

电合成氨基化合物的研究进展

张胜帮

(温州大学应用技术学院, 浙江温州 325035)

摘要:介绍了电合成氨基化合物的特点,综述了对氯苯胺、3,5-二氯苯胺、对苯二胺、苯胺、对氨基苯酚、3-氯-4-氟苯胺、4-氨基-4'-氯二苯甲酮等氨基化合物的电合成研究进展,提出有机电合成是合成氨基化合物的发展方向。

关键词:氨基化合物;电合成;绿色化学

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-309(2006)01-0058-12

氨基化合物作为重要的化工原料或中间体,广泛用于化学试剂、染料、合成橡胶、医药、农药、摄影、精细化工产品,传统的工业合成多以芳烃的硝基、亚硝基、氰基等衍生物为原料进行生产。

一、电合成氨基化合物的特点

传统的化学法合成氨基化合物工艺三废污染严重、产品质量较差、能耗又大,限制了该类产品的的发展。而催化加氢法,该法存在设备投资大、难以控制、危险性大、催化剂回收困难等缺点。电合成氨基化合物通过在电极上发生的电子得失来完成反应,产率高,污染小,无需高压,安全,具有“绿色化学”特点,符合 Trost^[1]提出的“原子经济性”的要求,从源头上、从工艺上防止污染,把世界上最清洁的电子作为试剂,通过电子的得失来实现有机电合成的新技术,从本质上说,氨基化合物的电合成可以消除传统的氨基化合物合成所产生的污染源。

二、电合成氨基化合物的研究进展

(一) 对氯苯胺

高全昌^[2]等采用以电化学法合成对氯苯胺。在乙醇盐酸溶液中以 Pb 为阴极,电解还原对硝基氯代苯制备对氯苯胺,阴极液为含 14 g/L 对硝基氯代苯的乙醇电酸溶液中,在常压、温度为 70±1 °C,电流密度为 4.6 A/dm²,电量为理论电量的 120%时,对氯苯胺的最大产率达 96.2%。同时发现,电解通电量未达到理论电量之前,随着电量的增加,对氯苯胺的产率呈线性提高,而电流效率下降不明显。当超过理论电量以后,随着电量的增加,对氯苯胺的产率稍有提高,而电流效率显著下降,提出采用电量控制在理论电量的 110%-120%。

(二) 3,5-二氯苯胺

马淳安^[3]首次提出以 3,5-二氯硝基苯为原料,电还原合成 3,5-二氯苯胺的新方法。以阴极转动

收稿日期: 2005-10-21

作者简介: 张胜帮(1964-),男,浙江乐清人,副教授,学士,研究方向:电合成与分析化学

分隔式电解槽为电合成反应器, 纯铜片为阴极(旋转), $\text{PbO}_2\text{-Pb}$ 电极为阳极. 阴、阳极之间用聚四氟乙烯为基体的 NF-1 型阳离子交换膜分隔. 阴极液由 100g/L 3,5-二氯硝基苯、1.5 mol/L H_2SO_4 和 0.5g/L 硫酸钛组成, 阳极液为 1.5mol/L H_2SO_4 , 在电合成过程中, 控制温度 65℃、电流密度 10A/dm²、阴极转速 400r/min、电极电位 -0.35V~-0.45V, 电解时间为 1~1.2hr, 得到 3,5-二氯苯胺, 产率约为 90%.

(三) 对苯二胺

有报道以 Pt 为阴极电解合成对苯二胺, 因 Pt 昂贵不利工业化. 高全昌等^[4]研究了在乙醇的酸性溶液中以 Cu 为阴极, 电解还原对硝基苯胺以制备对苯二胺. 以 Cu 板为阴极, 石墨为阳极, 阴极液由 w(乙醇)=50%、w(HCl)=5%、w(对硝基苯胺)=20g/L 组成, 阳极液为 w(HCl)=10%, 温度为(70±2)℃下电解电量, 最佳条件下, 对苯二胺的最大产率为 94.6%. 结果发现了在通以理论电量之前, 电流效率稍有下降, 而对苯二胺的收率呈线性增大. 当超过理论电量以后, 对苯二胺的产率, 尤其是电流效率显著降低. 而对于生成物稳定性差的电化反应, 如对苯二胺, 电解时间应尽可能的短, 电解以理论电量即可.

(四) 苯胺

林轩^[5]尝试用均匀设计法对硝基苯电解还原合成苯胺的工艺条件进行探讨, 以确定其最佳工艺条件. 以铜片为阴极、铅片为阳极, 将硝基苯电解还原合成苯胺, 用均匀设计法对影响苯胺产率的因素和最佳工艺条件进行探讨, 经过人工神经网络法的优化, 确定苯胺电解合成的最佳条件: 温度为 40℃, 硫酸的质量分数为 50%, 电流密度为 15 A/dm², 媒质的质量分数为 3.0%, 在优化条件下苯胺的产率高达 86.4%.

