

对氨基苯胂酸电化学合成的研究

马淳安^{1*}, 郑勤安², 周 强², 徐颖华¹

(1. 浙江工业大学绿色合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032;

2. 杭州利群环保纸业, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究优化电解还原对硝基苯胂酸(*p*-A)合成对氨基苯胂酸(*p*-ASA)的工艺条件. 实验表明:硫酸浓度、添加剂量、反应温度、投料量等工艺参数对合成产率有显著影响. 初步得出比较适宜的电解合成条件为:硫酸浓度 10% (by mass,下同)、添加剂量 1% (by mass) NaCl、反应温度 80 ℃、投料量 71.4 g/L、电流密度 10 A·dm⁻². 在上述工艺条件下,电解合成产率可达 65.8%.

关键词: 对硝基苯胂酸; 对氨基苯胂酸; 电解还原; 阿散酸

中图分类号: O646

文献标识码: A

微量元素砷已经被确认为畜禽营养所必须,在组织器官以及物质代谢方面起着重要的作用^[1].就畜牧业而言,目前常用的有机胂制剂主要为对氨基苯胂酸(商品名阿散酸).资料^[2]证明对氨基苯胂酸在生物体中具有以下作用:(1)加强机体的同化作用、抑制异化;(2)加速蛋白质的合成,减弱它的分解;(3)增强骨髓的造血功能,促使红细胞和血色素提高;(4)提高营养物质的消化率,兴奋机体神经系统,增进食欲;(5)具有类似驱虫和抗生素的作用;(6)防止硒中毒.现今,国内外合成对氨基苯胂酸的方法主要有:(1)以对硝基苯胂酸为原料的铁粉还原法合成^[3];(2)苯胺和胂酸直接缩合^[4-5];(3)以苯胺和五氧化二砷为原料反应合成^[6];(4)在氯苯溶剂中,以苯胺和三氧化二砷为原料反应合成^[7].这些方法有的反应收率很低,有的环境污染非常严重,不适应现代社会对化工生产“节能减排、绿色合成”的要求,因此非常有必要寻找到一种绿色的合成技术来替代这些落后的传统方法.

电化学法具有反应选择性高、三废排放少、反应条件温和等优点^[8].考虑到对硝基苯胂酸在水中具有较好的溶解性,非常适合利用电化学方法来还原制备对氨基苯胂酸.另外,芳香硝基化合物的电化学还原反应是有机电化学研究最早一类

反应,具有很成熟的理论基础,这为应用电化学方法合成对氨基苯胂酸的工艺技术开发提供了良好的前提条件.本工作的主要目的是考察电化学法还原对硝基苯胂酸制备对氨基苯胂酸的可行性并初步优化其合成过程工艺条件.

1 实验部分

1.1 Pb 基 PbO₂ 电极的制备

以 Pb(含量在 99.9%以上)为基体,电解阳极氧化制备 PbO₂ 电极.实验条件为:电解液 20% H₂SO₄,阳极为 Pb,阴极为 Pb 或石墨.电解槽通入空气后,水浴加热,升温至 50 ℃时开始电解,电流密度 5 A·dm⁻²,电解时间 2 h.

1.2 电解合成 *p*-ASA 及阴极液后处理流程

电解合成条件如下:阴极为圆筒式 Cu 电极,阳极为 PbO₂/Pb 电极,阴极液为 5%~30% H₂SO₄+0.5%~3% NaCl,阳极液为 5%~30% H₂SO₄,隔膜为多孔陶瓷隔膜,反应温度 50~90 ℃,电流密度 10 A·dm⁻²,原料投入量 18~35 g/350 mL.

按图 1 所示配置计量的阴极液和阳极液,分别倒入电解槽的阴极室和阳极室.水浴控制电解槽中阴极液温度,通电电解,输入电量为理论电量的 120%.原料为对硝基苯胂酸(黄岩市荣耀化工

厂) ,纯度 98% .

