

# 电化学合成桃金娘烯醛电极的制备及应用\*

## Preparation and Application of the Myrtenal Compound Electrode on Electrochemistry Synthesis

蒋锡福, 李 凝\*\*

JIANG Xi-fu, LI Ning

(桂林工学院材料与化学工程系, 广西桂林 541004)

(Department of Material and Chemical Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)

**摘要:**用电沉积和热处理方法制备  $\text{Cu}/\text{SnO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SeO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$  复合电极, 将该电极应用到  $\alpha$ -蒎烯氧化合成桃金娘烯醛的反应中, 探讨电流密度, 反应温度, 反应时间和 KOH 浓度对电化学合成桃金娘烯醛的影响。结果表明, 制备条件对电极的氧化性能有较大的影响, 较高的温度和较低电流密度有助于提高电极的氧化性能。合成桃金娘烯醛的最佳合成反应条件为: 电流密度  $90\text{mA}/\text{cm}^2$ , 温度  $50^\circ\text{C}$ , 反应时间 3.5h 和 KOH 浓度  $1\text{mol}/\text{L}$ 。在最佳条件下, 桃金娘烯醛的收率达 80.34%。该电极在反应过程中具有较好的使用寿命, 反应 35h 后, 桃金娘烯醛的收率只下降了 4.4%, 产物样品的 FT-IR 结果与文献相符。

**关键词:** 电化学合成 复合电极 桃金娘烯醛  $\alpha$ -蒎烯

**中图分类号:** O643.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2007)01-0059-04

**Abstract:** The  $\text{Cu}/\text{SnO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SeO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$  compound electrode is prepared using the electrodeposit and heat treatment method, and is used in the oxidation reaction of myrtenal and  $\alpha$ -pinene to probe into the influence of density of electric current, reaction temperature, reaction time, concentration of KOH on the electrochemistry reaction of myrtenal. The result shows that the higher temperature and lower density of electric current are helpful to enhance oxidization of electrode. The favourable conditions for synthesizing myrtenal are  $90\text{mA}/\text{cm}$  of electric current density,  $50^\circ\text{C}$  of temperature, 3.5h of reaction time and  $1\text{mol}/\text{L}$  of KOH. Under above conditions, the yield of myrtenal is up to 80.34%, and only drops by 4.4% after 3.5h of reaction. The FT-IR of myrtenal product is in conformity with the relative reference.

**Key words:** electrochemistry synthesis, compound electrode, myrtenal,  $\alpha$ -pinene

松节油的主要成分是  $\alpha$ -蒎烯, 其含量通常在 60% 以上。利用  $\alpha$ -蒎烯的化学性质可以合成一系列的精细化工原料或产品。桃金娘烯醛既是一种香料又是一种重要的化工中间体, 天然存在于桉树叶中, 由于其天然含量甚少, 难以满足市场需要<sup>[1~3]</sup>, 因此, 对它的合成具有一定的应用价值。

目前, 合成桃金娘烯醛主要采用  $\text{SeO}_2$  化学氧化

法, 但氧化剂的价格较高, 又是剧毒物质, 对环境污染较大, 回收率低, 制约了松节油的利用。杨明媚等<sup>[2]</sup>采用  $\text{C-Cr}_2\text{O}_3$  阴极电化学合成方法合成桃金娘烯醛, 虽然与化学法相比, 产品的收率提高了, 但电极的使用寿命较短。为了克服这个弊端, 本文制备一种复合电极  $\text{Cu}/\text{SnO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SeO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ , 并将其应用到  $\alpha$ -蒎烯电化学法合成桃金娘烯醛反应中, 探讨其对电化学合成的工艺条件和电极的使用寿命的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 电极的制备

将  $3\text{cm} \times 0.9\text{cm}$  铜片用砂纸打磨, 乙醇除油, 在 10% 的 HCl 溶液中浸泡 10min, 最后浸泡在草酸溶液

收稿日期: 2006-10-13

修回日期: 2006-11-29

作者简介: 蒋锡福(1962-), 男, 高级实验师, 主要从事化学合成教学与科研工作。

\* 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科攻 0630004-1D)资助。

\*\* 通讯作者。

中,备用。将 6g 的  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、2g 的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、3.2g 的 EDTA、2.5g 的  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ (对苯二酚)、0.8g 的  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaSO}_3$ 、0.5g 的  $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ (脲)、4.2g 的  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ,先后加入赫尔槽中,加 250ml 去离子水,搅拌器搅拌,在一定的温度和电流密度下电镀 20min,取出干燥,在马弗炉中 200℃ 煅烧 1h;取一定量的  $\text{SeO}_2$  溶于去离子水,  $\text{V}_2\text{O}_5$  溶于  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,将电极先后在  $\text{SeO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  溶液分别浸泡 3min,最后在马弗炉中 200℃ 煅烧 1h,制备一系列复合电极样品。并分别标记为 DJ- $t$ - $i$ ( $t$  表示电镀温度℃,  $i$  表示电流密度  $\text{mA}/\text{dm}^2$ )。

