

2011-11-28

Brief Introduction of Organic Electrochemistry

Huan WANG

Jia-Xing LU
jxlu@chem.ecnu.edu.cn

Recommended Citation

Huan WANG, Jia-Xing LU. Brief Introduction of Organic Electrochemistry[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011, 17(4): Article 3.

DOI: 10.61558/2993-074X.2856

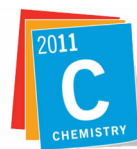
Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss4/3>

This Review 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.

有机电化学合成简谈

王欢, 陆嘉星*

(上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室,
华东师范大学化学系, 上海 200062)



国际化学年

International Year of
CHEMISTRY 2011

编者按: 陆嘉星教授及其合作者撰写的“有机电化学合成简谈”是本刊为庆祝2011国际化学年所刊登的系列稿件之一。文中简明扼要地介绍了有机电化学合成研究和工业化的历史和现状,以及所面临的挑战和发展方向。并以若干实例对有机电合成的反应类型和历程作了介绍,通过实际案例探讨对二氧化碳的电有机合成利用和减少碳排放的一个可能途径。全文在较短的篇幅内向读者介绍了一个电化学重要分支的全貌,深信读者必将由此获益。

本刊为庆祝2011国际化学年而先后刊登的4篇专稿都是作者精心构思和撰写的好文章,为原先对所论述主题并不熟悉的读者提供了简明而易读的评述,读来兴味盎然。编辑部谨代表广大读者向4篇专稿的各位作者和所在研究组以及相关编委表示谢意,也希望在2012年能继续刊登介绍电化学其它分支进展的简要而易读的评述,欢迎各位电化学同行踊跃来稿。

摘要: 简要介绍了有机电化学合成体系的研究方法和技术关键及主要特征。以C=C类化合物为例阐明了有机电化学合成中的各类反应,己二腈电合成的工业化应用,并例举CO₂的电化学固定利用,展现现今有机电化学合成的研究动向。

关键词: 有机电化学; 电化学合成; 绿色化学

中图分类号: O621.25⁺9.2

文献标识码: A

随着科学技术的不断进步,化学工业得到了快速的发展,并对人类社会和经济文化的发展作出了不可忽视的贡献。化学工业的发展促进了工农业、医药卫生和国防科学技术的进步,改善了人们的生活条件。但由于发展阶段的局限,化学工业生产过程向环境排放了大量有毒、有害物质,致使环境污染日益加剧,诸如酸雨、温室效应、臭氧层被破坏、海洋污染、淡水资源污染等。因此发展“绿色化学”,合成绿色产品及开发绿色化学工艺已成为全球的研究热点和今后化学工业发展的机遇和挑战。

近年来,被称为“绿色合成”技术的有机电合成工艺作为一种新型而有效的化学合成方法,日益受到人们的重视。与传统的有机合成法相比,有机电合成借助电子这一最清洁的试剂,避免了其它还原剂或氧化剂的使用,而且可在常温常压下运作,环境友好;还可以借助调节电压和电流(密度)以控制反应的进行,便于整个过程的自动化控制。

事实上,有机电化学合成的研究已经历了近2个世纪的漫长历史。早在1834年,英国化学家Faraday用电解醋酸钠溶液制得了乙烷,第一次实现了有机物的电化学合成。在此基础上,Kolbe(柯尔贝)研究了各种羧酸溶液的电解氧化反应(利用电解脱羧制取长链的烃类物质),即著名的有机电解反应——“柯尔贝反应”,也由此创立了有机电解反应的理论基础。由于反应机理的复杂性、技术的不成熟,以及相关动力学知识的缺乏,有机电合成长期处于实验室研究阶段,未能向工业化规模迈出步伐。直至20世纪60年代中期,美国Monsanto公司的Baizer教授成功实现了丙烯腈电还原二聚合成己二腈的工业化生产,随后美国Nalco公司又实现了电合成四乙基铅的工业化。这两个项目的相继投产把有机电化学合成带入了一个新的快速增长期。图1示出SciFinder Scholar数据库中从1900~2010年涉及“organic electrochemistry”的研究论文和专利数量的变化趋势。可以看出,20世纪60年代前,每年发表的相关文献数,鲜有突破10

