

# 吡啶氨基化反应及相转移催化剂与溶剂的影响规律研究

杜雪遥, 范鸿霞\*, 李文英

(太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024)

**摘要:** 针对氮杂环化合物氨基化反应中目标氨基化产物收率和选择性低的问题, 以吡啶为模型化合物, 通过理论计算和实验验证确定了吡啶氨基化反应机理, 分别考察了 6 种不同的相转移催化剂以及 8 种不同的溶剂对氨基化反应的影响规律。结果表明, 氮杂环化合物氨基化反应遵循单电子转移机理, 反应主要包括加合、消除、水解 3 个步骤。当反应温度为 105°C、反应物吡啶与氨基钠摩尔比为 1:2.5、相转移催化剂为 *N,N*-二甲基苯胺、溶剂为十二烷时, 可获得较高的目标产物 2-氨基吡啶收率(87%)和选择性(93%)。

**关键词:** 氮杂环; 吡啶; 氨基化反应; 相转移催化剂; 溶剂

中图分类号: TQ536.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)12-0117-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.023

## Study on pyridine amination and influence rule of phase transfer catalyst and solvent

DU Xue-yao, FAN Hong-xia\*, LI Wen-ying

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Both the yield and selectivity of target amination products in the amination reaction of nitrogen heterocyclic compounds are low. In order to solve this problem, the mechanism of pyridine amination is theoretically determined and experimentally verified through taking pyridine as model compound. The impact rules of six kinds of phase transfer catalysts and eight kinds of solvents are investigated in the pyridine amination. It is indicated that the amination of nitrogen heterocyclic compounds follows the single electron transfer mechanism involving three steps such as addition, elimination, and hydrolysis. The yield and selectivity of 2-aminopyridine, the target product, reach 87% and 93%, respectively when  $T=105^{\circ}\text{C}$ , the molar ratio of pyridine to sodium amino is 1:2, *N,N*-dimethylaniline is served as phase transfer catalyst, and dodecane is used as solvent.

**Key words:** nitrogen heterocycle; pyridine; amination reaction; phase transfer catalyst; solvent

煤焦油中现已鉴定出的化合物有 500 多种, 其中含氮化合物超过 120 种<sup>[1-3]</sup>, 且几乎均为仅含 1 个氮原子的氮杂环, 主要有吡啶及其衍生物、喹啉、喹啉及其衍生物、呋啶等<sup>[4]</sup>。氮杂环化合物对加氢脱硫(Hydrodesulfurization, 简称 HDS)和稠环芳烃的加氢裂化有强的抑制作用<sup>[5-7]</sup>, 还易引起工艺中催化剂的结焦或中毒失活<sup>[8]</sup>。传统的加氢脱氮(Hydrodenitrication, 简称 HDN)工艺多采用硫化物催化剂<sup>[9]</sup>, 对碱性氮杂环化合物(吡啶、喹啉类)的脱除效率不高<sup>[10]</sup>。若将其直接转化为含能分子, 不仅可提高煤焦油附加值, 而且可实现对其的资源化利用。

与传统含能材料相比, 以氮杂环(如吡啶环)代替苯环作为含能化合物的基本结构单元, 具有高生成热、高密度和热稳定性好等优势<sup>[11-13]</sup>。如吡啶分

子结构中引入邻位氨基(即 2-氨基吡啶), 有利于形成分子内外氢键, 提高分子能量、安全性能和晶体密度<sup>[14-15]</sup>。以 2-氨基吡啶为中间体, 引入其他含能基团(如偶氮基、酰基、氰基等)可进一步提高分子能量密度<sup>[16-17]</sup>, 也可以通过桥联以及稠环化等方式构建高能骨架<sup>[18]</sup>, 实现氮杂环类含能分子的合成。其能量主要来自结构中的高能 N—N 键、C—N 键、C=N 键、N=N 键和更大的环张力等<sup>[19-21]</sup>。氮杂环类(如吡啶、喹啉等)氨基衍生物可应用于航空、燃料油、荧光探针等多个领域<sup>[22-27]</sup>, 具有广阔的应用前景。

1914 年, Chichibabin 等<sup>[28-29]</sup>利用 2-甲基吡啶与氨基钠反应时, 首次得到了吡啶氨基化产物, 成为后续多种吡啶和喹啉的氨基衍生物开发研究的基础。利用吡啶合成 2-氨基吡啶的方法有间接氮化

收稿日期: 2023-03-01; 修回日期: 2023-10-09

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(22038008)

