 16                            | 11.9       | 10.8                            |        |
| 结果    | 1                             | 1          | 0.6                             |        |

①阳极：石墨 电极；阴极：石墨电极；隔膜：阴离子树脂交换膜；电解温度：室温  
25℃ 阴阳极电极面积：0.5dm<sup>2</sup> 电解电量：1.2F/mol。

②表中符号  $K_i$ 、 $k_i$  的含义同表 6-3,  $k$  是极差。

由表 6-13 的极差分析得知，电流密度对电解收率的影响最大，HClO<sub>4</sub> 浓度其次，最后得出隔膜电解槽电解 Ce<sup>3+</sup> 制取 Ce<sup>4+</sup> 的最佳工艺条件为：电流密度为 1A/dm<sup>2</sup>，HClO<sub>4</sub> 浓度为 1mol/L，而 Ce<sup>3+</sup> 的浓度为 0.6mol/L，并且采用电解温度为室温。

#### 4.4 合成反应条件的选择及其规律

以 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 为氧化还原媒质合成氟代苯甲醛是利用电解产生的 Ce<sup>4+</sup> 做氧化剂，在电解槽外的反应器中与氟代甲苯反应使其氧化生成氟代苯甲醛。含 Ce<sup>4+</sup> 的电解液是水溶液，与氟代甲苯有机相不能混溶，所以难以进行反应，与 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> 作氧化还原媒质间接电氧化法合成氟代苯甲醛一样，为提高反应率、降低反应温度、减少反应时间，首先需要解决有机物与水相的互溶问题，本实验同样使用了高剪切乳化搅拌机。影响合成反应的其它因素还有：反应温度和原料配比等。

##### 4.4.1 槽外合成反应实验仪器及实验药品

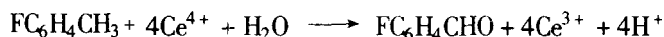
实验仪器：高剪切混合乳化搅拌机，加热套，气相色谱仪。

实验药品：对氟甲苯、邻氟甲苯、间氟甲苯（工业品纯度  $\geq 98\%$ ），萃取剂苯。

#### 4.4.2 槽外合成反应工艺条件的选择

##### 1. 原料配比的影响

从反应



可知增加氟代甲苯的量有利于反应向右进行，槽外合成反应要尽量消耗完  $\text{Ce}(\text{IV})$ ，使电解母液可以长期循环使用，而过量的原料氟代甲苯精馏后可回收使用，但过量超过一定值，反应收率变化不大，却增加了精馏的能量消耗。因此需要选择一个合适的原料配比。原料配比对反应收率的影响（以合成对氟苯甲醛为例）如表 6-14 所示，为方便计算，采用电解液中  $\text{Ce}^{3+}$  的初始浓度为基准（即  $0.6\text{mol/L}$ ）。

表 6-14 原料配比对反应收率的影响  
(以合成对氟苯甲醛为例)

| 实验号      | 1    | 2      | 3      | 4      |
|----------|------|--------|--------|--------|
| 原料过量     | 不过量  | 过量 1 倍 | 过量 2 倍 | 过量 3 倍 |
| 反应温度/℃   | 40   | 40     | 40     | 40     |
| 反应时间/min | 11   | 9      | 9      | 7      |
| 反应收率/%   | 81.7 | 83.0   | 83.9   | 83.5   |

由上表可知，原料对氟甲苯相对于  $\text{Ce}^{3+}$  过量 2 倍时，反应收率达到最高，并且反应时间较短，所以槽外合成反应选择原料过量 2 倍。

##### 2. 合成反应的反应温度的影响

在原料配比相同的条件下，采用高剪切乳化搅拌机，在相同的转速下，以  $\text{Ce}^{4+}$  的棕色完全褪去为终点判定，不同反应温度对反应时间及反应收率的影响如表 6-15、表 6-16、表 6-17 所示。

表 6-15 反应温度对合成对氟苯甲醛反应时间及反应收率的影响

| 实 验 次 数  | 1    | 2    | 3    | 4    |
|----------|------|------|------|------|
| 反应温度/℃   | 30   | 40   | 50   | 60   |
| 反应时间/min | 19   | 11   | 7    | 2    |
| 反应收率/%   | 79.3 | 81.7 | 80.1 | 71.8 |