篇的.但自此以后,研究论文、专利和书籍的数量迅速增多,几乎每10年翻一番(1970年73篇,1980年175篇,1990年283篇,2000年408篇,2010年847篇).除了实验室中的基础研究和小规模试验外,有机电化学的工业化进程也迅速发展.在美国、德国、日本、英国、前苏联和印度等相继开发了許多电合成有机化合物的项目.至20世纪末,全球已有逾百种有机产品实现了电合成工业化.我国于上世纪70年代实现了胱氨酸电解还原制备L-半胱氨酸的工业化,此后如乙醛酸、丁二酸、全氟丁酸、二茂铁、对氟甲苯和对甲基苯甲醛等产品也相继实现了电化学生成工业化.

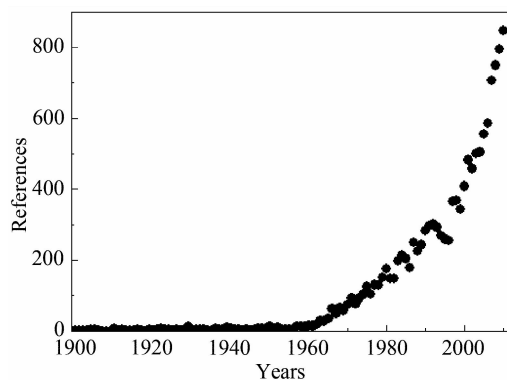
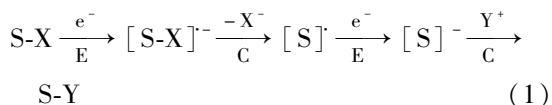


图1 1900~2010年“organic electrochemistry”相关出版物、专利数的增长趋势

Fig. 1 Growth in annual numbers of “organic electrochemistry” publications and patents from 1900 to 2010

1 有机电化学体系

有别于通常的有机化学反应,有机电化学反应是通过有机物分子与电极之间的电子转移(E过程)而生成活泼的中间体,进而发生后续化学反应(C过程)最终得到目标产物的全过程.此处,即以阴极的还原取代反应为例说明^[1],如式1.有机反应底物S-X先在电极表面得到1个电子成为富电子的活泼中间体,接着经过化学反应而断键生成自由基中间体,再进一步从电极获得1个电子而变为阴离子,然后由化学反应生成最终产物S-Y.其他类型的电还原和电氧化反应类似,均是历经一系列的E和C过程而合成目标物质的.



既然有机电化学合成是依靠电极/溶液界面反应物的电子得失来完成的,故而必须具备以下3

个基本条件:1)持续稳定的供电(直流)电源;2)能满足“电子转移”的电极;3)协助完成电子转移的介质.

有机电化学合成装置中最重要的部件是电极,它提供了实施电子转移的特殊界面,起到反应基底和催化剂的作用.工作电极,又称为研究电极,是指发生目标研究反应的电极.辅助电极,又称为对电极,它的作用是与工作电极构成电流回路,以使电流畅通,保证被研究的反应得以在工作电极上顺利进行.电极材料的选择对电极反应的发生和进行有重要的影响,能够改变电极反应的方向、产物、产率乃至反应的选择性等等.一般来讲,电极材料要求毒性小、价格低廉、易于加工成型、能诱发反应的选择性并加快反应、性能稳定以及使用寿命长等.

