

石墨电极直接电氧化合成 D-阿拉伯糖

何 为* 黄 颖

(电子科技大学应用化学系 成都 610054)

摘要 本文报道采用石墨电极直接电氧化 D-葡萄糖酸钠 (NaGL) 合成 D-阿拉伯糖研究结果. 研究了葡萄糖酸钠浓度、电解电压、温度及电解液组成对电流效率和合成产率的影响. 同时指出采用液体电解池进行恒电位电解, 其效果比恒电流电解法更好.

关键词 D-葡萄糖酸, 石墨电极, 电氧化, D-阿拉伯糖

电氧化 D-葡萄糖酸得到 D-阿拉伯糖被广泛研究^[1,2], 但一般多以间接电氧化方式实现^[1], Smith 等^[2]用循环伏安法研究了在玻碳电极上直接电氧化 L-葡萄糖得到 D-阿拉伯糖. 作者^[3]研究了在石墨电极上直接电氧化 D-葡萄糖酸钠 (NaGL) 脱羧得到 D-阿拉伯糖. 本文表明恒电位微电解法生成 D-阿拉伯糖的选择性约为 100%, 电流效率为 80%. 并将文献^[3]的理论研究结果应用于实际的电合成, 取得了成功.

1 实 验

旋转圆盘电极循环伏安法采用 AMEL473 三电极极谱仪、Metrohm628-10 旋转圆盘电极. 工作电极是经石蜡浸润处理的光谱石墨电极 (Le Carbor-Lorraine, 法国), 参比电极是 232 型饱和甘汞电极, 辅助电极是铂丝.

微电解池恒电位电解采用 H 型电解池, 工作电极是石墨电极 (法国), 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂片. 所有试剂均为分析纯, 二次蒸馏水配制溶液.

实验室规模电合成采用作者设计的流动液体电解池装置. 阳极由 10 根直径 1.0 cm, 长 8.5 cm 的光谱石墨电极 (上海碳素厂) 组成, 并经石蜡浸润处理. 对电极为两块 13 cm × 13 cm 铅块, 置放在阴极室内. 阴、阳极室用 Nafion 膜 (美国杜邦公司生产) 隔开. 电解电压由大功率恒电位仪 (DJ S-292, 上海雷磁仪器厂) 控制. 阴、阳极液循环用两个磁力泵 (MP-10R) 实现. 电解液的流速由阀门控制, 阳极液 pH 值由 pH 计 (pHS-2) 测定.

电合成操作程序如下, 恒电位电解和恒电流电解葡萄糖酸钠水溶液 (浓度从 0.1 mol/L 到 1 mol/L). 循环的阳极液体体积均为 160 cm³. 阴极液为醋酸和醋酸钠缓冲溶液. 实验过程中以添加 10 % NaOH 溶液来保持阳极液的 pH = 4.5. 电解后阳极液用 SERIS 4500i 离子色谱仪 (DIONEX, 美国) 分析.

本文 1997-12-30 收到, 1998-03-03 收到修改稿; 国家教委回国人员基金项目

* 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 循环伏安法

醋酸缓冲溶液作支持电解质. 文献^[3]已详尽地报导了在光谱石墨电极上由 NaGL 直接电氧化得到 D-阿拉伯糖的电化学行为. 为适应实际电合成的需要, 用旋转圆盘电极循环伏安法研究了以纯水作溶剂, 醋酸缓冲溶液作支持电解质的伏安行为. 实验结果表明, 在上述介质中含有 NaGL 的伏安曲线得不到极限电流平台, 但用差减法扣除残余电流后, 可得到有极限电流平台的伏安曲线.

2.2 微电解电池恒电位电解

按实验部分介绍的装置进行电解电池的恒电位电解. 电解液组成为 0.1 mol/L NaGL, 0.1 mol/L $\text{CH}_3\text{COOH} \sim 0.1 \text{ mol/L } \text{CH}_3\text{COONa}$. 电解后的电解液经离子色谱议定量分析, 表明生成 D-阿拉伯糖的选择性约为 100%. 由电解时的 $i-t$ 曲线计算电解电量, 根据生成的 D-阿拉伯糖摩尔数, 算得电流效率为 80%.

