

现代化学基础丛书·典藏版 7

# 有机电化学合成导论

马淳安◎著



科学出版社

现代化学基础丛书·典藏版 7

# 有机电化学合成导论

马淳安 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书是有机电化学合成领域的一本专著,系统地介绍了这一学科的理论、方法和应用。本书的内容是绿色电化合成领域的一个重要组成部分。

全书共分12章。首先介绍了有机电化合成的基本理论、研究方法、电合成反应器、电极材料、隔膜材料、性能评价方法等内容,然后重点阐述了有机电氧化、有机电还原、有机电氟化、金属有机电合成、间接电合成和特殊电合成的原理与方法,最后介绍了工业上应用的电解槽、电极材料、隔膜材料以及有机电化合成的技术和工艺。书中编有不同类型的有机电化合成实例,每章末均附有参考文献。

本书可作为大专院校有关化学、化工、药物合成等专业高年级学生、研究生的教学参考用书,也可供从事相关领域研究的科学工作者、工程技术人员、师生及企业家参考和阅读。

### 图书在版编目 CIP 数据

现代化学基础丛书:典藏版 / 朱清时主编. —北京:科学出版社,2016.1

ISBN 978-7-03-046874-1

I. ①现… II. ①朱… III. ①化学 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 308944 号

责任编辑:胡华强 杨向萍  
责任印制:安春生 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2016年1月第一版 开本:B5(720×1000)

2016年1月第一次印刷 印张:23 3/4

字数:447 000

定价:6000.00元(全42册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

有机电化学合成是有机合成与电化学技术相结合的一门边缘学科,广泛应用于染料、药物、农药、香料、有机试剂、氨基酸等精细化学品及有机中间体的合成。近 20 年来,世界各国在这一领域的发展速度很快,相继有近百个有机产品进入了工业化生产或中试阶段。尤其是进入 21 世纪后,一场以节约资源和能源,保护生态环境平衡为主的绿色工业革命正在蓬勃兴起。人们都在设想用原子经济性的科学方法来重新设计新的合成路线,从而在源头上防止污染的产生。这种以绿色合成为目标的方法和技术除化学催化合成和酶催化合成以外,最引人瞩目的合成方法当属有机电化学合成技术。目前,世界上许多先进的工业国家都陆续采用该方法在研究和开发各类环境友好、高附加值的有机产品及其相应的技术,发展速度非常迅速。

近年来,我国有机电化学合成领域的发展也比较快。据统计,已有 10 余种产品采用有机电化学合成的方法实现了工业化生产,30 多种产品正在研制和开发。更为可喜的是我国在这一领域的研究队伍正在不断壮大,研究单位日趋增多。至今,我国已成立了全国有机电化学和工业协作网理事会,召开了 8 次全国有机电化学和工业学术会议,而且每次会议都出版了论文集,这些都大大推动了我国有机电化学合成和工业领域的技术进步和发展。但与发达国家相比,我国仍有较大的差距,尤其是这一领域的知识传播还比较薄弱。许多高校化学化工类的大学生和研究生在这一领域中的培养和训练比较欠缺,大部分学生很少涉及到这一领域的理论知识和应用技术。同时,许多从事化学化工教学、研究和开发的科技工作者对这一领域的了解也相对较少。

为了使我国读者更好地了解这一学科的发展情况,传播这一领域的知识和技术,促进我国有机电化学合成领域的技术进步和发展,作者根据掌握的国内外资料和研究工作的积累,于 1991 年编写了《有机电解合成基础》试用教材,为浙江工业大学化学工程学院的研究生和大学生开设了这门课程,收到了良好的效果。在此基础上,作者根据近年来国内外在这一领域的最新进展以及我们在教学和科学研究工作中的积累,特编写成此书,以满足广大化学化工读者的需要。

本书共分 12 章,前 5 章分别介绍有机电化学合成的基本理论、研究方法、电合成反应器、电极材料、隔膜材料和性能评价方法等内容;第 6 章至第 10 章分别介绍有机电氧化、有机电还原、有机电氟化、金属有机电合成、间接电合成等;第 11 章重

点介绍成对电化学合成、固体聚合物电解质(SPE)电合成、电化学不对称合成和电聚合反应等一些特殊的有机电化学合成;第12章介绍工业上应用的电解槽、电极材料、隔膜材料以及有机电化学合成的技术和工艺。

