

成对电合成技术研究进展

李彦威, 刘希武, 马建超, 王志忠

(太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要:综述了国内外成对电合成技术新的研究进展, 根据电解合成产物生成机理的不同, 介绍了各种成对电合成技术的电极反应机理和应用情况, 并对每种技术的特点进行了评述。成对电合成技术的不断发展, 为化合物的合成开辟了新途径, 其应用将更加广泛。

关键词:有机电合成; 成对电合成; 应用

中图分类号: TQ203.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0025-05

Advances in study of paired electrosynthesis

LI Yan-wei, LIU Xi-wu, MA Jian-chao, WANG Zhi-zhong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The current developments in paired electrosynthesis at home and abroad were reviewed. The mechanisms and application of various kinds of paired electrochemical synthesis were introduced and their characteristics were summarized. New methods for preparation of new compounds are to be found with the development of paired electrosynthesis. It will be used more widely in the future.

Key words: organic electrosynthesis; paired electrosynthesis; application

成对电合成技术是在传统有机电合成基础上发展起来的一种方法, 由于其具有以下特点: ①可大大提高电流效率, 理论上可达 200%; ②可以提高电合成的时空收率; ③可降低生产成本和节省电能, 提高电能效益; ④选择性高、产物质量好等优点, 近几年该技术在国内外得到化学工作者的广泛关注。所谓成对电合成就是同时利用阴、阳两极电极反应的电合成方法。当前从国内外文献报道情况来看, 成对电合成技术已超出了原有划分种类^[1], 根据电解合成产物生成机理的不同, 笔者对成对电合成技术中不同的电极反应进行了阐述。

1 阴、阳极分别还原、氧化生成产物

1 种或 2 种产物通过阴极电还原与阳极电氧化反应制备得到。从反应物和生成物的角度来看, 此类反应又可分为以下 3 种。

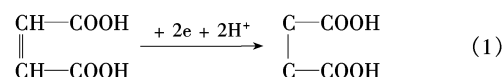
1.1 由 2 种不同原料成对电解得到 2 种不同产物

2 种不同的原料分别在阴、阳极上反应生成 2 种不同产物。根据产物性质的不同, 电解既可在隔膜电解槽中进行, 也可在无隔膜电解槽中进行。BASF 公司于 1999 年首次将成对电合成技术应用于工业^[2], 在无隔膜电解槽中, 以甲醇作为溶剂, 使邻苯二甲酸甲酯在阴极上被还原生成苯酚, 而 4-叔丁基甲苯在

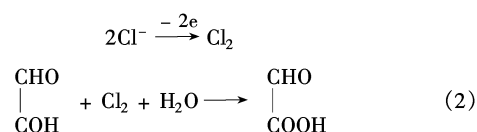
阳极上被氧化生成 4-叔丁基苯甲醛缩二甲醇。

张宏坤等^[3]采用相同原理, 在隔膜(阳离子膜)电解槽中以阳极液为乙二醛和盐酸的水溶液, 阴极液是顺丁烯酸酐水溶液, 实现了成对电合成丁二酸和乙醛酸。其电极反应式如下:

阴极反应



阳极反应



其中阳极合成乙醛酸的收率超过 75%, 而阴极合成丁二酸的收率则为 85%, 总电流效率达到 175%。他们还在此基础上采用阳极间接氧化葡萄糖与阴极还原顺丁烯酸酐配对, 成对电合成了葡萄糖酸与丁二酸^[4]。该方法中葡萄糖转化率大于 80%, 阴阳极的电流效率均在 80% 以上, 总电流效率为 166%。

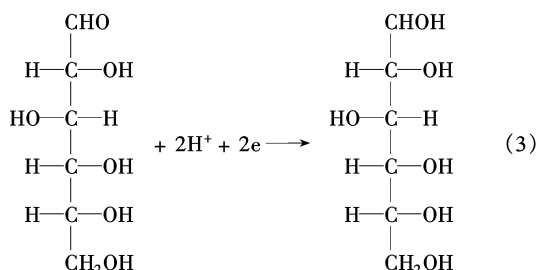
该技术的最大优点是阴阳极可同时选择生成 2 种附加值较高的产物。笔者也正在做这方面的研究工作, 在隔膜电解槽中, 采用在线超声技术, 完成了阳极间接电合成苯甲醛和阴极直接合成丁二酸的成