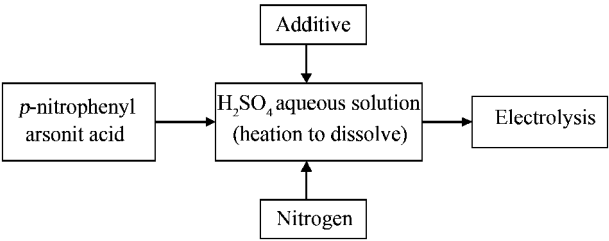


图 1 *p*-ASA 电解合成流程示意图
Fig.1 Schematic flow sheet for preparation of the *p*-ASA

图 2 为电解结束后 ,阴极液后处理流程示意图.

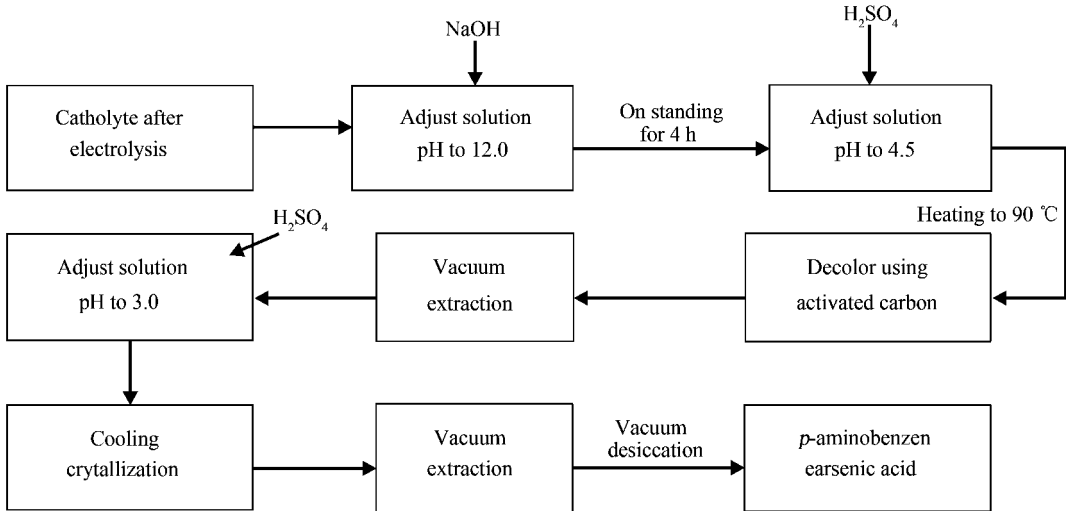
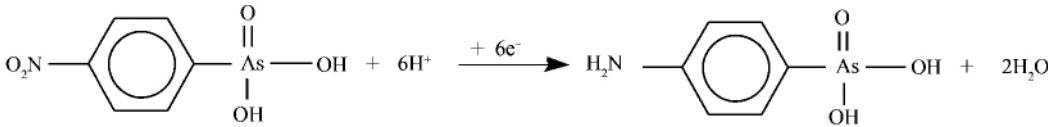


图 2 电解合成 *p*-ASA 后处理流程示意
Fig.2 Schematic flow sheet of disposal of the electrolyte for electro-synthesis of *p*-ASA

阴极反应



阳极反应



总反应



图 3 对硝基苯胂酸电解还原合成对氨基苯胂酸的反应原理
Fig.3 The principle of reactions of *p*-nitrophenyl arsonic acid to *p*-aminobenzenearsonic acid
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1.3 产品分析

电解产品由配置有色谱柱 (Symmetry® Columns: 250 mm length × 4.6 mm i. d. , 5 μm particle size) 和光电二极管检测器 (2996 Photodiode Array Detector) 的高效液相色谱仪 (Waters) 测定. 流动相为三氟甲酸: 甲醇: 水 = 1: 500: 500 (by Vol.) , 测定波长 254 nm. 以纯度为 99.6% 的对氨基苯胂酸 (黄岩荣耀化工厂) 作标准样品.

2 结果与讨论

2.1 电化学反应原理

对硝基苯胂酸电解还原合成对氨基苯胂酸阴、阳两极的反应历程如图 3 所示.