水是化学反应中常用的一种溶剂,但有机化学反应中的反应物和产物大多难溶于水,所以在有机电化学合成中很少以水作为溶剂.又因为导电的电解液是使电化学反应得以发生的最基本条件,因而通常选用介电常数较高的溶剂.当然也要避免那些本身容易在电极表面发生氧化或还原的有机物作溶剂.因此,通常选用甲醇、乙醇、乙腈、DMF等作为有机电化学合成反应的溶剂.但上述溶剂和反应物导电性很低,甚至完全不能导电,为此需要向体系中加入溶解度大且分解电压高的盐类作为支持电解质,例如,无机盐(LiClO_4)、脂肪族季铵盐($\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$))等.

电解槽是实现有机电化学合成反应的整体装置.关于它的设计,往往还需要用隔膜将两个电极区隔开,以防止产物从一个电极扩散到另一个电极而被消耗.

2 有机电化学合成的研究方法和技术

2.1 有机电化学测试方法

有机电化学合成研究的最终目的是尽可能以最简便的工艺、最低的能耗及最小的投资获得最佳的产物收率.为此,开发之前必须对相关的有机电化学反应体系进行深入探索以优化工艺,选出最佳反应条件并寻找影响因素变化规律.许多常规的电化学实验方法都可以应用到有机电化学电极过程的研究中.以下简要介绍较为常用的方法^[2].

1) 稳态方法

稳态系统,即电流、电势、电极表面状态和电极表面物种的浓度等基本上不随时间改变的体系.对于实际的电化学体系,当电化学反应发生、进行时电极的电势和电流稳定不变后,就可以认为达到了稳态.常用的稳态处理法有稳态极化曲线和旋转圆盘电极等.不仅可用于测定交换电流密度,还可以求出传递系数、扩散系数、电子转移数和反应级数等.

2) 暂态方法

与稳态方法相比,暂态方法的响应时间短,有利于研究界面结构、吸附现象、中间产物等.但也正因为如此,暂态过程要比稳态过程复杂.较常用的暂态方法有线性扫描伏安法、循环伏安法、计时电流法、计时电量法和计时电位法等.

上述这些方法在电化学的各个领域研究过程中都经常使用,这里就不一一说明了.随着科学技术的不断发展,现在也出现了一些新的技术有望应用于有机电化学合成的研究.例如, DigiSim、DigElch 等软件可用于电化学反应机理和动力学等的模拟研究; Gaussian 等软件对中间体、产物结构的优化、反应历程的计算等可应用于反应过程等的研究; 光谱电化学方法(现场红外、紫外、拉曼等)对反应过程的监测.

2.2 有机电化学常用电解方法

有机电合成的基本过程是电解反应物,得到目标产物.其中最常用的方法有恒电位电解和恒电流电解.

1) 恒电位电解

在影响电化学反应的各个因素中,电极电位尤为关键.它不仅决定了氧化还原反应能否发生和持续进行,还决定了反应的程度和速率.就有机电化学合成反应而言,选择合适的电位进行电解,是控制电解反应的方向,保证产品符合所需的决定因素.

在恒电位电解过程中,除了实时监测并维持工作电极电位之恒定外,同时还需记录流过工作电极的电流,并由 $i \sim t$ 积分算出耗用的电量.而为了实时监控工作电极的电位,体系中需要加入第 3 个电极——参比电极,从而与工作电极和辅助电极构成三电极体系.随着电解时间的延长,工作电极附近的反应物浓度逐渐减少,反应电流也逐步减小.由于电位恒定,主反应电流效率基本恒定.