对电合成试验,结果阴阳极电流效率均高于 80%。

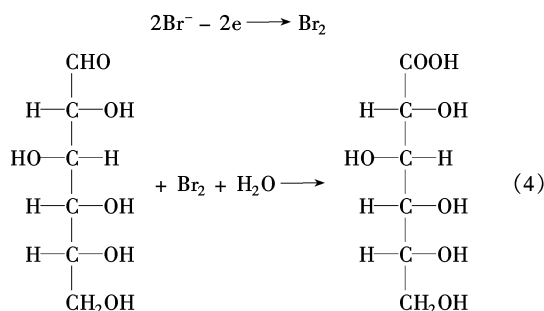
1.2 由同一种原料成对电解得到 2 种产物

同一种反应物在阳极上氧化生成 1 种产物,同时可在阴极上还原生成另 1 种产物。由于该反应要求反应物必须同时具有氧化性和还原性,而且生成 2 种附加值较高的产物。因此,应用此类方法首先要选择合适的反应物。Guo 等^[5]在隔膜电解槽中,采用葡萄糖作为反应物,在阴极可直接电还原得到山梨醇,在阳极选用 Br_2/Br^- 作为媒质进行间接电氧化得到葡萄糖酸,从而可制备各种葡萄糖酸盐。电极反应如下:

阴极反应

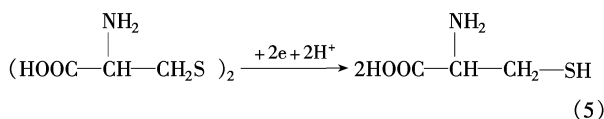


阳极反应

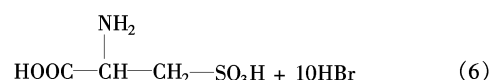
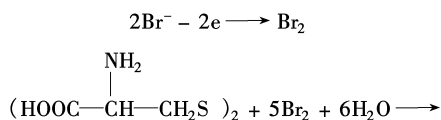


该反应最终阴、阳极产品收率均达到 80% 以上。但由于阴极产物山梨醇市场价格不高,他们在此基础上对工艺进行了改进,阳极反应不变,阴极还原葡萄糖可同时得到山梨醇和附加值较高的甘露醇 2 种产物,而甘露醇在阴极产品的质量分数达到了 25%^[6],阴阳极电流效率均可达 80%。同样的例子还有电解胱氨酸合成 *L*-半胱氨酸和 *L*-磺基丙氨酸^[7],阳极液采用胱氨酸的氢溴酸溶液,阴极液则为胱氨酸溶液,其电极反应如下:

阴极反应



阳极反应

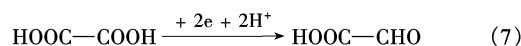


上述反应中,阴极生成 *L*-半胱氨酸的电流效率大于 99%,阳极生成 *L*-磺基丙氨酸的电流效率大于 80%,质量分数大于 98%。

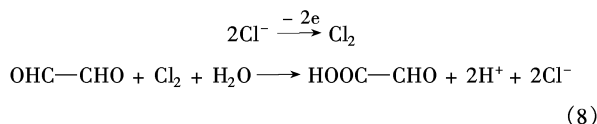
1.3 由 2 种不同原料成对电解得到同一产物

2 种反应物分别在阴极上还原和阳极上氧化生成同一种产物。例如,文献[8]报道的乙醛酸成对电合成。阴极液为饱和乙二酸的氢氯酸(分批加入,最终的质量分数为 6%)溶液,阳极液为质量分数 25% 的乙二醛溶液,其电极反应如下:

阴极反应



阳极反应



反应结束后,阴极液减压蒸馏可得到质量分数 4.5% 的乙醛酸溶液,而阳极液则为质量分数 21.7% 的乙醛酸溶液。该成对电解技术最大的特点是在可以在同一个电解槽中,由 2 种原料合成同一种附加值较高的产物。

2 阴、阳极同时氧化生成产物

该类型又称之为成对电氧化合成,它是伴随着阴极间接电氧化的出现而发展起来的。它是从 1 种反应物出发,在阳极上发生直接或者间接电氧化,而在阴极上则采用间接电氧化得到产物。产物可能是 1 种,也可能为 2 种。从文献报道来看,阳极采用直接电氧化的例子并不多,仅在文献[9]中有葡萄糖酸钠阳极直接电氧化合成 *D*-阿拉伯糖的报道。而大多数研究者采用的是阴、阳极同时间接电氧化进行有机物的合成,它又被称之为成对间接电氧化法。在该类方法中,阴极的间接电氧化成为研究者关注的热点。所谓阴极间接电氧化即:①阴极还原产物本身具有一定的氧化能力,可直接作用于有机物生成产物;②阴极还原产物进一步和氧化还原媒质作用,生成 1 种氧化能力更强的氧化剂与有机物反应得到最终产物。后者的研发使更多较为复杂的有机物采用电合成成为可能。根据阴极间接氧化所采用的氧化还原媒质不同,又可有不同的分类。

