

文章编号: 1006-3471(2000)03-0324-05

有机物的阴极间接电氧化() ——烯酸的阴极间接环氧化

张雪英¹, 崔宝秋¹, 顾登平^{1*}, 李 玮²

(1. 河北师范大学化学系, 河北 石家庄 050016; 日本东京工业大学电子专攻系)

摘要: 建立一种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, 通过催化阴极由 O_2 电还原产生的 H_2O_2 对某些烯酸如顺丁烯二酸、反丁烯二酸和丁烯酸等进行间接环氧化. 研究了 pH 值、温度、电流密度等因素对反应的影响. 本文是继前文^[1]之后所建立的又一个新的氧化还原媒质. 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.

关键词: 阴极间接环氧化, 烯酸

中图分类号: TQ151.4

文献标识码: A

作者已曾建立一种阴极间接电氧化体系, 即以过钨酸盐/钨酸盐为氧化还原媒质, 由阴极上催化 O_2 电还原产生的 H_2O_2 对亚砷、硫化物、N-羟胺和硫脲等进行阴极间接电氧化^[1,2]. 为了扩展有机电合成的研究范围, 本文研究烯酸的阴极间接环氧化, 发现再以过钨酸盐/钨酸盐为媒质已不适用. 为此, 需另寻找一种新的氧化还原媒质.

钒的化合物特别是以 Na_3VO_4 和 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 作为 H_2O_2 的催化剂, 对烯酸环氧化具有较高的反应活性^[3~5]. 根据标准电极电势, Na_3VO_4 极易还原, 而 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 在一定条件下比较稳定^[6], 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, 通过催化阴极由 O_2 电还原产生的 H_2O_2 实现烯酸的阴极间接电氧化. 本文以国内研究较多而又存在许多问题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, 得出最佳反应条件. 在此基础上, 又研究了反丁烯二酸、丁烯酸的阴极间接环氧化, 结果表明, $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}/\text{VO}(\text{acac})_2$ 媒质比 $\text{WO}_5^{2-}/\text{WO}_4^{2-}$ 具有更强的氧化性.

1 实 验

电解在 H 型阳离子膜电解槽或附有阳离子膜的塑料槽中进行, 阴、阳极分别为石墨和 DSA 电极, 阴极液含 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{HPO}_4$ 、 2 mmol/L 顺丁烯二酸、 $2 \text{ mol/L VO}(\text{acac})_2$, 氧气以 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ 的速度通入阴极液中, 用 5 mol/L HCl 或 H_2SO_4 调节溶液的 pH 值.

收稿日期: 1999-11-15; 修订日期 2000-03-25

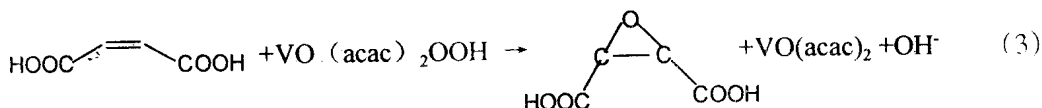
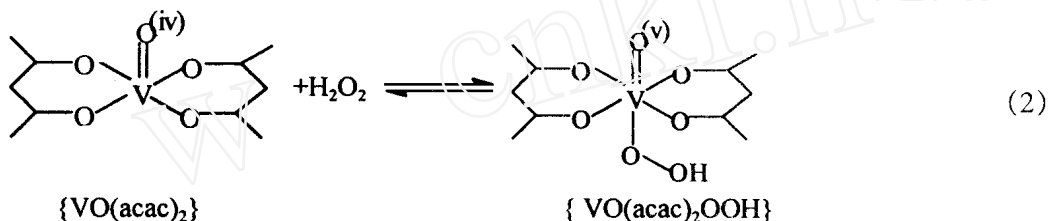
* 通讯联系人

基金项目: 河北省科委批准“重点研究和发展计划”(99213085D)资助项目.

2 结果和讨论

2.1 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,从催化阴极上由 O_2 产生的 H_2O_2 间接环氧化顺丁烯二酸,反应式如下.



如果电流密度控制过大,环氧丁二酸将发生深度氧化. 以上过程示意如图 1.

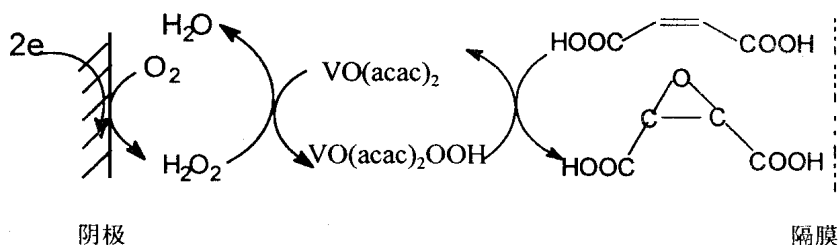


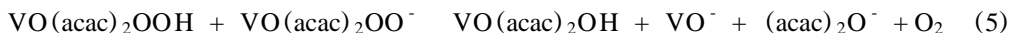
图 1 顺丁烯二酸的阴极间接环氧化示意图

Fig. 1 Reaction scheme for the cathodic indirect epoxidation of maleic acid

根据 Kanaluddin 等人提出的反应机理^[7],作者研究了 pH 值、温度、电流密度、反应物浓度以及通过的电量等因素对顺丁烯二酸阴极间接环氧化的影响,得出最佳反应条件.