本书旨在使读者熟悉和了解有机电化学合成的基本知识和相应技术,并根据研究的实际体系设计出实验室规模的研究方案及操作方法,从而能达到开发一般有机电化学合成产品的目的;同时希望本书对拓宽大学生和研究生的视野,传播这一学科领域的知识,促进我国绿色化学合成领域的进步和发展有所裨益。鉴于该领域发展速度很快,加上作者学识有限,书中的遗漏和错误之处在所难免,敬请读者批评指正。

本书在编写过程中得到了浙江大学化学系曹楚南院士、上海大学材料科学与工程学院周邦新院士和成旦红博士的热情支持和鼓励;北京大学杨文治教授对本书第1~5章的初稿进行了评阅,并提出了许多宝贵意见;浙江工业大学张文魁博士、陈丽涛博士、黄辉博士、甘永平博士以及褚有群、王云刚、艾飞虎、黄行康、王素琴等同志在文稿的整理、打印等方面付出了许多辛勤的劳动;书中引用了国内外同行发表的一些宝贵资料,在此一并致谢。同时,十分感谢中国科学院科学出版基金对本书的优先资助,以及浙江省自然科学基金委员会、浙江省科技厅、浙江省教育厅对本书有关研究项目的资助。

马淳安

2001年10月于杭州

## 符 号 表

|                      |                          |                     |                   |
|----------------------|--------------------------|---------------------|-------------------|
| $A$                  | 面积、相对分子质量、活化能、离子膜交换容量    | $i_C$               | 双电层充电电流           |
| $A_s$                | 电化学反应器的比电极面积             | $i_d$               | 极限扩散电流密度          |
| $a$                  | Tafel 公式中的常数、电解液的活度      | $i^0$               | 交换电流密度            |
| $a_+$                | 正离子的活度                   | $i_F$               | 法拉第电流             |
| $a_-$                | 负离子的活度                   | $i_l$               | 极限电流密度            |
| $a_{\pm}$            | 电解质的平均活度                 | $i_p$               | 峰电流密度             |
| $a_{Ox}$             | 氧化态物质的活度                 | $\vec{i}$           | 还原反应绝对速度(以电流密度表示) |
| $a_{Red}$            | 还原态物质的活度                 | $\overleftarrow{i}$ | 氧化反应绝对速度(以电流密度表示) |
| $b$                  | Tafel 公式中的常数(半对数极化曲线的斜率) | $J$                 | 流量、传质通量           |
| $C$                  | 电容                       | $K$                 | 平衡常数              |
| $C_d$                | 双电层微分电容                  | $K_e$               | 电化当量              |
| $C_{紧}$              | 紧密层电容                    | $k$                 | 速度常数              |
| $C_{分}$              | 分散层电容                    | $\vec{k}$           | 正向电化学反应速度常数       |
| $c_i$                | $i$ 离子的浓度                | $\overleftarrow{k}$ | 逆向电化学反应速度常数       |
| $c_i^b$              | $i$ 离子在体相中的浓度            | $L$                 | 电导                |
| $c_i^s$              | $i$ 离子在电极表面的浓度           | $l$                 | 长度、电极长度           |
| $c^{\ominus}$        | 体相浓度                     | $m$                 | 质量摩尔浓度、质量、质量传输系数  |
| $c_R$                | 离子交换膜中固定离子的浓度            | $m_+$               | 正离子的质量摩尔浓度        |
| $D$                  | 扩散系数                     | $m_-$               | 负离子的质量摩尔浓度        |
| $d$                  | 直径、厚度                    | $m_{\pm}$           | 电解质的平均浓度          |
| $E$                  | 电动势、理论分解电压               | $N$                 | 旋转环-盘电极收集系数       |
| $E^{\ominus}$        | 标准电动势或标准理论分解电压           | $n$                 | 电化学反应中得失的电子数      |
| $E_w$                | 离子膜的当量质量                 | $p$                 | 压力、离子膜的选择透过性      |
| $e$                  | 电子                       | pK                  | 离子交换膜的酸度          |
| $F$                  | 法拉第(Faraday)常量           | $Q$                 | 电量、热量             |
| $G$                  | 吉氏自由能                    | $q$                 | 电量、电荷密度           |
| $\Delta G^{\ominus}$ | 标准反应吉氏自由能                | $q_M$               | 电极表面的剩余电荷密度       |
| $H$                  | 焓                        | $q_s$               | 双电层中溶液一面的电荷密度     |
| $I$                  | 电流强度                     | $R$                 | 电阻                |
| $I_d$                | 极限扩散电流                   | $R_D$               | 隔膜的电阻             |
| $i$                  | 电流密度                     | $R_L$               | 溶液的电阻             |
|                      |                          | $R_r$               | 反应电阻              |
|                      |                          | $r$                 | 电池内阻              |