在不外加支持电解质的条件下单以 0.1 mol/L NaGL 水溶液作电解液进行微电池电解获得成功, 电压控制在 1.3 V. 电解后的电解液经离子色谱议分析, 表明生成 D-阿拉伯糖的选择性约为 100%, 电流效率为 75%. 这样由于电解液的组成变得简单, 非常有利于电合成后 D-阿拉伯糖的分离和提纯.

用微电池电解法作改变电解电压实验, 控制电位在 1.20 V ~ 1.60 V 之间. 实验结果表明, 控制电位增高, 电解电流增大, 电解相同摩尔数 NaGL 所需的时间减少, 但电流效率也逐渐降低 (见图 1) 这是由于随着电解电压增高, 不仅阳极液中的氢氧根离子将放电生成氧气, 而且, 根据电解后的电解液分析, 也发现当控制电位大于 1.55 V 时, 有 D-阿拉伯糖的进一步氧化产物生成. 在这种情况下, 生成 D-阿拉伯糖的选择性小于 100%.

此外, 实验结果表明, 温度对 NaGL 电解电流的影响不大, 这与文献^[3]中所得出的 NaGL 电氧化是扩散控制的结论一致, 在 $5 \times 10^{-4} \sim 0.2 \text{ mol/L}$ NaGL 浓度范围内, NaGL 浓度与电解电流成正比. 增加 NaGL 浓度, 溶液粘度也增大, 此际电解电流与 NaGL 浓度呈现低于正比关系. 当 NaGL 浓度达到 0.8 mol/L, 再继续增大 NaGL 浓度, 电解电流增加不大.

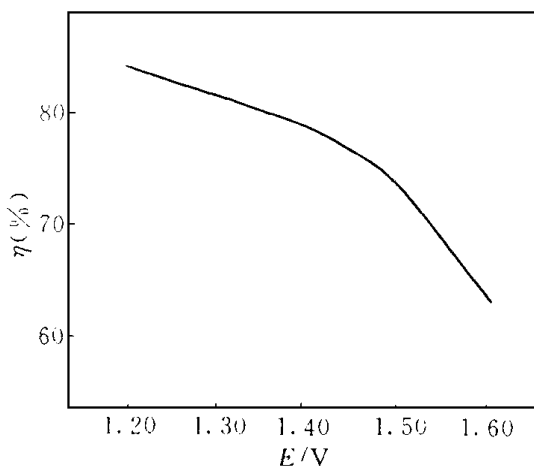


图 1 由 D-葡萄糖钠直接电氧化合成 D-阿拉伯糖的电解电压 (E) 与电流效率 (η) 关系

Fig. 1 Relation of the electrolysis potential (E) and the current efficiency (η) in the direct electro-oxidative synthesis of D-Arabinose from D-NaGL

2.3 流动液体电解池恒电位电解与恒电流电解的比较

采用流动液体电解池恒电位电解进行实验室规模电合成 D-阿拉伯糖. 为使电解过程中阴极室不因氢离子放电而出现高的 pH 值. 阴极室内用 1 mol/L $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 缓冲溶液, 对电合成 D-阿拉伯糖的 NaGL 的初始浓度, 电解电压、阳极液流速三个因素设计正交实验. 考察的实验指标为 D-阿拉伯糖的产率、电流效率. 用综合平衡法^[4]分析正交实验结果, 得出最佳电合成工艺条件为: 电解电压为 1.40 V, NaGL 浓度 0.3 mol/L, 流速 3×10^{-2} kg/s. 以所优选出的工艺条件进行重复实验. 电解后, 对阳极液的定量分析结果表明, 生成 D-阿拉伯糖的选择性约为 100 %, 电流效率约 80 %. 见图 2.

按上述实验装置进行恒电流电解, 电解条件为 NaGL 0.3 mol/L, 流速 3×10^{-2} kg/s, 恒电流 250 mA. 电解后的阳极液用离子色谱仪进行分析, 结果如图 3.

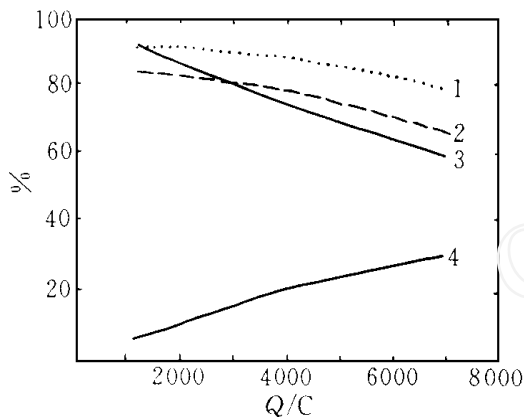


图 2 恒电位 1.40 V/SCE 电解 D-葡萄糖酸钠合成 D-阿拉伯糖的产率, 电流效率与电解电量 (Q) 关系

Fig. 2 Relation of the product yield as well as current efficiency and the electrolysis charge (Q) in the potentiostatic electrolysis D-NaGL to D-Arabinose at 1.40 V/SCE.

