

有机电化学与化学教学

晏宏*, 王文峰, 叶克印*, 袁耀锋*

福州大学化学学院, 福州 350108

摘要: 有机电化学被国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)列入2023年度化学领域十大新兴技术之一。作为基础化学的重要分支, 电化学在本科阶段主要是在无机化学中的“氧化还原反应”和物理化学中的“电解质溶液”等章节介绍了电化学基础知识, 但对有机电化学的知识却鲜有提及。本文主要介绍近年来有机电化学的研究热点, 并探讨在本科教学中引入有机电化学相关知识的几点思考。

关键词: 有机电化学; 电化学合成; 氧化还原反应; 本科教学

中图分类号: G64; O6

Organic Electrochemistry and Its Integration into Chemistry Teaching

Hong Yan*, Wenfeng Wang, Keyin Ye*, Yaofeng Yuan*

College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China.

Abstract: Organic electrochemistry has been recognized as one of the top ten emerging technologies in chemistry by International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) in 2023. As a crucial branch of fundamental chemistry in undergraduate education, electrochemistry is primarily addressed in the context of inorganic chemistry (specifically redox reactions) and physical chemistry (in relation to electrolyte solutions). However, references to organic electrochemistry in undergraduate curricula are notably scarce. This article presents recent research trends in organic electrochemistry and discusses considerations for incorporating organic electrochemistry into undergraduate chemistry teaching.

Key Words: Organic electrochemistry; Electrochemical synthesis; Redox reaction; Undergraduate teaching

1 前言

电子转移(electron transfer)是有机化学中非常重要的一类化学过程, 凡是涉及氧化或还原的反应过程无一不经历了电子转移过程。有机分子或离子发生电子转移后生成相应的自由基阴/阳离子或者自由基, 通常是极不稳定、高活性的反应物种, 可以快速发生后续的反应, 例如与亲电/亲核试剂反应、自由基加成反应, 抑或是发生自由聚合反应等。

有机电化学本质上是利用电极与电解液之间的电势差, 直接或间接(即催化的方式)迫使有机化合物与电极之间发生电子转移, 从而促进化学反应发生。有机电合成利用“电子”作为清洁的氧化剂或者还原剂, 可以避免使用化学氧化剂或者还原剂时带来的氧化或还原副产物, 是一种绿色赋能技术。因此, 进入21世纪以来, 有机电合成备受有机化学家们青睐, 新型的有机电合成技术和反应大量涌现, 电化学合成俨然成为有机合成中强有力的反应工具之一。

收稿: 2024-07-02; 录用: 2024-11-11; 网络发表: 2024-12-23

*通讯作者, Emails: hongyan@fzu.edu.cn (晏宏); kyeye@fzu.edu.cn (叶克印); yaofeng_yuan@fzu.edu.cn (袁耀锋)

基金资助: 福州大学研究生教育教学改革精品课程建设项目(FYKC2023010); 福州大学本硕博贯通人才培养模式创新教学改革(0480-00489075)

尽管电化学合成在科研领域的发展如火如荼，与之形成鲜明对比的是在本科有机化学教学中，关于有机电化学的知识介绍几乎没有，这与当前有机化学学科的发展深度脱节。部分本科生选择进入研究生阶段从事有机电化学领域相关研究时，由于本科阶段缺乏对有机电化学的学习，因此在研究生阶段需要从零基础开始学习有机电化学知识，耗费了不少时间才得以入门。在此背景下，本文介绍了有机电化学的国内外科研进展并探讨了在本科教学中引入有机电化学相关知识的几点思考。

2 有机电化学的国内外科研进展

图1列出了以“organic electrochemistry”和“organic synthesis”为主题，在Web of Science中搜索1990–2023年区间国内外发表相关论文的情况。从图中可以看出在2000年之前，对有机电合成的研究相对较少；在2000年之后，整体呈现逐年递增的趋势，尤其是近十年来化学工作者们对有机电合成的研究热情空前高涨，推动了电化学有机合成的快速发展。过渡金属催化电化学合成、光电催化、电化学不对称催化、流动电化学合成、成对电解合成、交流电合成等领域是目前有机电化学研究的热点。