|                  |  |                        |                         |
|------------------|--|------------------------|-------------------------|
| $Re$             | 雷诺数                                    | $\gamma_{-}$           | 负离子的活度系数                |
| $S$              | 面积、熵                                   | $\gamma_{\pm}$         | 电解质的平均活度系数              |
| $Sh$             | 旋转环-盘电极屏蔽系数                            | $\delta$               | 扩散层厚度、分散层厚度             |
| $T$              | 温度(K)                                  | $\delta_B$             | 边界层厚度                   |
| $t$              | 时间、迁移数                                 | $\delta_{pr}$          | Prandtl 层厚度             |
| $t_i$            | $i$ 离子在电解液中的迁移数                        | $\eta$                 | 过电位、效率、黏度               |
| $t_i^m$          | $i$ 离子在离子膜中的迁移数                        | $\eta_i$               | 电流效率                    |
| $U$              | 离子淌度                                   | $\eta_V$               | 电压效率                    |
| $U_{+}$          | 正离子的离子淌度                               | $\eta_w$               | 能量效率                    |
| $U_{\infty}^{+}$ | 无限稀释时正离子的离子淌度                          | $\theta$               | 电极表面覆盖度                 |
| $U_{-}$          | 负离子的离子淌度                               | $\theta_A$             | 转化率                     |
| $U_{\infty}^{-}$ | 无限稀释时负离子的离子淌度                          | $\kappa$               | 电导率                     |
| $V$              | 体积、工作电压(槽电压或放电电压)                      | $\Lambda_m$            | 摩尔电导                    |
| $V_m$            | 含有 1mol 电解质的溶液体积, $m^3 \cdot mol^{-1}$ | $\Lambda_m^{\infty}$   | 极限摩尔电导                  |
| $V_{槽}$          | 电解槽的槽电压                                | $\Lambda_{\infty}^{+}$ | 无限稀释溶液中阳离子摩尔电导          |
| $V_{端}$          | 电池的端电压                                 | $\Lambda_{\infty}^{-}$ | 无限稀释溶液中阴离子摩尔电导          |
| $V_D$            | 隔膜的电压降                                 | $\mu$                  | 化学位、动力黏度、反应层的当量厚度       |
| $V_L$            | 溶液的电压降                                 | $\nu$                  | 运动黏度、电解质分子中离子的总数、电位扫描速率 |
| $V_R$            | 反应器体积                                  | $\nu_{+}$              | 电解质分子中正离子的数目            |
| $v$              | 反应速度、流速                                | $\nu_{-}$              | 电解质分子中负离子的数目            |
| $W$              | 能耗、直流电耗、离子膜含水量                         | $\nu_i$                | 参加反应的物质的计量系数            |
| $W_{非}$          | 非体积功                                   | $\rho$                 | 电阻率、密度                  |
| $W_{电}$          | 电功                                     | $\sigma$               | 表面张力、隔膜的曲折系数            |
| $X$              | 物质的百分含量, %                             | $\tau$                 | 停留时间                    |
| $x$              | 距离                                     | $\tau_T$               | 在贮槽中的停留时间               |
| $Y_A$            | 物料产率                                   | $\varphi$              | 相对电极电位                  |
| $Y_{ST}$         | 时空产率                                   | $\varphi_0$            | 零标电位、阳极电位               |
| $Z$              | 反应级数                                   | $\varphi_c$            | 阴极电位                    |
| $z_i$            | 离子的价态                                  | $\varphi_{1/2}$        | 半波电位                    |
| $\alpha$         | 单电子转移步骤的还原反应传递系数、电离度                   | $\varphi^{\ominus}$    | 标准电极电位                  |
| $\beta$          | 单电子转移步骤的氧化反应传递系数                       | $\varphi_{eq}$         | 平衡电极电位                  |
| $\gamma$         | 活度系数                                   | $\varphi_0$            | 零电荷电位                   |
| $\gamma_{+}$     | 正离子的活度系数                               | $\varphi_i$            | 分散层电位                   |
|                  |  | $\omega$               | 转速(角速度)                 |