表 6-15 表明, 反应温度在 40℃左右时合成对氟苯甲醛的反应收率最高。反应温度过高反应收率下降, 这是因为温度高促进  $\text{Ce(IV)}$  的水解, 使得  $\text{Ce(IV)}$  的浓度降低, 反应收率随之降低。和  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  作媒质相比, 反应收率差不多, 但反应温度从 70℃下降为 40℃, 反应时间也从 15min 下降到 11min。

表 6-16 反应温度对合成邻氟苯甲醛反应时间及反应收率的影响

| 实 验 次 数  | 1    | 2    | 3    | 4    |
|----------|------|------|------|------|
| 反应温度/℃   | 30   | 40   | 50   | 60   |
| 反应时间/min | 33   | 17   | 13   | 5    |
| 反应收率/%   | 54.3 | 69.5 | 73.9 | 67.8 |

表 6-16 表明, 反应温度在 50℃左右时合成邻氟苯甲醛的反应收率最高。和  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  作媒质相比, 反应收率大大地提高了, 反应温度则降低了, 反应时间也大大缩短了。

表 6-17 反应温度对合成间氟苯甲醛反应时间及反应收率的影响

| 实 验 次 数  | 1    | 2    | 3    | 4    |
|----------|------|------|------|------|
| 反应温度/℃   | 30   | 40   | 50   | 60   |
| 反应时间/min | 31   | 19   | 11   | 5    |
| 反应收率/%   | 47.6 | 60.3 | 70.5 | 66.4 |

表 6-17 表明, 反应温度在 50℃左右时合成间氟苯甲醛的反应收率最高。和  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  作媒质相比, 反应收率大大地提高了, 反应温度则降低了, 反应时间也大大缩短了。

表 6-15、表 6-16、表 6-17 说明: (1) 在温度不太高的条件

下,用  $Ce^{4+}$  作氧化剂不仅可以合成对氟苯甲醛,而且可以合成邻氟苯甲醛和间氟苯甲醛,最佳工艺条件下反应收率均在 70% 以上。影响反应收率的因素主要是反应温度。(2) 由合成反应的反应收率和最佳温度可以看出氧化反应的难易程度有所差别,表中数据表明间接电氧化法合成氟代苯甲醛的规律是:按氧化反应的难易程度是合成对氟苯甲醛容易,合成邻氟苯甲醛较难,合成间氟苯甲醛最难。这是因为氟的原子半径小,电负性最大,吸电子能力强,所以氟在苯环上的位置不同,对苯环上的甲基产生不同的诱导效应和共轭效应,致使甲基被氧化的难易程度不同。

#### 4.5 选定工艺条件下合成氟代苯甲醛的循环实验

由以上的实验可得到  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  作氧化、还原媒质间接电氧化合成氟代苯甲醛的优化条件为:

电解反应:  $Ce(III)$  浓度:  $0.6 \sim 0.8 \text{ mol/L}$

$HClO_4$  浓度:  $1 \sim 3 \text{ mol/L}$

电流密度:  $1 \sim 3 \text{ A/dm}^2$

电解温度:  $25 \sim 40^\circ\text{C}$

电解电量:  $1.1 \sim 1.4 \text{ F/mol}$

槽外反应:原料过量: 2倍

反应温度:合成对氟苯甲醛  $40^\circ\text{C}$

合成邻氟苯甲醛  $50^\circ\text{C}$

合成间氟苯甲醛  $50^\circ\text{C}$

表 6-18、表 6-19、表 6-20 分别是在优化条件下合成对氟苯甲醛、邻氟苯甲醛、间氟苯甲醛的循环实验数据。

表 6-18 优化条件下合成对氟苯甲醛的循环实验数据①

| 实 验 号  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|--------|------|------|------|------|------|
| 电解收率/% | 71.3 | 76.4 | 73.4 | 70.6 | 74.8 |
| 反应收率/% | 83.3 | 79.5 | 77.6 | 78.0 | 81.3 |