作者简介: 杜雪遥(1996-), 女, 硕士生, 研究方向为煤焦油提质高效利用, duxueyao0812@link.tyut.edu; 范鸿霞(1988-), 女, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为碳资源清洁高效转化, 通讯联系人, fanhongxia@tyut.edu.cn。

法和直接氨化法 2 种。目前,主要存在的问题:一方面是合成方法的选择,若采用间接氨化法是以吡啶的取代(卤代、氰基化等)产物作为反应物,产物收率较高为 70%~80%<sup>[30-33]</sup>,但存在反应物、催化剂不易合成得到,可行性不高的问题。对于直接氨化法,工业方法是将氨基钠、吡啶作反应物,加入溶剂甲苯,产物收率为 50%~60%,存在副产物较多、产物收率不高的问题;另一方面是吡啶氨基化反应属于非均相反应,存在传质困难的问题<sup>[34-35]</sup>,氨基负离子很难与吡啶直接作用<sup>[36]</sup>。目前多采用亲有机性的相转移催化剂将不溶于有机相的离子反应物转移到有机相中,促使反应发生<sup>[37]</sup>,解决传质受阻问题<sup>[38]</sup>,提高产物收率。

笔者以吡啶作为模型化合物,采用直接氨化法合成 2-氨基吡啶。在研究确立反应机理和路径以及考察温度、反应物比例等影响的基础上,探究溶剂性质、相转移催化剂对直接氨化法的影响规律,旨在进一步提高合成氨基化产物的反应转化率和选择性。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验材料

吡啶、*N,N*-二甲基苯胺、十二烷、正癸烷、甲苯、二甲苯、苯、四氢萘、十氢萘、*N,N*-二甲基甲酰胺等,均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;氨基钠( $\text{NaNH}_2$ )、苯胺等,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司生产;无水乙醇,色谱纯,科密欧试剂公司生产;分析仪器所用氢气和氮气纯度均大于 99.999%;实验用水为去离子水。

### 1.2 2-氨基吡啶的合成

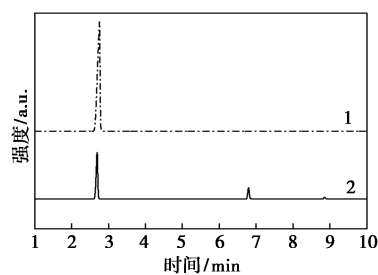
合成反应在反应温度为 100~120℃、常压且无水条件下进行,以油浴锅为反应加热装置。反应过程伴随气体的生成,设置尾气处理装置。在装有温度计、冷凝回流装置、加液管的三口烧瓶反应器中,先加入碾碎后粉末状  $\text{NaNH}_2$  固体,再依次加入有机溶剂(5.932 7 g)、相转移催化剂(0.025 mol)混合搅拌升温至反应温度,再缓慢滴加吡啶(3.955 1 g),回流反应 3~7 h,然后降温至 70℃加水 20 mL,恒温水解 0.5 h,最后冷却过滤得到产物 2-氨基吡啶。其余相关反应参数由后续实验探究确定。

### 1.3 分析方法及条件

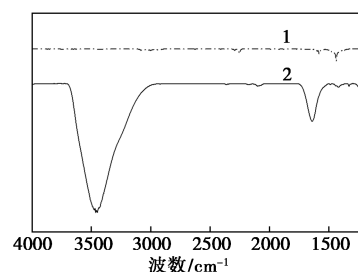
通过岛津 GC-2014 气相色谱仪和德国 Bruker 红外光谱仪对产物 2-氨基吡啶进行定性分析。采用 GC 和内标法相结合的方式对反应产物进行定量

分析。

吡啶氨基化产物的气相色谱和红外谱图如图 1 所示。从图 1(a)中可知,反应后在保留时间 6~7 min 处存在目标产物的特征峰,且图 1(b)中 3 500~3 300  $\text{cm}^{-1}$  处存在明显的吡啶环上氨基的特征峰,表明产物中生成了 2-氨基吡啶。



(a) 气相色谱图



(b) 红外谱图

1—反应前;2—反应后

图 1 吡啶氨基化产物的气相色谱和红外谱图

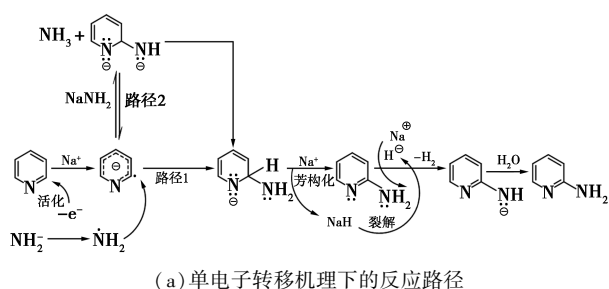
反应机理与路径的理论计算使用 Gaussian 09 程序完成<sup>[38]</sup>,使用 M06-2X 泛函基组<sup>[39]</sup>,分别对反应物、中间体、过渡态及产物等进行几何构型优化,并在同理论水平进行振动频率分析,确认稳定点的性质,极小点无虚频、过渡态有且仅有 1 个虚频。