2) 恒电流电解

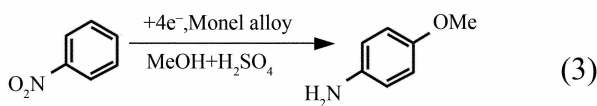
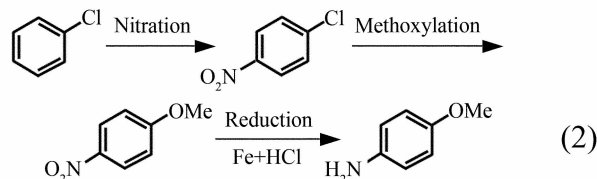
恒电流电解技术在工业生产中更为常用.这主要是因为实际生产过程控制电流比控制电位更容易做到,设备也更为简单.反应过程中无需监控电极电位,采用简单的二电极体系即可.同时由简单的电流 \times 时间,即可计算出耗用的电量.但是由于恒电流电解过程中,电流恒定不变,随着电解时间的延长,反应物浓度逐渐下降,电极电位逐渐上升,导致副反应加快发生,电极反应选择性降低,从而主反应的电流效率逐渐下降.

3 有机电化学合成的主要特征

有机电化学合成之所以备受关注与它的许多优点^[3]分不开.

1) 有机电化学合成与传统有机合成最本质的区别就在于它是凭借反应物在电极/溶液界面得失电子来实现氧化还原反应的,无需额外添加氧化剂或还原剂.既可减少物质消耗,又降低了环境污染,是发展“绿色合成化学”的重要组成部分.

2) 反应步骤少,工艺流程比较简单.例如,对氨基苯甲醚的合成:化学合成需要 3 步工艺(式 2);而电化学方法只需一步即可获得产品(式 3).



3) 可以利用改变电极电位获得不同的反应产物;也可以借助调节电解条件(如电流密度、电压和电解组成等),控制反应方向,减少副反应,提高产品的纯度和收率.

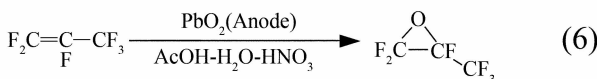
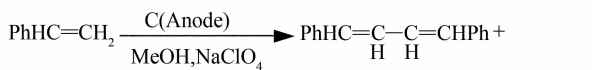
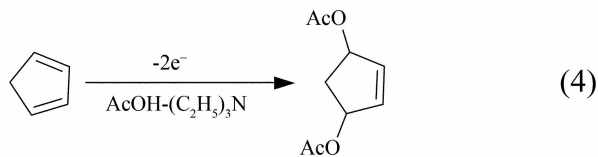
4) 反应条件温和,通常在常温常压下即可进行,既减少了能耗,又节省了生产设备的投资.

4 示 例^[3-6]

一般有机电化学合成反应包含阳极氧化反应和阴极还原反应两类.但根据电极反应过程的特征又可分为直接电合成和间接电合成反应.几乎所有的有机化合物都可以发生电化学氧化或还原反应,类型相当繁多.下面即以烯烃为例,简要介绍各类有机电化学反应.

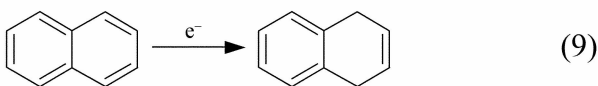
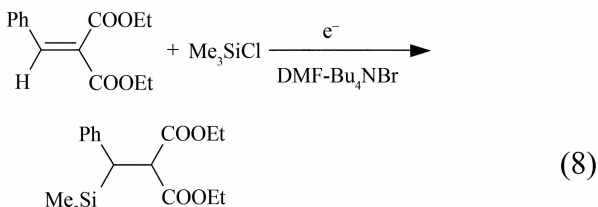
4.1 烯烃的阳极氧化反应

烯烃电氧化的第1步是烯键失去1个电子,形成阳离子自由基,然后分别发生加成(式4)、取代、二聚(式5)或环氧化(式6)等反应.



