

2-甲基吡啶的槽内式间接电氧化

李克昌, 曹学静, 张恒彬, 张玉敏
(吉林大学化学学院, 长春 130021)

摘要 在质子交换膜为隔膜的电解槽内, 以 2-甲基吡啶为原料, 以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 为媒质, 采用间接电氧化法研究了合成 2-吡啶甲酸的反应条件. 实验结果表明, 硫酸浓度、硫酸铬浓度、反应温度、2-甲基吡啶浓度和阳极电位对产率、转化率、选择性和电流效率均有影响. 通过变化规律的研究, 找到了各个影响因素的最佳条件为: 硫酸浓度为 6.0 mol/L, 反应温度为 60 °C, 硫酸铬浓度为 0.15 mol/L, 2-甲基吡啶浓度为 0.1 mol/L, 阳极电位为 1.50 V.

关键词 2-甲基吡啶; 2-吡啶甲酸; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$; 间接电氧化

中图分类号 O646 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)09-1747-04

2-甲基吡啶间接电氧化的主要产物 2-吡啶甲酸是重要的有机合成和医药中间体^[1]. 2-吡啶甲酸的合成主要有化学氧化法和催化氧化法^[2,3]. 但化学氧化法的产率低, 对环境污染严重, 已逐渐被淘汰; 催化氧化法的成本高, 且转化率较低^[4]. 电化学直接氧化法对环境无污染^[5], 但其氧化电位较高, 能耗大. 我们曾对 Cr^{3+} 电氧化生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ^[6], $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 化学氧化 2-甲基吡啶^[7] 及 2-甲基吡啶直接电氧化进行过研究. 槽外式间接电氧化需要用两套反应设备, 还要将 Cr^{3+} 从化学反应设备中分离出来后再返回到电解槽中. 采用槽内式间接电氧化方法, 将 Cr^{3+} 的电氧化与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 2-甲基吡啶的化学氧化放在同一电解槽内进行, 先电氧化 Cr^{3+} 生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 再以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 为氧化剂氧化 2-甲基吡啶生成 2-吡啶甲酸, 所需阳极氧化电位远比直接电氧化低. 本文采用槽内式间接电氧化方法研究了不同电解条件对生成 2-吡啶甲酸的转化率、产率、选择性和电流效率的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

2-甲基吡啶(上海同济微量元素研究所)和硫酸铬(上海来泽精细化学品研究所)为化学纯试剂, 标样 2-吡啶甲酸(德国 Merck-Schuchardt 公司)、 H_2SO_4 、 NaOH 、 H_3PO_4 、 K_2HPO_4 和三乙胺等均为优级纯试剂, 甲醇(美国 Fisher 公司)为色谱纯试剂, 溶剂水为二次蒸馏去离子水.

1.2 间接电氧化实验

在 H 型双极室三电极电解槽中, 以国产 CM-001 质子交换膜(上海虬江标牌厂)为隔膜, 以网状 PbO_2/Ti (1 cm × 2 cm)为阳极, Ni 板(1 cm × 3 cm)为阴极, 饱和 KCl 甘汞电极为参比电极, 通过鲁金毛细管与阳极相连. 阳极液为 2-甲基吡啶、硫酸铬和硫酸的混合水溶液, 阴极液为质量分数为 10% 的 NaOH 水溶液, 两室电解液体积均为 25 mL. 阳极室加恒速磁力搅拌, 实验在自制空气恒温箱中进行, 温度波动不超过 ± 1 °C. 用 8511C 型恒电位仪(延吉永恒电化学仪器厂)进行恒电位电解及电量测量.