(五) 对氨基苯酚

德国拜尔、美国迈尔斯、英国 CIB、日本三井东压等公司实现了工业生产, 投产最早的是 1977 年日本三井东压公司, 年产量为 1000t, 占当年日本总产量的 45%, 现在其产量已达 4000 t/a. 因上述反应用昂贵的白金作为催化剂, 中间生成物苯胺又需和产品分离, 目前国内尚未开发成功.

浙江工业大学、华东理工大学、北京大学、天津化工研究院等都曾对硝基苯电解还原工艺进行了开发研究, 所采用的电解槽有阴极转动分隔式、强搅拌箱式、固定床式等, 电流效率和收率都在 70% 以下. 国内电解法工艺最具代表性的是浙江工业大学的旋转电极法, 采用 Ir/Ti 阳极、转动式 Cu-Hg 阴极、陶瓷隔膜直接电解还原. 采用 1000L 阴极转动分隔式电解槽, 对于硝基苯电解合成对氨基苯酚(PAP)的工业化放大过程的研究表明, 转动阴极电解槽的工作特性与阴极转速、电流强度、温度、隔膜材料等因素有关. 电解电流为 3000A 时, 硝基苯的平均转化率为 91.0%, PAP 平均收率为 67.6%, 直流电单耗为 7.34 kW·h/kgPAP, 平均电流效率约为 59.6%, 电解合成的 PAP 纯度在 97% 以上^[6].

李保山等曾研究用 φ(正丁醇)=20% 作溶剂, H_2SO_4 作介质, 以发泡铜作阴极材料, 将硝基苯电还原合成对氨基苯酚的工艺, 在最佳条件下电解 2h, 对氨基苯酚的产率达到 93%, 电流效率为 92%. 郑州大学有机电合成工程中心开发了复极式电解槽合成工艺, 选用特制的阳离子隔膜有效解决了电解隔膜问题, 合成了含量 97%, 铁含量低于 0.005% 的高纯度、低杂质产品, 采用新工艺生产出的产品质量达国外 PAP 相关标准(含量≥97%, 铁含量<0.005%), 可满足制药行业高纯度、低杂质的要求^[7].

(六) 3-氯-4-氟苯胺

氟氯苯胺的化学合成方法多, 实际投入生产的有二条路线, 以邻二氯苯为原料和对硝基氯苯

为原料,收率低,成本高,污染大.无论何种路线,最后一步都是将 3-氯-4-氟硝基苯还原为氟氯苯胺,采用的方法有铁粉还原法和催化加氢法.前者产品收率低,产品质量差,产生大量的铁泥和含胺废水严重污染环境,给生产和环保带来很大困难;后者催化剂制造复杂,氢气用量大,高压操作,制备成本高,难以推广应用.硝基苯的间接电还原研究国内外已有报道.褚道葆等^[8]等采用电化学还原路线,以 3-氯-4-氟硝基苯为原料,在三室离子膜电解槽中进行,中间为阴极室,两边为阳极室,以 F101 阳离子交换膜分隔.经阴极间接电催化还原制得氟氯苯胺,以 Ti/TiO_2 半导体电极作阴极,DSA 作阳极,在电流密度 $700\text{-}900\text{A}/\text{m}^2$ 、 $0.5\text{mol}/\text{L}$ H_2SO_4 作导电介质、电解温度为 $55\text{-}65^\circ\text{C}$,将 3-氯-4-氟硝基苯电还原合成氟氯苯胺,电解收率为 92.8%,电流效率为 89.5%.电化学还原合成氟氯苯胺,具有产品收率高,产品质量好,对环境基本无污染,可在常温常压下操作的特点.

(七) 其他氨基化合物

Jan 等^[9]研究了硝基二苯萘在酸性介质中,硝基转化为二苯萘胺氨基的选择性电还原制备二苯萘胺.张胜帮等^[10]以 4-硝基-4'-氯二苯甲酮为原料,用 Cu 为阴极,Pb 为阳极,95%乙醇为溶剂, H_2SO_4 为支持电解质,硫酸钛为助剂,电合成 4-氨基-4'-氯二苯甲酮,收率 82.7%.

Popova 等^[11]研究了 4-氨基二苯胺的二种制备方法,一种是 4-硝基二苯胺在碱性溶液中进行电化学还原,另一种为含有亚硝基化合物、甲醇和 NaCl 的溶液通过电解自身溶液而得到产物.在碱性溶液中有相应的二亚硝基苯甲烷电合成 2,4-和 2,6-二氨基苯甲烷的反应引人注目,使用雷氏镍做阴极,二氨的产率达到 95%.

电催化加氢是引发反应的另一种催化方法,原子氢在常温常压下从质子介质中电解产生,并吸附在过渡金属阴极-催化剂上,与同样吸附在上面的基质类发生反应^[12].