4.2 烯烃的阴极还原反应

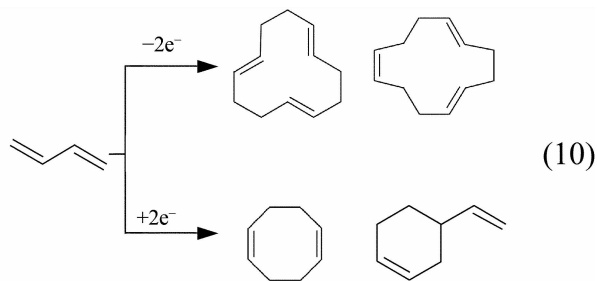
独立的烯键不易还原,但当它与吸电子的 π 体系共轭时,烯键上的电子云密度较低,比较容易得到1个电子而被还原成阴离子自由基.随后发生自由基的二聚反应.其中最为人们熟知的就是引言中提到的丙烯腈电还原氢化二聚合成己二腈(式7).烯烃的偶联反应不只局限于同分子间,倘如体系存在亲电试剂时,也可发生类似的 C—C、C—Si 等偶联反应,例如活泼烯烃的酰基化反应(式8).另外,在烯烃的电还原反应中不能忽略的就是 C=C 双键完全还原氢化为 C—C 单键.对于芳香或共轭烯烃,则可能发生 1,4 加成,得到二氢化产物(式9).



4.3 烯烃的电催化反应

上述两类反应均为直接电合成反应,底物在电极表面直接进行电子的转移.此外有些有机化合物本身很难在电极上直接还原或氧化,为此需

要借助电催化作用来降低反应超电势、加快反应速率,促使反应顺利进行.只要找到合适的电催化剂或材料,无论是氧化还是还原均可以通过间接的方式完成反应.例如以 Ni(acac)_2 配合物为催化剂,丁烯可以发生二聚或多聚反应(式10).



4.4 烯烃的电聚合反应

早先,高聚物一直被认为是绝缘的,直至1977年 MacDiarmid 等发现掺碘的聚乙炔具有一定的导电能力.自此科学家们相继开发了许多的导电高聚物,其中很大一部分来源于含有 C=C 不饱和键的有机分子,例如聚吡咯、聚苯、聚萘和聚蒽等.这些材料具有很好的导电性和电化学活性,并广泛地应用于发光材料、电池、腐蚀防护和军事等高科技领域.

以上所提反应类型仅仅是有机电合成反应中的部分实例.相关的文献专著有更为详尽的介绍.

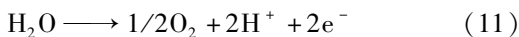
5 有机电化学合成的应用

5.1 己二腈电合成工艺^[3,7]

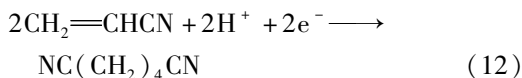
己二腈是合成尼龙-66 的中间体,同时又可作为橡胶生产的助剂和除草剂,需求量十分大.1963年,由 Baizer 领导的研究组成功地以丙烯腈为原料,在铅阴极上电还原丙烯腈制己二腈.1965年,美国 Monsanto 公司将这一方法实现了工业化.之后,日本、德国和英国等也建立了电合成己二腈的工厂.目前用丙烯腈电还原制取己二腈已经成为合成己二腈的主要方法.

主要反应过程如下:

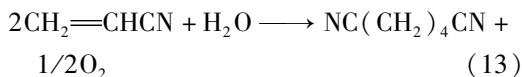
阳极反应



阴极反应



电解总反应



除此以外,还可能发生一系列的副反应,从而降低目标产物的产率. Baizer 等于电解液中加入表面活性剂季铵盐,增大丙烯腈在水中的溶解度,并将阴极区溶液维持适合的 pH. 早期的电解装置采用的是具有高循环速率的压滤式隔膜电解槽(图 2),其中的隔膜为阳离子交换膜. 当时的产率达 90% ~ 92%, 电流效率为 90% 左右. 但因使用隔膜,电能消耗较高,为 6700 kWh/t. 同时由于大量使用季铵盐,成本高,回收麻烦.