## 2 结果与讨论

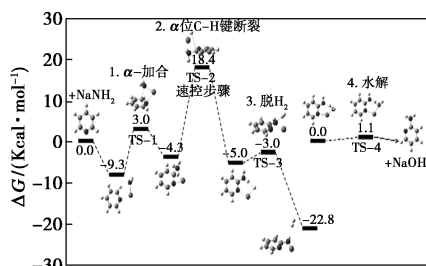
### 2.1 非均相体系中吡啶氨基化反应机理

吡啶氨基化反应存在 2 种不同的反应机理,单电子转移机理和亲核取代机理<sup>[40-43]</sup>,如图 2(a)所示。从图 2(a)中可以看出,当为单电子转移机理时,以路径 1 为主、路径 2 为辅。以路径 1 反应时,会生成氢气;以路径 2 反应时,则有氨气生成。而亲核取代机理中,仅有氢气生成。实验中采用酚酞法对气体产物进行定性分析。结果表明,反应收集的气体产物能使酚酞溶液由无色迅速变成粉红色,且与气体首先接触的液面显著变红,证明气体产物中有氨气的存在。

通过对图 2(a)的主路径 1 进行过渡态、中间体的搜索与计算,确定反应路径,如图 2(b)所示。首



(a) 单电子转移机理下的反应路径

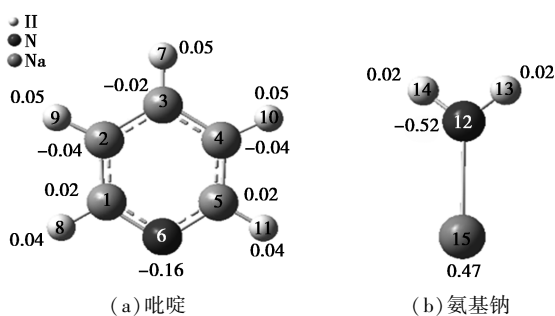


(b) 反应历程及能垒图

图 2 吡啶氨基化反应路径与能垒图

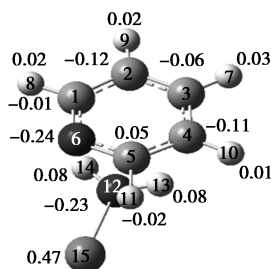
先发生加合反应,由于吡啶环上的电子云密度较低,尤其是 $\alpha$ 位<sup>[44]</sup>,故最易被进攻。通过单电子活化实现 $\alpha$ -位 $C=N$ 键还原形成吡啶 $\alpha$ 位自由基<sup>[45-46]</sup>,再与氨基自由基结合生成负离子中间体。该中间体不稳定会随即发生芳构化<sup>[47]</sup>,即 $\alpha$ -位 $C-H$ 键断裂,且该步骤活化能为 $18.4 \text{ kcal/mol}$ ,是反应的速控步骤。接着脱氢使 $\alpha$ 位上氨基生成成为亚氨基。最后水解得到目标产物2-氨基吡啶。

对图2(b)中过渡态TS-1形成前后的电荷布局进行计算分析,结果如图3所示。



(a) 吡啶

(b) 氨基钠



(c) 过渡态中间体 TS-1

图 3 过渡态中间体形成前后的电荷变化分析

从图3中可以看出,氨基负离子的负电荷量由

0.52减少为0.23,吡啶的负电荷量则由0.26增加为0.56。证明该过程存在电子转移,且迁移方向由氨基负离子流向吡啶。加合产物形成前,吡啶与氨基钠会发生吸附配位可增加进攻位点处(即吡啶 $\alpha$ 位点处)碳原子(图3中的5号碳原子)的有效正电荷数,这是提高反应产率的关键之一。

通过实验和计算两方面的探究与验证可以看出,吡啶氨基化反应遵循单电子转移机理。

## 2.2 反应物比例对吡啶氨基化反应的影响

上述研究表明,反应过程中氨基负离子起到至关重要的作用。理论上,吡啶与氨基钠发生氨基化反应,摩尔比为1:1。但由于副反应的发生,生成4-氨基吡啶、2,2'-联吡啶、2,2'-二吡啶基胺等副产物(如图4所示),致使反应选择性降低,主反应合成2-氨基吡啶时所需的氨基钠不足,产物收率降低。当氨基钠加入量较高时,体系内固相组分过多,传质更加困难,反应速率降低。