每次电解实验所用电量为电解液中反应物 2-甲基吡啶全部转化为 2-吡啶甲酸所需理论电量的 20%. 因为随着电解的进行, 2-甲基吡啶的浓度逐渐降低, 产率、转化率、选择性和电流效率也会随之改变, 短时间电解是为确保起始条件不致偏离太远, 目的是为了寻找最佳的反应条件. 通入 20% 的电量后, 理论上溶液中的 2-甲基吡啶应有 20% 被转化并全部生成 2-吡啶甲酸, 以此量作为理论转化量和

理论产量,用实验中所得到的2-吡啶甲酸的产量和2-甲基吡啶实际转化量与上述理论产量和理论转化量之比求得相对产率和相对转化率.选择性按生成2-吡啶甲酸的摩尔数与转化的2-甲基吡啶的摩尔数之比求得.而电流效率是生成2-吡啶甲酸所用理论电量与实际消耗电量之比.

1.3 2-甲基吡啶和2-吡啶甲酸的定量分析、分离、提纯及表征

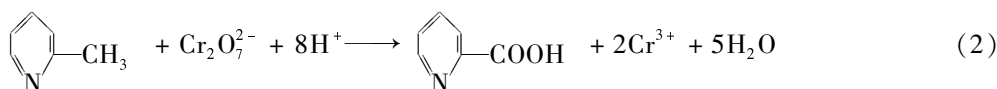
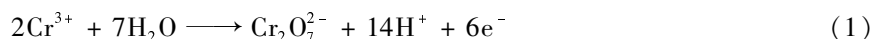
反应物和主要产物的测量在LC-10A高效液相色谱仪(日本岛津公司)上进行.以含0.1 mol/L磷酸氢二钾/磷酸和质量分数为0.4%的三乙胺水溶液(pH=6.0)为缓冲溶液,缓冲溶液与甲醇以75:25的体积比混合进入C₁₈色谱柱,流速为2.000 mL/min,柱温为60℃,紫外检测器的工作波长为254 nm.利用外标法分析阳极液中2-甲基吡啶和2-吡啶甲酸的浓度.

电解后,将阳极液取出,用NaOH调pH至9~10,分离出上层剩余的2-甲基吡啶,趁热过滤,将滤饼取出后,加水和浓硫酸,再重新溶解Cr₂(SO₄)₃,返回电解槽中重复使用.滤液经减压蒸干,在固体物质中加入无水乙醇,回流,趁热过滤,将滤液蒸干,得到2-吡啶甲酸钾固体.加少量水溶解,用HCl酸化至等电点(pH=3.4),减压蒸馏至干.以无水乙醇提取产物并重结晶,即析出2-吡啶甲酸晶体.用Perkin-Elmer Spectrum One(美国Perkin-Elmer公司)红外光谱仪、X-4数字显示熔点测试仪(北京泰克仪器有限公司)和Flash EA1112元素分析仪(意大利Thermo Qusest公司)对分离产物进行表征.

2 结果与讨论

2.1 硫酸浓度的影响

2-甲基吡啶浓度为0.1 mol/L,阳极电位为1.50 V,反应温度为60℃,硫酸铬浓度为0.15 mol/L,硫酸浓度分别为3.0, 4.0, 5.0, 6.0和7.0 mol/L时,硫酸浓度对产率、转化率、选择性和电流效率的影响如图1所示.由图1可见,随着硫酸浓度的增加,产率、转化率、选择性和电流效率均有所上升,当硫酸浓度从3.0 mol/L增加到7.0 mol/L时,选择性由61.2%提高到78.0%,电流效率由6.9%提高到26.2%.可见硫酸浓度的增加对反应有利.其原因可由下面的反应得出:



式(1)为电化学反应,Cr³⁺在阳极氧化生成Cr₂O₇²⁻,并产生大量H⁺;式(2)为化学反应,Cr₂O₇²⁻氧化2-甲基吡啶生成2-吡啶甲酸,消耗较多的H⁺;式(3)为阳极上进行的主要副反应,也产生H⁺.H⁺作为2-甲基吡啶化学氧化反应的反应物,其浓度提高,有利于式(2)反应的正向进行,因此产率、转化率、选择性和电流效率都提高较快,但与纯化学法相比其所需酸度已大幅度降低.产率、转化率和电流效率较低的原因是因为电解时间较短,大部分2-甲基吡啶还没有参与反应,溶液中开始没有Cr₂O₇²⁻,电解一段时间后才使Cr₂O₇²⁻积累到一定浓度,2-甲基吡啶才能被化学氧化.由于2-甲基吡啶氧化的副产物较少,选择性较高,但可能有氧化不完全的副产物如2-吡啶甲醇和2-吡啶甲醛生成.