# 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 第 1 章 绪论                      | 1  |
| § 1.1 有机电化学合成的研究对象            | 1  |
| § 1.2 有机电化学合成的发展简史            | 3  |
| § 1.3 有机电化学合成的主要特征            | 5  |
| 参考文献                          | 6  |
| 第 2 章 有机电化学合成的理论基础            | 7  |
| § 2.1 电解质溶液的基本性质              | 7  |
| § 2.1.1 电解质溶液的电导              | 7  |
| § 2.1.2 离子独立移动定律              | 10 |
| § 2.1.3 离子淌度和迁移数              | 11 |
| § 2.1.4 活度和活度系数               | 12 |
| § 2.2 电化学热力学                  | 13 |
| § 2.2.1 电动势和理论分解电压            | 13 |
| § 2.2.2 平衡电极电位                | 15 |
| § 2.3 “电极/溶液”界面的基本性质          | 17 |
| § 2.3.1 界面荷电层的形成              | 17 |
| § 2.3.2 “电极/溶液”界面的结构模型——双电层模型 | 19 |
| § 2.3.3 双电层结构的研究方法            | 20 |
| § 2.3.4 零电荷电位                 | 22 |
| § 2.3.5 “电极/溶液”界面的吸附现象        | 24 |
| § 2.4 非平衡电极过程                 | 28 |
| § 2.4.1 电极的极化                 | 28 |
| § 2.4.2 电化学反应的工作电压            | 29 |
| § 2.4.3 电极反应的基本历程与速度控制步骤      | 30 |
| § 2.4.4 电极反应速度的表示方法           | 31 |
| § 2.5 浓差极化及其动力学方程式            | 31 |
| § 2.6 电化学极化及其动力学方程式           | 35 |
| § 2.6.1 电化学反应速度方程式            | 35 |
| § 2.6.2 平衡电极的反应速度             | 36 |



|                                |            |
|--------------------------------|------------|
| § 2.6.3 电流和过电位的关系式             | 37         |
| § 2.7 复杂电极过程                   | 39         |
| § 2.7.1 多电子电极反应                | 40         |
| § 2.7.2 耦合均相化学反应               | 42         |
| § 2.8 电催化                      | 47         |
| § 2.8.1 基本概念和意义                | 47         |
| § 2.8.2 电催化剂的要求                | 48         |
| § 2.8.3 影响电催化性能的主要因素           | 49         |
| § 2.8.4 电催化活性的表征               | 50         |
| § 2.8.5 几种典型的电催化反应             | 50         |
| 参考文献                           | 56         |
| <b>第3章 有机电极过程的研究技术</b>         | <b>57</b>  |
| § 3.1 稳态技术                     | 57         |
| § 3.1.1 稳态法的特点                 | 57         |
| § 3.1.2 三电极体系与电流、电位的测定         | 58         |
| § 3.1.3 恒电流法与恒电位法              | 61         |
| § 3.1.4 稳态极化曲线的形式与应用           | 63         |
| § 3.1.5 旋转圆盘电极(RDE)            | 66         |
| § 3.1.6 旋转环-盘电极                | 76         |
| § 3.2 非稳态(暂态)技术                | 82         |
| § 3.2.1 暂态法的特点                 | 82         |
| § 3.2.2 线性扫描伏安法(LSV)和循环伏安法(CV) | 83         |
| § 3.2.3 阶跃电位法和阶跃电流法            | 101        |
| 参考文献                           | 106        |
| <b>第4章 有机电化学合成技术</b>           | <b>108</b> |
| § 4.1 电解装置和电解方式                | 108        |
| § 4.1.1 电解装置                   | 108        |
| § 4.1.2 电解方式                   | 108        |
| § 4.2 电化学反应器                   | 112        |
| § 4.2.1 电解槽的基本特征和要求            | 112        |
| § 4.2.2 电解槽的分类                 | 113        |
| § 4.2.3 电解槽的联接与组合              | 123        |
| § 4.2.4 电化学反应器的设计              | 126        |
| § 4.3 电极材料                     | 130        |

