

电合成间苯氧基苯甲酸

徐 伟*, 赵崇涛

(福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘要: 以 Nafion 417 作隔膜, Pb - PbO₂ 作阳极, Pb 作阴极, 电解氧化 Cr() 为 Cr(), 然后以 Cr() 为氧化媒质, 氧化间甲基二苯醚为间苯氧基苯甲酸. 研究了在 Nafion 417 隔膜槽中影响 Cr() 电氧化的因素, 并进一步探究优化电合成间苯氧基苯甲酸的工艺条件.

关键词: 间苯氧基苯甲酸; 间甲基二苯醚; 间接电解氧化

中图分类号: O 622 5

文献标识码: A

间苯氧基苯甲酸主要用于制备菊酯类杀虫剂. 传统的制备方法是以间甲基二苯醚为原料, 在乙酸钴、乙酸和溴化钾等存在条件下, 于 175 °C 通入氧气, 高压釜中反应 15 h 得到产物醚酸^[1,2]. 而最近开发的常压法, 仍以间甲基二苯醚为原料, 乙酸酐冰醋酸为溶剂, 乙酸钴和溴化钾为催化剂, 通入氧气使其发生氧化反应, 得到产物醚酸. 两者比较, 前法的主要缺点是需高温高压, 后者虽然不要高温高压, 但要用非水溶剂, 因此制备条件苛刻且合成费用高昂.

本文应用常温常压电合成方法^[3], 以 Cr(VI) 作氧化媒质氧化间甲基二苯醚 (m-phenoxy toluene, 简写 mpt), 再以 mpt 合成间苯氧基苯甲酸 (m-phenoxy benzoic acid, 简写 mpba), 经碱溶、酸析、重结晶后得到精品 mpba (m. p. 145 ~ 146 °C). 氧化媒质 Cr(VI) 氧化 mpt 之后被还原为 Cr(III), 油水分离后返回电解槽阳极室, 重新电解氧化为 Cr(VI), 继续用于氧化 mpt. 本法制备醚酸产率未减, 反应条件温和, 同时消除了对环境的污染, 该合成工艺国内尚未见报道, 是一个很有发展前景的新合成方法.

1 实验

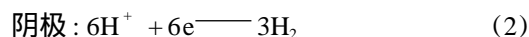
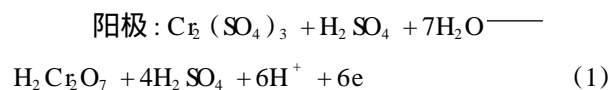
1.1 mpba 电解反应实验装置

H 型三极室电解槽, 自行组装. 以 Nafion 417 作隔膜 (美国 dopont 出品), Pb 为阴极, Pb-PbO₂ 为阳极, SCE 为参比电极, 阴极液为 10% H₂SO₄ (by mass) 溶液, 阳极液是以一定浓度的 H₂SO₄ 作支持电解质, 溶解一定浓度的 Cr₂(SO₄)₃ 而形成, 阳极室内置冷热盘管, 在电磁搅拌下, 控温恒电流电解至理论电解电量为止.

氧化反应器用容量 1 000 mL 安装有搅拌、冷凝、控温及测温的四颈瓶. 所用药品均为化学纯, 试液由蒸馏水配制. 硅整流器: GCA-30A/36 V (厦门整流器厂).

1.2 工艺流程与反应原理

mpba 电合成的工艺流程如图 1 所示. 在以 Nafion 417 作隔膜电解槽的阳极室中, 电解生成氧化媒质 Cr(VI), 反应如下^[4,5]:



收稿日期: 2004-09-19, 修订日期: 2005-01-04, *通讯联系人. Tel: (86-591) 83465225, 83437255, E-mail: xuweiix@fjnu.edu.cn
福建省自然科学基金 (D0110007) 资助

生成的氧化媒质 Cr(VI) 在氧化反应器中, 选择性地将 mpt 氧化为 mpba :

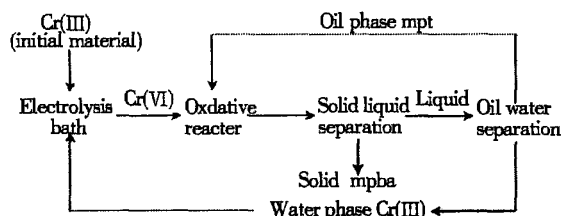
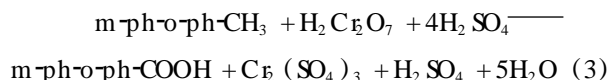


