

有机电化学合成简述

李姝慧, 周玉静, 唐海涛*

广西师范大学化学与药学学院, 省部共建药用资源化学与药物分子工程国家重点实验室, 广西 桂林 541004

摘要: 有机电化学合成具有绿色高效的特性。近年来, 有机电化学合成领域的研究及工业应用发展迅速, 有机电化学合成已经成为了一门热点学科。因此, 了解学习有机电化学合成的相关知识具有重要意义。本文主要从有机电化学合成的基本原理、优点、电合成装置、电解方式和研究进展展开论述, 以此让学生了解有机电化学合成的一些基本知识以及有机电化学合成的优势和前沿, 培养学生的绿色化学意识, 拓展学生的化学知识。

关键词: 有机电化学合成; 基本原理; 研究进展; 绿色化学

中图分类号: G64; O6

Overview of Organic Electrochemical Synthesis

Shuhui Li, Yujing Zhou, Haitao Tang*

State Key Laboratory for Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources, School of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi Zhuang Autonomous Region, China.

Abstract: Organic electrochemical synthesis stands out for its environmentally friendly and efficient characteristics. In recent years, the field has seen rapid advancements in both research and industrial applications, making it a prominent area of study. Therefore, understanding the fundamental concepts of organic electrochemical synthesis is of significant importance. This paper provides an overview of the basic principles, advantages, electrochemical synthesis apparatus, electrolytic methods, and recent developments in the field. The goal is to equip students with the foundational knowledge of organic electrochemical synthesis, highlight its benefits and cutting-edge progress, foster an awareness of green chemistry, and broaden their overall understanding of chemistry.

Key Words: Organic electrochemical synthesis; Basic principle; Research progress; Green chemistry

有机电化学合成, 作为一门将有机合成与电化学技术紧密结合的交叉学科, 已经拥有超过一百年的历史。1834年, 有机物的电化学合成得到了第一次实现——法拉第采用电解醋酸钠溶液的方法制得乙烷。此后, 在很长的一段时间里有机电化学合成都进展缓慢。1960年, 有机电化学合成取得了实质性进展——美国孟山都公司采用电解丙烯酸二聚体的方法制得己二腈, 以此使得己二腈实现了工业化生产。以有机电化学合成成为基本技术的工业领域随着有机电化学合成研究的快速发展而不断增多^[1-3]。

有机电化学合成具有污染小、选择性高等优点。近年来, 各个工业发达国家有机电化学合成发展迅速, 但在大学本科阶段有关有机电化学合成方面的知识却少有涉及, 故本文归纳总结了一些有关有机电化学合成的基本知识, 以供学生学习与了解, 弥补本科有机化学教材在这方面的知识缺漏。

收稿: 2024-05-07; 录用: 2024-08-27; 网络发表: 2024-09-02

*通讯作者, Email: httang@gxnu.edu.cn

基金资助: 国家级第二批一流本科课程线下一流课程“有机化学”; 2020年度广西壮族自治区级一流本科课程线下一流课程“有机化学”(桂教高教[2021]11号); 广西壮族自治区级课程思政示范课程“有机化学”(桂教高教[2022]52号); 广西高等教育本科教学改革工程项目(2023JGB133, 2024JGZ113); 广西师范大学研究生课程思政示范课程建设项目(师政教学[2024]78号)

1 有机电化学合成的基本原理

有机电化学合成也称有机电解合成，是一门以有机分子或催化物质在电极/溶液界面上的传递为主要研究内容的学科。与目前大学本科生阶段所接触的有机氧化还原反应相同的是其本质均为反应物外层电子的得失，不同的则是有机氧化还原反应中的反应物充当氧化剂与还原剂，而有机电化学合成中则是电子充当氧化剂与还原剂。