2.2 电合成 *p*-ASA 产率的影响因素

1) 硫酸浓度

图 4a 示明,当硫酸浓度为 10% 时,对氨基苯肿酸合成收率最高. 虽然对氨基苯肿成品在硫酸溶液中不形成硫酸盐沉淀,但实验发现,反应完毕时阴极液中产生了少量深灰色沉淀(不溶于酸、碱和热水),经分析这是对氨基苯肿酸盐和对硝基苯肿酸盐的混合物.

2) 添加剂 NaCl

由图 4b 可见,添加剂 NaCl 的最佳用量为

1%. 实验发现加入添加剂电解后的阴极液中有大量白色针状晶体析出,经高效液相色谱分析(图 5)证明该白色针状晶体为纯度较高的对氨基苯肿酸. 而对未加添加剂的阴极液电解后则出现的大量非针状体的白色沉淀,经高效液相色谱分析,得出其中含有一定量的对氨基苯肿酸.

3) 温度

据图 4c,温度升高有利于反应的进行,但温度过高产率反而下降,最佳反应温度为 80 ℃. 这可能是由于升高温度有利于反应物及其还原产物的传

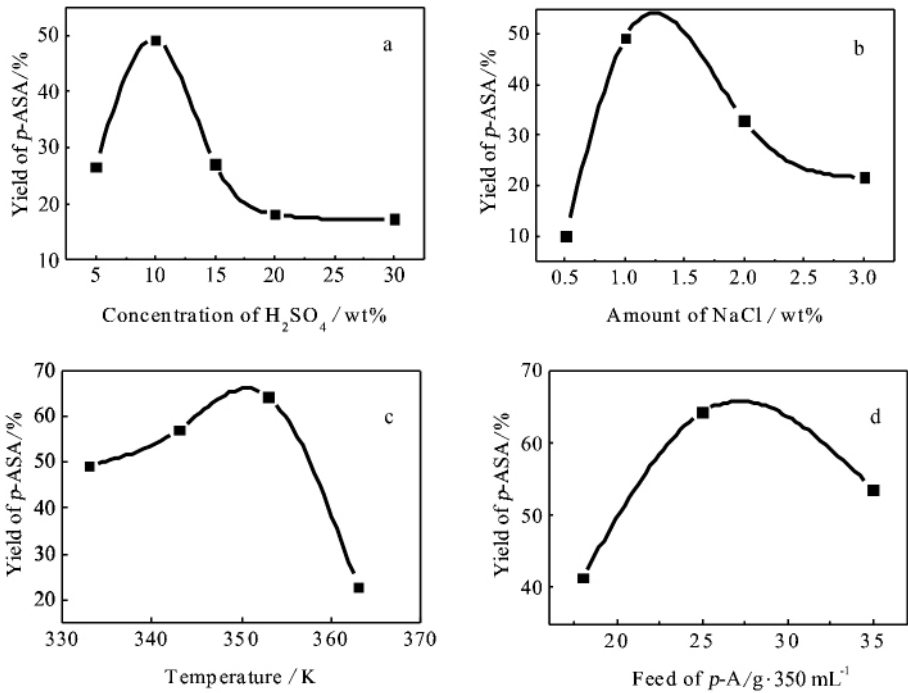


图 4 工艺条件对电合成 *p*-ASA 产率的影响
Fig. 4 The influence of technological conditions on yield of *p*-ASA

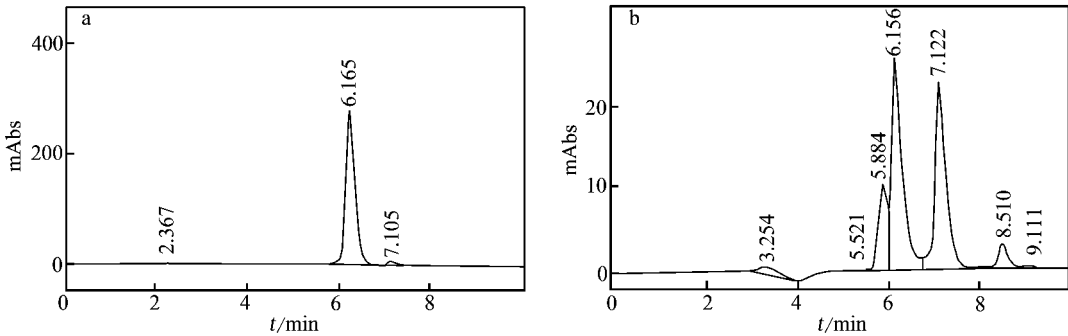


图 5 对氨基苯肿酸高效液相色谱分析
Fig. 5 HPLC analysis of product

a. standard sample, b. product of electrolysis

递和扩散.