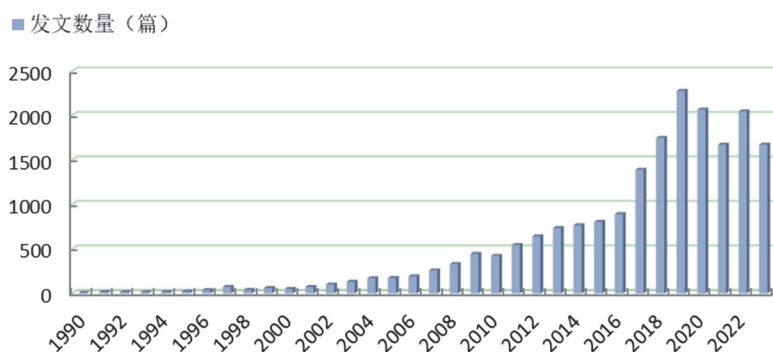


图1 1990–2023年间国内外有关有机电合成的论文发表情况

2.1 过渡金属催化电化学合成

过渡金属催化剂在有机合成中应用十分广泛，可以促进一些有机催化剂难以实现的反应转化。将过渡金属催化与电化学相结合，无疑使电化学合成手段变得更加强大。但是，在金属活动性顺序表中位于氢元素之后的过渡金属一般容易在阴极表面还原形成金属单质析出，从而导致催化剂遭到破坏。该问题限制了过渡金属催化电化学合成的发展。对于过渡金属催化的氧化反应，利用分隔型电解池(divided cell)将过渡金属催化剂置于阳极池中催化反应底物的氧化转化，可以有效解决过渡金属催化剂被还原的问题。例如，中国科学院上海有机化学研究所梅天胜课题组^[1]利用分隔型电解成功发展了钯催化C–H乙酰氧化反应(图2)。

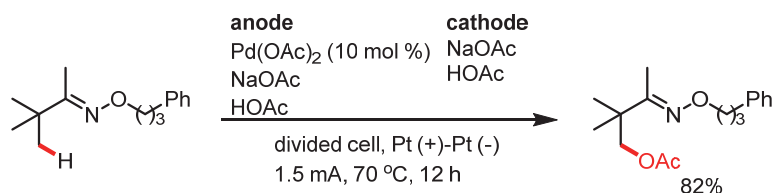


图2 分隔型电解池中钯催化C–H乙酰氧化反应

但是，相对于分隔型电解池而言，单室电解池(undivided cell)的装置更加简单，容易操作。近年来，通过配体的引入以及在酸性或醇类等质子性溶剂体系下，利用过渡金属催化剂也实现了在单室

电解池中催化有机物的氧化还原转化。其中，利用电化学促进过渡金属催化的还原偶联反应取得了巨大的发展，部分研究中展现出比热化学条件下还原偶联更好的反应活性和化学选择性。例如，南开大学仇友爱课题组^[2]发展了电化学镍催化的非活化卤代烃的C(sp³)-C(sp³)交叉偶联反应，该反应具有较好的化学选择性和官能团容忍性(图3)。

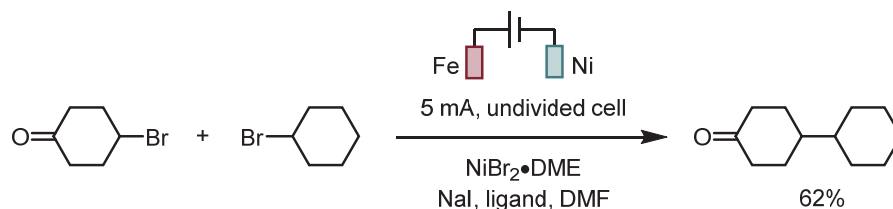


图3 电化学镍催化的非活化卤代烃的C(sp³)-C(sp³)交叉偶联反应

2.2 光电催化

光电催化在分解水制氢、二氧化碳还原以及合成氨等领域有着重要的应用。有别于传统的光敏电极促进化合物的转化，近年来厦门大学徐海超课题组首次将光催化剂置于电解液中实现光电催化有机小分子转化，引领了有机光电催化的发展。光电催化将电能和光能结合起来，不但能降低电能消耗，使电解条件更为温和，而且还有望提高反应的活性和效率，从而实现一些挑战性的反应转化。例如，徐海超课题组^[3]利用光电催化含氮杂环的C-H烷基化反应(图4)，解决了一些具有低氧化电势的烷基自由基易于在阳极上发生过度氧化的问题。

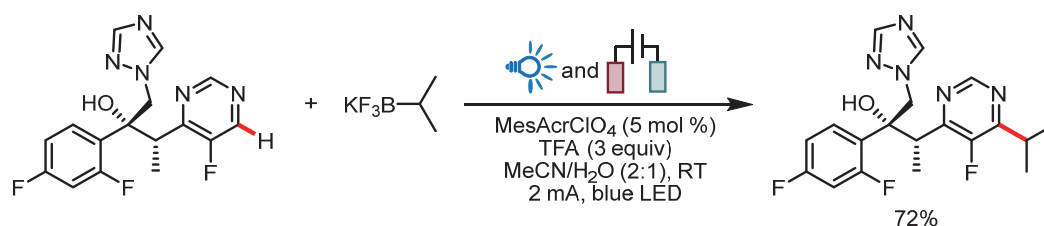


图4 光电催化含氮杂环的C-H烷基化反应

此外，一些光催化剂在电极表面发生电子转移后，能够产生具有极强氧化能力或还原能力的激发态的催化剂中间体，因此可以在光电催化的条件下实现具有高氧化或还原电势的化合物的转化。例如，福州大学叶克印课题组和康奈尔大学Lambert课题组^[4]联合报道了使用三环己胺环丙烯阳离子(TAC⁺)作为催化剂，利用光电催化实现多个连续C-H键的氧化反应(图5)。该反应成功的关键是在光电反应条件下产生了具有极强氧化能力的TAC²⁺激发态中间体。

