

2000-02-28

## Cathodic Indirect Electro-Oxidation—Organic Electro-Synthesis Dimethyl Sulfone

Deng-ping GU

Rui-zhi WANG

Hong-kun ZHANG

Xue-ying ZHANG

Wei LI

---

### Recommended Citation

Deng-ping GU, Rui-zhi WANG, Hong-kun ZHANG, Xue-ying ZHANG, Wei LI. Cathodic Indirect Electro-Oxidation—Organic Electro-Synthesis Dimethyl Sulfone[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(1): Article 15.

DOI: 10.61558/2993-074X.3213

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss1/15>

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.

文章编号: 1006-3471(2000)01-0084-05

# 阴极间接电氧化 ——二甲基砷的有机电合成( )

顾登平<sup>1\*</sup>, 王瑞芝<sup>1</sup>, 张宏坤<sup>1</sup>, 张雪英<sup>1</sup>, 李 玮<sup>2</sup>, 崔宝秋<sup>1</sup>

(1. 河北师范大学电化学研究所, 河北 石家庄 050016;

2. 日本东京工业大学, 综合理工学院, 电子化学专攻系 日本东京)

**摘要:** 本文建立一种阴极间接电氧化体系, 以  $\text{WO}_5^{2-} / \text{WO}_4^{2-}$  催化阴极还原生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 间接氧化二甲基亚砷(DMSO), 得到产品二甲基砷. 阴极间接电氧化体系具有重要的理论意义和普遍的应用价值. 本文研究了各种因素对生成二甲基砷电流效率的影响, 获得了最佳工艺条件, 电流效率大于 70%, 母液可循环使用无污染.

**关键词:** 有机电合成, 阴极间接电氧化, 制备二甲基砷

**中图分类号:** TQ 151.4

**文献标识码:** A

作者曾研究过利用  $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$  作为电解媒质, 由阳极间接电氧化法研制氯代和氟代苯甲醛系列产物, 而且成功地进行了 20 吨/年规模的中试性生产, 以  $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$  作为间接电氧化媒质具有媒质易得、价格低廉、易于实现工业化等优点, 但其氧化能力并非最佳, 虽能成功地氧化一些氯代苯甲醛和对氟苯甲醛等简单的有机物, 而对一些较复杂的有机化合物则尚有待于进一步研究. 而关于阴极间接电氧化体系的研究国内尚属空白.

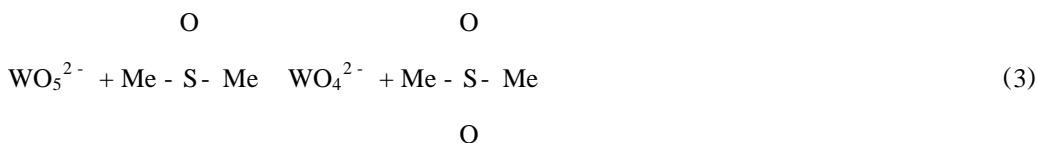
为研究阴极间接电氧化, 必须建立一个阴极间接电氧化体系. 通常利用由  $\text{O}_2$  在阴极还原得到的  $\text{H}_2\text{O}_2$  或  $\text{O}_2^-$  作为阴极氧化的氧化剂, 其中水介质  $\text{H}_2\text{O}_2$  最为典型. 然而为了增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化能力, 可将由阴极得到的  $\text{H}_2\text{O}_2$  再与金属离子如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{V}^{4+}$ 、 $\text{Cu}^+$  等反应产生  $\text{HO}\cdot$  自由基(即所谓电化学法产生的 Fenton 试剂). 在非水溶液中阴极产生的  $\text{O}_2^-$  离子亦是活性高的氧化剂. 但有时往往由于过强的氧化性, 反而导致反应的低选择性. 事实上, Fenton 试剂也只能成功地应用于简单分子的阴极氧化. 而在钨酸盐催化下的  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系, 则可用于如硫醚、胺类及烯烃类等较复杂的有机物的氧化. 本文以  $\text{WO}_5^{2-} / \text{WO}_4^{2-}$  体系催化阴极生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 氧化有机物二甲基亚砷(DMSO). 反应式如下:



收稿日期: 1999-07-23, 修订日期: 1999-10-02

\* 通讯联系人

基金项目: 河北省科委资助项目(992130851)



DMSO 阴极间接电氧化合成二甲基砷的示意如图 1.