具体表述即，在电解反应过程中，当反应物在阳极释放电子时，这相当于反应物经历了氧化过程，由氧化剂作用所致；相反，当反应物在阴极获得电子时，这相当于反应物被还原剂还原。因此，在有机电化学合成中，电子转移的作用与传统有机合成中使用的氧化剂或还原剂的作用是等效的^[3]。从理论上，所有的氧化还原反应均能通过化学途径或电化学途径这两种基本机制得以实现。但实际上，超出电化学体系中介质电化学电位范围的反应，无法通过电化学方法实现合成。

电极反应在电极/溶液界面上进行。单电极的电极过程可分为以下五个步骤：

- (1) 有机反应物自本体溶液向电极表面扩散。
- (2) 在电极表面或电极表面的液层中，有机反应物进行某种转化。
- (3) 在电极/溶液的界面上有机反应物发生电子转移，得到产物。
- (4) 在电极表面或电极表面的液层中，生成物进行某种转化。
- (5) 生成物自电极表面向本体溶液扩散。

一般来说，所有有机电化学合成过程都包括上述(1)、(3)、(5)三个步骤，某些有机电化学合成过程同时涵盖了(2)和(4)两个步骤，或者仅包含这两个步骤中的一个。由于有机反应的电极过程由多个小步骤共同完成，且每个小步骤完成的速率不同。因此，整个有机反应的电极过程通常由其中最缓慢的单一步骤所主导，这一步骤被称作“速率决定步骤”^[4]。

在上述步骤(3)中，有机电化学合成涉及的电极表面有机反应可以简洁地划分为两大类：阳极氧化过程和阴极还原过程。其大致过程如图1和图2所示，反应物首先在电极上直接得失电子生成相应的自由基中间体，随后自由基在不同条件下得到不同的中间体或产物，如此可得到更稳定的自由基、二价离子、二聚体离子等等^[3]。

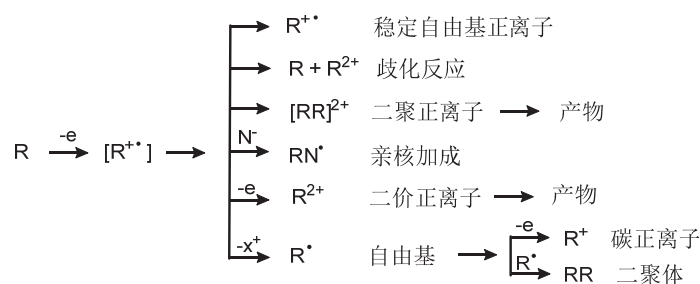


图1 阳极氧化

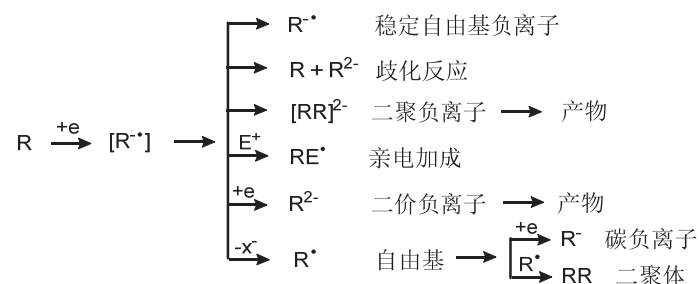


图2 阴极还原

2 有机电化学合成的优点

有机电化学合成以电子取代传统有机合成反应中的氧化剂和还原剂，被称为“古老的方法，崭新的技术”，自身具有许多优点。

(1) 污染小

有机电化学合成技术革新性地采用电子作为媒介，替代了传统上使用的有害金属盐氧化剂及高风险还原剂，且反应体系中通常只有反应物和生成物，副产物少，故对环境的污染可以得到大幅度的降低。因此，有机电化学合成也被称为“绿色合成”。

(2) 选择性高

有机电化学合成可以通过改变电极电位得到不同的产物，将电位控制在一定范围内即可得到所需产物，所以有机电化学合成是一种选择性很高的合成方法。

(3) 合成成本低

有机电化学合成与传统有机合成相比，不再需要使用氧化剂和还原剂。除此之外，因其较高的选择性，得到的产品纯度较高，副产物较少，减少了产品的分离与纯化以及副产物的处理过程，合成成本大大降低。

