

2008-08-28

Electrochemical Reductive Behaviors of 3,4,5,6-tetrachloro-2-trichloromethylpyridine at Ag Electrode

Chun-an Ma

Yi-jiao Hu

Ying-hua Xu

Recommended Citation

Chun-an Ma, Yi-jiao Hu, Ying-hua Xu. Electrochemical Reductive Behaviors of 3,4,5,6-tetrachloro-2-trichloromethylpyridine at Ag Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(3): 253-257.

DOI: 10.61558/2993-074X.1901

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss3/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

3, 4, 5, 6-四氯-2-三氯甲基吡啶在 Ag 电极上的电还原行为

马淳安*, 胡义娇, 徐颖华

(浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要: 应用循环伏安法研究了在乙腈和水的混合溶液中 3, 4, 5, 6-四氯-2-三氯甲基吡啶于银电极上的电化学行为及其脱氯反应. 实验表明: 3, 4, 5, 6-四氯-2-三氯甲基吡啶在银电极上的电化学还原是扩散控制的不可逆过程, 并有伴随后续化学反应的特征; 温度对反应有促进作用. 求得 3, 4, 5, 6-四氯-2-三氯甲基吡啶在乙腈和水的混合溶液 (体积比 5:1) 中的扩散系数 $D=3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

关键词: 3, 4, 5, 6-四氯-2-三氯甲基吡啶; 银电极; 电还原

中图分类号: O646

文献标识码: A

二氯甲基吡啶类化合物是一类高效低毒的农药, 广泛用于杀虫剂、除草剂、杀真菌剂^[1]. 其中 3, 4, 5, 6-四氯-2-三氯甲基吡啶是一种较好的杀真菌剂, 它对奥里斯葡萄球菌、稻瘟菌非常有效; 同时它还是一种较好的除草剂, 对猪草、狐尾草等有特效^[2]. 这类化合物目前主要的合成方法是用金属离子在酸性条件下还原三氯甲基吡啶^[3], 其缺点是成本高、反应速率慢、选择性低、废物处理困难. 近年来随着环保要求的提高, 绿色合成已逐步取代了污染严重的化工工艺^[4]. 美国陶氏化学公司采用电还原方法合成的 3, 4, 5, 6-四氯-2-三氯甲基吡啶和 2, 3, 5, 6-四氯-4-二氯甲基吡啶产率较高, 但缺点是选用了有毒的汞电极^[2]. 现今, 汞电极的使用因其剧毒已在生产中逐步被淘汰. 因此, 选择合适的其他电极材料成为关键.

研究发现, 银电极对有机卤化物的脱卤有较好的催化作用^[5-7]. 本课题组曾以银为电极电还原 3, 4, 5, 6-四氯吡啶甲酸合成 3, 6-二氯吡啶甲酸除草剂并已实现工业化^[8]. 本文在美国 Dow 化学公司研究的基础上继续使用银电极作了一些基础研究, 探索银电极上 3, 4, 5, 6-四氯-2-三氯甲基吡啶 (以下简称七氯吡啶) 的电还原方法.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器: CH1660c 电化学工作站 (上海辰华), PT101 超声清洗仪 (BRANSON, 德国), 三电极体系, 工作电极为 Ag 电极 (自制, $A=0.48 \text{ cm}^2$), 对电极用 213 型铂电极 (江苏电分析仪器厂), 饱和甘汞电极 (江苏江分电分析仪器厂) 为参比电极.

主要试剂: 七氯吡啶 (纯度 99% 以上), 乙腈, 乙醇, 氢氧化钠均为分析纯.

1.2 电极处理

Ag 电极经过金相砂纸和氧化铝抛光, 依次用稀 HCl 乙醇和蒸馏水超声清洗; 铂电极依次经稀 HCl 乙醇和蒸馏水超声清洗.

1.3 电化学测试

循环伏安测试以四丁基高氯酸铵 ($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ (即 TBAP)) 作支持电解质, 浓度 0.1 mol/L, 溶剂为乙腈和水 (体积比 5:1) 的混合物, 实验开始前向电解池通干燥 N_2 气 30 min, 除去溶液中的溶解氧.