## 1.2 桃金娘烯醛的合成

将一定量的  $\alpha$ -蒎烯和配制好的不同摩尔浓度的 KOH、无水乙醇在一定的温度和电流密度下电解一定时间,得到金黄色溶液。实验装置如图 1 所示。

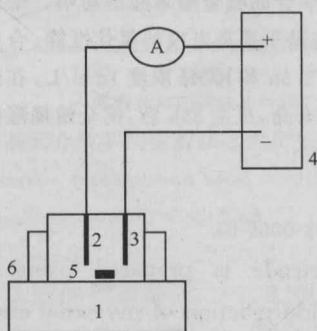


图 1 以复合电极为阳极制备桃金娘烯醛装置

Fig. 1 Installation picture of composite electrode for anode compare Myrtenal

compare Myrtenal

1. 磁力搅拌器;2. 阳极;3. 阴极;4. 恒压电源;5. 磁力搅拌子;6. 恒温水浴锅

1. Magnetic agitator;2. Anode;3. CatRode;4. Constant power source; 5. Magnetic mixing blade; 6. Constant temperature bath

## 1.3 电极的氧化还原性能测试

电极的循环伏安曲线采用上海辰华仪器公司的 CHI660A 型电化学工作站进行分析。采用 1mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,辅助电极为铂电极,参比电极为 KCl 电极,电位范围 -1~+1V 及 -1~+1.8V,扫描速度为 80mv/s。

## 1.4 产物样品的组成分析

产物样品的组成分析采用北京东西电子技术研究所的 GC-4000A 气相色谱仪进行分析。色谱条件:柱为 OV-17,气化 300℃,程序升温,初温 80℃,保持 3 min,升温速率 30℃/min,升温 6 min,末温 260℃,保持 15 min。

## 1.5 产物样品的结构鉴定

采用美国 NICOLET 公司的 470 型红外光谱仪,

KBr 压片鉴定产物的性质。

## 1.6 电极寿命

同一电极共进行 11 次实验,每次 3.5h,电极仍可使用,因此,电极的使用寿命在 38h 以上。

## 2 结果与分析

### 2.1 电极的制备条件对其氧化还原性能的影响

图 2(a)中,1 号和 2 号电池的制备温度分别是 45℃ 和 35℃,电流密度为 1.0 $\text{mA}/\text{dm}^2$ 。从图 2(a)可以看到 1 号电极有 3 个氧化峰,氧化峰与对应的还原峰的差值较大,2 号电极只有 2 个氧化峰,1 号电极的各峰电流大于 2 号电极对应的峰电流。说明在电流密度相同的情况下,温度影响复合镀层中组分的含量及分布,较高的温度有利于电极的氧化性能。图 2(b)中,3 号和 4 号电极的制备温度分别是 35℃ 和 45℃,电流密度为 1.5 $\text{mA}/\text{dm}^2$ ,图 2(b)显示,4 号电极有 2 个氧化峰,且氧化峰与还原峰差值大,3 号电极只有 1 个氧化峰。这种氧化性的差别可能是由制备电极过程中的温度和电流密度等因素引起的<sup>[4~7]</sup>。

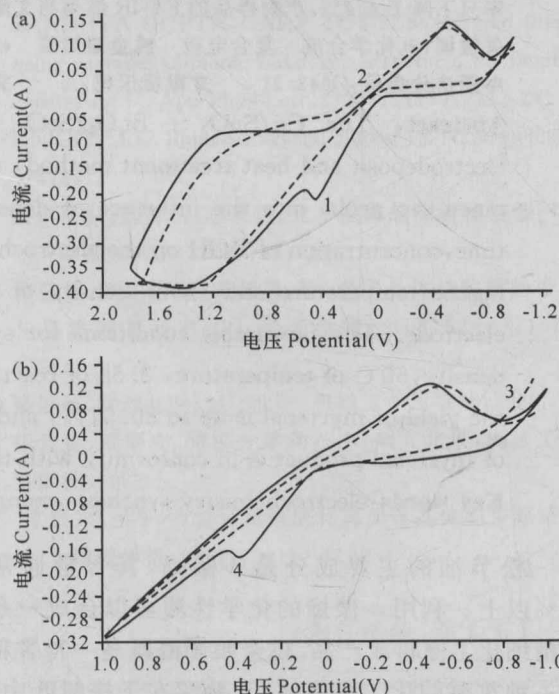


图 2 电极循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of electrode

1. DJ-45-1;2. DJ-35-1;3. DJ-35-1.5;4. DJ-45-1.5. (a) 第一组 The first group; (b) 第二组 The second group

从图 2 还可以发现,在电流密度相同时,制备电极时温度高有利于电极的氧化性能;对比第一组电极和第二组电极,1 号电极和 4 号电极的制备条件除电流密度外基本相同,但前者的电流密度较低,氧化性能 1 号电极优于 4 号电极,对比 2 号电极和 3 号电极也可得到同样的结论。这说明较小的电流密度和较高