(1) pH 值的影响

实验表明,pH 值对顺丁烯二酸阴极间接环氧化的电流效率有明显影响,图 2 示出在 pH = 7 时电流达到极大值.较高的 pH 值,过氧化钒粒子会发生分解.据 Furia 的研究结论^[8],在一定条件下 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 可能发生如式(4)、(5)所示的反应.于体系上加酸或碱将导致 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 对 H_2O_2 不具任何催化活性.可见 pH 值对电流效率的影响非常重要,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(4)中 $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$ 的生成和稳定,必须选择合适的 pH 使之能与顺丁烯二酸保持连续反应.



(2) 温度的影响

研究表明,式(1)与式(3)所示的反应对温度的变化效果不同,即温度升高,式(1)反应速度加快,而式(3)反应速度减小.根据作者以前的研究^[9],30~50℃时 O_2 电还原生成 H_2O_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.由图3示出,在50℃时获得环氧丁二酸的电流效率最高.温度再升高,由于产生 H_2O_2 反应的电流效率迅速降低,致使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取决于 O_2 电还原产生 H_2O_2 反应的电流密度.根据以前的研究,参照二甲基亚矾研究体系, O_2 电还原产生 H_2O_2 的最佳电流密度是 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,由此推断,在一定条件下获得环氧丁二酸的最高电流效率似乎也应以电流密度为佳.然而,图4实验结果表明,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($0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)时,由于 $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$ 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,但相对地高浓度的 $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$ 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

实验表明(如图5所示), $\text{VO}(\text{acac})_2$ 的浓度应大于 0.5 mmol/L 才能获得较高的电流效率,浓度再增加,电流效率的变化不大.而当 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 的浓度低于 0.5 mmol/L 时,部分 H_2O_2 会在阴极还原为 H_2O .而且低浓度 $\text{VO}(\text{acac})_2\text{OOH}$ 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.

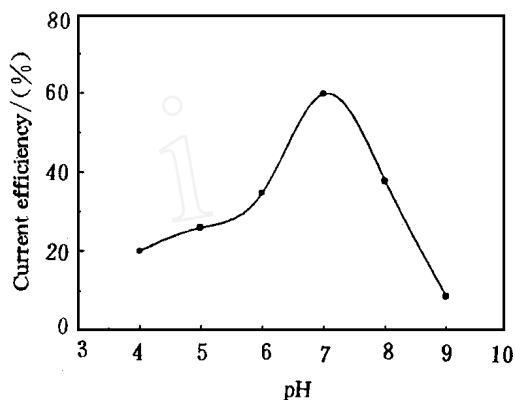


图2 pH值对顺丁烯二酸阴极间接环氧化反应电流效率的影响

Fig. 2 Effect of pH on current efficiency for indirect e-oxidation of maleic acid at cathode. Current density, $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; temperature, 50°C ; charge passed, $2\text{F} \cdot \text{mol}^{-1}$.

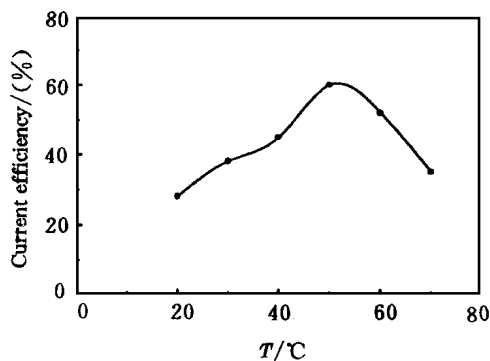


图3 温度对顺丁烯二酸的阴极间接环氧化反应电流效率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on current efficiency for indirect epoxidation of maleic acid at cathode. Current density, $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; pH, 7; charge passed, $2\text{F} \cdot \text{mol}^{-1}$.

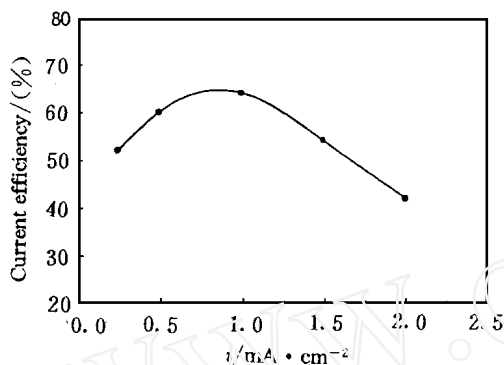


图4 电流密度对顺丁烯二酸的阴极间接环氧化反应电流效率的影响

Fig. 4 Effect of current density on current efficiency for indirect epoxidation of maleic acid at cathode. Temperature, 50 °C; pH, 7; charge passed, $2\text{F} \cdot \text{mol}^{-1}$