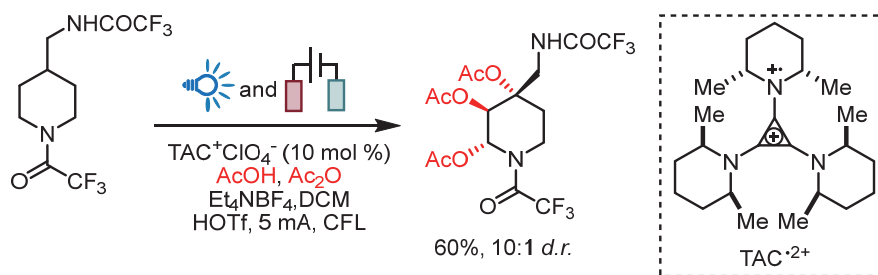


图5 光电催化实现多个连续C-H键的氧化反应

2.3 电化学不对称催化

电化学可以驱动经由电子转移过程的不对称合成反应。早期发展的电化学不对称合成依赖于手性辅基修饰底物，后来也逐渐发展了通过手性修饰电极、手性溶剂、手性电解质以及手性催化剂等策略实现的电化学不对称合成方法。在这些方法中，利用手性修饰电极和手性催化剂是较为理想的电化学不对称合成方式。手性修饰电极具有可以重复使用的优点，但其修饰较为繁琐，且在报道的大多数例子中利用手性修饰电极获得的对映体选择性结果还不理想，因而手性修饰电极促进的不对称合成领域还有待发展。而对于手性催化剂(例如酶、有机小分子、过渡金属配合物)介导的电化学不对称催化近年来发展迅速，取得了很多不错的结果。例如，中国科学技术大学郭昌课题组和四川大学余达刚课题组^[5]联合报道二氧化碳参与的电化学镍催化炔丙位不对称羧基化反应，并将电化学生成得到的炔丙基取代的手性羧酸应用于(S)-chizhine D和(S)-cochlearin G等化合物的合成之中(图6)。

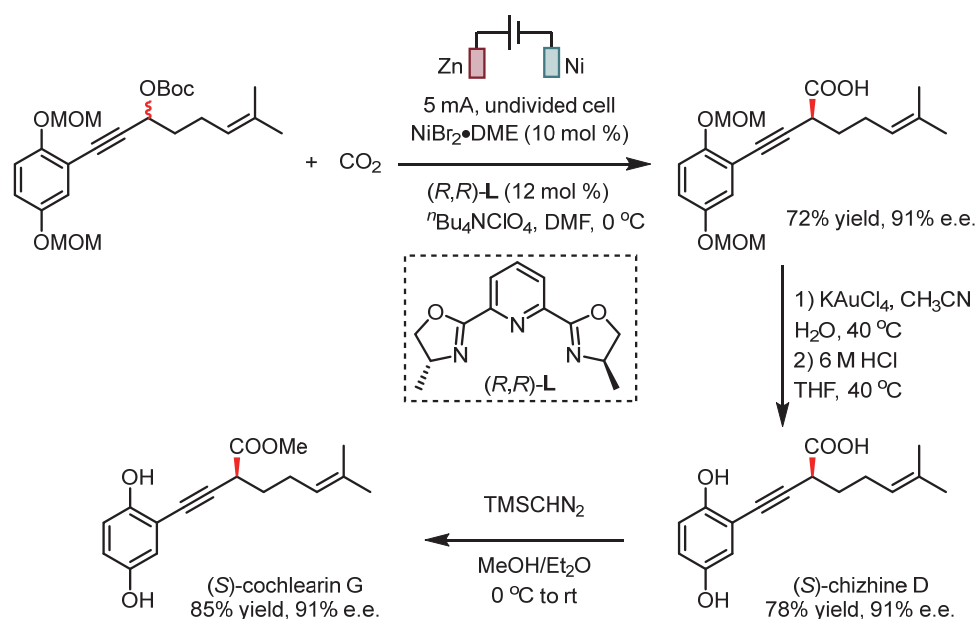


图6 电化学镍催化炔丙位不对称羧基化反应用于(S)-chizhine D和(S)-cochlearin G的合成

2.4 成对电解合成

成对电解是非常理想的电解方式，可以同时利用阴极还原反应和阳极氧化反应得到两种不同的目标化合物，具有较高的原子经济性和能量利用率。例如，大连理工大学孙立成课题组^[6]在2019年报道了利用水作为氢和氧的来源，同时实现了阳极氧化5-羟甲基糠醛生成2,5-呋喃二甲酸以及阴极还原对硝基苯酚生成对氨基苯酚(图7)。