①萃取剂:苯;萃取次数:2次。

表 6-19 优化条件下合成邻氟苯甲醛的循环实验数据①

| 实 验 号  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|--------|------|------|------|------|------|
| 电解收率/% | 70.9 | 73.1 | 69.4 | 71.2 | 70.1 |
| 反应收率/% | 69.7 | 73.2 | 70.5 | 66.4 | 71.0 |

①萃取剂：苯；萃取次数：2次。

表 6-20 优化条件下合成间氟苯甲醛的循环实验数据①

| 实 验 号  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|--------|------|------|------|------|------|
| 电解收率/% | 68.3 | 70.5 | 69.0 | 72.7 | 68.6 |
| 反应收率/% | 66.7 | 63.2 | 71.9 | 69.5 | 70.8 |

①萃取剂：苯；萃取次数：2次

槽外合成反应后，电解母液经处理后可循环使用，不产生废料排放，不增加新的投资，这是间接电氧化法的一大优势所在，所以电解母液能否循环使用是本工艺是否能工业化的一个重要条件。电解母液中如果含有有机物，则电解时有机物会附着在电极表面，使电解收率大大减低甚至使电解无法进行下去。本工艺采用苯萃取槽外合成反应后电解母液中的有机物。从表 6-18 表 6-19、表 6-20 可看出，经过萃取，电解母液可以循环使用，电解收率没有明显的降低，表明本工艺只消耗了电能及原料氟代甲苯，合成了氟代苯甲醛，媒质可以循环使用，整个工艺过程基本无废液产生。

#### 4.6 小结

(1) 采用氧化能力更强的  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  作氧化媒质成功地合成了邻氟苯甲醛和间氟苯甲醛。虽然  $\text{Ce}$  盐较贵，但是从间接电氧化法的原理可知，氧化媒质循环使用，不消耗，所以只是一次性投资较高，但是合成了  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  作氧化媒质不能合成的产品，而且反应温度和反应时间均大大降低，还是值得的。

(2) 反应物单一，合成后的产品易分离，易精制，可以达到

医药行业的要求。

(3) 电解液经萃取后可循环使用，无其它污染排放，但电解液能否长期循环使用，尚须进一步考验。

(4) 在槽外合成反应中使用了高剪切乳化搅拌机，大大地提高了反应能力，均可在很低的温度下反应，反应时间也较短，可提高设备的使用寿命。

我们采用一套设备，成功合成了对氟苯甲醛、邻氟苯甲醛和间氟苯甲醛，实验证明采用一套设备，一种工艺，可以合成多种氟代、氯代苯甲醛，使工厂可灵活生产适合市场需求的产品。由于氟代苯甲醛产品价格高，不仅产值高，而且有较高的经济效益、社会效益和环境效益。

## § 5 对氟苯甲醛中试

我们选择了市场形势好、产值高、经济效益好、无三废排放的对氟苯甲醛进行了中试。将中试结果简述如下。

### 5.1 主要设备

整流电源：电流为 1000A，电压 24V，天津整流设备厂生产。

电解槽：为圆形（110L），聚丙烯制成；阳极为  $\beta - \text{PbO}_2/\text{Ti}$ ，锦西电化厂研究院制造；Pb 合金为阴极。阳极面积  $2\text{m}^2$ ，阴极面积  $0.4\text{m}^2$ 。

冷凝器： $\phi 230\text{cm}$ ，天津玻璃仪器厂生产。

高剪切乳化机：上海威宇机电制造有限公司生产。

搪瓷反应釜：500L。

### 5.2 原料

对氟甲苯，工业硫酸锰，工业硫酸，苯。

### 5.3 对氟苯甲醛中试数据

#### 1. 电解部分

电解液体积：120L（一个槽）

电解液浓度：  $\text{MnSO}_4$  浓度  $0.5\text{mol/L}$  ( $10.4\text{kg}$ )； $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度  $5\text{mol/L}$