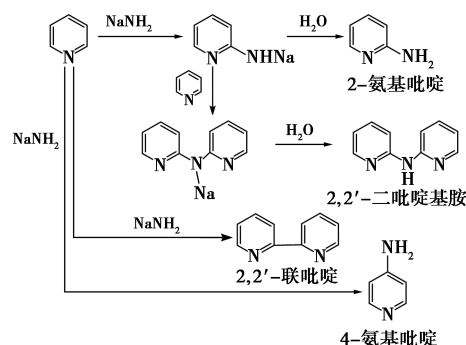


图 4 吡啶氨基化反应的产物分布

为考察吡啶与氨基钠摩尔比对反应的影响,在反应温度为 $100^\circ\text{C}$ 条件下,反应3 h(除特殊注明外,其余试剂用量、条件参数均参照1.2节,下同),产物2-氨基吡啶收率随不同反应物摩尔比的变化情况如表1所示。由表1可知,吡啶与氨基钠摩尔比为1:2.5时,目标产物收率最高为28%。

表 1 吡啶氨基化产物收率随不同反应物摩尔比的变化情况

	$n(\text{吡啶}) : n(\text{氨基钠})$		
	1:2	1:2.5	1:3
2-氨基吡啶收率/%	23	28	24

## 2.3 温度对吡啶氨基化反应的影响

提高氨基化反应温度有利于提高产物收率,但会引起副反应增多,如图5所示,生成不同位点的单取代或多取代产物,降低反应选择性。当温度区间

为 100~120℃ 时,最利于生成目标产物 2-氨基吡啶。因此,考察反应物摩尔比为 1:2.5,反应温度 100、105、110、115、120℃ 时对目标产物收率的影响,结果如图 6 所示。

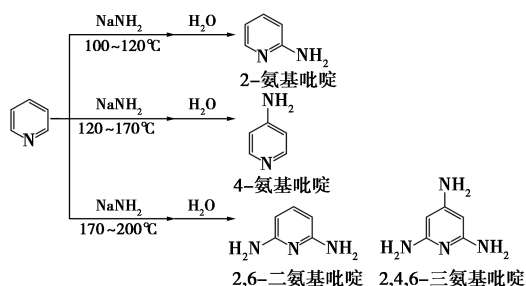


图 5 不同温度下的吡啶氨基化反应的主要产物分布

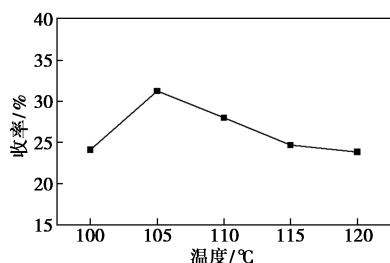


图 6 吡啶氨基化的产物收率随反应温度的变化情况

由图 6 可知,2-氨基吡啶收率随温度的升高呈先增后减的变化趋势。反应温度为 105℃ 时,收率最高为 32%。

## 2.4 溶剂对吡啶氨基化反应的影响

溶剂利于反应物溶剂化,并能有效稳定离子。选择适用于该反应的溶剂:链烃类的十二烷、正癸烷等,芳香烃类的四氢萘、十氢萘,以及苯、甲苯、二甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺等<sup>[29-30]</sup>,并在反应物摩尔比为 1:2.5、反应温度为 105℃、无相转移催化剂条件下,研究溶剂对吡啶氨基化反应的影响,反应 7 h 后产物分布如表 2 所示。

表 2 不同有机溶剂下吡啶氨基化产物分布

溶剂	收率/%		
	2-氨基吡啶	4-氨基吡啶	2,6-二氨基吡啶
十二烷	33	2	0
正癸烷	27	10	0
甲苯	22	10	3
二甲苯	22	10	3
苯	23	5	10
四氢萘	16	8	12
十氢萘	18	8	5
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	35	2	1

由表 2 可知,链烃类为溶剂时,仅有单取代副产物 4-氨基吡啶生成。其中十二烷作溶剂时,目标产物收率最高为 33%,选择性为 94%。而芳香烃为溶剂时,生成副产物 4-氨基吡啶、2,6-二氨基吡啶,反应选择性较低。以四氢萘、十氢萘为溶剂时,2-氨基吡啶收率最低,反应选择性分别为 50% 和 70%。采用二甲苯、甲苯、苯为溶剂时,目标产物收率接近,选择性为 60% 左右。