2.1 超氧离子(O_2^-)或 H_2O_2

阴极还原 O_2 生成的超氧离子(O_2^-)或 H_2O_2 直

接与有机物作用生成产物。Do 等^[10]采用 SPR (SnO₂-PbO-RuO₂-TiO₂/Ti) 为阳极,石墨为阴极,成功地将成对电解氧化应用于废液中甲醛的降解。其作用原理:阳极氧化氯离子生成的 ClO⁻ 与阴极还原 O₂ 生成的 H₂O₂ 氧化废液中的甲醛生成甲酸。实验结果发现,总的电流效率与降解率平均可达 62.0% 和 93.2%。其为废液中甲醛的处理提供了新的途径。

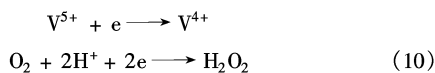
2.2 Fenton 试剂

在为数众多的金属离子中,特别是过渡金属离子,当它们参与氧化还原反应时,具有在低价态时是强还原剂,而在高价态时显示强的氧化性的特点。而当某种离子在一定条件下可以可逆地起到这 2 种功能时被称之为 Fenton 试剂。1971 年 Tomat 等^[11]分别采用 Fenton 试剂在阴极将苯间接电氧化合成了苯酚,烯烃间接电氧化得到了环乙酮^[12],甲苯被间接电氧化生成苯甲醛^[13],此后 Fenton 试剂在成对间接电氧化合成有机物中被广泛应用。现以成对电合成苯甲醛^[14]为例加以说明。在无隔膜电解槽中,以石墨为阴、阳极材料,偏钒酸铵的硫酸溶液为电解液,采用“槽内式”电解方式成对电解合成了苯甲醛。在常温下,其电流效率最高可达 156.3%。其电极反应如下:

阳极反应



阴极反应



2.3 过渡金属氧化物

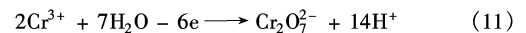
虽然羟基自由基·OH 的氧化能力比较强,但是它的选择性相对比较差。因而,它在实际应用中受到一定的限制。为扩大 H₂O₂ 的应用范围,人们研究开发了过渡金属过氧化物媒质,目前文献报道中主要有 WO₅⁻/WO₄²⁻ 和 VO(acac)₂OOH/VO(acac)₂ 2 种。采用 WO₅⁻/WO₄²⁻ 为媒质,现在已经成功地成对合成了硝酮、(2-羧乙基)砒与三氧化硫脲类有机化合物^[15-19]。而采用 VO(acac)₂OOH/VO(acac)₂ 为媒质的成对电合成例子还不多,日本的 Nonaka 等以石墨为阴极材料,DSA (RuO₂/Ti) 为阳极材料,在隔膜(阳离子膜为隔膜)电解槽中,阴极采用 VO(acac)₂OOH/VO(acac)₂ 为媒质,间接电氧化某些烯烃化合物合成了环氧化合物,阳极则采用 Br⁻/Br₂ 为媒质间接电氧化某些烯烃化合物合成了二溴化合物。马来酸、富马酸、甲基富马酸、异丁烯酸、巴豆酸

成对电氧化合成相应的环氧化物与二溴化物的总电流效率都超过 100%。而在无隔膜电解槽中电解马来酸,由于阴、阳极过程的相互作用,总的电流效率非常低,仅仅为 15%。

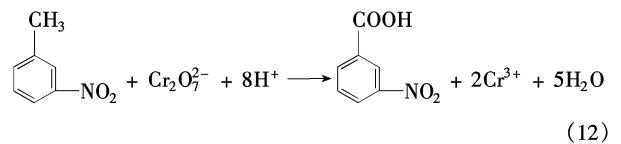
3 阳极氧化生成中间产物,阴极还原中间产物生成最终产物

反应物首先经过电氧化生成中间产物,中间产物再经过电还原生成最终产物。例如,王家荣^[20]以间硝基甲苯为原料,在隔膜(阳离子为隔膜)电解槽中,以 Pb 为阴极,Pb/PbO 为阳极,阴极液选择硫酸钛溶液,阳极选择硫酸铬溶液,采用“槽外式”间接电合成法合成了间氨基苯甲酸,其电极反应如下:

阳极反应



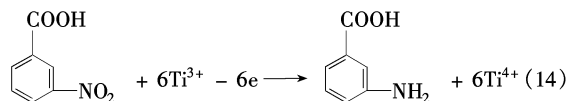
间硝基苯甲酸的槽外合成



阴极反应



间氨基苯甲酸的槽外合成

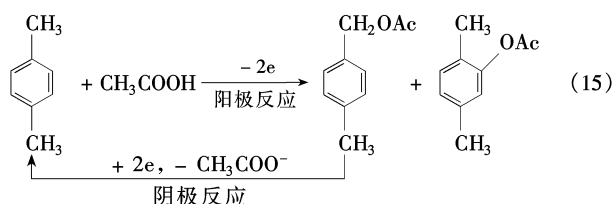


上述反应的主要特点是阴阳极电解液均可循环利用,无废液排放,为环境友好工艺。而得到的最终产物产率可达 79.2%,比传统有机合成方法高出 20% 左右。

4 阳极氧化生成产物和副产物,阴极则还原阳极副产物为起始物

选择某种合适的反应物经电氧化生成最终产物和某种副产物,而该副产物可经电还原生成起始反应物而被重新加以利用。目前,应用该技术的文献报道还不多,而成对电解对二甲苯选择性地合成乙酸(2,5-二甲基)苯酯是一个比较典型的例子^[21]。在电解过程中,阴、阳极均以石墨为电极,电解槽可采用隔膜电解槽或无隔膜电解槽。醋酸既作为溶剂,又作为反应物,同时也是支持电解质。其电极反应如式(15)所示。

在阳极乙酸化得到苯环上的亲核进攻产物乙酸(2,5-二甲基)苯酯和一个侧链的取代产物乙酸(对

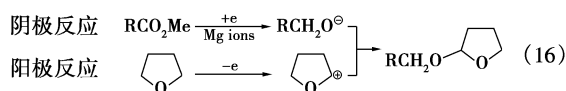


甲基) 苜酯; 而在阴极上仅乙酸(对甲基) 苜酯被电还原为起始物对二甲苯。通常这类反应需要在无隔膜电解槽中进行, 适合于原料价格较昂贵的合成反应, 以提高反应产率, 降低成本。

5 阴阳极分别还原、氧化生成的中间产物相互作用生成最终产物

该类成对电合成方法常从 2 种反应物出发, 最终产物既不是单独通过阳极反应得到, 也不是单独通过阴极反应生成, 而是通过阴阳极反应生成的活性中间体相互作用获得。这是近几年发现的一类成对电合成方法, 它可以通过一次电解反应完成普通有机合成需要几步才能完成的反应, 可用于合成附加值高的有机化合物。因而, 它的研究具有非常高的实际应用价值。

目前, 应用该类电合成方法合成有机物的反应机理大多是阳极氧化 1 种反应物生成带正电的活性中间体, 阴极还原另 1 种反应物产生带负电的活性中间体, 然后 2 种中间体发生作用偶合生成产物。例如, Manabu 等^[22]采用无隔膜电解槽, 以金属镁为阴极, 铂为阳极, 以脂肪族酯和四氢呋喃为原料电合成 2-烷氧基四氢呋喃衍生物。其反应机理如下:

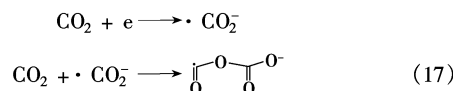


此反应的产率比较理想, 当阴极反应物分别为正庚酸甲酯、环己基甲酸甲酯、3-苯基丙酸甲酯和 3-(2-四氢呋喃基) 丙酸甲酯时, 其相应的产物产率可达 87%、90%、78% 和 77%。Kashimura 等^[23]通过实验进一步发现, 当反应采用铂为阴阳极材料时, 叶吩镁(II) 络合物, 尤其是叶绿素 a 能明显提高脂肪族酯的电还原效率。同时, 三价镧系元素的盐类化合物, 例如 SmCl_3 , EuCl_3 和 YbCl_3 的存在, 也能促进脂肪族酯的电还原。