图 1 表明,向阴极不断地通入氧气后,在阴极发生电还原,生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{WO}_4^{2-}$  进行反应,并产生氧化能力很强的  $\text{WO}_5^{2-}$ ;最后  $\text{WO}_5^{2-}$  将二甲基亚砷氧化为二甲基砷.实现了阴极间接电氧化的目的,得到所需的产品.将有机物和无机物分离后,钨酸盐可重复使用,不造成环境污染.

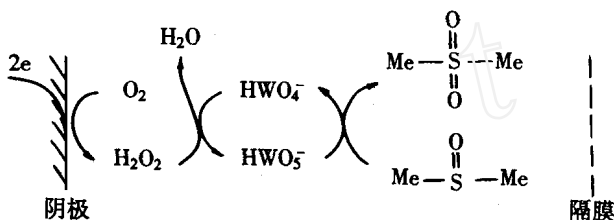


图 1 DMSO 阴极电氧化合成二甲基砷示意图

Fig. 1 Reaction scheme for the cathodic oxidation of DMSO to dimethyl sulfone

## 1 实验部分

实验采用 H 型阳离子膜电解槽,阴极为石墨板,阳极为 Pt. 阴极液为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ ,电解开始后再加  $17 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 DMSO 和  $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,阴极氧气以  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  不断通入. 电解液的 pH 值通过加  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  调节.

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 的影响

钨酸盐在不同 pH 的水溶液中有三种不同的存在形式:  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{HWO}_4^-$  和  $\text{WO}_4^{2-}$ . 当 pH 值低于 2 时,钨酸盐主要以  $\text{H}_2\text{WO}_4$  存在,且很容易在阴极被还原为金属 W. 相反,  $\text{WO}_4^{2-}$  虽然较  $\text{H}_2\text{WO}_4$  不易被还原,但在高 pH 时会加速  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解. 以上两种情况都不利于钨酸盐的催化作用,而且还会引起 DMSO 氧化电流效率的降低. pH=5 时,钨酸盐以  $\text{HWO}_4^-$  存在,且能与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成相应的  $\text{HWO}_5^-$ ,这时 DMSO 阴极氧化的电流效率最高,图 2 结果表明  $\text{HWO}_5^-$  具有最强的氧化能力.

### 2.2 温度的影响

钨酸盐与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应很快,生成二甲基

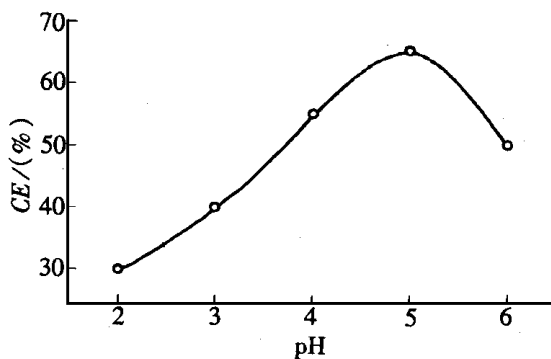


图 2 pH 对 DMSO 阴极氧化电流效率的影响

Fig. 2 Effect of pH on current efficiency for the cathodic oxidation of DMSO

Current density,  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; charge passed,  $2 \text{ Fmol}^{-1}$ ; temperature, 50

砷的电流效率主要决定于由  $O_2$  生成  $H_2O_2$  的电流效率和 DMSO 与  $HWO_5^-$  的反应速度. 低温通常有利于  $O_2$  的还原, 而高温有利于加快 DMSO 与  $HWO_5^-$  的反应速度, 但不利于  $O_2$  的还原. 经研究得出温度为 50 时达到最高电流效率(见图 3).