阳极： $\text{PbO}_2/\text{Ti}$  阳极， $1\text{m}^2$

阴极： $\text{Pb}$  合金， $0.2\text{m}^2$

电流密度： $800\text{A/m}^2$

电流强度： $800 \times 1 = 800\text{A}$

电解温度： $40^\circ\text{C}$

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  浓度： $0.1121\text{mol/L}$

对氟苯甲醛中试电解部分实验数据见表 6-21。

表 6-21 对氟苯甲醛中试电解部分实验数据

| 编号 | 槽压/V | 电解电量/<br>(F/mol) | 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /<br>mL | 电解收率/<br>% | 电流效率/<br>% |
|----|------|------------------|----------------------------------------------|------------|------------|
| 1  | 3.8  | 1.0              | 15.2                                         | 68.2       | 68.2       |
|    |      | 1.2              | 18                                           | 80.7       | 67.3       |
|    |      | 1.4              | 19.2                                         | 86.1       | 61.5       |
| 2  | 3.9  | 1.0              | 11.8                                         | 52.9       | 52.9       |
|    |      | 1.2              | 13.3                                         | 59.6       | 49.7       |
|    |      | 1.4              | 14.8                                         | 66.36      | 47.4       |
| 3  | 3.9  | 1.0              | 14.2                                         | 63.7       | 63.7       |
|    |      | 1.2              | 16.7                                         | 74.9       | 62.5       |
|    |      | 1.4              | 18.7                                         | 83.8       | 59.9       |
| 4  | 4.0  | 1.0              | 15.3                                         | 68.6       | 68.8       |
|    |      | 1.2              | 16.4                                         | 73.5       | 61.3       |
|    |      | 1.4              | 19.7                                         | 88.3       | 63.1       |
| 5  | 4.0  | 1.0              | 14.7                                         | 65.9       | 65.9       |
|    |      | 1.2              | 14.8                                         | 66.4       | 55.3       |
|    |      | 1.4              | 19.7                                         | 88.3       | 63.1       |



续表

| 编号 | 槽压/V | 电解电量/<br>(F/mol) | 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /<br>mL | 电解收率/<br>% | 电流效率/<br>% |
|----|------|------------------|----------------------------------------------|------------|------------|
| 6  | 3.9  | 1.0              | 12.9                                         | 57.8       | 57.8       |
|    |      | 1.2              | 14.6                                         | 65.5       | 54.6       |
|    |      | 1.4              | 16.0                                         | 71.7       | 51.2       |
| 7  | 4.0  | 1.0              | 12.4                                         | 55.6       | 55.6       |
|    |      | 1.2              | 14.9                                         | 66.8       | 55.7       |
|    |      | 1.4              | 15.9                                         | 71.3       | 50.9       |
| 8  | 4.0  | 1.0              | 12.2                                         | 54.7       | 54.7       |
|    |      | 1.2              | 13.8                                         | 61.9       | 51.6       |
|    |      | 1.4              | 16.3                                         | 73.1       | 52.2       |

## 2. 反应部分

乳化搅拌机搅拌速度：2900r/min

反应温度：60~70℃

原料加入量：5L 苯，4.37kg；5L 对氟甲苯，5kg；共 9.37kg

质量校正因子：苯：1；对氟甲苯：1.294；对氟苯甲醛：

1.543

物料相对密度：苯：0.874；对氟甲苯：1；对氟苯甲醛：

1.176

对氟苯甲醛中试反应部分实验数据见表 6-22。

表 6-22 对氟苯甲醛中试反应部分实验数据

| 编号 | 反应时间/<br>min | 反应温度/<br>℃ | 产量/<br>kg | 原料和产品 | 质量分数/<br>% | 重量/<br>kg | 反应<br>收率/% |
|----|--------------|------------|-----------|-------|------------|-----------|------------|
| 1  | 17           | 63         | 8.73      | 苯     | 43.39      | 3.788     | 79.0       |
|    |              |            |           | 对氟甲苯  | 51.23      | 4.472     |            |
|    |              |            |           | 对氟苯甲醛 | 5.38       | 0.470     |            |