|                            |            |
|----------------------------|------------|
| § 4.3.1 有机电化学合成中所用的电极材料    | 130        |
| § 4.3.2 电极材料对有机电合成反应选择性的影响 | 136        |
| § 4.3.3 电极材料选用的依据          | 138        |
| § 4.4 隔膜材料                 | 141        |
| § 4.4.1 隔膜材料的种类及要求         | 141        |
| § 4.4.2 多孔性隔膜              | 141        |
| § 4.4.3 离子交换膜              | 144        |
| § 4.5 介质                   | 151        |
| 参考文献                       | 152        |
| <b>第 5 章 有机电合成性能评价</b>     | <b>154</b> |
| § 5.1 法拉第电解定律              | 154        |
| § 5.1.1 法拉第第一定律            | 154        |
| § 5.1.2 法拉第第二定律            | 155        |
| § 5.2 电流效率                 | 157        |
| § 5.3 电解槽工作电压和电压效率         | 159        |
| § 5.3.1 电解槽工作电压            | 159        |
| § 5.3.2 电压效率               | 162        |
| § 5.4 能耗及能量效率              | 163        |
| § 5.4.1 能耗                 | 163        |
| § 5.4.2 能量效率               | 163        |
| § 5.5 转化率和产物收率             | 163        |
| § 5.5.1 转化率                | 163        |
| § 5.5.2 产物收率               | 164        |
| § 5.6 电解槽的生产能力——比电极面积和时空产率 | 165        |
| § 5.6.1 比电极面积              | 166        |
| § 5.6.2 时空产率               | 166        |
| 参考文献                       | 167        |
| <b>第 6 章 有机电氧化反应</b>       | <b>168</b> |
| § 6.1 烯烃的阳极官能团反应           | 168        |
| § 6.1.1 甲氧基化反应             | 168        |
| § 6.1.2 C-C 键偶合反应          | 169        |
| § 6.2 烯烃的电氧化环合反应           | 170        |
| § 6.2.1 环氧丙烷电合成            | 170        |
| § 6.2.2 六氟环氧丙烷电环化反应        | 170        |

|   |            |
|---|------------|
| § 6.3 电化学卤化反应 .....                       | 171        |
| § 6.3.1 烯烃的阳极氯化反应 .....                   | 171        |
| § 6.3.2 芳香族化合物的阳极卤化反应 .....               | 172        |
| § 6.4 芳香族化合物的阳极官能团化反应 .....               | 174        |
| § 6.4.1 苯环上阳极氧化反应 .....                   | 174        |
| § 6.4.2 侧链上阳极氧化反应 .....                   | 177        |
| § 6.5 杂环化合物的阳极氧化反应 .....                  | 180        |
| § 6.5.1 呋喃及其衍生物的电氧化反应 .....               | 181        |
| § 6.5.2 糠醛的电氧化反应 .....                    | 182        |
| § 6.5.3 含氮杂环化合物的电氧化反应 .....               | 182        |
| § 6.6 羰基化合物的阳极氧化反应 .....                  | 183        |
| § 6.6.1 Kolbe 反应 .....                    | 183        |
| § 6.6.2 酰胺的阳极烷氧基化反应 .....                 | 188        |
| § 6.6.3 醛类化合物的电氧化反应 .....                 | 190        |
| § 6.6.4 丙二酸衍生物的阳极二聚反应 .....               | 191        |
| § 6.7 醇和脂肪族醚的阳极氧化反应 .....                 | 192        |
| § 6.7.1 羧酸的电氧化合成 .....                    | 192        |
| § 6.7.2 酮类化合物的电氧化合成 .....                 | 194        |
| § 6.7.3 脂肪族醚的阳极氧化反应 .....                 | 194        |
| § 6.8 含氮化合物的阳极氧化反应 .....                  | 194        |
| § 6.9 含磷化合物的阳极氧化反应 .....                  | 196        |
| § 6.10 含硫化合物的阳极氧化反应 .....                 | 197        |
| § 6.10.1 二硫化四烷基秋兰姆的合成 .....               | 197        |
| § 6.10.2 二硫化二苯噻唑基和苯并噻唑基亚磺酰胺的电合成 .....     | 197        |
| § 6.10.3 硫化增强剂、苯亚磺酰酯及青霉素、头孢菌素中间体的合成 ..... | 198        |
| § 6.10.4 亚砷的电合成 .....                     | 199        |
| § 6.11 阳极氧化反应合成实例 .....                   | 200        |
| § 6.11.1 异烟酸的电合成 .....                    | 200        |
| § 6.11.2 双环戊二烯基铁的电合成 .....                | 200        |
| § 6.11.3 乙基香兰素的电合成 .....                  | 201        |
| 参考文献 .....                                | 202        |
| <b>第 7 章 有机电还原反应</b> .....                | <b>205</b> |
| § 7.1 含 C=C 双键有机化合物的阴极还原 .....            | 205        |
| § 7.1.1 烯烃的阴极还原反应 .....                   | 205        |

