

# 异黄樟油素电氧化的机理研究

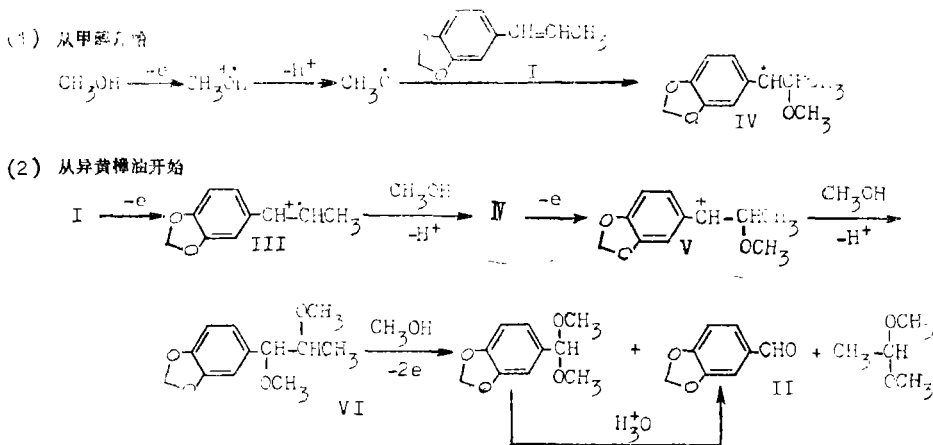
方忠安 杨绮琴 刘冠昆  
(化学系)

**摘要** 用循环伏安法与旋转环盘电极法研究了含甲醇溶剂中异黄樟油素在铂电极上氧化的电极过程,提出了生成胡椒醛的电极反应步骤。分析结果表明,电解产物中含有胡椒醛。

**关键词** 电氧化, 异黄樟油素, 胡椒醛

异黄樟油素是制备胡椒醛的主要原料,生产方法至今仍用化学氧化法,氧化剂为重铬酸钾或臭氧,产率在50%左右。化学氧化法的主要缺点是污染严重,腐蚀容器,条件苛刻,而电氧化法可避免这些问题。1984年日本发表异黄樟油素二阶段电氧化(先由原料电氧化为双醇,分离出双醇后进行第二阶段电氧化)可得胡椒醛<sup>[1]</sup>,后来我国也有类似的报道<sup>[1]</sup>,分阶段电氧化工艺复杂,第一阶段原料的转化率低。但不分阶段将异黄樟油素电氧化为胡椒醛还未见报道。在甲醇及高氯酸铵体系中以铂为电极,氧化均苯二烯可得苯甲醛<sup>[2]</sup>,甲醇和芳香系衍生物的混合物阳极氧化,主要是支链被氧化的产物<sup>[3]</sup>,因此直接电氧化异黄樟油素(I)一阶段生成胡椒醛(II)是有可能的。

参考文献[2]和[3],预计异黄樟油素在以甲醇为主要溶剂的体系中电氧化为胡椒醛可能的反应步骤为:



本文1991年3月28日收到

1) 周鸿勋, 王超, 第五届全同电化学会议论文摘要集(三), 3C16, 1989, 济南

中间产物Ⅳ还可变为二聚产物或与Ⅰ作用生成多聚产物, 中间产物Ⅴ还可脱 $H^+$ 生成烯醚, 产物胡椒醛还可进一步氧化为羧酸, 并转变为酯。

异黄樟油素在含甲醇体系中电氧化机理如何, 这是本文研究的主要内容。

## 1 实验部分

研究所用异黄樟油素是将广州百花香料厂产品过滤、蒸馏提纯而得, 其纯度大于98%。四乙基高氯酸铵(TEAP)用分析纯氢氧化钠、硝酸银、四乙基溴化铵和高氯酸自制。

循环伏安曲线测量使用普林斯顿 PAR173 型恒电位/恒电流仪。旋转环盘电极法(RRDE)使用日本HR-103旋转环盘电极(铂环外径 $r_3=0.605\text{cm}$ , 绝缘环外径 $r_2=0.432\text{cm}$ , 铂盘半径 $r_1=0.405\text{cm}$ )和HR-101B双恒电位仪。