图 1 间接电解氧化合成 mpba 工艺流程示意图

Fig 1 Scheme of the mpba synthesized by electrolysis oxidative method

如上, 分别往阴极室和阳极室注入配制的电解液, 在电磁搅拌下, 控温, 恒电流电解。每隔 30 min 取 1 mL 阳极液用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液测定 Cr(VI) 含量, 计算 Cr(VI) 产率^[6], 电解完毕, 将上述制备的酸性 Cr(VI) 氧化媒质, 移入四颈瓶内, 投入一定量的 mpt , 控温搅拌至溶液呈墨绿色为止, 将反应液冷却至室温, 固液分离得到 mpba 固体粗品。滤液进一步油水分离, 油相为未反应 mpt , 水相为含 Cr(III) 的酸性水溶液, 返回电解槽, 电解再生为 Cr(VI) , 循环使用。

粗品 mpba 以 10% NaOH 溶液溶解后, 滤除杂质, 然后再以 10% HCl 酸析、冷水洗, 即得精制的 mpba 。

2 结果与讨论

2.1 影响电合成氧化媒质 Cr(VI) 产率的因素

1) 电合成 Cr(VI) 的正交实验

实验表明, 电合成氧化媒质 Cr(VI) 的反应受 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度、支持电解质 H_2SO_4 浓度、阳极电流密度、电解浴温度及隔膜种类等因素影响。对此, 本文设计了以 Cr(VI) 产率 (y) 为指标的 $L_{16}(4^4)$ 正交试验^[7], 表 1 列出相关实验结果。如表可知, 在本实验条件下, 影响 Cr(VI) 电解产率各因素的排序是: 阳极电流密度 > 电解浴温度 > $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度

(C_1) > H_2SO_4 浓度 (C_2)。4 个因素的好点分别为 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 支持电解质 H_2SO_4 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 阳极电流密度 $3.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$; 电解浴温度 35°C 。进一步验证表明, 在这些优选的电解条件下, Cr(VI) 的产率可达到 90% 以上。

2) 阳极电流密度和 H_2SO_4 对 Cr(VI) 产率的影响

表 2 列出, 在以 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 支持电解质 H_2SO_4 浓度 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 电解浴温度为 35°C 的条件下电解 Cr(III) 时, 阳极电流密度对 Cr(VI) 产率的影响。如表可见: 当阳极电流密度为 $2.0 \sim 3.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, Cr(VI) 的电解产率均约 95%, 增大电流密度, 即可大大缩短电解时间, 所以优选的电流密度为 $3.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 。

又实验表明, 支持电解质 H_2SO_4 的浓度越稀, Cr(VI) 产率越高。但如 H_2SO_4 浓度超过 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则 Cr(VI) 的产率反而低于 90% (见表 3)。

2.2 影响间苯氧基苯甲酸 (mpba) 合成反应速率和产率的主要因素

1) H_2SO_4 浓度

电解液中 H_2SO_4 的浓度不仅是影响 Cr(VI) 的产率, 还是影响 mpba 合成反应速率及其产率的一个主要因素。表 4 表明反应液中 H_2SO_4 浓度越小, 反应速率越慢。只有当 H_2SO_4 浓度超过 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时才能有明显的氧化速率。因而, 对电解液 H_2SO_4 浓度的选择, 应考虑兼容, 既要满足能够获得较高的 Cr(VI) 产率, 又要照顾到后续反应有可观的反应速率和产品产率。据表 4, 在本文实验条件下, 如将氧化媒质 Cr(VI) 对 mpt 投料的摩尔比设定为 1:2 支持电解质 H_2SO_4 浓度以控制在 $2.0 \sim 3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 范围内较为适宜。

2) 投料比

氧化媒质 Cr(VI) 与 mpt 的投料比对 mpba 产率也有一定的影响。如将氧化媒质 Cr(VI) 的浓度设定为 $0.23 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 支持电解质 H_2SO_4 的浓度为 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 反应温度 100°C , 则对不同的 $n_1[\text{Cr(VI)}] / n_2(\text{mpt})$ 的投料比, 其 mpba 电解产率的实验结果如表 5 所列。