- 1) Product yield
- 2) Current efficiency
- 3) Percent molar ratio of gluconate to the starting gluconate
- 4) Percent molar ratio of arabinose to the starting gluconate

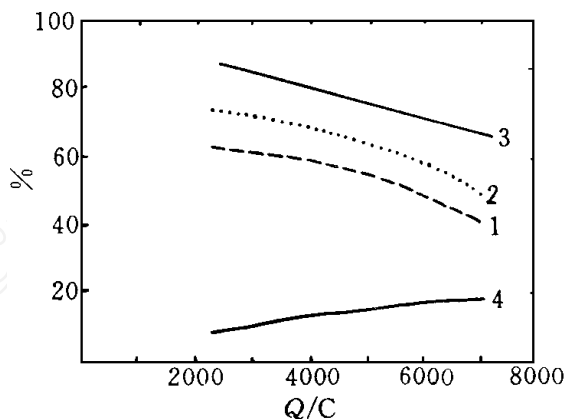


图 3 恒电流 250 mA 电解 D-葡萄糖酸钠合成 D-阿拉伯糖的产率, 电流效率与电解电量 (Q) 关系

Fig. 3 Relation of the product yield as well as current efficiency and the electrolysis charge (Q) in the galvanostatic electrolysis D-NaGL to D-Arabinose at 250 mA

- 1) Product yield
- 2) Current efficiency
- 3) as same as Fig. 2(3)
- 4) as same as Fig. 2(4)

比较图 2、图 3 可以看到: 在浓度、流速、温度等相同的条件下, 恒电位电解的电流效率和产率等指标远远好于恒电流电解. 恒电流电解时, 其电解电压随着电解的进行逐渐正向移动, 当电解电压超过 1.55 V 时导致 D-阿拉伯糖的进一步氧化, 出现副产物, 因此恒电流电解效率和产率比恒电位电解低.

无论采用恒电位或恒电流方法电解最多只有 40 %葡萄糖酸钠转化为产物,获此结果的恒电位电解需用 6 h,随着电解时间的增长,电流效率逐渐下降,并逐步有副产物(如甘油醛、甲酸等)出现而导致产率下降。

Drect Electro-Oxidation Synthesis of D-arabinose on Spectroscopic Graphite Electrode

Hei Wei * Huang Ying

(Dept. of Appl. Chem. Univ. of Elec. and Tech., Chengdu, 610054)

Abstract D-Arabinose synthesized by direct electro-oxidative decarboxylation of D-gluconate on graphite electrode from aqueous solutions. The effects of D-gluconate concentration, electrolysis potential, temperature and electrolyte composition on the current efficiency and product yield of electrosynthesis are discussed. The laboratory scale electrosynthesis was achieved with flow through cell. The optimum technology conditions for electrosynthesis were obtained with orthogonal design method. Both galvanostatic and potentiationstatic conditions have been exploited, the later was found to be more effective.

Key words D-gluconic acid, Graphite Electrode, Electro-oxidation, D-Arabinose

References

- 1 Sala L F, Cirelli A F, de Lederkremer R M. Oxidative decarboxylation of aldonolactones by cerium(IV) sulphate in aqueous sulphuric acid: synthesis of D-arabinose. *J chem Soc, Per kin Trans.*, 1977, 2: 685
- 2 Smith C Z, Utley J H P, Chum H L. Electrochemistry of biomass - derived materials. Part 2, levoglucosan and levoglucosenone. *J. Chem Research(s)*, 1987: 88 ~ 89
- 3 Pezzatini G, He Wei, Guidelli R et al. Electro-oxidative decarboxylation of D-gluconic acid to D-arabinose on graphite electrodes. *Electroanalysis*, 1992, 4: 129 ~ 132
- 4 何 为, 陈际达. 优化试验设计法及其在化学中的应用. 成都: 电子科技大学出版社, 1994: 66 ~ 72