### 2.3 电流密度的影响

实验表明, 当电流密度为  $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 由  $O_2$  生成  $H_2O_2$  的电流效率和 DMSO 氧化生成二甲基砷的电流效率均最高. 此外  $\text{pH} = 5$  比  $\text{pH} = 4$  时的电流效率略高(见图 4).

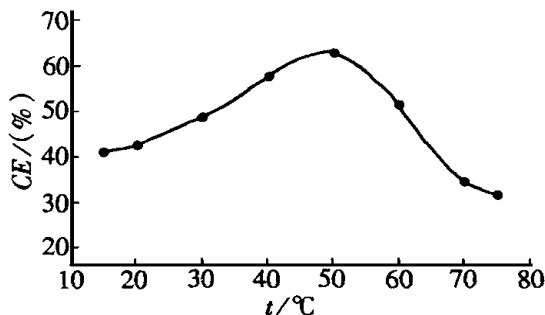


图 3 温度对 DMSO 阴极氧化电流效率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on current efficiency for the oxidation of DMSO  
Current density,  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  $\text{pH} 5$ ;  
charge passed,  $2 \text{ Fmol}^{-1}$

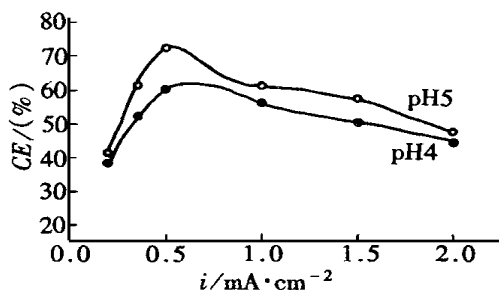


图 4 电流密度对 DMSO 阴极氧化电流效率的影响

Fig. 4 Effect of current density on current efficiency for the oxidation of DMSO  
Charge passed,  $2 \text{ Fmol}^{-1}$ ; temperature, 50

### 2.4 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 浓度的影响

实验表明, 当  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  浓度低于  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 生成的  $H_2O_2$ , 不能完全用于转化  $\text{HWO}_4^-$  为  $\text{HWO}_5^-$ , 且低浓度的  $\text{HWO}_5^-$  又不利于二甲基亚砷氧化成二甲基砷. 当  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  浓度高于  $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 电流效率几乎不变(见图 5).

### 2.5 电量的影响

电量对生成二甲基砷的电流效率无明显影响, 电流效率均在 70% 以上(见图 6).

## 3 结论

(1) 本文成功地以过钨酸盐/钨酸盐作为氧化还原媒质由催化阴极电产生的  $H_2O_2$  将二甲基亚砷氧化为二甲基砷, 电流效率超过 70%, 反应选择性好, 基本无副反应. 实验说明, 钨酸盐催化电产生的  $H_2O_2$ , 体系具有较强的氧化能力, 能氧化较复杂的有机物, 这正好弥补了阳极间接电氧化法中  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  等氧化还原媒质氧化能力不足的缺陷.

(2) 过钨酸盐/钨酸盐氧化还原媒质在反应过程中可重复再生, 建立的体系对环境不造成污染, 符合国家的环境保护战略.