表 1 电解氧化制备 Cr()L₁₆ (4⁴)正交试验

Tab 1 Orthogonal experiments L₁₆ (4⁴) for the electrolysis oxidative preparation Cr()

Levels	Factors				
	Cr ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ SO ₄	Current density	Temperature of	Yield
	Concentration / mol · L ⁻¹	Concentration /mol · L ⁻¹	/A · dm ²	electrolysis bath /	/%
1	0.10	3.0	3.0	20	54.2
2	0.10	3.5	4.0	25	20.6
3	0.10	4.0	5.0	30	43.4
4	0.10	4.5	6.0	35	62.2
5	0.15	3.0	4.0	30	62.4
6	0.15	3.5	3.0	35	83.5
7	0.15	4.0	6.0	20	27.2
8	0.15	4.5	5.0	25	36.4
9	0.20	3.0	5.0	35	64.5
10	0.20	3.5	6.0	30	43.5
11	0.20	4.0	3.0	25	84.8
12	0.20	4.5	4.0	20	30.7
13	0.25	3.0	6.0	25	44.8
14	0.25	3.5	5.0	20	25.8
15	0.25	4.0	4.0	35	74.6
16	0.25	4.5	3.0	30	94.8
k ₁	180.4	225.9	317.3	137.9	
k ₂	209.3	173.4	128.3	186.6	
k ₃	223.5	230.4	170.1	244.1	
k ₄	240.0	224.1	177.7	284.8	
K ₁	45.1	56.5	79.3	34.5	
K ₂	52.3	43.4	47.1	46.7	
K ₃	55.9	57.5	42.6	61.0	
K ₄	60.0	56.0	44.4	71.0	
R	14.9	14.2	36.7	36.7	

表 2 阳极电流密度对 Cr(V D)产率的影响

Tab 2 The effect of anode electronic density on the yield of Cr(V D)

Electronic density/A · dm ⁻²	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	6.0
Yield of Cr(V D) / %	95.6	94.6	94.4	89.8	90.2	88.5

* other experimented conditions: Cr₂ (SO₄)₃ 0.25 mol · dm⁻³, electrolyte H₂ SO₄ 4.0 mol · dm⁻³, bath temp. 35 , material rate of Cr(V D) / mpt 1.75.

表 3 H₂ SO₄浓度对 Cr(V D)产率的影响

Tab 3 Concentration of H₂ SO₄ on the yield of Cr(V D)

Concentration of H ₂ SO ₄ /mol · dm ⁻³	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0
Yield of Cr(V D) / %	98.5	95.9	95.5	92.3	90.6	86.7	80.2

* other experimented conditions: Cr₂ (SO₄)₃ 0.25 mol · dm⁻³, bath temp. 35 , H₂ SO₄: 2.0 ~ 3.0 mol · dm⁻³, material rate of Cr(V D) / mpt 1.75, anode current 3.0 A · dm⁻²

表 4 电合成 mpba H_2SO_4 浓度对反应速率及产率的影响Tab 4 Effect of H_2SO_4 concentration on the reactive rate and the mpba of yield for electrolysis synthesis of mpba

Concentration of H_2SO_4 /mol · dm ⁻³	Yield of mpba / %	Reaction time /min
0.5	90.0	1080
1.0	87.6	345
2.0	84.5	120
3.0	77.5	48
4.0	73.3	36
5.0	43.1	30

* other experimented conditions: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.25 mol · dm⁻³, anode current 3.0 A · dm⁻², bath temp. 35 °C, material rate of Cr(VI) / mpt 1:2

表 5 Cr(VI) / mpt投料比对 mpba合成产率的影响

Tab 5 Effect of Cr(VI) / mpt raw materials rate on the mpba of yield

n_1 [Cr(VI)] / n_2 (mpt) (by mol)	mpba of Yield / %
1.0/1.00	70.8
1.0/1.25	75.1
1.0/1.50	81.1
1.0/1.75	84.5
1.0/2.00	84.9

* other experimented conditions: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.25 mol · dm⁻³, electrolyte H_2SO_4 4.0 mol · dm⁻³, anode current 3.0 A · dm⁻², bath temp. 35 °C.

相对 Cr(VI)而言, mpt的投料比达 1.75就足够了,过大的投料比不仅产率增加不显,且使后续循环处理时电解液量增大,伴随的损失反而增多.

