

文章编号: 1006-3471(2000)01-0084-05

阴极间接电氧化 ——二甲基砷的有机电合成()

顾登平^{1*}, 王瑞芝¹, 张宏坤¹, 张雪英¹, 李 玮², 崔宝秋¹

(1. 河北师范大学电化学研究所, 河北 石家庄 050016;

2. 日本东京工业大学, 综合理工学院, 电子化学专攻系 日本东京)

摘要: 本文建立一种阴极间接电氧化体系, 以 $\text{WO}_5^{2-}/\text{WO}_4^{2-}$ 催化阴极还原生成的 H_2O_2 , 间接氧化二甲基亚砷(DMSO), 得到产品二甲基砷。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。

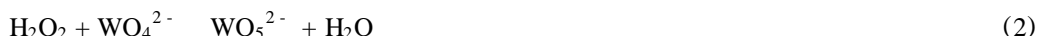
关键词: 有机电合成, 阴极间接电氧化, 制备二甲基砷

中图分类号: TQ 151.4

文献标识码: A

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 20 吨/年规模的中试性生产, 以 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 作为间接电氧化媒质具有媒质易得、价格低廉、易于实现工业化等优点, 但其氧化能力并非最佳, 虽能成功地氧化一些氯代苯甲醛和对氟苯甲醛等简单的有机物, 而对一些较复杂的有机化合物则尚有待于进一步研究。而关于阴极间接电氧化体系的研究国内尚属空白。

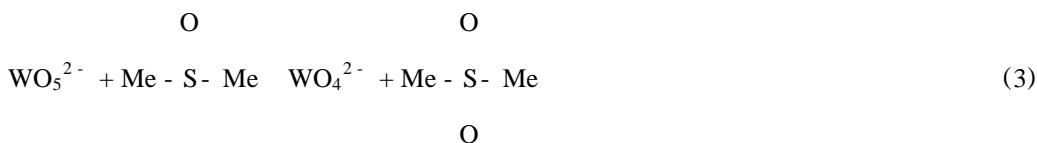
为研究阴极间接电氧化, 必须建立一个阴极间接电氧化体系。通常利用由 O_2 在阴极还原得到的 H_2O_2 或 O_2^- 作为阴极氧化的氧化剂, 其中水介质 H_2O_2 最为典型。然而为了增加 H_2O_2 的氧化能力, 可将由阴极得到的 H_2O_2 再与金属离子如 Fe^{2+} 、 V^{4+} 、 Cu^+ 等反应产生 $\text{HO}\cdot$ 自由基(即所谓电化学法产生的 Fenton 试剂)。在非水溶液中阴极产生的 O_2^- 离子亦是活性高的氧化剂。但有时往往由于过强的氧化性, 反而导致反应的低选择性。事实上, Fenton 试剂也只能成功地应用于简单分子的阴极氧化。而在钨酸盐催化下的 H_2O_2 体系, 则可用于如硫醚、胺类及烯烃类等较复杂的有机物的氧化。本文以 $\text{WO}_5^{2-}/\text{WO}_4^{2-}$ 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:



收稿日期: 1999-07-23, 修订日期: 1999-10-02

* 通讯联系人

基金项目: 河北省科委资助项目(992130851)



DMSO 阴极间接电氧化合成二甲基砷的示意如图 1.

图 1 表明,向阴极不断地通入氧气后,在阴极发生电还原,生成的 H_2O_2 与 WO_4^{2-} 进行反应,并产生氧化能力很强的 WO_5^{2-} ;最后 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.

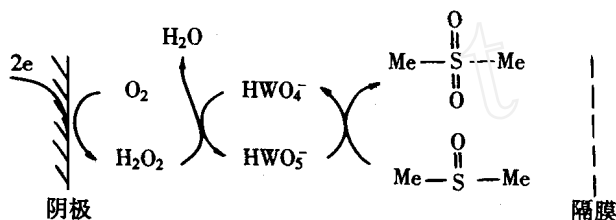


图 1 DMSO 阴极电氧化合成二甲基砷示意图

Fig. 1 Reaction scheme for the cathodic oxidation of DMSO to dimethyl sulfone

1 实验部分

实验采用 H 型阳离子膜电解

槽,阴极为石墨板,阳极为 Pt. 阴极液为 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$,电解开始后加 17 mmol L^{-1} 的 DMSO 和 2 mmol L^{-1} 的 Na_2WO_4 ,阴极氧气以 $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 不断通入. 电解液的 pH 值通过加 $5 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$ 调节.