2 结果与讨论

2.1 七氯吡啶在 Ag电极上的循环伏安行为

图 1 分别示出 Ag 电极在空白溶液 (a) 和底物含 10 mmol/L 七氯吡啶的溶液 (b) 的循环伏安曲线. 由图可见, 曲线 a 没有明显的阴极反应迹象, 而曲线 b 则在 -1.2 V 左右出现了明显的阴极还原峰. 但反向扫描时又不显示对应的氧化峰, 可见在 Ag 电极上, 七氯吡啶发生的是一个完全不可逆的电还原反应.

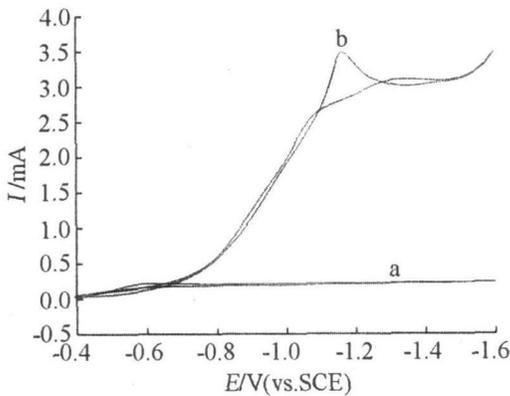


图 1 Ag 电极上七氯吡啶的循环伏安曲线
扫描速率: 100mV/s T: 288K

Fig 1 Cyclic voltammograms of the heptachloropyridine at Ag electrode scan rate, 100mV/s T: 288K
a) 0.1mol/L TBAP in CH₃CN + water (5:1), b) 10mmol/L heptachloropyridine + 0.1mol/L TBAP in CH₃CN + water (5:1)

2.2 扫描速率对电极反应的影响

图 2 示出上述 10 mmol/L 七氯吡啶溶液在不同扫描速率下的循环伏安曲线. 如图, 随着扫描速率的增大, 峰电流增加, 峰电位负移. $I_p \propto v^{1/2}$, 符合完全不可逆反应的特征^[9]. 以峰电流对扫速平方根作图, 结果如图 3 所示. 直线方程为:

$$I_p = 1.6 + 5.5 \times v^{1/2}, \quad R = 0.99 \quad (1)$$

说明七氯吡啶在 Ag 电极界面的反应受扩散步骤控制.

据文献 [9], $I_p \sim v^{1/2}$ 理论方程可表示为:

$$I_p = 0.4958 \times 10^{-3} nF^{3/2} A (RT)^{-1/2} D^{1/2} C^* v^{1/2} (\alpha n_s)^{1/2} \quad (2)$$

式中 I_p 是反应的峰电流, n 是反应的电子数, A 是电极表面积 (cm^2), D 是扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

C^* 是本体溶液中反应物的浓度, v 是扫描速率, α 是传递系数, n_s 是控制步骤的反应电子数.

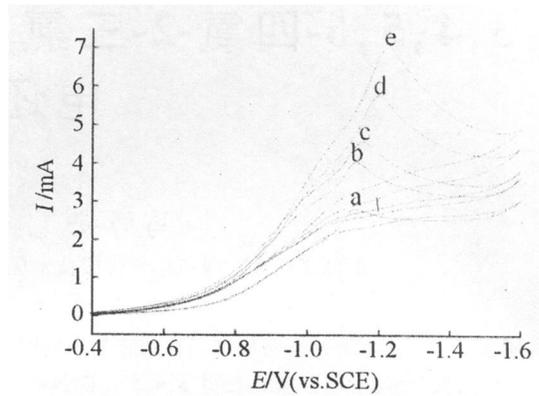


图 2 七氯吡啶 (10 mmol/L) 在含有 0.1 mol/L TBAP 的乙腈-水混合溶液中于 Ag 电极上不同扫速下的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammograms of the heptachloropyridine (10 mmol/L) in CH₃CN + H₂O containing 0.1 mol/L TBAP at Ag electrode with different scan rates (mV/s) T=288K, a) 50, b) 200, c) 300, d) 500, e) 1000