续表

| 编号 | 反应时间/<br>min | 反应温度/<br>℃ | 产量/<br>kg | 原料和产品 | 质量分数/<br>% | 重量/<br>kg | 反应<br>收率/% |
|----|--------------|------------|-----------|-------|------------|-----------|------------|
| 2  | 15           | 67         | 9.00      | 苯     | 44.10      | 3.696     | 96.9       |
|    |              |            |           | 对氟甲苯  | 51.82      | 4.664     |            |
|    |              |            |           | 对氟苯甲醛 | 4.08       | 0.367     |            |
| 3  | 14           | 66         | 9.07      | 苯     | 44.31      | 4.019     | 98.4       |
|    |              |            |           | 对氟甲苯  | 49.96      | 4.531     |            |
|    |              |            |           | 对氟苯甲醛 | 5.73       | 0.520     |            |
| 4  | 14           | 65         | 8.92      | 苯     | 45.61      | 4.068     | 70.0       |
|    |              |            |           | 对氟甲苯  | 48.19      | 4.299     |            |
|    |              |            |           | 对氟苯甲醛 | 6.20       | 0.553     |            |
| 5  | 15           | 65         | 9.02      | 苯     | 45.05      | 4.064     | 81.9       |
|    |              |            |           | 对氟甲苯  | 49.20      | 4.438     |            |
|    |              |            |           | 对氟苯甲醛 | 5.75       | 0.519     |            |
| 6  | 15           | 65         | 8.98      | 苯     | 44.20      | 3.970     | 90.6       |
|    |              |            |           | 对氟甲苯  | 50.17      | 4.505     |            |
|    |              |            |           | 对氟苯甲醛 | 5.63       | 0.506     |            |
| 7  | 14           | 67         | 9.05      | 苯     | 44.51      | 4.028     | 92.8       |
|    |              |            |           | 对氟甲苯  | 50.09      | 4.533     |            |
|    |              |            |           | 对氟苯甲醛 | 5.40       | 0.489     |            |
| 8  | 15           | 65         | 8.93      | 苯     | 45.17      | 4.034     | 71.3       |
|    |              |            |           | 对氟甲苯  | 49.88      | 4.454     |            |
|    |              |            |           | 对氟苯甲醛 | 49.5       | 0.442     |            |

## 5.4 结果讨论

从表 6-21、表 6-22 数据可以看出：

### 1. 电解实验结果

(1) 电解收率可大于 65%。

(2) 电解效率可大于 60%.

(3) 电解通过的电量为  $1.4\text{F/mol}$  时, 电解收率一般可达到 80% 以上, 大于  $1.2\text{F/mol}$  时的电解收率大于 70% 以上, 大于  $1.0\text{F/mol}$  时的电解收率一般接近 60%。所以电解通入的电量取  $1.2 \sim 1.4\text{F/mol}$  为宜。

## 2. 反应实验结果

(1) 选择好条件时反应收率可达到 90%, 由于使用了乳化器, 反应效率大为提高。

(2) 反应温度, 是决定反应速率快慢的重要因素, 温度控制在  $65^{\circ}\text{C}$  左右为宜。温度太高, 反应速率虽快, 但溶剂挥发较快, 损失较大; 温度较低, 反应速率较慢, 反应时间较长, 会产生副反应。

(3) 在反应温度为  $65^{\circ}\text{C}$  时, 反应结束时间约 15 分钟左右。

存在的问题是母液循环使用时若萃取效率较差电解收率下降。另外母液循环多少次尚需要继续试验。总之, 综合分析, 这套设备具有投资少, 工艺简单, 一槽多用, 经济效益好, 无三废的优点。

## 参 考 文 献

- [1] 任夫健. 有机氟工业, 1997(3): 21 ~ 23
- [2] Jinno Shuji, Kogure Yosuyo, Onuki Hiroyuli, et al. PCT Int. Appl. WO 96 10, 021. 1996. 4. 4
- [3] Ambler Samantha Jayne, Heath William Francis Jr., Singh Jai Pal, et al. S. African ZA 94 04, 689. 1995. 12. 29
- [4] Ma Chunlin, Wang Daqi, Zhang Dufen, et al. J. Indian Chem. Soc., 1996, 73(8): 429
- [5] Lu Wenxing, Yan Chaoguo, Yao Rong. Synth. Commun., 1996, 26(20): 3719 ~ 3723
- [6] Huang Weisheng, Yuan Chengye, Wang Zhiqin. J. Fluorine Chem., 1995, 74(2): 247 ~ 250
- [7] Kozlov N. S., Sauts R. D., Serzhanina V. A., et al. Dokl Akad Nauk BSSR, 1998, 32(2): 141 ~ 144
- [8] J. Fluorine Chem., 1989, 44(2): 91 ~ 98
- [9] Yoshida Yasuo, Kimura Yoshikazu. Chem. Lett. 1988, (8): 1355 ~ 1358
- [10] CA. vol. 109. 230540z