(4) 流程简单

在有机电化学合成的过程中，电子的转移与化学反应的进行是并行不悖、同时进行的，与化学合成相比，其合成流程更简单。例如对氨基苯酚的合成，化学合成需要四步工艺(图3)，而电化学合成仅需一步即可完成(图4)。

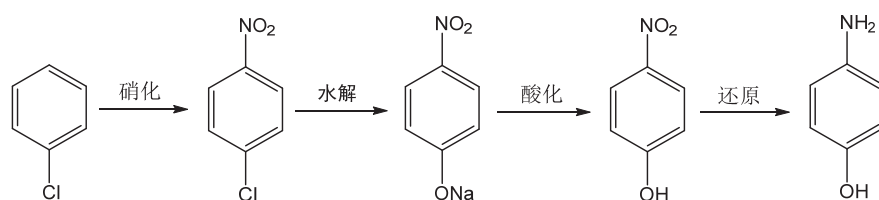


图3 对氨基苯酚的化学合成

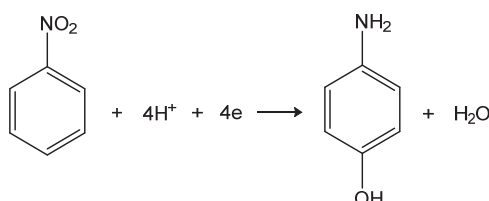


图4 对氨基苯酚的有机电化学合成

(5) 实验条件温和

有机电化学合成反应一般在常温常压下进行，这对于不稳定的复杂结构化合物的合成十分有利，同时利于节省能源和反应设备。

(6) 易控制

有机电化学合成过程中的反应电流或电压可以进行人为调控，通过改变电流或电压起到改变反应速率的效果，或是通过开关来控制启动和终止反应^[3,4]。

3 电合成装置和电解方式

3.1 电解装置的组成

有机电化学合成的核心装置构成包括：电源、阳极和阴极、电解槽、电压测量仪表和电流测量

仪表(图5)。无论是在实验室精密的电解装置中,还是在工业化大规模的生产装置上,这五个因素都是不可或缺的。除此之外,一个实际的有机电化学合成装置还会根据其具体情况添加一些配件,如离子交换膜^[4,5]。

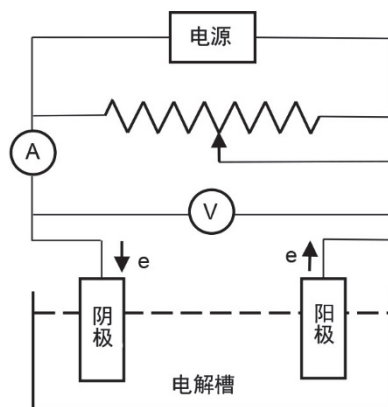


图5 电化学合成装置

3.2 电解方式

有机电化学电解有机反应物有多种方式,以下将对其中最常用的两种方法进行简单介绍(表1)。

表1 两种电解方式对比

电解方式	特点	优点	缺点
恒电位电解	电解过程中,电位不变,电流逐渐减小,主反应电流效率基本恒定	可控制反应工作区间,主反应选择性高,产品纯度较高	电解装置制作工艺复杂,价格昂贵
恒电流电解	电解过程中,电流不变,电位逐渐增大,主反应电流效率逐渐减小	电解过程更易控制,设备更简单	主反应选择性较低