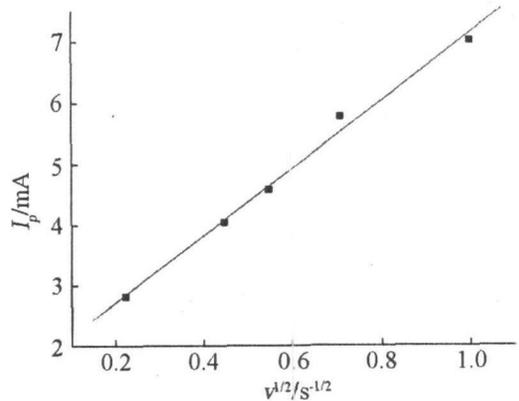


图 3 图 2 峰电流 I_p 随与扫描速率平方根 $v^{1/2}$ 的变化

Fig 3 Variation of the I_p with $v^{1/2}$ for the heptachloropyridine (10mmol/L) in CH₃CN + H₂O containing 0.1mol/L TBAP for Ag electrode (as Fig 2) at 288K

依此可求得该反应体系的扩散系数

$$D = 1.7 \times 10^{-5} (\text{cm}^2 / \text{s}) \quad (3)$$

又图 2 示明, 还原峰电位随扫速增加而负移, E 与 v 之间变化关系如图 4 所示. 可以清楚地看出, 随着扫速的增大, $\partial E / \partial v$ 的值逐渐变小, 表明该电极过程具有随后不可逆化学反应的特征^[10].

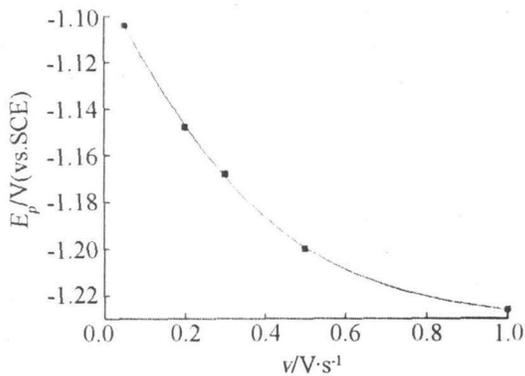


图 4 峰电位 E_p 与扫描速率 v (由图 2) 之间的关系

Fig 4 Variation of peak potential (E_p) with scan rate (v) for the heptachloropyridine (10mmol/L) in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ containing 0.1mol/L TBAP at Ag electrode (as Fig 2)

2.3 浓度影响

图 5 为七氯吡啶在含有 TBAP 的乙腈水溶液中于不同浓度下的循环伏安图. 由图可见, 随着七氯吡啶浓度增加, 峰电流增大.

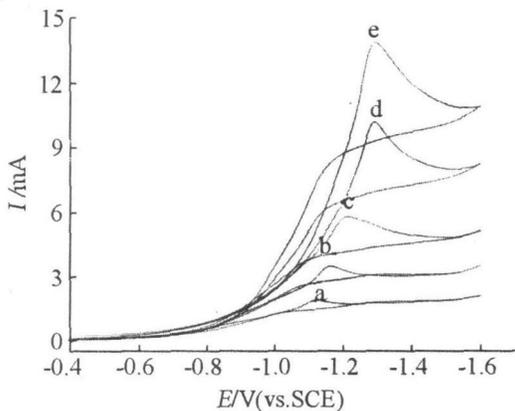


图 5 不同浓度的七氯吡啶在 0.1mol/L TBAP 的乙腈和水的混合溶液中的循环伏安图
扫速: 100mV/s T: 288K

Fig 5 Cyclic voltammograms of heptachloropyridine at various concentrations in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ containing 0.1mol/L TBAP
scan rate, 100mV/s T: 288K. a~e/mmole · L⁻¹: 5, 10, 20, 30, 40

据图, 以峰电流 I_p 对七氯吡啶浓度 C 作图, 在 5~40 mmol/L 范围内, 可得良好的线性关系, 如图 6. 其线性回归方程为:

$$I_p = -0.136 + 342C \quad R = 0.99 \quad (4)$$

进一步佐证此反应由扩散控制.

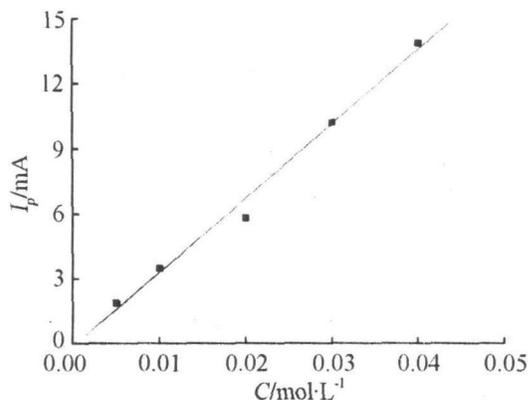


图 6 峰电流与七氯吡啶浓度的关系图

Fig 6 Variation of I_p vs concentrations of heptachloropyridine in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ containing 0.1mol/L TBAP

根据方程 (2) 可求得该反应体系的扩散系数

$$D = 4.7 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (5)$$

2.4 温度影响

实验表明, 温度对七氯吡啶在 Ag 电极上的反应有促进作用, 即如图 7 所示. 随着温度的升高其伏安扫描峰电流增大. 这可能由于温度升高有利于反应物的扩散. 但此处影响反应的温度系数较小, 正说明该反应电化学步骤比较迅速, 不是控制步骤.