- [11] CA. vol. 110:114444t
- [12] CA. vol. 120:106539u
- [13] Wild Jochem, Goetz Nordert. Ger. Offen. DE 3,820,979. 1989. 12. 28
- [14] Banks R. Eric, Wotton David E. M., Tatlow John Colin. J. Fluorine Chem.. 1990, 46(3): 529 ~ 539
- [15] Papenfuhs Theoder, Kanschik Conradsen Aandreas. Eur. Pat. Appl. EP 523.668. 1993. 1. 20
- [16] Marhold Albrecht. Eur. Pat. Appl. EP 635,412. 1995. 5. 17
- [17] Kageyama Kiroyuki. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. JP 05 194,303. 1993. 8. 3
- [18] Borchert Holger, Gerdau Thomas, Weiguny Jens. Eur. Pat. Appl. EP 723,949, 1996. 7. 31
- [19] Reddy P. Musala, Jagannadham V., Sethuram B., et al. Z. Phys. Chem: (Wiesbaden) . 1981. 127(2): 251 ~ 254
- [20] Skarzewshi Jacek, Cichacz Ewa. Bull. Chem. Soc.: Jph. . 1984, 57(1): 271 ~ 274
- [21] Skarzewski Jaced. Pr. Nauk. Inst. Chem. Org. Fiz. Politech Wroclaw, 1986, 30: 3
- [22] Skarzewski Jacek, Mlochowski Jacek. J. Prakt. Chem.. 1985, 326(7): 963 ~ 967
- [23] US 5,138,099
- [24] Kysela Ernst, Klauka Erich. Ger. Offen. DE3,304,202. 1984. 8. 9
- [25] Crochemore Michel, Rochin Christophe. Eur. Pat. Appl. EP 300,861. 1989. 1. 25
- [26] BASF AG. DE855508. 1978. 12. 22
- [27] BASF AG. DE948455. 1979. 12. 1
- [28] BASF AG. DE935398. 1979. 7. 1
- [29] Degner, ect. Ger Offen. 2,855,508. 1980. 7. 10
- [30] BASF AG. 19,08,81 DE132726
- [31] BASF AG. U. S. 4,539,081
- [32] BASF AG. 02,03 91 DE410666
- [33] Peter Seiler. U. S. 4,387,007
- [34] Takasago Perfumerykk. JP 103239. 1975. 8. 26
- [35] Otsula Kagaku Yakuhin. JP 145761. 1979. 11. 9
- [36] FUSO Kagaku Kogyo. JP 164378
- [37] Ikuzo Nishiguchi, etc, J. Org. Chem, 1985, 50: 539 ~ 541
- [38] KAO CORP. JP 181715. 1987. 7. 20
- [39] ASAHI GLASS KKK. JP 248987. 1988. 10. 4
- [40] Kansai Denryoku kk. JP 211591. 1991. 8. 13
- [41] BAYER AG. DE 930480. 1979. 7. 27
- [42] BAYER AG. DE 605451. 1986. 2. 20