3) 反应温度

表 6给出反应温度对 mpba氧化速率及 mpba产率的影响,相关的实验条件为氧化媒质 Cr(VI)浓度 0.23 mol · dm⁻³, H_2SO_4 浓度 2.0 ~ 3.0 mol · dm⁻³,投料比 n_1 [Cr(VI)] / n_2 (mpt) = 1:1.75等.如表,反应速率随氧化反应温度的升高明显加快, mpba的产率也有所提高.但过高的反应温度不仅能耗增大,而且 mpt的挥发量也增加.反应温度以

100 °C左右为宜.

表 6 氧化反应温度对 mpba产率的影响

Tab 6 Effect of oxidative temperature on the mpba yield

Reaction temperature / °C	Reaction time /min	mpba yield / %
80	275	73.3
90	210	77.6
100	98	84.0
110	78	86.1
120	43	84.8

* other experimental conditions: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.25 mol · dm⁻³, electrolyte: H_2SO_4 4.0 mol · dm⁻³, anode current 3.0 A · dm⁻², H_2SO_4 2.0 ~ 3.0 mol · dm⁻³, material rate of Cr(VI) / mpt, 1:1.75.

3 结 论

正交实验得出,间接电解氧化法合成了间苯氧基苯甲酸.其较佳的合成条件为: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.25 mol · dm⁻³;支持电解质 H_2SO_4 4.0 mol · dm⁻³;阳极电流密度 3.0 A · dm⁻²;电解浴温度 35 °C,所得 Cr(VI)的产率大于 90%.之后,再以 Cr(VI)作为氧化媒质,氧化 mpt为 mpba,于 100 °C左右,调控 H_2SO_4 浓度 2.0 ~ 3.0 mol · dm⁻³之间,按 n_1 [Cr(VI)] / n_2 [mpt]为 1:1.75使间甲基二苯醚与 Cr(VI)搅拌反应,所得 mpba产率约 84%.

参考文献 (References):

- [1] Xu Ke-xuan (徐克勋). Manual of Refine Organic Chemical Engineering Materials and Intermediates[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998. 3 ~ 278.
- [2] Litter M I, Marvel C S. Polyaromatic ether-ketones and polyaromatic ether-ketone sulfonamides from 4-phenoxybenzoyl chloride and from 4,4'-dichlorobenzoyl chloride[J]. Polym. Sci. Polym. Chem., 1985, 23 (8): 2205 ~ 2224.
- [3] Zhao Chong-tao (赵崇涛), Zhu Ze-shang (朱则善). The study on synthesis of 2-methyl butanoic acid by indirect electrolysis oxidation Method [J]. Electrochemistry (in Chinese), 1999, 5 (3): 310 ~ 313.
- [4] Antonijevic M M, Jankovic Z, Dimitrijevic M. Investigation of the kinetics of chalcopirite oxidation by potassium dichromate [J]. Hydrometallurgy, 1994, 35 (2): 187 ~ 201.
- [5] Ma Chun-an (马淳安). Review of Organic Electrolysis

- [M]. Beijing: Science Press, 2002: 237.
- [6] GB/T601 ~ 2002 Preparation of chemical standard solution[S]. Quantity Supervision Examination Quarantine Bureau of Chinese Government(国家质量监督检验检疫总局). 2003-04-01.
- [7] Edited by mathematics and physical statistics groups of Chinese Academy of Science(中科院数学研究所数理统计组编). Orthogonal Experiment[M]. Beijing: People Education Press, 1975. 105.

Study on Synthesis of *m*-phenoxy Benzoic Acid by Electrolysis Oxidation Method

XU Wei^{*}, ZHAO Chong-tao

(College of Chemistry & Materials, Fujian Normal University, Fuzhou, 350007 China)

Abstract: The *m*-phenoxy benzoic acid was synthesized by oxidation *m*-phenoxy toluene using Cr() as oxidation media, which was prepared by electrolysis oxidation of Cr() in the electrochemical bath using Nafion 417 as a diaphragm, Pb-PbO₂ as an anode and Pb as cathode. The effect factors on the electrochemical oxidation of Cr() to Cr() in this electrolysis were studied. Furthermore, the optimal conditions for electronic synthesis of *m*-phenoxy benzoic acid were also discussed.

Key words: *m*-phenoxy benzoic acid, *m*-phenoxy toluene, Indirect electrolysis oxidation method