此外，成对电解也可以使阳极产生的中间体与阴极产生的中间体进行反应来实现氧化还原中性的反应，从而合成单一的目标产物。例如，武汉大学陆庆全课题组^[7]报道了在光电条件下，利用阳极表面铁催化氧化脂肪醇产生的烷基自由基中间体，可以与阴极还原镍和卤代烃产生的芳基镍(II)物种反应，从而实现脂肪醇与卤代烃的氧化还原偶联反应(图8)。

2.5 流动电化学合成

与传统的釜式合成反应相比，流动化学合成设备具有较大的比表面，且反应体系具有较好的传质和传热能力，因此更易于控制和放大生产，本质上也更安全、高效。2019年，流动化学被IUPAC评为化学领域未来具有潜力的十大新兴技术之一。近年来，流动电化学合成在国内也得到了一定的发展。例如，厦门大学徐海超课题组解锁了连续流动光电串联反应技术^[8]和流动电化学不对称合成技术^[9](图9)等；浙江大学莫一鸣课题组^[10]利用流动光电合成实现了光电合成反应的放大合成(图10)。

相较于釜式电解反应，流动电化学池的阴极和阳极距离间隔较小，阴极和阳极之间的电阻也随之减小，所以电解液只需使用少量(甚至无需)支持电解质，即可满足电解需要，从而减少了支持电解质的浪费，提高了原子经济性。另外，在某些反应中，由于目标产物容易氧化，难以在釜式反应中以满意的收率得到目标产物，此时也可以考虑利用流动电化学合成来解决该问题。因为在流动电化学合成中，生成的产物可以及时通过流动电化学池的出口排出，避免了产物长时间在电解池中停留导致过度氧化的问题。由于流动电化学合成的这些优势，流动电化学合成是未来电化学合成中非常有应用前景的方向之一。