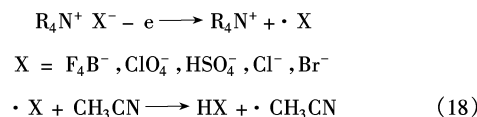
另外, Sokaku 等^[24]研究了在过氯酸锂的存在下, 采用隔膜(烧结玻璃为隔膜) 电解槽, 以硝基烷烃作为溶剂, 由多种苜基苜基硫化物, 经成对电解成功地合成了多种苜基的硝基烷基化产物。

该类方法应用的另一种反应机理是阴阳极反应同时生成自由基, 然后 2 种自由基发生反应耦合生成产物。Belen 等^[25]采用乙氰和二氧化碳为反应物, 在隔膜(烧结玻璃为隔膜) 电解槽中, 以铅或者铂为阴极材料, 铂网或者石墨为阳极材料, 分别以四烷基四氟硼酸铵、四烷基高氯酸铵、四烷基硫酸氢铵、四烷基氯化铵、四烷基溴化铵与高氯酸钾为支持电解质, 成对电解合成了氰基乙酸。其电极反应如下:

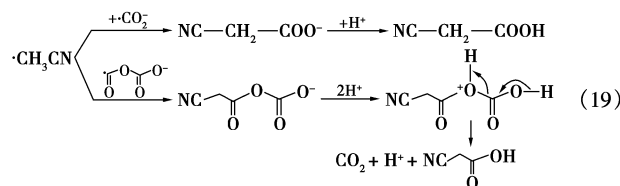
阴极反应



阳极反应

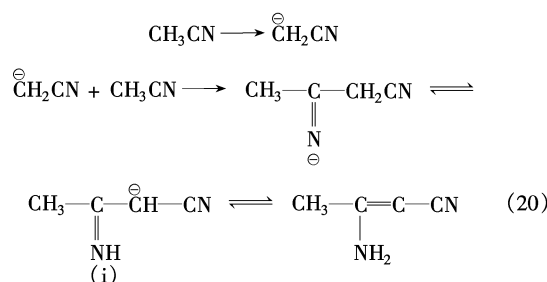


最终产物的生成

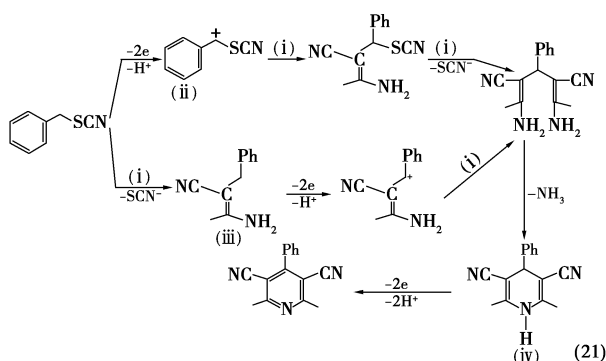


6 通过比较复杂的阴阳极反应过程获得最终产物

Belen^[26]等研究了分别采用苜基硫氰酸、苜基氯、对甲基苜基氯、对甲氧基苜基氯、甲苯为反应物, 在隔膜(烧结玻璃为隔膜) 电解槽中, 以铂为阴阳极材料, 乙氰为溶剂(又是阴极反应物), 四丁基四氟硼酸铵或高氯酸锂为电解质, 恒电位条件下, 成对电合成 2,6-二甲基-4-芳基吡啶-3,5-二氰的方法。当采用上述不同反应物时, 阴极反应机理都一样, 即为:



而在阳极, 以苜基硫氰酸、苜基氯、对甲基苜基氯、对甲氧基苜基氯为反应物时, 其电极反应机理相同。以苜基硫氰酸为例, 研究者提出了如下 2 条同时进行的主要反应路线:



但无论哪一条反应路线,阴极还原生成的阴离子(i)都参加了反应,并生成了同一种产物。而2条路线的不同之处是电氧化反应一个发生在取代反应之前,另一个发生在取代反应之后。值得指出的是,中间产物(iii)和(iv)的电解电位都比反应物苄基硫氰酸的电解电位低。因而,在实验的电解电位条件下,二者生成后能够迅速被氧化。该成对电合成得到的最终产物产率为70%。当反应物改为苄基氯、对甲基苄基氯和甲氧基苄基氯时,其对应的产物产率分别为74%、67%、62%。

综上所述,成对电合成技术的不断推陈出新,为有机化合物的合成开辟了更多的新途径,其事半功倍的效果,越来越引起人们的关注和兴趣。相信随着成对电合成技术的继续深入研究和理论的不完善,其应用必将更加广泛。