的温度有利于电极的氧化性能。

## 2.2 电极对桃金娘烯醛收率的影响

利用不同条件下制备的复合电极,在相同的条件下,各复合电极对应的桃金娘烯醛收率的影响结果如表 1 所示。

表 1 电极对桃金娘烯醛收率的影响

Table 1 The electrode effect on electrochemical myrtenal yield

电极号 Electrode No.	桃金娘烯醛收率 Myrtenal yield(%)
1	79.95
2	66.52
3	60.58
4	72.72

从表 1 结果可以看出,桃金娘烯醛收率的大小与电极的循环伏安曲线结果是一致的,电极的氧化性强,桃金娘烯醛的收率高。这是因为 1 号电极的中间层晶粒细小密集,晶粒间无裂缝,能阻止氧的扩散;另一方面,SnO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 互成固溶体;活性层 SeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的表面粗糙度大、表面积大,从而降低界面电阻和增强它们之间的结合力,并提高电催化性能<sup>[8,9]</sup>。

## 2.3 电化学合成工艺条件对桃金娘烯醛收率的影响

### 2.3.1 电流密度

在保持反应时间 3h,温度 50℃和支持电解质 KOH 浓度为 1mol/L 的条件下,改变电流密度的大小,桃金娘烯醛收率与电流密度的关系如表 2 所示。从表 2 可以看出,电流密度为 90 mA/cm<sup>2</sup> 时桃金娘烯醛收率最高。在电流密度为 90mA/cm<sup>2</sup> 时,电极的电流效率高,槽电压低,电极稳定。当电流密度增大到一定程度时, KOH 参加副反应,从而影响桃金娘烯醛的收率。因此,在电流密度为 90mA/cm<sup>2</sup> 时,电化学合成桃金娘烯醛反应电极稳定和电极活性较好,桃金娘烯醛收率达到 77.8%。

### 2.3.2 反应时间

在电流密度为 90mA/cm<sup>2</sup> 时,改变反应时间,其他条件同上,反应时间与桃金娘烯醛收率关系如表 3 所示。表 3 结果表明,随着反应时间的增加,桃金娘烯醛的收率逐渐增高。当反应时间达 3.5 h 时,随着时间的增加,桃金娘烯醛的收率增加幅度很小。在考虑能源因素的基础上,取反应时间为 3.5h。

### 2.3.3 反应温度

在电流密度为 90mA/cm<sup>2</sup> 和反应时间为 3.5h 的条件下,改变反应温度,其他条件同上,温度与桃金娘烯醛收率关系如表 4 所示。

表 2 电流密度对桃金娘烯醛收率的影响

Table 2 Density of electric current effect on electrochemical myrtenal yield

电流密度 Density of electric current(mA/cm <sup>2</sup> )	桃金娘烯醛收率 Myrtenal yield(%)
60	58.3
70	61.5
90	77.8
100	76.4
110	65.1

表 3 反应时间对桃金娘烯醛收率的影响

Table 3 The reaction time effect on electrochemical myrtenal yield

反应时间 Reaction time(h)	桃金娘烯醛收率 Myrtenal yield(%)	反应时间 Reaction time(h)	桃金娘烯醛收率 Myrtenal yield(%)
2.0	56.6	3.5	80.6
2.5	61.1	4.0	81.2
3.0	68		

表 4 反应温度对桃金娘烯醛收率的影响

Table 4 The reaction temperature effect on electrochemical myrtenal yield

反应温度 Reaction temperature (°C)	桃金娘烯醛收率 Myrtenal yield (%)	反应温度 Reaction temperature (°C)	桃金娘烯醛收率 Myrtenal yield (%)
35	61.6	60	78.6
40	68.1	70	67.2
50	79.4		

表 4 结果表明,50℃时桃金娘烯醛收率最高,电化学合成桃金娘烯醛反应与温度有关,温度过高或过低都不利于电有机合成反应。 $\alpha$ -蒎烯电化学合成桃金娘烯醛反应为吸热反应;高于 50℃后,导致  $\alpha$ -蒎烯的开环反应和温度对桃金娘烯醛进一步被氧化,加速了副反应。此外,温度过高不利于有机物吸附在电极表面进行反应。