- [43] Lang, W. G. P. 189178. 1902
- [44] H. V. K. Udupa, etc. Proc. Symposium on Electrolytic Cells. India. 1961:204
- [45] H. V. K. Udupa, etc. India. Pat. 1959(62):379,426
- [46] H. V. K. Udupa, etc. Curr. Sci. (India) 1959,28:36
- [47] H. V. K. Udupa, etc. Curr. Sci. (India) 1961,15:147
- [48] H. V. K. Udupa, etc. Bull. acad. Polon. Sci., 1958,6:487
- [49] H. V. K. Udupa, etc. ibid., 1959,7:629
- [50] H. V. K. Udupa, etc. ibid., 1960,8:361
- [51] H. V. K. Udupa, etc. J. Electrochem. Soc. 1963,202 ~ 204
- [52] Solomin, A. V. etc. Elektrokimiya, 1972,8(1):116 ~ 117
- [53] Solomin, A. V. etc. Reaktsii V Zhidk. Faze, AlmaAta. 1997,91 ~ 108
- [54] Kagami, etc. Japan Kokai 73 28,442. 1973.4.16; Apple 71 61,991. 1971.8.17
- [55] Matlook, etc. U. S. 4,277,318, Appl. 140,610,6pp
- [56] James Peter Millington, etc. UK PAT. GB2,140,340A. 1984
- [57] H. Wendt, etc. J. Appl. Electrochem. 1986,16:136 ~ 146
- [58] 冯文麒. 化学世界, 1987,28(8):346 ~ 348
- [59] 张积树. 精细化工, 1989,6:42 ~ 45
- [60] 张积树. 精细化工, 1991,4:35 ~ 38
- [61] 黄有. 合成化学, 1993,1(3):244 ~ 247
- [62] 顾登平. 现代化工, 1996,6:33 ~ 35
- [63] 顾登平. 精细化工, 1996,13:38 ~ 41
- [64] 王瑞芝. 精细化工, 1998,15:48 ~ 49
- [65] 王瑞芝. 河化师大学报, 1998,22:82 ~ 84
- [66] 顾登平. 河北化工, 1996,4:24
- [67] W. S. Trahanovsky, L. B. Young, J. Org. Chem. 1966,31:2033
- [68] Otsuka, K. Y. etc. JP 097478. 1979.7.30
- [69] K. Kramer. etc. J. Appl. Electrochem. 1980,10(1):29 ~ 36
- [70] Dziegiec, Joref, etc. Chem. Stosow 1985,29(3 ~ 4),263 ~ 269
- [71] Marco Foa, etc. U. S. US4,689,433. 1986.6.10
- [72] Kreh, Robert P. etc. U. S. US4,639,298. 1987.1.7
- [73] Kreh, Robert P. etc. U. S. US4,647,348. 1987.3.3
- [74] Kreh, Robert P. etc. J. Org. Chem. 1989,54(7):1526 ~ 1531
- [75] Derek, Pletcher, etc. Electrochem. Acta. 1988,33(4):509 ~ 515
- [76] Rol. Cesare, etc. J. Chem. Res., SYnop. 1991,7:194 ~ 195(Eng)

- [77] Jow Jin Jiang, et. J. Appl. electrochem. 1998, 18(2): 298 ~ 303
- [78] 罗世忠. 精细化工, 1996, 13: 38 ~ 47
- [79] T. Matsue, M. Fujihira and T. Osa, J. Electrochem. Soc. 1981, 128: 2565
- [80] R. Tomat and A. Rigo, J. Appl. Electrochem, 1976, 6: 257
- [81] R. Tomat and A. Rigo, J. Appl. Electrochem, 1984, 1: 14
- [82] H. J. Wille, D. Knittell, etc, J. Appl. Electrochem. 1980, 10: 489
- [83] Tse - Chuan Chou, etc, J. Appl. Electrochem. 1987, 17: 753 ~ 759
- [84] 张国衡. 中国第二届有机电化学学术讨论会论文集, 1990, 11
- [85] 张国衡. 中国第三届有机电化学学术讨论会论文集, 1992, 12
- [86] Monaka Tsutoma, Sato Norio, Yoshiyama Akiko, et al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. JP01 111 696. 1989. 5. 11
- [87] 贝渥智, 姚杰, 肖亚平. 化工时刊, 1997, 11(5): 24 ~ 27
- [88] Oumar Sock, Michel Troupel, Jacques Perichon. Tetrahedron. Lett., 1985, 26(12): 1509 ~ 1521
- [89] Esther d'Incon, Soline Sibille, Jacques Perichon. Tetrahedron. Lett., 1986, 27(35): 4175 ~ 4176
- [90] 杜敬星, 应桃开. 化学通报, 1993, 2: 30 ~ 34
- [91] 顾登平等. 河北化工, 1996, 4: 24
- [92] 丁 克强等. 精细化工, 1996, 13(增): 10 ~ 13
- [93] 罗世忠等. 精细化工, 1997, 6: 57 ~ 58

(本章的实验数据由张宏坤硕士完成)