极性的 *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂时,2-氨基吡啶收率为 35%,略高于非极性的十二烷,选择性为 92%。实验发现,极性溶剂(如 *N,N*-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等)易与氨基钠发生剧烈的气体膨胀反应。而非极性的十二烷具有化学性质稳定、挥发性小等优点,更有利于反应安全平稳进行,故后期有机溶剂都采用十二烷。

## 2.5 相转移催化剂对吡啶氨基化反应的影响

### 2.5.1 相转移催化剂种类的影响

吡啶氨基化反应属于固-液非均相反应,加入相转移催化剂能很好地解决传质问题。同时,相转移催化剂能够减弱钠离子( $\text{Na}^+$ )与氨基负离子( $\text{NH}_2^-$ )之间的吸引力,使更多的  $\text{NH}_2^-$  处于“自由”状态并具有更高的活化性能。在反应物摩尔比为 1:2.5、反应温度为 105℃、无溶剂条件下反应 7 h,探究不同相转移催化剂对反应的影响,结果如表 3 所示。

表 3 不同相转移催化剂对吡啶氨基化产物分布

相转移催化剂	收率/%		
	2-氨基吡啶	4-氨基吡啶	2,6-二氨基吡啶
苯胺	49	3	
对甲基苯胺	38	12	
<i>N,N</i> -二甲基苯胺	58	1	
环糊精	19	2	
18-冠醚-6	0	0	63
聚乙二醇	57	3	3

由表 3 可知,*N,N*-二甲基苯胺、聚乙二醇为相转移催化剂时反应选择性较高,分别为 98% 和 90%,产物收率均可达 58% 左右。与表 2 可知,只加相转移催化剂时,反应转化率和选择性均高于只加溶剂时的反应结果。而传统的固-液非均相相转移催化剂(如环糊精、18-冠醚-6)的反应活性低于苯胺类。聚乙二醇虽然产物收率较高,但其为固体,溶解后黏度较大,不利于反应进行。

从上述8种溶剂和6种相转移催化剂中,选取活性最好的2种为代表,探究溶剂性质对于吡啶氨基化反应的影响,如表4所示。

表4 溶剂与相转移催化剂性质对吡啶氨基化反应的影响

名称	转化率/%	选择性/%	介电常数/ ( $F \cdot m^{-1}$ )	溶剂性质
溶剂				
十二烷	43	93	2.01	非极性非质子溶剂
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	51	97	36.7	极性非质子溶剂
相转移催化剂				
<i>N,N</i> -二甲基苯胺	59	98	6	极性非质子溶剂
聚乙二醇	64	85	38	极性质子溶剂

从表4中可以看出,通过十二烷与其余3种对比可知,增强极性利于提高反应转化率。聚乙二醇与其余3种对比可知,非质子性质有利于提高反应选择性。而*N,N*-二甲基苯胺具有极性非质子特性,不仅加快固-液两相间的传质速率,还能获得较高的反应转化率和选择性。

加合过程中,极性非质子溶剂不仅能促进反应物电荷传递及极化过程,还能大大提高 $NH_2$ 反应活性,同时利于负离子中间体生成,促进过渡态电荷的产生与集中。消除反应阶段极性非质子溶剂能加快负离子中间体历程的反应速率。

### 2.5.2 相转移催化剂用量的影响

以*N,N*-二甲基苯胺为相转移催化剂,探究相转移催化剂与吡啶摩尔比(0.2:1、0.5:1、1:1)对吡啶氨基化反应的影响,结果如表5所示。

表5 催化剂摩尔分数对吡啶氨基化反应转化率与选择性的影响

<i>n</i> (吡啶): <i>n</i> (催化剂)	转化率/%	选择性/%	收率/%
0.2	46	50	23
0.5	57	68	39
1.0	59	98	56

由表5可知,相转移催化剂摩尔分数对反应选择性影响较大。相转移催化剂与吡啶摩尔比为1:1(即用量为0.05 mol)时,反应选择性与转化率较高,分别为98%和59%,产物收率为56%。