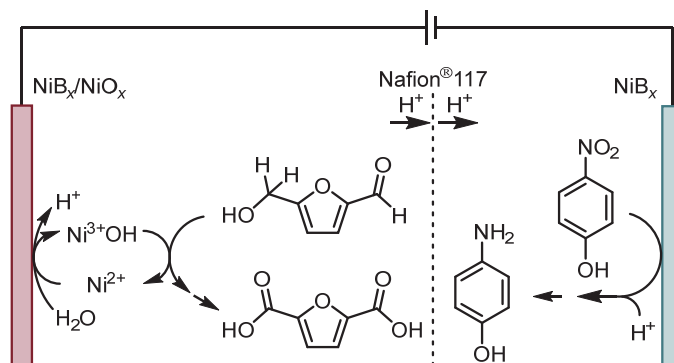


图7 成对电解合成2,5-呋喃二甲酸和对氨基苯酚

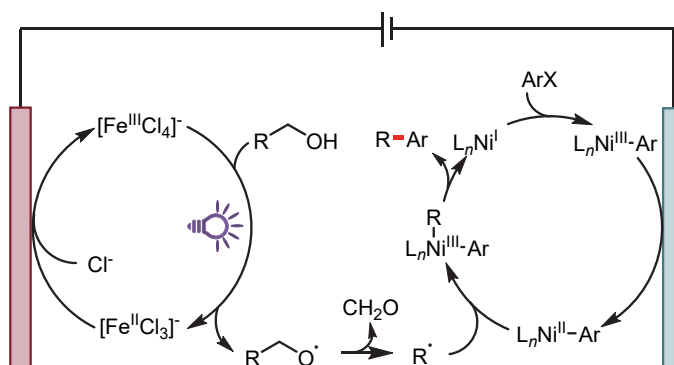


图8 成对电解促进脂肪醇与卤代烃的氧化还原偶联反应

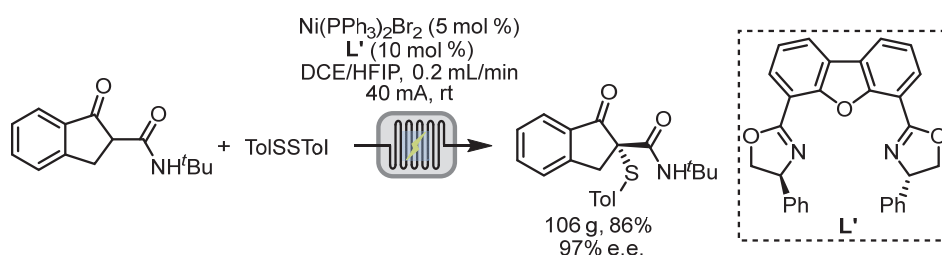


图9 流动电化学不对称合成

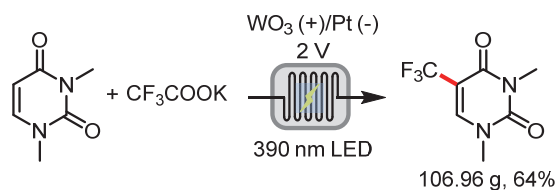


图10 流动光电合成

2.6 交流电合成

电化学合成中一般采用直流电解的方式。而在最近的一些研究中发现利用交流电解(alternating current, AC)的方式可以突破现阶段直流电解合成中的一些局限。例如, Kolbe反应是通过电解促进脂肪族羧酸脱羧实现C(sp³)-C(sp³)偶联的方法。但传统的Kolbe电解对底物的官能团兼容性较差, 限制了Kolbe反应的应用。针对该问题, Scripps研究所Baran课题组^[11]利用快速切换电极极性(即交流电解)的方式, 提高了Kolbe电解的官能团兼容性。

另外, 使用交流电解也可以解决直流电解时过渡金属催化剂容易在阴极上还原析出金属的问题。例如, 武汉大学雷爱文课题组^[12]报道了交流电解促进银催化C-H键膦酰基化反应, 巧妙地采用了不同材质的阴极和阳极在不对称波形的交流电解条件下实现银催化剂的催化循环(图11)。

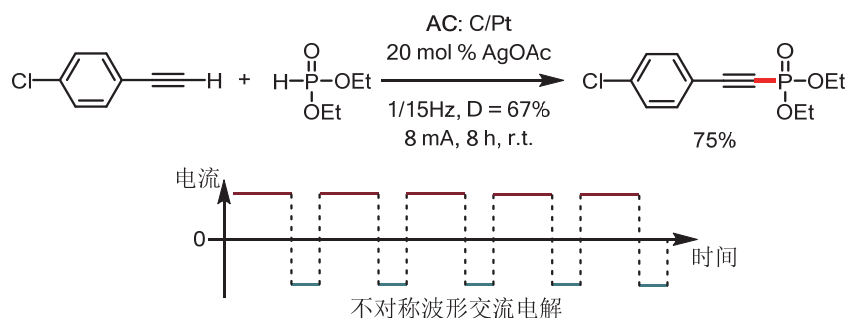


图11 交流电解促进银催化C-H键膦酰基化反应

3 有机电化学与化学教学

3.1 国内外有机化学教材中的有机电化学

电化学是基础化学的一门重要的分支研究领域, 在大学本科阶段主要是在无机化学中的氧化还原反应和物理化学中的电解质溶液等章节对电化学的一些基础知识进行了介绍, 关于有机电化学方面的知识却鲜有提及。

在对国内外代表性的有机化学教材知识体系与教学内容进行查阅后发现, 国内的教材基本不涉及有机电化学领域, 国外的教材中也鲜有介绍有机电化学方面的知识内容。例如, 在K. Peter、C. Vollhardt和Neil E. Schore编写的*Organic Chemistry Structure and Function*^[13]中仅提到可以利用有机电化学还原的方法代替传统的高压氢化策略, 以D-葡萄糖为原料高效制备甜味剂D-己六醇(图12)。

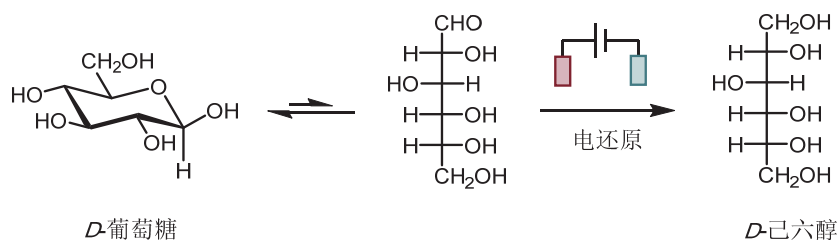


图12 有机电化学还原制备D-己六醇

3.2 《大学化学》中的有机电化学

《大学化学》是以大学化学教育改革为宗旨的教育研究性学术刊物, 早在建刊之初的1988年, 就已经发表了题为《应用媒质的间接电有机合成》的综述性文章^[14]。然而, 在随后的很长一段时间, 却鲜有涉及有机电化学的文章发表。直到最近5年, 随着国内外有机电化学研究领域的复兴, 相关的文章开始大幅增加。如图13所示, 以“电化学”为搜索主题, 1986-2023年区间在《大学化学》中发