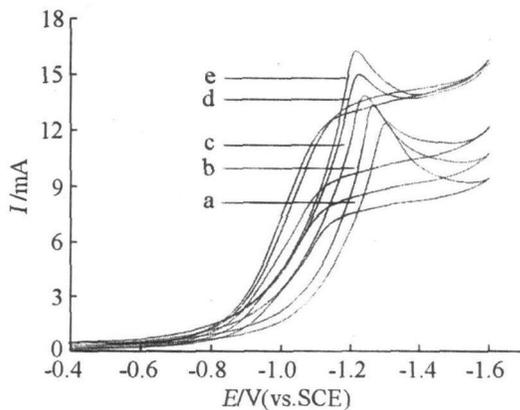


图 7 不同温度下 30mmol/L 七氯吡啶在 0.1mol/L TBAP 的乙腈和水的混合溶液中的循环伏安图
扫速: 100mV/s

Fig 7 Cyclic voltammograms of 30mmol/L heptachloropyridine in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ containing 0.1mol/L TBAP at different temperatures. scan rate, 100mV/s
a~e(T/K): 288; 293; 298; 303; 308

2.5 电势阶跃测试

图 8和图 9分别是应用计时电量法测得的 $Q \sim t$ 曲线及其拟合的 $Q \sim t^{1/2}$ 直线.

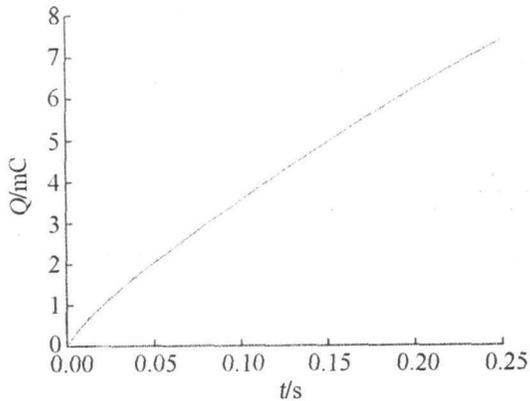


图 8 10mmol/L七氯吡啶在银电极的电量~时间曲线
T: 288K

Fig 8 Charge~time curve for 10mmol/L heptachloropyridine in $CH_3CN + water$ containing 0.1mol/L TBAP at 288K

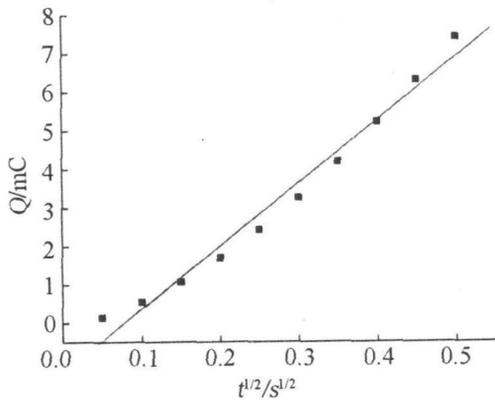


图 9 Q 与 $t^{1/2}$ 关系图 T: 288K

Fig 9 Charge vs $t^{1/2}$ T: 288K

$$Q = -1.27 + 16.36 t^{1/2} \quad (6)$$

根据 Cottrell积分方程

$$Q_d = \frac{2nFAD_0^{1/2} C_0^* t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (7)$$