参考文献

- [1] 张宏坤,顾登平.成对电合成技术[J].电化学,1999,5(3):304-309.
- [2] Eberhard S, Thomas A, William R. *et al.* Environmental protection and economization of resources by electroorganic and electroenzymatic synthesis[J]. *Chemosphere*, 2001, 43:63-67.
- [3] 张宏坤,张雪英,顾登平.成对电解合成丁二酸和乙醛酸[J].精细化工,1997,14(5):56-58.
- [4] 李珊,张宏坤,顾登平.成对电解同时合成葡萄糖酸和丁二酸[J].精细化工,1998,15(增刊):282-284.
- [5] Guo Z C, Li W, Gu D P. The paired electrochemical synthesis gluconic acid and sorbitol[J]. *Collect Czech Chem Commu*, 1995, 60:928-934.
- [6] 顾登平,张越.成对电解同时合成甘露醇、山梨醇和葡萄糖酸盐[J].精细化工,2000,17(10):576-579.
- [7] 顾登平,张雪英,崔宝秋,等.成对电合成技术的新进展[J].精细化工,2000,17(6):336-342.
- [8] Abraham F J, Zhang Suhong. New paired electrosynthesis route for gluconic acid[J]. *Acta Chem Slov*, 2002, 49:917-913.
- [9] Chou C F, Chou T C. Paired electrooxidation. IV. Decarboxylation of sodium gluconate to D-arabinose[J]. *Journal of Applied electrochemistry*, 2003, 33:741-745.
- [10] Do J S, Yeh W C. In situ paired electrooxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide and hypochlorite ion[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 1998, 28:703-710.
- [11] Tomat R, Vecchi E. Electrocatalytic production of hydroxyl radicals and their oxidative addition to benzene[J]. *Journal of Applied electrochemistry*, 1971, 1(3):185-188.
- [12] Tomat R, Rigo A. Oxidation of cyclohexane to cyclohexanone via the electrochemical reduction of molecular oxygen: the hydrogen chloride effect[J]. *Journal of Applied electrochemistry*, 1980, 10(4):549-552.
- [13] Tomat R, Rigo A. Electrochemical Oxidation of toluene promoted by hydroxyl radicals[J]. *Journal of Applied electrochemistry*, 1984, 14(1):1-8.
- [14] Yi Q F, Li Xiaoping, Zhang Xiuling. A new approach to electrochemical production of benzaldehyde from toluene in an undivided cell in the presence of the couple V^{5+}/V^{4+} [J]. *Journal of Applied electrochemistry*, 2003, 33(3/4):273-277.
- [15] 张越,段书德,沈铁焕.成对间接电氧化合成有机物研究[J].石家庄师范专科学校学报,2001,3(2):47-50.
- [16] Li W, Nonaka T. Paired electrosynthesis of a nitron[J]. *Chemistry letters*, 1997, 26(12):1271-1272.
- [17] Li W, Nonaka T. Paired electrosynthesis of di(2-carboxy) sulfone[J]. *Denki Kagaku*, 1997, 12:1124-1125.
- [18] Li W, Nonaka T. Paired electrosynthesis of aminoiminomethane-sulfonic acids[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44:2605-2612.
- [19] Shen T, Mahito A M, Li W, *et al.* Paired electrosynthesis of epoxides and dibromides from olefinic compounds[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48:1041-1046.
- [20] 王家荣.间接成对电解合成间氨基苯甲酸[J].精细石油化工,1999(2):39-40.
- [21] 李伟,顾登平,张宏坤,等.成对电解技术在有机电合成中的应用[J].精细化工,1998,15(增刊):271-277.
- [22] Manabu I, Hajime Y, Masaharu M, *et al.* Electroreduction of aliphatic esters using new paired electrolysis systems[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46:3259-3264.
- [23] Kashimura, Yamashita H, Murai Y, *et al.* Magesium and lanthanide ions promoted electrochemical coupling of aliphatic esters and tetrahydrofuran for the synthesis of acetals[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 48:7-10.
- [24] Sokaku K, Rikiya U, Yoshikazu K, *et al.* Benzylic nitroalkylation by paired electrolysis of benzyl sulfides in nitroalkane[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 507:152-156.
- [25] Belen B, Fructuoso B. Paired electrosynthesis of cyanoacetic Acid[J]. *J Org Chem*, 2004, 69:2423-2426.
- [26] Belen B, Fructuoso B. Preparation of 2,6-Dimethyl-4-arylpyridine-3,5-dicarbonitrile: A Paired Electrosynthesis [J]. *J Org Chem*, 2002, 67:2369-2371. ■