电解产物经水蒸汽蒸馏分离得到固体混合产物, 用红外光谱检测混合产物中的羰基化合物, 用紫外光谱确定混合产物中是否存在胡椒醛。

## 2 结果和讨论

### 2.1 循环伏安曲线法

图1(a)曲线1是用铂电极在以甲醇为溶剂和 $NH_4ClO_4$ 为支持电解质的体系中测得的循环伏安曲线, 开始发生电氧化的电位为 $1.10\text{V}$ (vs.aq.S.C.E., 下同)。加入异黄樟油素后, 循环伏安曲线为曲线2, 开始电氧化的电位为 $0.85\text{V}$ 。因此, 在铂电极上首先被氧化的是异黄樟油素, 两条曲线都具有不可逆电荷传递反应的特征。改用 $NaClO_4$ 作支持电解质, 测得的循环伏安曲线如图1(b)所示, 异黄樟油素开始氧化的电位 $0.95\text{V}$ 也是负于甲醇的氧化电位 $1.22\text{V}$ 。若用甲醇-乙腈混合溶剂和TEAP电解质时, 没有异黄樟油素的曲线(图1(c)曲线1)出现两个转折, 相应于 $1.4\text{V}$ 的是甲醇氧化, 相应 $1.85\text{V}$ 的是乙腈的氧化。在混合溶剂中异黄樟油素氧化的起始电位为 $0.95\text{V}$ (见图1(c)曲线2)。(b)和(c)都象(a)那样, 显示甲醇、异黄樟油素电氧化的不可逆性。

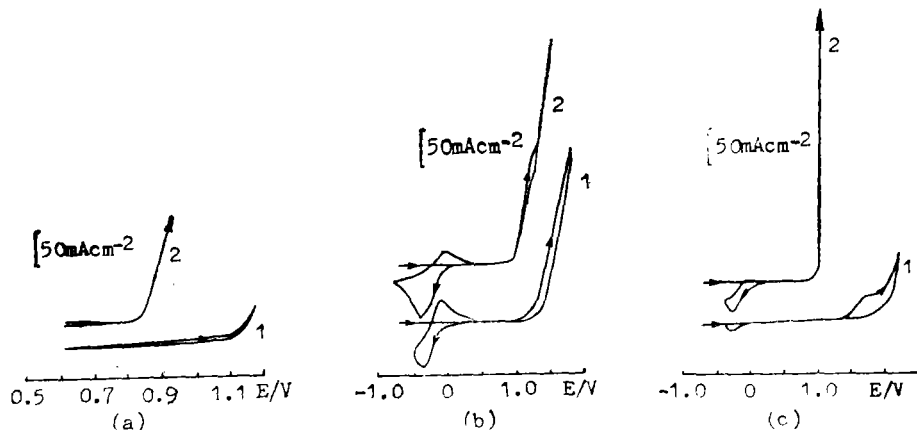


图1 异黄樟油素(I)在铂电极上氧化的循环伏安曲线

Fig. 1 Voltammograms of isosafrole oxidized on Pt

- (a)  $0.27\text{mol/L}$   $NH_4ClO_4$ 的甲醇溶液, 1. 空白, 2.  $0.29\text{mol/L}$  I,  $40^\circ\text{C}$ ,  $200\text{mVs}^{-1}$   
 (b)  $0.30\text{mol/L}$   $NaClO_4$ 的甲醇溶液, 1. 空白, 2.  $0.33\text{mol/L}$  I,  $22^\circ\text{C}$ ,  $200\text{mVs}^{-1}$   
 (c)  $0.22\text{mol/L}$  TEAP的甲醇-乙腈(1:1体积比), 1. 空白, 2.  $0.33\text{mol/L}$  I,  $40^\circ\text{C}$ ,  $200\text{mVs}^{-1}$

图1(b)和(c)的起扫电位为 $-0.80\text{V}$ , 经氧化后回扫到 $-0.3\sim-0.5\text{V}$ 时, 出现阴极峰, 其中(b)在第二循环时还明显出现其对应的阳极峰。阴极峰仅在扫描速度较快时( $500\text{mVs}^{-1}$ 、 $200\text{mVs}^{-1}$ )才出现, 而在扫描速度较慢时( $50\text{mVs}^{-1}$ 、 $8\text{mVs}^{-1}$ 和 $2\text{mVs}^{-1}$ )不出现, 这些事实说明反应的某一不稳定中间产物能在较负的电位(负于 $-0.2\text{V}$ )下被还原, 其电荷传递是准可逆的。由阴极峰出现与扫描速度的关系, 算出此不稳定中间产物的寿命为 $10\sim 30\text{s}$ 。