3.2.1 恒电位电解

目前,恒电位电解因其电解装置价格高昂而主要用于实验室。在众多影响电化学反应的因素中,电极电位发挥着至关重要的作用,它不仅能够识别电极与溶液界面所发生的反应类型,还能测定该反应的速率。对于有机电化学合成来说,选取恰当的电解电位是控制电极反应方向以及确保产品产量和质量的关键。在恒电位电解过程中,需要用参比电极实时监测工作电位以便于维持工作电位的恒定,而参比电极同时还与工作电极及辅助电极一齐构成三电极系统,共同负责工作电位的控制。此外,在电解过程中,还需要记录工作电流并用 $i-t$ 积分算出消耗的电量。随着电解的不断进行,电极表层溶液反应物浓度不断降低,工作电流也不断减小。

3.2.2 恒电流电解

恒电流电解主要作为工业生产技术,主要原因是在工业生产中,控制电位相较于控制电流难度更高,且恒电流电解不仅更易控制,其设备也更简单。在恒电流电解过程中,工作电流保持恒定。随着电解的持续进行,反应物的浓度逐渐降低,而电极电位则逐渐升高。与此同时,主反应的电流效率持续下降,副反应的电流消耗增加,使得副反应变得更加显著,从而大幅降低了反应的选择性。为应对这一挑战,可以通过促进电解液的流动来维持反应物浓度的稳定,从而确保主反应的电流效率保持恒定^[4,6]。

4 有机电化学合成研究进展

近年来,环境问题越来越为公众所关注,而有机电化学合成作为一种绿色高效的合成技术,研究发展十分迅速,包括直接电解、间接电解等领域。其中间接电化学合成较为突出,因其合成不受电极的限制,可以循环利用氧化媒介和支持电解质,理论上没有三废的排放,对环境友好,应用前景非常广阔。此外,有机电化学合成还在以下四个领域中取得了较大进展^[7]。

4.1 光电催化有机电化学合成

光化学与电化学相互结合的有机合成近来备受关注,因其不仅可以在温和的工作电位下实现强氧化或强还原能力,还受氧化还原试剂的影响。例如,在可见光照射下, TiO₂用 Au-Pt 修饰后将苯甲醇氧化为苯甲醛的反应, TiO₂在反应过程中显示出高光催化活性和稳定性(图6)^[8,9]。而在化学合成中则常是利用新制的二氧化锰将苯甲醇氧化为苯甲醛(图7)^{[10]293,294} (参考文献中括号外数字代表页码,下同)。相比之下,电化学合成用电子代替了二氧化锰作为氧化剂,减少了对环境的污染。

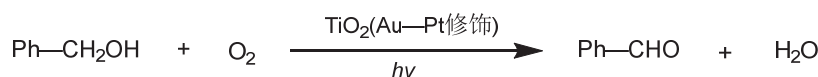


图6 苯甲醇的光催化氧化



图7 苯甲醇的化学氧化

4.2 过渡金属催化有机电化学合成

近年来,过渡金属因其丰富的价态变化和多样的配位模式,在以它们作为催化剂的有机电化学合成领域取得了显著的进展。同时,过渡金属催化剂采用电化学原位还原还避免了一些对空气、水敏感的催化剂的使用。利用过渡金属作为氧化还原催化剂的有机电化学合成在底物高选择性活化、不对称合成等方面存在着巨大优势。此外,还可以通过控制过渡金属的氧化态来实现一些比较新颖的化学反应。图8为金催化末端炔烃的电化学氧化偶联反应,该反应的关键是阳极将 Au(I) 氧化为 Au(III)^[8,11]。在大学本科阶段学习的反应,则是以空气作为氧化剂进行氧化偶联(图9),该反应所使用的催化剂氯化亚铜易被氧化,从而损害亚铜的反应性能,导致反应被大大影响^{[10]388,389}。