表相关论文共141篇。仅以2023年为例,《大学化学》发表电化学为主题的文章就有19篇,其中涉及有机电化学的文章就多达7篇^[15-21]。值得一提的是,2025年《大学化学》推出了“有机电化学”专刊,这不仅将大力推动我国在有机电化学领域相关的科普教育,而且还将在理论知识、实验教学、课程思政等多个方面促进有机电化学教学的发展。

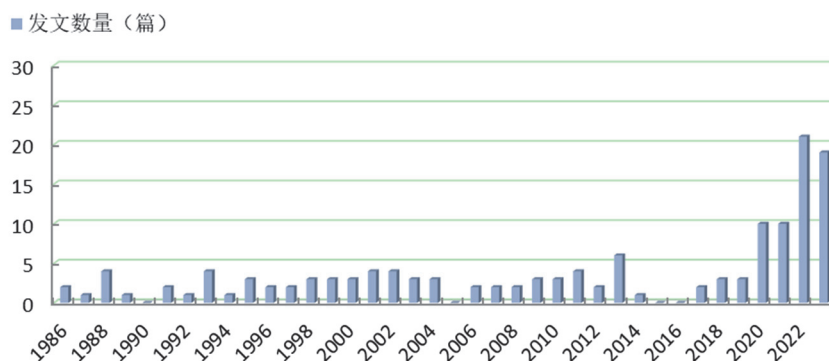


图13 1986–2023年《大学化学》发表以“电化学”为主题的论文数量

3.3 有机电化学与化学教学的几点思考

(1) 有机电化学和有机化学的发展史对比。

在化学课堂教学中融入有机化学史,有助于学生沿着有机化学发展脉络构建相应的知识体系,加深对有机化学本质的认识,从而形成严谨而系统的有机化学逻辑思维。作为有机化学的一个分支,有机电化学同样有着悠久的发展历史。因此,在有机化学史的讲授过程中,对有机化学与有机电化学重要时间节点和里程碑事件进行对比和讨论,可以加深学生对有机化学学科整体发展的认识(表1)。

表1 有机化学与有机电化学的发展史

有机化学		有机电化学	
1806年, Berzelius	提出“有机化学”概念	1804年, Grutthus	发现靛白和靛蓝的电化学相互转化现象
1828年, Wöhler	首次人工合成尿素	1830年, Ludersdoff	考察不同电极下醇溶液的电化学氧化
1830–1833年, Liebig, Dumas	分别发展碳、氢和氮的定量分析方法	1834年, Faraday	醋酸水溶液电解析出CO ₂ 和烃类化合物
1848年, Pasteur	发现酒石酸结晶的旋光现象	1845年, Kolbe	脂肪酸盐电解合成烷烃(Kolbe反应)
1916年, Lewis	建立共价键理论	1898年, Haber	提出了控制电极电位的概念
1940–1950年	合成橡胶、合成塑料和合成纤维工业	1940–1950年	电解装置, 电极过程动力学
1960–1970年	人工合成胰岛素和低聚核苷酸	1964年, Baizer	丙烯腈电解二聚合成己二腈实现工业化

例如,早在1806年Berzelius提出“有机化学”概念之初,Grutthus就已经发现靛白和靛蓝的电化学相互转化现象。在Wöhler首次人工合成尿素打破多年来占据有机化学领域的生命力学说之后,Ludersdoff、Faraday、Kolbe等人就已经分别对醇、醋酸以及脂肪酸盐相继进行了有机电合成的尝

试。以Lewis建立经典共价键理论为代表的化学理论体系蓬勃发展的同时，有机电化学也确立了控制电极电位的概念，完善了电解装置，并创立了电极过程动力学的理论基础。随后，丙烯腈电解二聚合成己二腈的工业化也与当时有机合成化学领域取得的一系列的举世瞩目的新突破相向而行。

(2) 理论教学引入有机电化学案例，体现“两性一度”。

在基础有机化学教学中介绍关于混合醚类的合成时，指出Williamson反应被公认是最为有效的方法。它是由卤代烃与醇钠或酚钠发生双分子亲核取代(S_N2)反应，从而得到混合醚。然而，Williamson反应通常仅适用于伯卤代烃的醚化，而对于仲、叔卤代烃(特别是叔卤代烃)并不适用(图14)。其原因在于另一分子原料——醇钠既是亲核试剂又是强碱，仲、叔卤代烃在强碱条件下更倾向于发生消除反应，因此利用Williamson反应无法合成相应的大位阻混合醚。在课堂教学过程中，可以启发学生思考如何克服Williamson反应的局限性，从而引出有机电化学合成新策略，解决上述难题。