### 2.5.3 相转移催化剂和溶剂混合加入的影响

以十二烷为溶剂、*N,N*-二甲基苯胺为相转移催化剂,研究两者混合加入时对反应的影响,结果如表6所示。

由表6可知,反应选择性接近,混合加入时反应转化率高于单独加入时的反应结果。

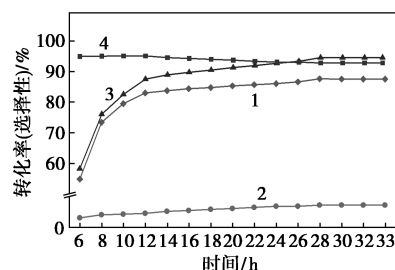
表6 吡啶氨基化反应的转化率与选择性对比分析

试剂	转化率/%	选择性/%
十二烷	47	96
<i>N,N</i> -二甲基苯胺	59	94
十二烷+ <i>N,N</i> -二甲基苯胺	74	95

通过实验优化的工艺条件为:吡啶与氨基钠摩尔比为1:2.5、反应温度为105℃、十二烷为溶剂、*N,N*-二甲基苯胺为相转移催化剂且用量为0.05 mol。

### 2.6 反应时间对吡啶氨基化反应的影响

基于优化后的工艺条件,进一步研究反应时间的影响,不仅可确定产物最大收率,还能考察相转移催化剂的稳定性,结果如图7所示。



1—2-氨基吡啶产率;2—4-氨基吡啶产率;3—转化率;4—选择性

图7 吡啶氨基化随时间的产物分布和反应转化率、选择性的变化

由图7可知,2-氨基吡啶收率在反应28 h后达到最高为87%。此时,反应转化率与选择性分别为94%和93%。后续4 h的反应过程中,选择性仍可稳定在93%左右,说明相转移催化剂*N,N*-二甲基苯胺具有较好的稳定性。

### 2.7 与工业生产结果的对比

工业生产工艺是先将甲苯蒸馏干燥,冷却至35℃再加入氨基钠,升温至108℃后滴加吡啶(吡啶与氨基钠摩尔比为1:1.5,吡啶与甲苯质量比为1:2.5),回流反应10 h后降温至70℃水解5 h,最后冷却、析晶可得2-氨基吡啶。

采用工业相同反应条件进行重复实验,并与在前期优化工艺条件下的实验进行对比分析,反应10 h后的结果如表7所示。

表7 与工业吡啶氨基化反应的结果对比分析

溶剂	收率/%			
	2-氨基吡啶	4-氨基吡啶	2,6-二氨基吡啶	其他副产物
甲苯	55.21	7.02	6.89	11.53
<i>N,N</i> -二甲基苯胺+十二烷	79.50	4.16	0	0

由表 7 可知,工业条件下生成 4 种主要副产物(表中其他副产物包含 2 种),2-氨基吡啶收率为 55.21%,反应选择性为 68%。优化条件下,2-氨基吡啶收率为 79.5%,反应选择性为 95%,副产物较少,有利于后期反应物和产物的分离与纯化。

### 3 结语

以吡啶为模型化合物进行氮杂环化合物氨基化反应研究,得出反应遵循单电子转移机理,反应过程主要包括加合、消除、水解 3 个部分。消除过程中, $\alpha$  位 C—H 键断裂为速控步骤,加入极性非质子性质的苯胺类相转移催化剂能有效地解决传质问题,提高反应的转化率。同时可规避副产物较多的问题,显著提高反应选择性。

优化后的工艺条件为:吡啶与氨基钠摩尔比为 1:2.5、反应温度为 105℃、十二烷为溶剂、*N,N*-二甲基苯胺为相转移催化剂且用量为 0.05 mol;优化条件下吡啶与氨基钠合成 2-氨基吡啶的收率为 87%,反应选择性为 93%。前期工作不仅简化了工艺流程与操作步骤,而且能有效减少副产物生成,产物 2-氨基吡啶收率和反应选择性均高于工业制备工艺。