2 结果与讨论

2.1 pH 的影响

钨酸盐在不同 pH 的水溶液中有三种不同的存在形式: H_2WO_4 , HWO_4^- 和 WO_4^{2-} . 当 pH 值低于 2 时,钨酸盐主要以 H_2WO_4 存在,且很容易在阴极被还原为金属 W. 相反, WO_4^{2-} 虽然较 H_2WO_4 不易被还原,但在高 pH 时会加速 H_2O_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 HWO_4^- 存在,且能与 H_2O_2 反应生成相应的 HWO_5^- ,这时 DMSO 阴极氧化的电流效率最高,图 2 结果表明 HWO_5^- 具有最强的氧化能力.

2.2 温度的影响

钨酸盐与 H_2O_2 反应很快,生成二甲基

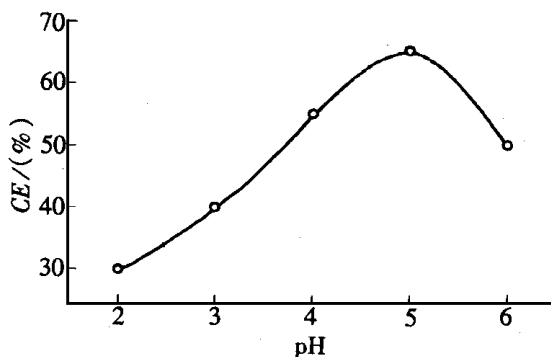


图 2 pH 对 DMSO 阴极氧化电流效率的影响

Fig. 2 Effect of pH on current efficiency for the cathodic oxidation of DMSO

Current density, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; charge passed, 2 Fmol^{-1} ; temperature, 50

砷的电流效率主要决定于由 O_2 生成 H_2O_2 的电流效率和 DMSO 与 HWO_5^- 的反应速度. 低温通常有利于 O_2 的还原, 而高温有利于加快 DMSO 与 HWO_5^- 的反应速度, 但不利于 O_2 的还原. 经研究得出温度为 50 时达到最高电流效率(见图 3).

2.3 电流密度的影响

实验表明, 当电流密度为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 由 O_2 生成 H_2O_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 $\text{pH} = 5$ 比 $\text{pH} = 4$ 时的电流效率略高(见图 4).

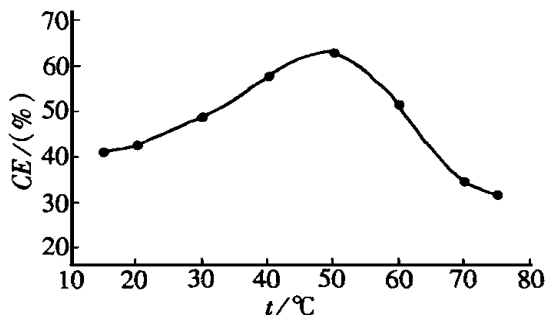


图 3 温度对 DMSO 阴极氧化电流效率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on current efficiency for the oxidation of DMSO
Current density, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5$;
charge passed, 2 Fmol^{-1}

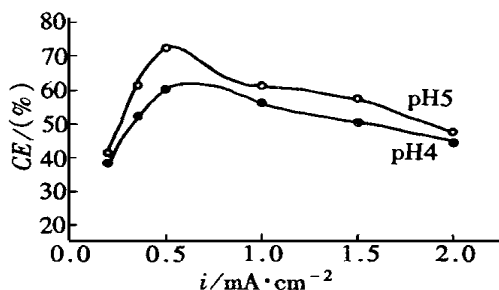


图 4 电流密度对 DMSO 阴极氧化电流效率的影响

Fig. 4 Effect of current density on current efficiency for the oxidation of DMSO
Charge passed, 2 Fmol^{-1} ; temperature, 50

2.4 Na_2WO_4 浓度的影响

实验表明, 当 Na_2WO_4 浓度低于 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 生成的 H_2O_2 不能完全用于转化 HWO_4^- 为 HWO_5^- , 且低浓度的 HWO_5^- 又不利于二甲基亚砷氧化成二甲基砷. 当 Na_2WO_4 浓度高于 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 电流效率几乎不变(见图 5).