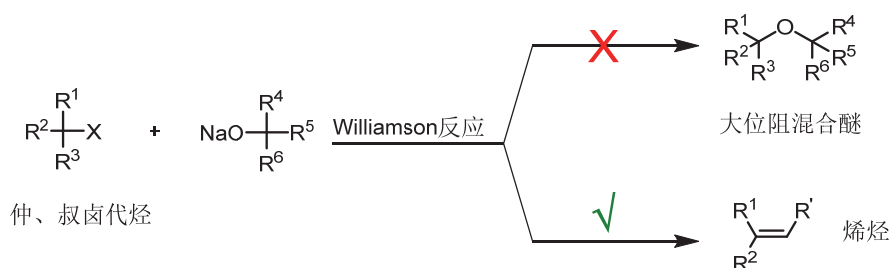


图14 Williamson反应无法合成大位阻混合醚

例如，脂肪酸在温和的碱性条件下电解脱羧形成产生高反应性的碳正离子，并与亲核试剂脂肪醇发生S_N1反应，从而实现一系列Williamson反应无法合成大位阻混合醚(图15)^[22]。动力学实验表明此电化学反应的控速步骤为阳极产生碳正离子。因此，在该有机电化学反应体系中碳正离子始终保持较低浓度，从而有效地避免了高浓度时可能发生的消除、重排，分解等一系列的副反应。

因此，在有机化学课程教学的过程中，适当引入有机电化学相关知识点进行延伸与拓展，把新技术、新观念、新方法及时引入课堂。通过理论学习与科研实践相结合的课程教学，与“两性一度”的金课标准相符，能够进一步培养学生解决复杂问题的综合能力 and 高级思维。

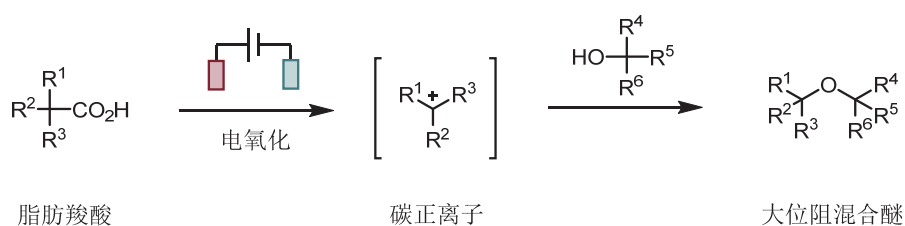


图15 利用电化学生成大位阻混合醚

(3) 开发有机电化学创新实验，实现科研反哺教学与课程思政相统一。

有机电化学以清洁绿色的电子代替传统的氧化还原剂，反应条件温和，具有经济高效、环境友好、可持续发展等特点。基于有机电化学合成技术，可以开发和改进许多传统化学方法难以实现或环境污染较大的有机合成反应。目前，许多高校也陆续开设了有机电化学科科研成果转化的各类本科有机化学实验，这一点也同样反映在近年来《大学化学》上发表的多篇与有机电化学实验相关的文章上。

例如，作为治疗高血压、高血糖等疾病的二氮嗪药物分子的生物电子等排体，苯并噁嗪二氧

化物的传统合成方法原料难以合成,且使用试剂腐蚀性大、反应条件苛刻、步骤繁琐、污染多、原子经济性差等。与之相比,有机电化学使用简单易得的*N*-酰基磺酰胺作为原料,在温和的室温条件下,以清洁的电子试剂代替氧化剂,一步反应就可高效获得苯并噻嗪二氧化物^[23](图16)。通过在本科实验室开设有机电化学创新实验,有助于实现科研反哺教学,帮助学生培养“绿色化学”的理念。同时,让学生切身感受到有机电化学合成技术对于维护人民生命健康的重要意义,增加他们的专业认同感和社会责任感,在实验教学的全过程中“润物细无声”地完成课程思政。

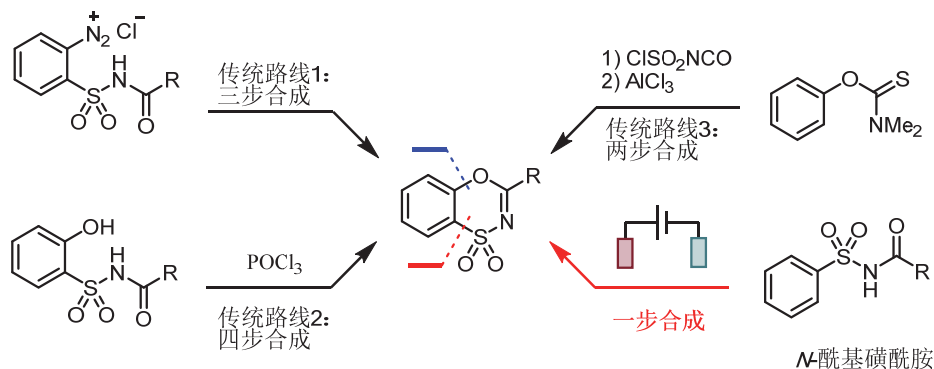


图16 苯并噻嗪二氧化物的传统制备与有机电合成

4 结语

有机电化学在过渡金属催化电化学合成、光电催化、电化学不对称催化、流动电化学合成、成对电解合成、交流电合成、药物合成以及大宗化学品合成等领域发展迅速。此外,电化学作为一种分析手段被广泛应用于小分子化合物、催化剂和材料等的性质表征以及反应的机理探索等。因此,无论从表观的有机化合物合成还是到微观的反应机制研究,有机电化学都在其中扮演了十分重要的角色。