4) 对硝基苯胂酸投料量

由图 4d 可知,对硝基苯胂酸投料量为 25 g/350 mL 时产率最高. 投料量过大或过小,其产率都会下降. 原因为:投料量过小,生成的对氨基苯胂酸浓度必定也很低,大部分都溶解在溶液中,无法结晶出来致使产率下降;而投料量过大,则电解一段时间后,由于电极附近生成的产物浓度过大,严重阻碍反应物的扩散,致使反应转化率降低.

3 结 论

1) 应用电化学法还原对硝基苯胂酸制备对氨基苯胂酸的方法是可行的.

2) 硫酸浓度、添加剂量、反应温度、投料量等工艺参数对合成产率有显著影响. 初步得出比较适宜的电解合成条件为:硫酸浓度 10%、电流密度 $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、投料量 71.4 g/L、反应温度 80°C 、添加剂量 1% NaCl,在上述工艺条件下,对硝基苯胂酸电解合成对氨基苯胂酸的产率可达 65.8%.

3) 本方法之合成产率及其阴极液后处理有待进一步改进.

参考文献(References):

- [1] Guo Xiaozhong (郭效忠), Liu Tianyu (刘天余). The research process of nutrition effect of organic arsenical on livestock and birds [J]. Feed Reseach (饲料研究), 2000, (10):15-17.
- [2] Qiu yixiu (邱亦秀). The application of organic arsenical in feed industry [J]. Jiangxi Feed (江西饲料), 2006, (5):3-4, 13.
- [3] <http://www.chemyq.com/xz/xz11/101312otdff.htm>.
- [4] Wang zhifeng (王志峰). The use and production of arsanilic acid [J]. Si Chuan Hua Gong Yu Fu Shi Kong Zhi (四川化工与腐蚀控制), 1998, 4(1):34-36.
- [5] Zhong guoqing (钟国清). Synthesize and application of organic arsenical feed additive [J]. Feed Industry (饲料工业), 1995, 16(7):27-28.
- [6] Hermann Hoffmann, Harry E Green. Production of arsanilic acid:US 3763201 [P]. 1973.
- [7] Lu Guiqing (卢桂琴), Hong zehu (洪泽湖), Tao Xian-jian (陶贤鉴), et al. The preparation of para-aminobenzenearsenic acid by solvent process [J]. Hunan Chemical Industry (湖南化工), 1998, 28(2):23-24.
- [8] Ma Chun-an (马淳安). Introduction to synthetic organic electrochemistry [M]. Beijing:Science Press, 2002.

Electrosynthesis of *p*-aminobenzenearsenic Acid

MA Chun-an^{1*}, ZHENG Qin-an², ZHOU Qiang², XU Ying-hua¹

(1. State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemisitry Synthesis Technology,

Zhejiang University of Technology Hangzhou 310032, China;

2. Hangzhou Liquen Environmental Paper Company Hangzhou 310018, China)

Abstract: The electrochemical reduction of *p*-nitrophenyl arsonit acid to *p*-aminobenzenearsenic acid was studied using controlled-current electrolysis. The results showed that the yield of *p*-aminobenzenearsenic acid was determined by the following factors: the concentrations of sulphuric acid, the amount of additive, temperature and the concentrations of *p*-nitrophenyl arsenic acid. The optimum electrolytic conditions were obtained to be 10% H_2SO_4 , 1% NaCl, 80°C , 25 g/350 mL *p*-nitrophenyl arsenic acid and $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. The yield of arsanilic acid could be reached 64.7% under the optimum electrolytic conditions.

Key words: *p*-nitrophenyl arsonit acid; *p*-aminobenzenearsenic acid; electrolytic reduction; arsanilic acid