### 2.3.4 电解质 KOH 的浓度

在上述最佳条件下,当 KOH 浓度为 1.0mol/L 时,桃金娘烯醛收率最高。合成桃金娘烯醛时,KOH 浓度对桃金娘烯醛收率也有一定的影响,可能与 KOH 在反应体系中的作用有关。KOH 是支持电解质,其作用是为了加大有机反应的导电率,减小槽电压,提高电流效率,所以,适当浓度的 KOH 有利于反应进行。如果 KOH 浓度高,有可能进行副反应。

## 2.4 电极的使用寿命

在 90 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度,50℃温度,1mol/L KOH 浓度和 3.5h 反应时间条件下,对电极的寿命结果见表 5。

表 5 电极的使用寿命结果

Table 5 Life of electrode

电极的使用寿命 Life of electrode(h)	桃金娘烯醛的收率 Myrtenal yield(%)	电极的使用寿命 Life of electrode(h)	桃金娘烯醛的收率 Myrtenal yield(%)
3.5	80.4	21.0	78.1
7.0	80.0	24.5	77.7
10.5	79.8	28.0	76.8
14.0	79.6	31.5	76.2
17.5	78.8	35.0	76.0

表 5 结果表明,电极连续使用 10(35h)后,桃金娘烯醛的收率只下降了 4.4%,表明该复合电极在  $\alpha$ -蒎烯合成桃金娘烯醛的反应中具有较高的寿命。

### 2.5 产物的结构鉴定

图 3 结果表明,在  $3440\text{ cm}^{-1}$  处为 CHO 中 C—H 键伸展及变形振动,  $2200\sim 1685\text{ cm}^{-1}$  处吸收为 A、B 不饱和醛中 C=O 键伸展振动,因此可断定产物是一种醛。  $1644\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 C=C 键和 C=O 键共轭吸收峰的标志,  $1409\text{ cm}^{-1}$  为甲基和次甲基的不对称  $\delta\text{C-H}$  特征峰,  $1380\text{ cm}^{-1}$  和  $1365\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  特征峰。产物为桃金娘烯醛的谱图与文献[1, 3]相符。

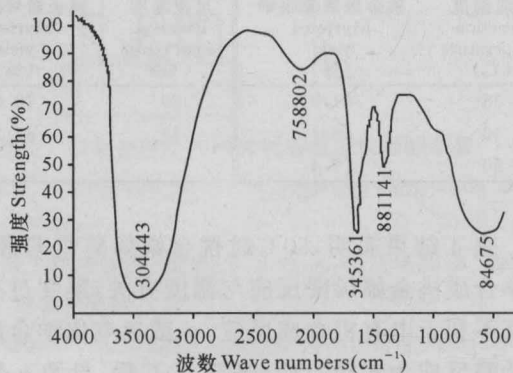


图 3 产物的红外光谱

Fig. 3 FT-IR pattern of sample

### 3 结论

(1)制备的  $\text{Cu}/\text{SnO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$  复合电

极的氧化性能与电极的制备条件有关,较高的温度和较低的电流密度有利于电极的氧化能力提高。

(2)复合电极应用到  $\alpha$ -蒎烯电化学合成桃金娘烯醛反应中,得出合成桃金娘烯醛最佳条件为:电流密度  $90\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、温度  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、KOH 浓度  $1\text{ mol}/\text{L}$ 、反应时间为 3.5h。

(3)复合电极具有较长的寿命,电极寿命 35h 后桃金娘烯醛的收率只下降 4.4%。

### 参考文献:

- [1] 朱卫国,柳全丰,朱美香,等. 松节油合成桃金娘烯醛的研究[J]. 湘潭大学自然科学学报,1995,12:87-90.
- [2] 杨明媚,李凝.  $\alpha$ -蒎烯电化学法合成桃金娘烯醛[J]. 化工技术与开发,2004(4):11-12.
- [3] 黄全祥,俞明光.  $\alpha$ -蒎烯的异构反应[J]. 江西林业科技,1999(1):11.
- [4] 马淳安. 有机电化学合成导论[M]. 北京:科学出版社,2003.
- [5] 卢星河. 有机电化学合成的理论与应用[J]. 精细化工,2000,24(10):123-124.
- [6] 邓妹皓,龚竹青,陈文汨. 电沉积纳米晶体电催化电极的制备及性能[J]. 中南工业大学学报,2002,33(6):571-575.
- [7] 徐海升,白汝江,赵建宏,等. 一种“绿色合成”技术——有机电合成[J]. 郑州工业大学学报,2001,22(3):17-20.
- [8] 冯玉杰,沈宏,崔玉虹,等. 钛基二氧化铅电催化电极的制备及电催化性能研究[J]. 分子催化,2002,6:181-185.
- [9] 李耀刚,许文林,孙彦平,等. 不同组分  $\text{PbO}_2-\text{MnO}_2$  催化层钛基阳极的研究[J]. 无机材料学报,1997(1):125-128.

(责任编辑:邓大玉)