|  |     |
|--|-----|
| § 7.1.2 含 C-C 双键和叁键化合物的阴极还原反应                | 207 |
| § 7.1.3 芳香族化合物的阴极还原反应                        | 208 |
| § 7.1.4 杂环化合物的阴极还原反应                         | 210 |
| § 7.2 有机卤代化合物的阴极还原反应                         | 211 |
| § 7.2.1 脂肪族卤代化合物的阴极还原反应                      | 211 |
| § 7.2.2 C-C 键的偶合反应                           | 212 |
| § 7.2.3 芳香族和杂环卤代化合物的阴极还原反应                   | 213 |
| § 7.3 羰基化合物及其衍生物的阴极还原反应                      | 214 |
| § 7.3.1 醛和酮的电还原反应                            | 214 |
| § 7.3.2 含有 C=N 双键化合物的电还原反应                   | 216 |
| § 7.3.3 羧酸的电还原反应                             | 217 |
| § 7.3.4 羧酸酯的电还原反应                            | 218 |
| § 7.3.5 酰胺的电还原反应                             | 219 |
| § 7.3.6 腈的电还原反应                              | 220 |
| § 7.4 含氮化合物的阴极还原反应                           | 221 |
| § 7.4.1 芳香族硝基化合物的电还原反应                       | 221 |
| § 7.4.2 脂肪族硝基化合物的电还原反应                       | 224 |
| § 7.4.3 不饱和硝基化合物的电还原反应                       | 224 |
| § 7.4.4 亚硝基化合物的电还原反应                         | 225 |
| § 7.4.5 偶氮化合物的电还原反应                          | 226 |
| § 7.5 含硫、氯磺酰及砷化合物的阴极还原反应                     | 226 |
| § 7.6 阴极还原电合成实例                              | 228 |
| § 7.6.1 3,5-二氯苯胺的电合成                         | 228 |
| § 7.6.2 乙醛酸的电合成                              | 228 |
| § 7.6.3 <i>N,N</i> -1,3-二甲基-4-氨基-5-甲酰氨基脲的电合成 | 229 |
| § 7.6.4 对氨基苯酚的电合成                            | 230 |
| § 7.6.5 <i>DL</i> -高半胱氨酸硫内酯盐酸盐的电合成           | 232 |
| 参考文献   | 233 |
| <b>第 8 章 间接有机电化学合成</b>                       | 237 |
| § 8.1 间接电合成基本原理                              | 237 |
| § 8.2 金属媒质间接电合成                              | 239 |
| § 8.2.1 金属媒质间接电氧化合成                          | 239 |
| § 8.2.2 金属媒质间接电还原合成                          | 250 |
| § 8.3 非金属媒质间接电合成                             | 253 |