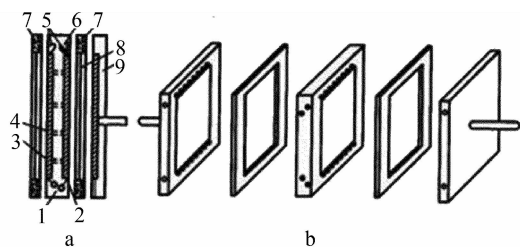


图 2 己二腈电合成压滤式隔膜电解槽示意
a. 单槽侧面; b. 各部件的外形: 1. 电极板; 2. 阴极; 3. 阳极; 4. 联接销钉; 5. 溶液进出沟; 6. 分配孔洞; 7. 隔膜架; 8. 隔膜; 9. 具有接线的端面板

Fig. 2 Filter press type membrane electrolytic cell
a. side view of single cell, b. shape of components; 1. plate electrode, 2. cathode, 3. anode, 4. pin seal, 5. inlet and outlet orifice, 6. distribution hole, 7. membrane frame, 8. membrane, 9. end plate with connecting line

为了克服上述缺点,20 世纪 70 年代, Monsanto 公司就上述工艺和设备作了重大改进. 以无隔膜的双极电解槽(图 3)代替隔膜式电解槽,节省了季铵盐的用量,另外加入硼砂、EDTA、磷酸氢二钠,上述改进使电能消耗大幅降至 2500 kWh/t.

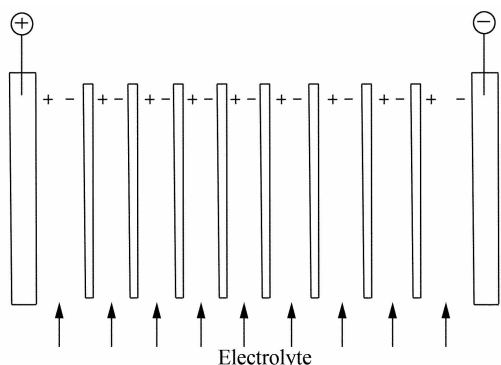


图 3 己二腈电合成使用的改进电解槽示意
Fig. 3 Improved cell for electrosynthesis of adiponitrile

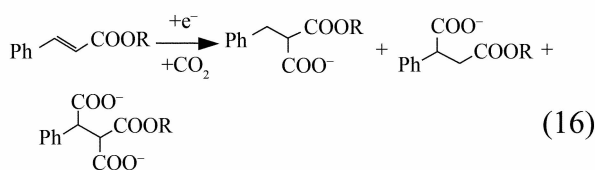
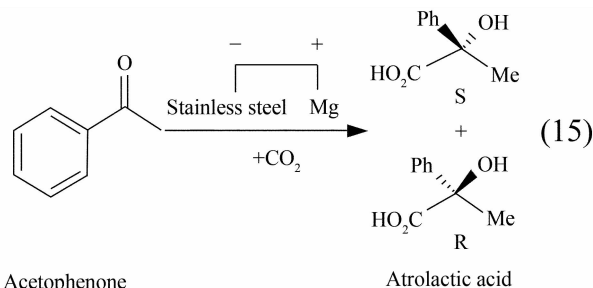
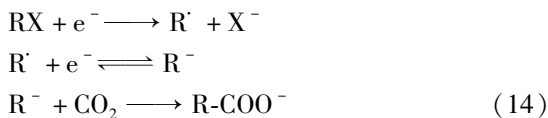
5.2 CO₂ 的 electrochemical 固定利用

目前地球的生态环境正在遭到严重的破坏,其中影响最大的就是所谓的“温室效应”. 而其最直接的原因是 CO₂ 等温室气体在大气中含量的急剧增大. 将来源丰富的 CO₂ 固定化,其实际意义不仅在于利用廉价的 CO₂ 资源合成重要的化工产品,开辟新资源,缓解化工原料的短缺状况,而且可以提高 C 的利用效率,控制温室气体排放,减少环境污染,达到良性的 C 资源循环利用.