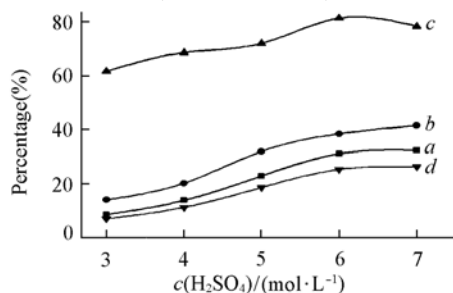


Fig. 1 Effect of sulfuric acid concentration on yield (a), conversion (b), selectivity (c) and current efficiency (d)

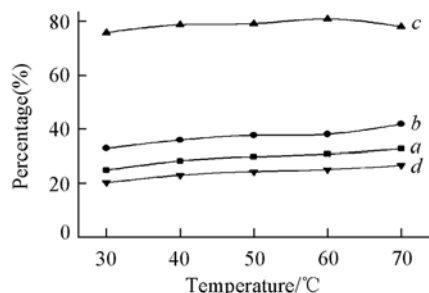


Fig. 2 Effect of temperature on yield (a), conversion (b), selectivity (c) and current efficiency (d)

2.2 温度的影响

2-甲基吡啶浓度为 0.1 mol/L, 阳极电位为 1.50 V, 硫酸浓度为 6.0 mol/L, 硫酸铬浓度为 0.15 mol/L, 反应温度分别为 30, 40, 50, 60 和 70 °C 时, 反应温度对产率、转化率、选择性和电流效率的影响如图 2 所示. 可以看出, 温度升高对产率、转化率、选择性和电流效率影响不大. 随着温度的提高, 电流效率由 20.3% 提高到 26.6%. 选择性在此温度区间存在一个最佳反应温度为 60 °C, 选择性可达到 82%, 温度高于 60 °C 时, 选择性下降. 反应温度过高, 副产物增多, 可能有过氧化产物生成. 当温度较低时, 由于氧化条件不足, 可能有较多的中间产物生成. 与纯化学法相比所需温度也降低了许多.

2.3 硫酸铬和 2-甲基吡啶浓度的影响

2-甲基吡啶浓度为 0.1 mol/L, 阳极电位为 1.50 V, 硫酸浓度为 6.0 mol/L, 反应温度为 60 °C, 硫酸铬的浓度分别为 0.025, 0.05, 0.10, 0.15 和 0.20 mol/L 时, 硫酸铬浓度对产率、转化率、选择性和电流效率的影响如图 3 所示. 由图 3 可见, 随着硫酸铬浓度的升高, 产率、转化率、选择性和电流效率都有较大的提高. 选择性由 61.8% 提高到 82.1%, 电流效率由 3.2% 提高到 26.1%. 对于特殊实验点, 没有 Cr^{3+} 存在时, 在阳极电位为 1.50 V 的恒电位电解下, 其电解电流密度很小 ($1.5 \sim 2 \text{ mA/cm}^2$), 完成 20% 的电量需用 40 ~ 45 h. 可见, 2-甲基吡啶在该阳极电位下基本没有直接电氧化反应发生, 此时氧的析出也较少. 加入硫酸铬后, 其电解电流迅速增大, 阳极反应以 Cr^{3+} 的电氧化为主. 随着硫酸铬浓度的提高, Cr^{3+} 电氧化反应加快, 生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的量也增大, 2-甲基吡啶的化学氧化速度增大, 因此产率、转化率、选择性和电流效率都明显提高, 其原因是由于氧化产物即 2-吡啶甲酸的量增多所致.