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| § 8.3.1      | $\text{Br}^+/\text{Br}^-$ 、 $\text{BrO}^-/\text{Br}^-$ 作媒质的间接电氧化反应 | 254 |
| § 8.3.2      | $\text{I}^+/\text{I}_2$ 和 $\text{I}^+/\text{I}^-$ 为媒质的间接电氧化反应      | 255 |
| § 8.3.3      | 以 $\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-$ 为媒质的间接电氧化反应                        | 256 |
| § 8.3.4      | 以其他非金属电对为媒质的间接电氧化反应  | 256 |
| § 8.4        | 有机化合物媒质间接电合成   | 257 |
| § 8.4.1      | 有机化合物作媒质的间接电氧化反应   | 257 |
| § 8.4.2      | 有机化合物作媒质的间接电还原反应   | 258 |
| § 8.4.3      | 金属有机化合物作媒质的间接电合成   | 261 |
| § 8.5        | 过氧化物媒质间接电合成  | 261 |
| § 8.6        | 间接有机电合成实例  | 263 |
| § 8.6.1      | 邻硝基苯甲醛的合成  | 263 |
| § 8.6.2      | 环氧丙烷的合成  | 264 |
| § 8.6.3      | 对硝基苯甲酸的合成  | 266 |
|              | 参考文献   | 267 |
| <b>第 9 章</b> | <b>金属有机化合物的电合成</b>   | 269 |
| § 9.1        | 金属有机化合物电合成原理   | 269 |
| § 9.2        | 阴极还原反应   | 270 |
| § 9.2.1      | 镉离子的电解还原   | 270 |
| § 9.2.2      | 羰基化合物的电还原  | 271 |
| § 9.2.3      | 不饱和化合物的电解还原  | 272 |
| § 9.2.4      | 有机卤化物的电解还原   | 273 |
| § 9.2.5      | 有机金属盐的电解还原   | 274 |
| § 9.3        | 阳极氧化反应   | 274 |
| § 9.3.1      | 有机镁络合物的电解氧化  | 275 |
| § 9.3.2      | 有机铝的电解氧化   | 276 |
| § 9.3.3      | 有机硼络合物的电解氧化  | 278 |
| § 9.3.4      | 碱金属有机化合物的电解氧化  | 279 |
| § 9.3.5      | 碱土金属有机化合物的电解氧化   | 279 |
| § 9.3.6      | 涉及有机卤代物的反应   | 280 |
| § 9.3.7      | 不用有机卤代物的反应   | 282 |
| § 9.3.8      | 涉及金属-金属键的反应  | 283 |
| § 9.4        | 金属有机化合物电合成实例   | 283 |
| § 9.4.1      | 四烷基铅电合成  | 283 |
| § 9.4.2      | 蒽镁电合成  | 285 |

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| § 9.4.3 烷氧基金属化合物的电合成 .....        | 285        |
| 参考文献 .....                        | 286        |
| <b>第 10 章 有机电氟化合成 .....</b>       | <b>288</b> |
| § 10.1 电化学全氟化合成 .....             | 288        |
| § 10.1.1 烷烃化合物 .....              | 294        |
| § 10.1.2 卤代烃化合物 .....             | 295        |
| § 10.1.3 醇、醛化合物 .....             | 295        |
| § 10.1.4 芳香族类化合物 .....            | 295        |
| § 10.1.5 胺类化合物 .....              | 296        |
| § 10.1.6 醚类化合物 .....              | 296        |
| § 10.1.7 羧酸及其衍生物 .....            | 297        |
| § 10.1.8 磺酸及其衍生物 .....            | 297        |
| § 10.2 电化学选择性氟化合成 .....           | 299        |
| § 10.3 有机电氟化合成实例 .....            | 301        |
| 参考文献 .....                        | 303        |
| <b>第 11 章 特殊有机电化学合成 .....</b>     | <b>304</b> |
| § 11.1 成对有机电化学合成 .....            | 304        |
| § 11.1.1 成对有机电合成简述 .....          | 304        |
| § 11.1.2 成对有机电合成的类型 .....         | 305        |
| § 11.1.3 成对电合成在有机电合成中的应用 .....    | 306        |
| § 11.2 SPE 电合成反应 .....            | 306        |
| § 11.2.1 SPE 复合电极的制备方法 & 类型 ..... | 306        |
| § 11.2.2 SPE 电合成法的原理 & 优点 .....   | 308        |
| § 11.2.3 SPE 复合电极在有机电合成中的应用 ..... | 310        |
| § 11.3 电化学聚合反应 .....              | 313        |
| § 11.3.1 电化学聚合反应概述 .....          | 313        |
| § 11.3.2 电化学聚合的原理 .....           | 314        |
| § 11.3.3 电化学聚合的类型 .....           | 316        |
| § 11.3.4 激光诱导的电聚合反应 .....         | 318        |
| § 11.4 电化学不对称合成 .....             | 319        |
| § 11.4.1 分子内电化学不对称诱导 .....        | 319        |
| § 11.4.2 手性支持电解质的诱导 .....         | 320        |
| § 11.4.3 吸附型手性电极的诱导 .....         | 321        |
| § 11.4.4 共价键型手性修饰电极的诱导 .....      | 322        |