### 参考文献

- [1] 张金峰,沈寒晰,吴素芳,等.煤焦油深加工现状和发展方向[J].煤化工,2020,48(4):76-81.
- [2] 李贵贤,曹彦伟,李梦晨,等.煤焦油加氢脱氮反应网络及催化剂研究进展[J].化工进展,2015,34(5):1283-1290.
- [3] 杨加可,成浪,鲁玉莹,等.低温煤焦油加氢催化剂的研究进展[J].应用化工,2020,49(2):410-413.
- [4] 白建明,李冬,李稳宏.煤焦油深加工技术[M].北京:化学工业出版社,2016:5-21.
- [5] 吕木兰,马帅,岑建孟,等.煤焦油加氢过程中 NiWP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂失活研究[J].煤炭转化,2019,42(4):66-73.
- [6] Braggio F A, Mello M D, Magalhães B C, et al. Effect of pH on activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions[J]. Catalysis Letters, 2017, 147(5): 1104-1113.
- [7] Lewandowski M, Janus R, Wadzyk M, et al. On catalytic behavior of bulk Mo<sub>2</sub>C in the hydrodenitrogenation of indole over a wide range of conversion thereof[J]. Catalysts, 2020, 10(11): 1355.
- [8] Valavarasu G, Ramachandrarao B. Recent advances in hydrotreating/hydrodesulfurization catalysts: Part II—catalyst additives, preparation methods, activation, deactivation, and regeneration[J]. Catalysis for Clean Energy and Environmental Sustainability, 2021, 2: 35.
- [9] 刘娟.煤直接转化液体加氢脱氮脱硫催化剂合成及反应机理研究[D].杭州:浙江大学,2020.
- [10] 贾振斌,刘永.煤直接液化产品的组成、特性及应用[J].中国煤炭,2020,46(5):81-86.
- [11] Pagoria P, Gregory L, Alexander M, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. Thermochimica Acta, 2002, 384(18): 187-204.
- [12] Upadhyay M K, Sengupta S K, Singh H J. Nitro and dinitroamino N-oxides of octaazaanthracene as high energy materials[J]. Journal of Molecular Modeling, 2015, 21(1): 1-12.
- [13] 马丛明,刘祖亮,许晓娟,等.吡啶类含能化合物的合成研究进展[J].有机化学,2014,34(7):1288-1299.
- [14] Millar R W, Philbin S P, Claridge R P, et al. Studies of novel heterocyclic insensitive high explosive. Compounds: Pyridines, pyrimidines, pyrazines and their bicyclic analogues[J]. Propellant, Explosives, Pyrotechnics, 2004, 29(2): 81-92.
- [15] Ali A N, Son S F, Hiskey M A, et al. Novel high nitrogen propellant use in solid fuel micro-propulsion[J]. Propulsion and Power, 2004, 20(1): 120-126.
- [16] Rao R N, Chanda K. 2-Aminopyridine—an unsung hero in drug discovery[J]. Chemical Communications, 2022, 58(3): 343-382.
- [17] 阳世清,徐松林,雷永鹏.氮杂环含能化合物的研究进展[J].含能材料,2006(6):475-484.
- [18] 程广斌.新型氮杂环类高能低感材料创制策略[J].含能材料,2021,29(8):689-693.
- [19] 张德雄,张衍,王伟平,等.高能量密度材料(HEDM)研究开发现状及展望[J].固体火箭技术,2005,(4):284-288.
- [20] 阳世清,徐松林,黄亨健,等.高氮化合物及其含能材料[J].化学进展,2008,(4):526-537.
- [21] 徐松林.高氮含能化合物的合成放大及其炸药性能研究[D].长沙:国防科技大学,2005.
- [22] 曹宏伟,李月婷,王腾达,等.煤直接液化油制备航空航天燃料的工艺研究[J].含能材料,2020,28(5):376-381.
- [23] 范娜娜,罗伟,白忠祥.润滑油添加剂及其发展趋势[J].合成材料老化与应用,2021,50(1):140-143.
- [24] Spojakina A, Palecheva R, Jiratova K, et al. Synergism between Ni and W in the NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts[J]. Catalysis Letters, 2005, 104(1-2): 45-52.
- [25] 高瑞保,王青臣,甘万里,等.新型含硫、氮的苯基硼酸酯润滑油添加剂的制备与性能[J].天津科技大学学报,2019,34(2):50-54.
- [26] 余磊,戴康徐,鲁浩,等.含氮杂环的酯或酰胺类衍生物的制备及其摩擦学性能[J].化工学报,2018,69(9):4083-4089.
- [27] Amoros-Marin L, Carlin R B. The reddelien synthesis of 2,4,6-triarylpyridines and its mechanism[J]. Journal of the American Chemical Society, 1959, 81(3): 733-736.
- [28] 曾作祥,陈旭辉,蒲通,等.一种 2,6-二氨基吡啶的制备方法:CN101029021A[P].2007-09-05.
- [29] 方标,许萌,柯军梁.3,5-二氟-2,6-二氨基吡啶的制备方法:CN109251167A[P].2019-01-22.
- [30] 顾可权.重要有机化学反应[M].上海:上海科学技术出版社,1983.

(下转第 129 页)

控步已经不是碱度的量,反而会造成水质结垢倾向增大。对于高硬低碱的水质,碱度越接近硬度,碱度扮演除垢速控步的角色越弱,反而大电流除垢的方式性能更为优异。

### 3 结论

(1) 电解诱导硬度变化评价体系能够对水质的结垢倾向做出定量评估,同时也能够从水质稳定性角度对电化学水软化的性能做出评价,为不同结垢倾向的水质选用不同除垢方式提供了评价方法,优化了电化学水软化标准。

(2) 对于高硬低碱的水质,硬碱比越大的水质所对应的最优除垢电流密度越小,其更适合采用补碱电解的方式进行除垢,而硬度与碱度相近的水质则更适合采用大电流的方式进行除垢,优化了电化学水软化过程。