## 2.2 旋转环盘电极研究法

研究所用RRDE的 $r_2/r_1=1.067$ ,  $r_3/r_2=1.400$ , 按文献[4]之表所列数据内插得到只与电极几何参数有关的收集系数 $N=0.4578$ 。首先研究了异黄樟油素-TEAP-甲醇-乙腈体系。

根据循环伏安曲线图1(c)的结果选择环电位为 $-0.60\text{V}$ , 在此电位下盘电极上所产生的中间产物已能在环上绝大部分被还原。在转速 $\mu=100\text{rpm}$ 时, 盘电极电位以扫描速度 $\nu=170\text{mVs}^{-1}$ 扫描的 $E_D-I_D$ 和 $E_D-I_R$ 曲线如图2所示。

从图2可见,  $E_D-I_D$ 曲线正扫部分仅在 $1.0\text{V}$ 处起一个波, 由前面得知这是异黄樟油素氧化引起的。随着 $E_D$ 向正移, 盘上产生的中间物越来越多, 浓度越来越大, 环电流因而持续增大。 $E_D$ 回扫时, 环电流出现三个峰, 从左到右分别对应于中间产物V、IV、III。峰的出现是由于III脱附滞后, IV的副反应及V的随后反应减少了环上能检测到的III、IV、V的总量。但是当电极转速较大时, 副反应、随后反应及脱附滞后的影响会很小,  $E_D-I_R$ 曲线峰分不开, 只有一个峰, 事实上, 实验发现转速 $500\text{r.p.m.}$ 以上的 $E_D-I_R$ 曲线只有一个峰, 回扫时出现负滞环。 $E_D$ 最大时的 $-I_R/N I_D$ 与 $\mu$ 、 $\nu$ 的关系示于表1, 表明在环上能收集到的中间产物的比率随 $\mu$ 的增大而增大。

研究体系为异黄樟油素- $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ -甲醇, 异黄樟油素- $\text{NaClO}_4$ -甲醇的 $E_D-I_D$ 、 $E_D-I_R$ 曲线与图2曲线形状虽稍有差别, 但 $E_D-I_R$ 曲线都同样出现3个阴极峰, 这也是中间产物III、IV、V在环上还原所引起的。

参照前面提出的电极反应历程, 中间产物V经化学转化后进一步电荷传递便可得到产物胡椒醛, 电解产物确实被检出胡椒醛(见后), 但RRDE法曲线没有反映出VI的氧化, 可能由于VI的氧化更容易, 其产物还原较困难。实验结果表明前面所提的反应历程是合理的, 异黄樟油素电氧化为胡椒醛的历程相当复杂, 这是一个多步骤的电荷传递偶联均相化学反应, 即为ECECE机理。

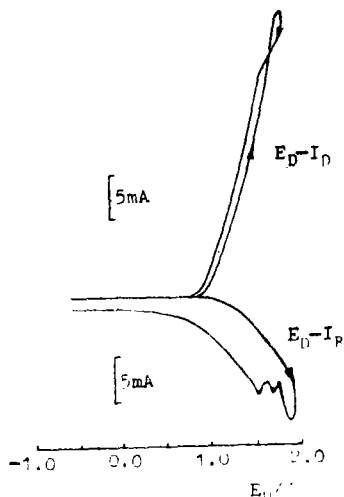


图2 异黄樟油素电氧化的旋转环盘电极法扫描曲线

Fig. 2 Scanning curves of isosafrole electrooxidized by RRDE method

体系为 $0.33\text{mol/L I} + 0.22\text{mol/L TEAP}$ 的甲醇-乙腈溶液,  $40^\circ\text{C}$ ,  $V_D=170\text{mVs}^{-1}$ ,  $\mu=100\text{rpm}$ ,  $E_R=-0.60\text{V}$

表1 不同转速下的 $-I_R/NI_D$ Tab. 1  $-I_R/NI_D$  values at different r. p. m.