2.5 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 6).

3 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产生的 H_2O_2 将二甲基亚砷氧化为二甲基砷, 电流效率超过 70 %, 反应选择性好, 基本无副反应. 实验说明, 钨酸盐催化电产生的 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 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 等氧化还原媒质氧化能力不足的缺陷.

(2) 过钨酸盐/钨酸盐氧化还原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

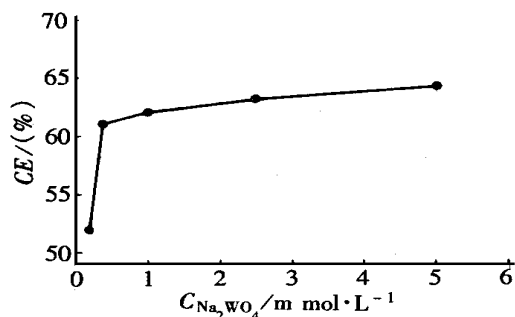


图 5 Na_2WO_4 浓度对 DMSO 阴极氧化电流效率的影响

Fig. 5 Effect of Na_2WO_4 on current efficiency for the oxidation of DMSO

Current density, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; pH 5; charge passed, 2 Fmol^{-1} ; temperature, 50

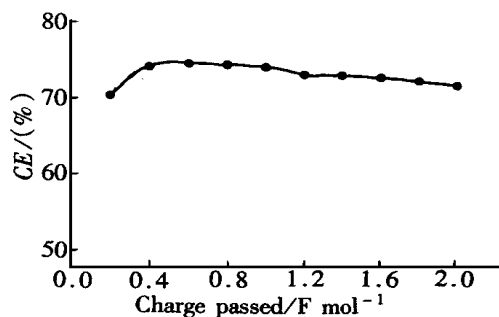


图 6 电量对 DMSO 阴极氧化电流效率的影响

Fig. 6 Effect of charge passed on current efficiency for the oxidation of DMSO

Current density, $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; pH 5; temperature, 50

定的推动作用.

Cathodic Indirect Electro-Oxidation ——Organic Electro-Synthesis Dimethyl Sulfone

GU Deng-ping^{1*}, WANG Rui-zhi¹, ZHANG Hong-kun¹, ZHANG Xue-ying¹, LI Wei²

(1. Chem. Dept. of Hebei Normal Univ., Shijiazhuang 050016, China;

2. Dept. of Elec. Chem., Tokyo Inst. of Tech. Tokyo, Japan.)

Abstract: A cathodic indirect electro-oxidation system was established for indirect electro-oxidize dimethyl sulfoxide to dimethyl sulfone with electro-reduction generated H_2O_2 catalyzed by the pertungstate/ tungstate ($\text{WO}_5^{2-} / \text{WO}_4^{2-}$) redox mediator. Influences of current density, pH, temperature, and the current efficiencies etc. on the cathodic indirect electro-oxidation of dimethyl sulfone were investigated for determining optimum reaction conditions. The current efficiency reached more than 70 %. Mother-liquid could be recycled to use without pollution.

Key words: Organic electro-synthesis, Cathodic indirect electro-oxidation, Preparation of demethyl sulfone

References :

- [1] Yeager E. Electrocatalysts for O₂ reduction[J]. *Electrochimica Acta.* ,1984 ,29(1) :1 527 ~ 1 537.
- [2] Sudoh M. Minamoto K. Makino T. and Hakamada H. Production of hydrogen peroxide in acidic solutions by electrodialysis of peroxideions generated by electroreduction of oxygen in alkaline solutions[J]. *J. Chem. eng. Japan* ,1991 ,24(4) 456 ~ 471.
- [3] Hori Y. Murata A. Takahashi R. and Suzuki S. Electroreduction of CO to C₂H₄ and H₂H₄ at a Copper Electrode in Aqueous Solutions at Ambient Temperature and Pressure[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1987(109) :5 022.
- [4] Vassiliev YB. 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.
- [5] 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) :2 688.