### 参考文献

- [1] Rahmani K, Jadidian R, Haghtalab S. Evaluation of inhibitors and biocides on the corrosion, scaling and biofouling control of carbon steel and copper-nickel alloys in a power plant cooling water system [J]. *Desalination*, 2016, 393: 174-185.
- [2] Rahmani K, Jadidian R, Haghtalab S. Evaluation of inhibitors and biocides on the corrosion, scaling and biofouling control of carbon steel and copper-nickel alloys in a power plant cooling water system [J]. *Desalination*, 2016, 393: 174-185.
- [3] Clauwaert P, De Paep J, Jiang F, *et al.* Electrochemical tap water softening: A zero chemical input approach [J]. *Water Research*, 2020, 169: 115263.
- [4] Li X, Wang L, Sun W, *et al.* Study on electrochemical water softening mechanism of high-efficient multi-layer mesh coupled cathode [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 247: 117001.
- [5] 徐浩, 雷佳妮, 杨鸿辉, 等. 电化学水垢去除技术处理能力核算及技术改进 [J]. *工业水处理*, 2019, 39(2): 17-20.
- [6] Guo Y, Xu Z, Guo S, *et al.* Selection of anode materials and optimization of operating parameters for electrochemical water descaling [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 261: 118304.
- [7] Zhang C, Tang J, Zhao G, *et al.* Investigation on an electrochemical pilot equipment for water softening with an automatic descaling system: Parameter optimization and energy consumption analysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 276: 123178.
- [8] 黄亚鹏, 赵世鑫, 王立达, 等. 锯齿板状阴极电化学除垢工艺优化及机理研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43(2): 110-116.
- [9] Li C, Liu C, Xu W, *et al.* Formation mechanisms and supervisory prediction of scaling in water supply pipelines: A review [J]. *Water Research*, 2022, 222: 118922.
- [10] 中国寰球工程有限公司. GBT 50050—2017 工业循环冷却水处理设计规范 [S]. 北京: 中国计划出版社, 2017-05-27.
- [11] 栾谨鑫, 李鑫浩, 王立达, 等. 复合网状阴极增强电化学水软化系统性能研究 [J]. *工业水处理*, 2020, 40(2): 67-70. ■
- [12] 李向明, 王浩亮, 冯鑫, 等. 多相反应器的非均相特性测量技术进展 [J]. *化工进展*, 2019, 38(1): 45-71.
- [13] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 09 [C]. Gaussian, Inc, Wallingford, CT, 2009.
- [14] Kerrick D M, Lasaga A C, Raeburn S P. Kinetics of heterogeneous reactions [J]. *Contact Metamorphism Rev in Mineral*, 1991, 26(244): 3-6.
- [15] Zhao Y, Truhlar D G. Improved description of nuclear magnetic resonance chemical shielding constants using the M06-L meta-generalized-gradient-approximation density functional [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(30): 6794-6799.
- [16] 杜恒星, 曹丽霞, 李蕾, 等. 重质油中杂原子相转移脱除研究进展 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2021, 37(2): 458-468.
- [17] Huang M, Jia Z, Luo S, *et al.* Quantitative thermodynamic and kinetic parameters of radical [J]. *Chinese Chemical Society & SIOC, CAS*, 2021, 41(10): 3892-3902.
- [18] Jia Z, Xia Y, Pang X, *et al.* Tribological behaviors of different diamond-like carbon coatings on nitrided mild steel lubricated with benzotriazole-containing borate esters [J]. *Tribology Letters*, 2011, 41(1): 247-256.
- [19] Falivene L, Kozlov S M, Cavallo L. Constructing bridges between computational tools in heterogeneous and homogeneous catalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 5637-5656.
- [20] Papp D, Czako G. Facilitated inversion complicates the stereodynamics of an  $S_N2$  reaction at nitrogen center [J]. *Chemical Science*, 2021, 12(15): 5410-5418.
- [21] 化学工业出版社组织. 中国化工产品大全 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000, 02.
- [22] Guliasvili T, Percec V. A Comparative computational study of the homolytic and heterolytic bond dissociation energies involved in the activation step of ATRP and SET-LRP of vinyl monomers [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45(9): 1607-1618.
- [23] 郑娟, 黄培强. 二碘化钪参与及二茂钛催化的氮  $\alpha$ -位碳自由基偶联反应及其在含氮杂环合成中的应用 [J]. *化学进展*, 2018, 30(5): 528-546.
- [24] Valiulin R. Organic chemistry: 100 must-know mechanisms [M]. *Journal of Chemical Education*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2020. ■

(上接第 122 页)