当硫酸浓度为 6.0 mol/L, 阳极电位为 1.50 V, 反应温度为 60 °C, 硫酸铬浓度为 0.15 mol/L, 2-甲基吡啶浓度分别为 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 和 0.25 mol/L 时, 2-甲基吡啶浓度对产率、转化率、选择性和电流效率的影响见图 4. 可见, 随着 2-甲基吡啶浓度的提高, 产率和电流效率无明显变化, 转化率上

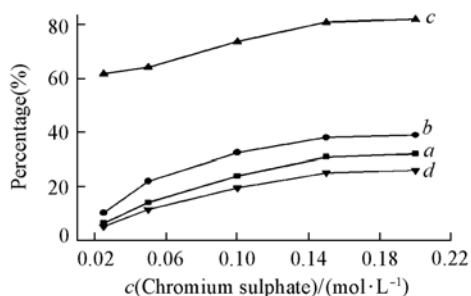


Fig. 3 Effect of chromium sulphate concentration on yield (a), conversion (b), selectivity (c) and current efficiency (d)

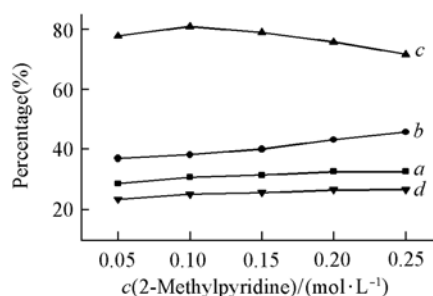


Fig. 4 Effect of 2-methylpyridine concentration on yield (a), conversion (b), selectivity (c) and current efficiency (d)

升, 选择性呈下降趋势. 2-甲基吡啶浓度的提高有利于化学氧化正向反应进行, 因此转化率提高. 但电氧化反应中生成的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 作为化学氧化反应的氧化剂, 其生成浓度与反应物 2-甲基吡啶浓度相比较小时, 不能将 2-甲基吡啶都氧化成 2-吡啶甲酸, 而可能生成中间氧化产物, 导致其选择性下降.

2.4 阳极电位的影响

2-甲基吡啶浓度为 0.1 mol/L, 硫酸浓度为 6.0 mol/L, 反应温度 60 °C, 硫酸铬浓度为 0.15 mol/L, 阳极电位分别为 1.40, 1.45, 1.50, 1.55 和 1.60 V 时, 阳极电位对产率、转化率、选择性和电流效率的影响见图 5. 可见, 对于产率、转化率、选择性和电流效率, 最佳阳极氧化电位均在 1.50 V 左右. 高于此氧化电位, 虽然阳极氧化电流增加, 但析氧反应增加更迅速, 2-甲基吡啶氧化副产物也增多. 低于此氧化电位, 对 Cr^{3+} 电氧化不利, 因而也影响 2-甲基吡啶的化学氧化反应.

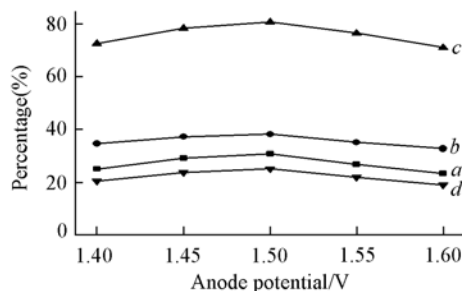


Fig. 5 Effect of anode potential on yield (a), conversion (b), selectivity (c) and current efficiency (d)

槽内式间接电氧化是一个复杂的体系, 电化学

反应和化学反应在相同环境中进行, 反应条件很难匹配. 虽然同槽运行简化了设备和操作条件, 但转化率、产率和电流效率均不高. 这主要是由于 2-甲基吡啶氧化需要一定浓度的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 开始时, 电解液中没有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 随着电解的进行, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的浓度逐渐提高, 但上升较慢, 一部分 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 参与了氧化反应, 化学氧化始终在较低的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度下进行所致.