将有机电化学引入到本科有机化学课堂,可以促进有机化学课程教师和同学们将目光聚集到当前国际科研的热点问题,通过科研反哺教学,实现课程教学与当代化学学科前沿领域交叉渗透,进而培养学生的创新意识、创新能力和创新精神,强化人才培养过程中的科学思维、科学能力和科学素养训练,最终服务于创新型人才的培养。

参 考 文 献

- [1] Yang, Q.-L.; Li, Y.-Q.; Ma, C.; Fang, P.; Zhang, X.-J.; Mei, T.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3293.
- [2] Li, P.; Zhu, Z.; Guo, C.; Kou, G.; Wang, S.; Xie, P.; Ma, D.; Feng, T.; Wang, Y.; Qiu, Y. *Nat. Catal.* **2024**, *7*, 412.
- [3] Yan, H.; Hou, Z.-W.; Xu, H.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4592.
- [4] Shen, T.; Li, Y.-L.; Ye, K.-Y.; Lambert, T. H. *Nature* **2023**, *614*, 275.
- [5] Hu, Q.; Wei, B.; Wang, M.; Liu, M.; Chen, X.-W.; Ran, C.-K.; Wang, G.; Chen, Z.; Li, H.; Song, J.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 14864.
- [6] Zhang, P.; Sheng, X.; Chen, X.; Fang, Z.; Jiang, J.; Wang, M.; Li, F.; Fan, L.; Ren, Y.; Zhang, B.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9155.
- [7] Zou, L.; Sun, R.; Tao, Y.; Wang, X.; Zheng, X.; Lu, Q. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 5245.
- [8] Yan, H.; Song, J.; Zhu, S.; Xu, H.-C. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 317.
- [9] Chen, P.-Y.; Huang, C.; Jie, L.-H.; Guo, B.; Zhu, S.; Xu, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 7178.
- [10] Chen, Y.; He, Y.; Gao, Y.; Xue, J.; Qu, W.; Xuan, J.; Mo, Y. *Science* **2024**, *384*, 670.
- [11] Hioki, Y.; Costantini, M.; Griffin, J.; Harper, K. C.; Merini, M. P.; Nissl, B.; Kawamata, Y.; Baran, P. S. *Science* **2023**, *380*, 81.
- [12] Zeng, L.; Jiao, Y.; Yan, W.; Wu, Y.; Wang, S.; Wang, P.; Wang, D.; Yang, Q.; Wang, J.; Zhang, H.; *et al.* *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 172.

- [13] Vollhardt, P.; Schore, N. E. *Organic Chemistry Structure and Function*, 7th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, NY, USA, 2014; p. 1088.
- [14] 郑录, 罗兰. 大学化学, **1998**, *3* (2), 8.
- [15] 蔡浩然, 姚夏奕, 曹宇超, 陆泽鹏, 卞江. 大学化学, **2023**, *38* (1), 129.
- [16] 郭维斯, 王书文, 李明. 大学化学, **2023**, *38* (5), 157.
- [17] 胡新伟, 阮志雄. 大学化学, **2023**, *38* (9), 263.
- [18] 杨甫林, 李家欣, 冯立纲. 大学化学, **2023**, *38* (9), 242.
- [19] 杨鹰, 周湘林, 谭勇棋, 侯勃宇, 刘佳惠, 王智林, 崔红波, 刘哲, 李聪, 崔斌, 等. 大学化学, **2023**, *38* (4), 160.
- [20] 张震, 王世龙, 刘珊珊, 李文佐, 何涛, 李家柱. 大学化学, **2023**, *38* (8), 128.
- [21] 邹子燕, 孙承博, 刘春燕, 李晓驰, 冯鹏举. 大学化学, **2023**, *38* (4), 336.
- [22] Xiang, J.; Shang, M.; Kawamata, Y.; Lundberg, H.; Reisberg, S. H.; Chen, M.; Mykhailiuk, P.; Beutner, G.; Collins, M. R.; Davies, A.; *et al.* *Nature* **2019**, *573*, 398.
- [23] 林彩霞, 施兆江, 余意, 鄢剑锋, 叶克印, 袁耀锋. 大学化学, **2024**, *39* (2), 61.