(3) 本实验建立的阴极电氧化体系可用于多类复杂有机物如硫化物、羟胺、硫脲等物质的电化学研究, 拓宽了有机电合成的研究范围, 这将对我国的有机电合成研究工作的进展起到一

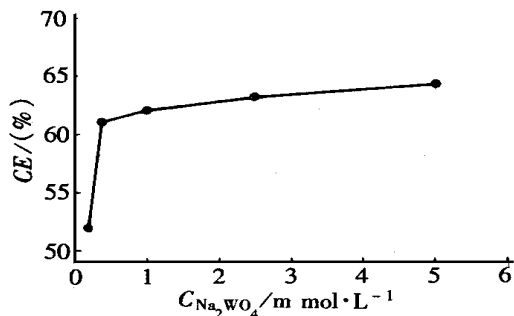


图 5  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  浓度对 DMSO 阴极氧化电流效率的影响

Fig. 5 Effect of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  on current efficiency for the oxidation of DMSO  
Current density,  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; pH 5; charge passed,  $2 \text{ Fmol}^{-1}$ ; temperature, 50

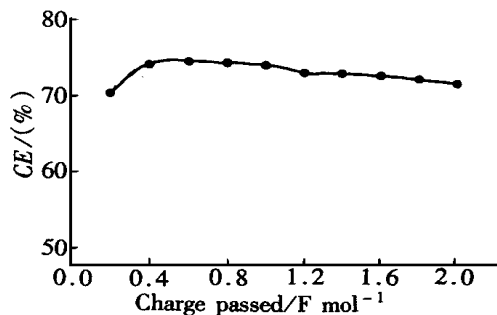


图 6 电量对 DMSO 阴极氧化电流效率的影响

Fig. 6 Effect of charge passed on current efficiency for the oxidation of DMSO  
Current density,  $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; pH 5; temperature, 50

定的推动作用.

## Cathodic Indirect Electro-Oxidation ——Organic Electro-Synthesis Dimethyl Sulfone

GU Deng-ping<sup>1\*</sup>, WANG Rui-zhi<sup>1</sup>, ZHANG Hong-kun<sup>1</sup>, ZHANG Xue-ying<sup>1</sup>, LI Wei<sup>2</sup>  
(1. Chem. Dept. of Hebei Normal Univ., Shijiazhuang 050016, China;  
2. Dept. of Elec. Chem., Tokyo Inst. of Tech. Tokyo, Japan.)

**Abstract:** A cathodic indirect electro-oxidation system was established for indirect electro-oxidize dimethyl sulfoxide to dimethyl sulfone with electro-reduction generated  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalyzed by the pertungstate/ tungstate ( $\text{WO}_5^{2-} / \text{WO}_4^{2-}$ ) redox mediator. Influences of current density, pH, temperature, and the current efficiencies etc. on the cathodic indirect electro-oxidation of dimethyl sulfone were investigated for determining optimum reaction conditions. The current efficiency reached more than 70%. Mother-liquid could be recycled to use without pollution.

**Key words:** Organic electro-synthesis, Cathodic indirect electro-oxidation, Preparation of demethyl sulfone

## References :

- [1] Yeager E. Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction[J]. *Electrochimica Acta.* ,1984 ,29(1) :1 527 ~ 1 537.
- [2] Sudoh M. Minamoto K. Makino T. and Hakamada H. Production of hydrogen peroxide in acidic solutions by electro dialysis of peroxide ions generated by electroreduction of oxygen in alkaline solutions[J]. *J. Chem. eng. Japan* ,1991 ,24(4) 456 ~ 471.
- [3] Hori Y. Murata A. Takahashi R. and Suzuki S. Electroreduction of CO to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>H<sub>4</sub> at a Copper Electrode in Aqueous Solutions at Ambient Temperature and Pressure[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1987(109) :5 022.
- [4] Vassiliev YB. Bagotsky V S. Osetrova N V. Khazova O A. and Mayorova N A. Electroreduction of carbon dioxide[J]. *J. Electroanal. Chem.* 1985 ,1 :189 ,271 ~ 273.
- [5] Bortolini O ,Difuria F ,Modena G and Seraglia R. Metal Catalysis in oxidation by Peroxidation by Dilute Hydrogen Peroxide Catalyzed by Molybdenum and Tungsten Derivatives under Phase transfer Conditions[J]. *J. Org. Chem.* 1985(50) :2 688.