$u(\text{r.p.m.})$	100	200	500	1000	2000	
$v(\text{mvs}^{-1})$	170	0.667	0.841	0.860	0.874	0.874
	570	0.236	0.613	0.709	0.820	

## 2.3 电解试验

表2 电解条件及结果

Tab. 2 The conditions of electrolysis and the results

编号	体系	阳极	温度 (°C)	电流密度 ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	混合产物红外定性结果
No.1	0.33mol/L异黄樟油素 + 0.30mol/L $\text{NaClO}_4$ 的甲醇溶液	铂	22	96	羰基化合物为主
No.2	1.0mol/L异黄樟油素 + 0.30mol/L $\text{NaClO}_4$ 的甲醇溶液	铂	24	96	二聚、多聚产物为主
No.3	同No.1	铂	20	38	羰基化合物为主
No.4	0.33mol/L异黄樟油素 + 0.22mol/L TEAP的甲醇-乙腈(1:7)溶液	铂	40	38	羰基化合物与聚合物各占一定量
No.5	0.33mol/L异黄樟油素 + 0.22mol/L TEAP的甲醇-乙腈(1:3)溶液	铂	40	115	羰基化合物为主
No.6	0.37mol/L异黄樟油素 + 0.25mol/L $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ 的甲醇溶液	铂	40	77	羰基化合物与聚合物各占一定量

从表2看出在适当的条件下均可得到含羰基化合物为主的混合产物,当原料浓度增高时,电极表面自由基及I的量增多,二聚及多聚机会增加,聚合物增多。在含 $\text{NaClO}_4$ 的甲醇体系中,1.0mol/L异黄樟油素电解时的主要产物为聚合物,而0.33mol/L异黄樟油素电解时的主要产物为羰基化合物。

图3实线和虚线分别是No.5电解产物和胡椒醛的紫外光谱图,采用丙酮作溶剂,以丙酮为参比。本来胡椒醛在270nm左右有一个峰,但作为参比的丙酮也在那里有一个峰,故用丙酮作溶剂时胡椒醛的谱图就只有两个峰。从图3可见两条谱线的两个峰都十分符合,因此可以肯定No.5的电解产物中有一定量胡椒醛。No.1、No.3、No.4和No.6都有类似的结果。

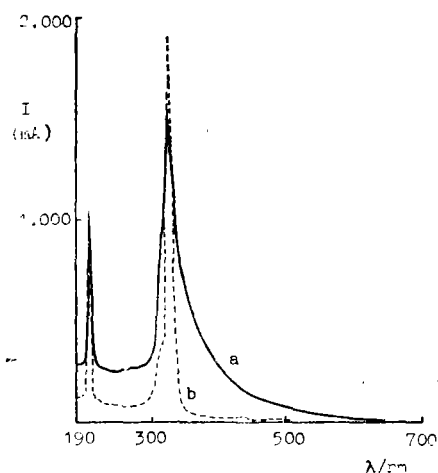


图3 电解产物 No.5(a)和胡椒醛(b)的紫外光谱图  
溶剂: 丙酮 参比: 丙酮

Fig. 3 The UV spectra of No.5 electrolytic products (a) and piperonal (b)

### 3 结 论

(1) 异黄樟油素在甲醇或甲醇-乙腈体系中电氧化时, 首先被氧化的是异黄樟油素, 异黄樟油素电氧化具有不可逆电荷传递的特征。

(2) 异黄樟油素在含甲醇溶剂中和以铂为电极电氧化为胡椒醛的历程是多步骤的电荷传递偶联均相化学反应。

(3) 异黄樟油素一步电解可得到含有胡椒醛的混合产物, 混合物的分离尚待研究。

### 参 考 文 献

- 1 Sigeru Torii, Kenji Vneyama, Kyoji Uede. *J Org Chem*, 1984, 49: 1830
- 2 Tadao Inoue, Kikuhiko Koyama, Toru Matsuoka *et al*, *Bull Chem Soc Japan*, 1967, 40: 162
- 3 Bard A J, Henning Lund. *Encyclopedia of Electrochemistry of Elements*, 1978, 11: 208
- 4 Albery W J, Bruckenstein S. *Trans Faraday Soc*, 1966, 62: 1920

## Study on the Mechanism of Electrooxidation of Isosafrole

*Fang Zhongan\* Yang Qiqin Liu Guankun*

**Abstract** The electrode process of isosafrole oxidized on platinum electrode in the solvent containing methanol has been studied by cyclic voltammetry method and rotating ring-disk electrode method. The kinetics for the formation of piperonal is considered as the charge transfer steps coupled homogeneous chemical reactions. Products containing piperonal have been obtained by electrolysis.

**keywords** electrooxidation, isosafrole, piperonal

\* Department of Chemistry