郭玉良等^[13]在阳离子隔膜电解槽用阴极恒电位的方法电合成了 4-氨基吡啶,并对工艺条件进行了优化.以铅粒为阴极,钛网镀二氧化铅为阳极,阴极液 $\text{pH}=3$,4-硝基氮氧化吡啶质量百分浓度为 1%,硫酸铵为支持电解质,10%的硫酸溶液为阳极液,还原电量为 200% 的理论电量及 50°C 下 4-氨基吡啶的收率达 88.2%,电流效率 44.1%.

褚道葆等^[14]使用修饰电极的进行有机电合成邻氨基苯酚研究,通过电合成前驱体 $\text{Ti}(\text{Oet})_4$ 直接水解法制备纳米 TiO_2 膜修饰电极.在酸性介质中纳米 TiO_2 膜修饰电极对 ONP 的还原具有很高的异相电催化活性, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ 电对中的 $\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}$ 氧化还原电对作为媒质间接电还原 ONP 为邻氨基苯酚(OAP).在 50°C 使用纳米 TiO_2 膜阴极间接电还原 ONP 为 OAP 的电流效率达 90% 以上,产物纯度为 99.1%.

三、展望

电合成氨基化合物为重要的绿色化学之一.随着氨基电合成研究的深入,包括机理的研究,磁场效应、纳米、超声、微乳化电解等新技术的应用研究^[15,16],实现核能与太阳能的利用,工业化电合成氨基化合物必将具有更大的竞争性,电合成氨基化合物作为可持续发展的“绿色合成”工艺,受到越来越多的重视.

参考文献

- [1] Trost B M. The atom economy—a research for synthetic efficiency [J]. Science, 1991, 254: 471-477
- [2] 高全昌,陈栓虎,王爱戎等.电化学法还原对硝基苯[J].西北大学学报(自然科学版),1995,25(2): 107-109

- [3] 马淳安, 童少平, 高晓萍等. 3,5-二氯苯胺的电化学合成[J]. 有机化学, 1998, 18(4): 334-336
- [4] 高全昌, 陈栓虎, 王卫东. 电化学合成对苯二胺[J]. 辽宁化工, 1995, (2): 34-35
- [5] 林轩, 刘康林, 彭燕明等. 苯胺的电合成研究[J]. 湛江师范学院学报(自然科学版), 2000, 21(2): 44-47
- [6] 马淳安, 张文魁, 黄辉等. 硝基苯电解合成氨基苯酚的工业化试验[J]. 高等化学工程学报, 2001, 15(5): 453-457
- [7] 王留成, 赵建宏, 宋成盈等. 对氨基苯酚合成工艺最新进展[J]. 精细与专用化学品, 2002, (18): 24-25
- [8] 顾家山, 褚道葆, 周幸福等. 间接电还原合成氟哌酸中间体氟氯苯胺的研究[J]. 精细化工, 1999, 16(4): 31-34
- [9] Jan T, Dupas B, Floner D et al, Electrosynthesis of dibenzonaphthyridine derivatives from 2,2-(2-nitrobenzyl)-2-substituted-acetonitriles [J]. Tetrahedron Letters, 2002, 43(34): 5949-5952
- [10] 张胜帮, 张学俊. 电合成 4-氨基-4'-氯二苯甲酮的研究[J]. 精细化工, 2003, 20(5): 291-293
- [11] Popova N G, Novikov V T, Electroreduction of a Sodium Salt of 4-Nitrosodiphenylamine [J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2001, 37(1): 42-45
- [12] Iikiti H, Rekik N, Thomalla M. Electrocatalytic hydrogenation of phenol in aqueous solutions at a Raney nickel electrode in the presence of cationic surfactants [J]. Application of Electrochemistry, 2002, 32(6): 603-609
- [13] 郭玉良, 胡熙恩. 4-氨基吡啶电化学合成工艺研究[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(4): 562-566
- [14] 褚道葆, 姚文俐, 王金平等. 邻硝基苯酚在纳米 TiO₂ 膜修饰电极上的异相电催化还原[J]. 应用化学, 2004, 21(10): 1006-1010
- [15] Rusling J F. Green synthesis via electrolysis in microemulsions [J]. Pure & Applied Chemistry, 2001, 73(12): 1895-1905
- [16] Kokoh K B, Belgsir E M. Electrosynthesis of furan-2,5-dicarbaldehyde by programmed potential electrolysis [J]. Tetrahedron Letters, 2002, 43(2): 229-231

A Progress on Electro-syntheses of the Amino-compounds

ZHANG Shengbang

(School of Applied Technology of Wenzhou University, Wenzhou, China 325035)

Abstract: The paper has introduced the advance and progress of amino-compounds organic electro-syntheses. It has summarized the phenomena that the way of organic electrolytic synthesis is the development orientation of the amino-compounds synthesis and will be an important green chemistry in the 21st century by reviving progress of the researching of the amino-compounds synthesis such as 4-chloroaniline, 3,5-dichloroaniline, p-phenylene diamine, aniline, p-aminophenol, 3-Cl-4-F-aniline and 4-amino-4'-chloride bisbenzenone.

Key words: Amino-compounds; Electrolytic synthesis; Green chemistry