在多种固定利用 CO₂ 的途径中,电化学方法是一条颇具吸引力的路线. 目前已经开发的主要有以下几种方式.

1) 电羧酸化有机底物固定利用 CO₂

利用电还原有机化合物产生碳负离子,然后与 CO₂ 发生亲核反应生成对应的单酸或多酸. 操作简便,反应条件温和,能制备含各种易反应基团(F, CN, COOR, CO 和 OR 等)的羧酸化合物. 能够实现这一反应类型的有机物有很多,例如卤代物^[8](式 14)、酮^[9](式 15)、烯烃^[10](式 16)等等.

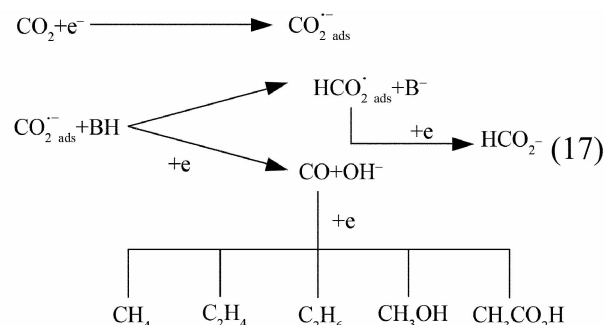


2) 电还原活化 CO₂ 合成有机小分子

CO₂ 在不同溶剂中所发生的电化学还原各有不同的反应机理和产物. 在质子溶液中,CO₂ 还原遇到的主要问题是质子干扰,所以电还原时最好是使用那些氢过电位较高的金属(如 Pb、Hg、Sn 和 In 等)电极. 其水溶液中的还原产物主要是甲酸或甲酸盐离子,也有人认为还原的主产物是 CH₄,这取决于 CO₂ 还原时的电极电位或电流密度. 一般而言,当在较负电位下,CO 与羧基是主要还原产

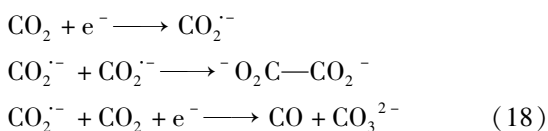
物;在更负电位下,CH₄和C₂H₄是主要还原产物。

普遍认为CO₂在水溶液中还原机理如式17所示:



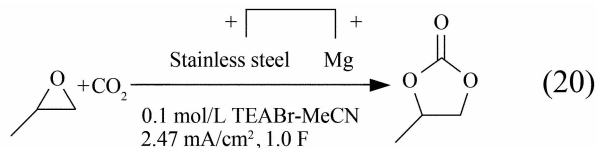
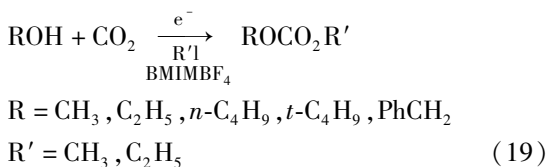
在非质子溶剂中,CO₂还原有如下2个优点:

① 溶解度比在质子溶剂中的大;② 可抑制与其竞争的析氢反应。然而,研究发现在非质子溶液中CO₂电还原生成的主要是更高值的C2二聚物,而不是甲醇或CH₄。在Pb、Tl和Hg电极上、非质子溶液中CO₂电化学还原生成了草酸根离子。而在其它金属电极上,例如In、Zn、Sn和Au电极,除了生成草酸根离子外,还有CO和CO₃²⁻(式18)。



3) 电活化CO₂与有机底物反应

如在电还原CO₂反应体系中加入适当的有机底物,则可使底物与CO₂还原产物进一步相互反应,生成碳酸酯类化合物。例如,与一元醇反应生成线性碳酸酯^[11](式19),与环氧化物反应得到环状碳酸酯^[12](式20)等。