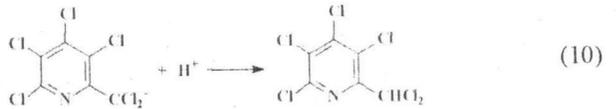
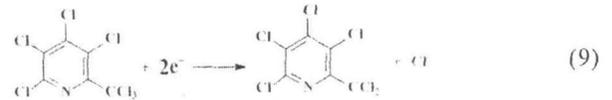
可求得该体系的扩散系数

$$D = 2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s} \quad (8)$$

3 反应机理推测

据图 1, 在 -1.2 V 左右时出现一个较大的还原峰, 而在 $-0.4 \sim -2.0 \text{ V}$ 下进行恒电位电解时, 则发现阴极主要产物为 3, 4, 5, 6四氯-2-二氯甲基吡啶;

阳极发生析氧反应. 根据该反应具有随后化学反应的特征, 推测其阳极反应过程为:



如在更高电位下电解则同时发现有大量 3, 4, 5, 6四氯-2-氯甲基吡啶和少量 3, 4, 5, 6四氯-2-甲基吡啶生成. 由此进一步推测上述 3, 4, 5, 6四氯-2-二氯甲基吡啶在高电位下可继续脱氯还原.

4 结 论

银电极对七氯吡啶的脱氯还原有较好的催化作用. 其电极反应是由扩散控制的不可逆过程, 且具有随后化学反应的特征; 温度对反应有促进作用但影响很小; 根据 3种不同方法求得七氯吡啶在乙腈水中的扩散系数, 误差 D 均在一个数量级之内, 平均值 $D = 3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ 其对应的脱氯反应为: 七氯吡啶先在银电极上得到两个电子形成负离子和氯离子, 负离子与氢离子结合形成 3, 4, 5, 6四氯-2-二氯甲基吡啶, 并且在更高电位下产物可继续脱氯还原.

参考文献 (References):

- [1] Sudarshan K Malhotra Reduction of trichloromethylpyridines to dichloromethylpyridines, US 4499276 [P]. 1985.
- [2] James N Seiber Electrolytic reduction of halogenated halmethylpyridine, US 3687827 [P]. 1972.
- [3] Leo R Morris Midland Mich Preparation of (dichloromethyl) pyridines by reductive dechlorination, US 4260766 [P]. 1981.
- [4] Wang Daquan Ma Chun'an Development of chinese organic electrochemistry and industry [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007.
- [5] Sandra B Rondinini Patrizia R Mussini Federico Crippa et al Electrolytic potentialities of silver as a cathode for organic halide reductions [J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2: 491-496.
- [6] Sandra Rondinini Alberto Vertova Electrolysis on silver and silver alloys for dichloromethane and trichloromethane dehalogenation [J]. Electrochimica Acta

- 2004, 49: 4035-4046.
- [7] Silvia Ardizzone Giuseppe Cappelletti Patrizia Romana Mussini et al Adsorption competition effects in the electrocatalytic reduction of organic halides on silver [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, 532: 285-293.
- [8] Ma Chun-an Xu Yinghua Zhu Yinghong et al Electrocatalytic reduction of 3, 4, 5, 6-tetrachloropyridine acid on roughened silver electrode [J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2006, 34(5): 473-477.
- [9] Nicholson R S Shin I Theory of stationary electrode polarography Single scan and cyclic methods applied to reversible irreversible and kinetic systems [J]. Analytical Chemistry, 1964, 36(4): 706-723.
- [10] Anson F. Electrochemistry and electroanalytical chemistry [M]. Beijing Peking University Press, 1981.
- [11] Ma Chun-an Introduction to synthetic organic electrochemistry [M]. Beijing Science Press, 2002.

Electrochemical Reductive Behaviors of 3, 4, 5, 6-tetrachloro-2-trichloromethylpyridine at Ag Electrode

Ma Chun-an^{*}, Hu Yi-jiao Xu Ying-hua

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology
Zhejiang University of Technology Hangzhou 310032, China)

Abstract: The electrochemical reductive behavior of 3, 4, 5, 6-tetrachloro-2-trichloropyridine (heptachloropyridine) on silver electrode in the mixture of acetonitrile and water solutions containing TBAP was investigated by cyclic voltammetry. The influences of scan rate, concentration and temperature on the electrochemical behavior were discussed. It was shown that the reduction of heptachloropyridine on the silver electrode was a diffusion-controlled irreversible process. The diffusion coefficient of heptachloropyridine in the acetonitrile solution was $3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. The mechanism of the dechlorination of 3, 4, 5, 6-tetrachloro-2-trichloropyridine was also discussed.

Key words: 3, 4, 5, 6-tetrachloro-2-trichloropyridine; silver electrode; electro-reduce