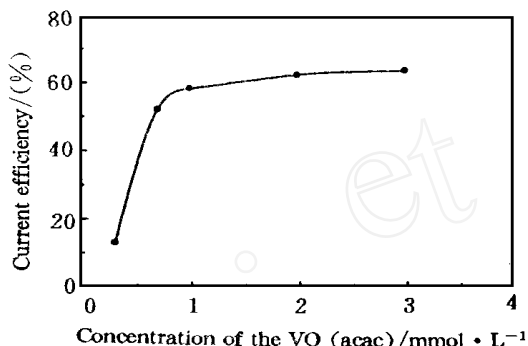


图5 初始浓度对顺丁烯二酸的阴极间接环氧化反应电流效率的影响

Fig. 5 Effect of starting concentration of $\text{VO}(\text{acac})_2$ on current efficiency for indirect epoxidation of maleic acid at cathode. Current density, $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; temperature, 50 °C; pH, 7; charge passed, $2\text{F} \cdot \text{mol}^{-1}$

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, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 温度, 50 °C; pH, 7; $\text{VO}(\text{acac})_2$ 浓度, $> 0.5 \text{ mmol/L}$ 通过电量, $2\text{F} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.2 一些烯酸的阴极间接环氧化

在上述最佳反应条件下,作者又对反丁烯二酸、丁烯酸的阴极间接环氧化进行了研究,实验结果如表1所示。表中,三种烯酸的电流效率依丁烯酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸顺序降低,这表示在烯酸碳原子中甲基的存在对提高电流效率有利,也说明在烯酸与有机过酸的相应反应以及其它的三中心加成反应中,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,所以其环氧化的电流效率比顺丁烯二酸的要低一些。

表1 烯酸的阴极间接环氧化

Table. Cathodic indirect epoxidation of olefins

reactors	maleic acid	fumaric acid	crotonic acid
current efficiency/ %	61	57	64

(Current density, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; temperature, 50 °C; pH, 7)

3 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,通过催化阴极由 O_2 电还原产生的 H_2O_2 对烯酸的阴极间接环氧化进行了研究。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可明显提高电流效率更为有效的方法,这对有机电合成的理论和实际研究都具有很重要的意义.

Cathodic Indirect Oxidation of Organic Compounds() ——Cathodic Indirect Epoxidation of Olefine

ZHANG Xue-ying¹, CUI Bao-qiu¹, GU Deng-ping¹*, LI Wei²

(1. Dept. of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China,

2. Dept. of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8502, Japan)

Abstract: We described a novel cathodic indirect epoxidation system in which O_2 was first cathodically reduced to H_2O_2 . Then $VO(acac)_2$ was oxidized by H_2O_2 homogeneously to $VO(acac)_2OOH$ which was used to epoxidize some olefine such as maleic, fumaric and crotonic acids. Many affecting factors on the current efficiency were optimized. The research will contribute to the developments of organic electrosynthesis.

Key words: Cathodic indirect epoxidation, Olefins

References:

- [1] Gu Deng-ping, Wang Rui-zhi, Zhang Xue-ying. Cathodic indirect oxidation of organic compounds() —— electrosynthesis of $DMSO_2$ [J]. Electrochemistry (in Chinese), in press.
- [2] Zhang Hong-kun, Gu Deng-ping. The techniques of the paired electrosynthesis[J]. Electrochemistry (in Chinese), 1999, 5(3):304~390.
- [3] Talsi E P, Chinakov V D, Babenke V P, et al. Role of vanadium alkylperoxo complexes in epoxidation of cyclohexene and oxidation of cyclohexane by organic hydroperoxides in the presence of bis(acetylacetonato) vanadyl[J]. J. Mol. Catal., 1993, 81:235~254.
- [4] Mihelich E D. Vanadium-Catalyzed epoxidations. . a new selectivity pattern for acyclic alcohols[J]. Tetrahedron Lett., 1979, 49:4 729~4 732.
- [5] Sheng M N, Zajacek J G. Hydroperoxide oxidations catalyzed by metals. . epoxidation of dienes and olefins with functional groups[J]. J. Org. Chem., 1970, 35(6):1 839~1 843.
- [6] Kitamura M, Yamashita K, Imai H. Studies on electrode processes of oxovanadium(). . solvent effect on reduction potential of vanadyl acetylacetonate[J]. Chem. Lett., 1975, 1 071~1 074.
- [7] Kamaluddin, Singh H V. Resin-supported vanadium()-catalysed epoxidation of maleic, fumaric and crotonic acids with hydrogen peroxide[J]. J. Catal., 1992, 137:510~512.
- [8] Furia F D, Modena Recl. G. Metal catalysis in oxidation by peroxides part. 5. on the mechanism of vanadium () catalysed oxidation by hydrogen peroxide[J]. Trav. Chim. Paysbas, 1979, 98:181~187.
- [9] Li Wei, Tsutoma Nonaka. Development of cathodic oxidation system and its application to paired electrosynthesis of sulfones and nitrones[J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(2), 592~597.