2.5 产物的定性分析

2.5.1 红外光谱分析 产物的红外光谱见图 6. 在 3113 cm^{-1} 的峰被指认为 C—H 伸缩振动吸收峰, 1722 cm^{-1} 为羧基中 C=O 伸缩振动吸收峰, $1608\sim 1454\text{ cm}^{-1}$ 是吡啶环中 C=C 键的伸缩振动吸收峰, 1346 和 1308 cm^{-1} 是羧基弯曲振动的吸收双峰, 1008 cm^{-1} 是吡啶环振动吸收峰, $802\sim 678\text{ cm}^{-1}$ 峰是吡啶环 2 位取代的 C—H 弯曲振动吸收峰, 与文献[8]基本一致.

2.5.2 元素分析 2-吡啶甲酸元素理论计算值(% , 实测值): C 58.53 (58.51), N 11.37 (11.43), H 4.09 (4.20). 从上述数据可以看出, 实测值与理论值基本相符. 产物的熔点范围为 $133\sim 135\text{ }^\circ\text{C}$, 与文献[2]中 2-吡啶甲酸的熔点范围相符. 定性表征证明了所得产物为 2-吡啶甲酸.

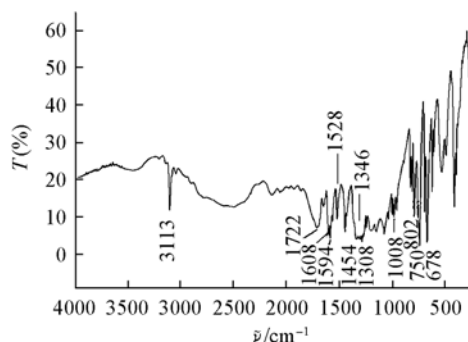


Fig. 6 IR spectra of the product

参 考 文 献

- [1] XU Ke-Xun(徐克勋). Handbook of Fine Organic Chemical Materials and Intermediate(精细有机化工原料及中间体手册)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 1999: 4—57, 68
- [2] Cook D. J., Yunghans R. S. J. Am. Chem. Soc. [J], 1952, **74**(21): 5515—5516
- [3] Takehire K., Shishido T., Song Z. X. Catalysis Today[J], 2004, **91/92**: 7—11
- [4] LI Guang-Xing(李光兴), WANG Xiao-Ping(汪晓平), QIN Fang(覃芳). Medical Industry(医药工业)[J], 1984, (1): 1—4
- [5] LI Ke-Chang(李克昌), ZHANG Heng-Bin(张恒彬), CAO Xue-Jing(曹学静), et al. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(12): 2293—2296
- [6] LI Ke-Chang(李克昌), ZHANG Heng-Bin(张恒彬), CAO Xue-Jing(曹学静), et al. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(8): 1533—1536
- [7] LI Ke-Chang(李克昌), CAO Xue-Jing(曹学静), ZHANG Heng-Bin(张恒彬), et al. J. Molecular Sci. (分子科学学报)[J], 2007, **23**(2): 84—86
- [8] LU Yong-Quan(卢涌泉), DENG Zhen-Hua(邓振华). The Analysis of Applied Infrared Spectra(实用红外光谱解析)[M], Beijing: Electronic Industry Press, 1989: 77;143;195

In-Cell Indirect Electrooxidation of 2-Picoline

LI Ke-Chang, CAO Xue-Jing, ZHANG Heng-Bin*, ZHANG Yu-Min

(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract In the electrolytic cell with proton exchange membrane as a diaphragm, the reaction conditions for preparing 2-pyridinecarboxylic acid from 2-picoline via indirect electrooxidation with $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ as a mediator were studied, the results show that concentrations of H_2SO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ and 2-picoline, reaction temperature and anode potential have an important influence on yield, conversion, selectivity and current efficiency. The optimal conditions are as follows: H_2SO_4 concentration 6.0 mol/L, reaction temperature $60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ concentration 0.15 mol/L, 2-Picoline concentration 0.1 mol/L, anode potential 1.50 V.

Keywords 2-Picoline; 2-Pyridinecarboxylic acid; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$; Indirect electrooxidation

(Ed.: S, I)