6 展 望

有机电合成经历了其漫长的历史进程。与其它学科一样,随着科学技术的进步而逐渐发展、完善,从理论走向应用。除了有机化合物的电合成外,还可应用于电合成高分子材料、能量转换、制作显示元件和敏感元件以及天然物质的电化学生物学等领域。

当然,目前的有机电化学合成并非完美到无懈可击,还有很多值得深入研究探讨之处,需要继续发展创新的方向。例如:如何开发原料更廉价易得、产品附加值更高的反应体系;如何开发新型的电催化剂和电催化材料、优化电解槽的设计和工艺流程,进一步提高目标反应的选择性、电流效率和时空效率;如何设计修饰电极材料表面,赋予电极材料新的功能,开辟新的用途;如何与其它学科(计算化学、化学动力学等)和技术(现场红外、紫外、拉曼等)相结合,更深入探讨有机电化学电化学反应过程机理、反应本质规律。

随着有机电化学合成的日趋发展和完善,必将成为各个化学分支学科和技术研究的热点,显示出更美好的前景。

参考文献(References):

- [1] Torii S. Electroorganic reduction synthesis [M]. Tokyo: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006:3.
- [2] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods, fundamentals and applications, 2nd Edition [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [3] Ma C A (马淳安). Introduction to organic electro-synthesis(有机电化学合成导论) [M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 2002.
- [4] Schafer H J. Encyclopedia of electrochemistry (Vol. 8). Organic electrochemistry [M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- [5] Grimshaw J. Electrochemical reaction and mechanisms in organic chemistry [M]. Amsterdam: Elsevier, 2000.
- [6] Fry A. J. Synthetic organic electrochemistry [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1989.
- [7] Yang Q Q (杨绮琴), Fang B L (方北龙), Tong Y X (童叶翔). Applied electrochemistry. 2nd Edition(应用电化学第2版) [M] Guangzhou: Zhongshan University Press(中山大学出版社), 2005.
- [8] Niu D F, Xiao L P, Zhang A J, et al. Electrocatalytic carboxylation of aliphatic halides at silver cathode in acetonitrile [J]. Tetrahedron, 2008, 64(46): 10517-10520.
- [9] Zhang K, Wang H, Zhao S F, et al. Asymmetric electrochemical carboxylation of prochiral acetophenone: An efficient route to optically active atrolactic acid via selective fixation of carbon dioxide [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009, 630(1/2): 35-41.
- [10] Wang H, Zhang K, Liu Y Z, et al. Electrochemical carboxylation of cinnamate esters in MeCN [J]. Tetrahed-

- ron, 2008, 64(2):314-318.
- [11] Zhang L, Niu D F, Zhang K, et al. Electrochemical activation of CO₂ in ionic liquid (BMIMBF₄): synthesis of organic carbonates under mild conditions [J]. Green Chemistry, 2008, 10(2):202-206.
- [12] Zhang L, Wang H, Li R N, et al. Electrocatalytic synthesis of propylene carbonate from CO₂ and propylene oxide [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2011, 27(2):300-303.

Brief Introduction of Organic Electrochemistry

WANG Huan, LU Jia-xing*

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry,
East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Organic electrochemistry is a very useful tool for organic synthesis, not only because of the selective introduction or removal of electrons from organic molecules, but also for its green process. In this paper, electroorganic synthesis has been introduced from the systems, research methods and technologies to the characterization. Most of organic compounds could be electrochemically oxidized or reduced. Here, taking C=C compounds as an example, several kinds of electrochemical organic synthesis reactions are discussed, such as electrochemical addition, electrocatalytic dimerization, electropolymerization, etc. Electroorganic synthesis has been industrialized since 1960s. In this paper, electrosynthesis of adiponitrile was used as an example to introduce the manufacturing technique and technological improvement. Electrochemical fixation of CO₂ is also introduced. At last, future outlook is also described.

Key words: organic electrochemistry; electrosynthesis; green chemistry