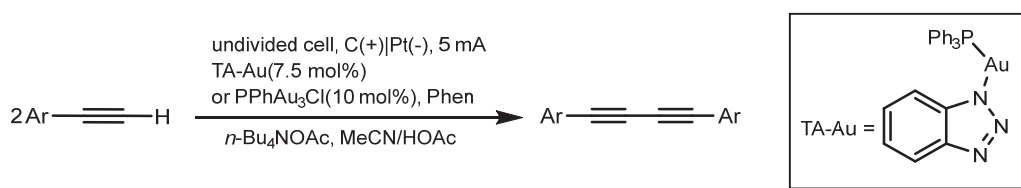


图8 金催化末端炔烃的电化学氧化偶联反应

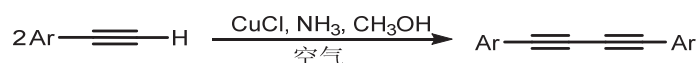


图9 苯乙炔的氧化偶联反应

4.3 二氧化碳为原料的有机电化学合成

近年来,二氧化碳因其作为温室气体而受到广泛关注。而二氧化碳作为一种丰富、廉价、可再生的C1来源,在有机合成中用于生成高附加值的化学品非常重要,还有利于减缓温室效应,达到良性的碳资源利用。图10为以二氧化碳为C1碳源与烯丙胺反应合成具有环外乙烯基结构的2-恶唑烷酮。该反应在无金属催化剂和无外加氧化剂的条件下实现活性恶唑烷酮的合成,具有反应条件安全温和、

绿色环保等优点。而目前大学本科生阶段所接触的以二氧化碳为原料的有机合成反应则主要是其与格氏试剂的反应(图11)^{[10]264}。

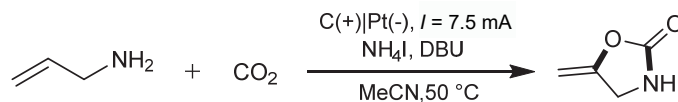


图10 二氧化碳与烯丙胺电化学合成反应



图11 二氧化碳与格氏试剂反应

4.4 微流体装置下的有机电化学合成

流体电化学因其电极间距微小、体积效率高、易于放大以及电解质用量最小化等特性，在自动化合成领域展现了巨大的潜力。流体电化学技术在放大反应规模时，无需调整反应条件或更换反应设备。此外，其微小的电极间距促进了反应中生成的活性自由基在电极表面的迅速消耗，并缩短了自由基与电极表面接触的时间，这在很大程度上防止了自由基的二聚化、过度氧化等副反应的发生^[8]。

5 结语

如今面临着严峻的环境和资源可持续发展的问题，相较于传统有机合成，有机电化学合成具有绿色、高效等优势，应用前景广阔。鉴于其良好的发展前景，希望本文能够帮助学生了解有机电化学合成的发展潜力及其对环境的作用，拓展学生的视野。此外，我国有机电化学合成起步较晚，本文也希望能够让更多学生了解有机电化学，并对其产生兴趣，进而在将来从事这个领域的工作，为我国有机电化学合成研究的发展做出贡献。

参 考 文 献

- [1] 赵鹏, 王维德, 倪海霞. 化工装备技术, 2005, No. 3, 32.
- [2] 陈敏元. 化工进展, 1989, No. 3, 29.
- [3] 李伟善. 广州化工, 1990, No. 4, 48.
- [4] 马淳安. 杭州化工, 1999, No. 3, 1.
- [5] 赵梦龙, 苑岱雷, 叶梓, 房芳, 于月娜. 大学化学, 2022, 37 (5), 132.
- [6] 王欢, 陆嘉星. 电化学, 2011, 17 (4), 366.
- [7] 金永峰, 钱慧娟, 索强. 化工时刊, 2006, No. 11, 52.
- [8] 王振华, 马聪, 方萍, 徐海超, 梅天胜. 化学学报, 2022, 80 (8), 1115.
- [9] 蔡浩然, 姚夏奕, 曹宇超, 陆泽鹏, 卞江. 大学化学, 2023, 38 (1), 129.
- [10] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学(上册). 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016.
- [11] Ma, C.; Fan, P.; Liu, Z. R.; Xu, S. S. *Sci. Bull.* 2021, 66 (23), 2412.