|               |                         |            |
|---------------|-------------------------|------------|
| § 11.4.5      | 聚合物薄膜修饰电极的诱导 .....      | 323        |
| § 11.4.6      | 磁场的诱导及其他 .....          | 324        |
| § 11.5        | 特殊有机电合成实例 .....         | 324        |
| § 11.5.1      | 成对有机电合成实例 .....         | 324        |
| § 11.5.2      | SPE 电合成实例 .....         | 328        |
| § 11.5.3      | 电化学聚合实例 .....           | 329        |
| § 11.5.4      | 电化学不对称合成实例 .....        | 330        |
|               | 参考文献 .....              | 332        |
| <b>第 12 章</b> | <b>有机电合成工业与应用</b> ..... | <b>334</b> |
| § 12.1        | 工业电解槽结构 .....           | 337        |
| § 12.1.1      | 板框式电解槽 .....            | 338        |
| § 12.1.2      | 箱式电解槽 .....             | 341        |
| § 12.1.3      | 颗粒状电极电解槽 .....          | 343        |
| § 12.1.4      | 毛细间隙电解槽 .....           | 344        |
| § 12.1.5      | 旋转电极电解槽 .....           | 345        |
| § 12.1.6      | Swiss-Roll 电解槽 .....    | 345        |
| § 12.2        | 电极材料及隔膜材料 .....         | 345        |
| § 12.2.1      | 电极材料 .....              | 346        |
| § 12.2.2      | 隔膜材料 .....              | 347        |
| § 12.3        | 传质与传热 .....             | 348        |
| § 12.3.1      | 传质 .....                | 348        |
| § 12.3.2      | 传热 .....                | 349        |
| § 12.4        | 工业有机电合成实例 .....         | 349        |
| § 12.4.1      | 己二腈电合成工艺 .....          | 349        |
| § 12.4.2      | 四烷基铅的电解合成 .....         | 353        |
| § 12.4.3      | 癸二酸的柯尔贝法电合成 .....       | 354        |
| § 12.4.4      | 有机氯化物的电解合成 .....        | 357        |
| § 12.4.5      | 对氨基苯酚的电合成 .....         | 359        |
| § 12.4.6      | 对苯二酚电合成 .....           | 360        |
| § 12.4.7      | 丁二酸的电合成 .....           | 362        |
|               | 参考文献 .....              | 363        |
|               | 主要参考书 .....             | 365        |

# 第 1 章 绪 论

## § 1.1 有机电化学合成的研究对象

有机电化学合成,俗称有机电解合成,是一门有机合成与电化学技术相结合的边缘学科,主要研究有机分子或催化媒质在“电极/溶液”界面上电荷相互传递,电能与化学能相互转化及旧键断裂、新键形成的规律。

对一个完整的有机电化学反应而言,有机电化学合成最基本的研究对象应该是各类有机反应在“电极/溶液”界面上的热力学与动力学性质,证实这类有机反应在电化学体系内的反应可能性及其机理。鉴于化学反应的本质是反应物外层电子的运动,故任何一个氧化还原反应原则上都可以按照化学和电化学这两种本质不同的反应机理来完成,例如下列反应



A 粒子与 B 粒子通过相互碰撞形成一种活化络合物中间态 $[AB]$ ,然后转换成产物。

如果将上述反应按图 1.1 所示的装置进行,则

阴极反应



阳极反应



电化学总反应式



从上述反应组合可见,似乎所有的氧化还原反应都可以通过电化学方法加以合成,但在实际操作中发现,某些有机反应的电极电位往往超过电化学体系中介质的电位窗口范围,致使这些反应难以用电化学方法予以完成。因此,有机反应在电化学体系中是有选择性的,只有符合有机电化学合成的基本条件才有可能在电化学体系中合成。

根据现有报道的资料统计,有机电化学合成的主要类型包括:官能团的加成、取代、裂解、消除、偶合以及氧化和还原等反应。图 1.2 给出了有可能完成的几类有机电化学合成反应。



在有机电化学合成的实际体系中,对单个电极过程而言,通常由下列分步骤串联而成(图 1.3)<sup>[1]</sup>:

(1) 有机物反应粒子自溶液本体向电极表面传递。这一步骤称为液相传质步骤。

(2) 有机物反应粒子在电极表面或电极表面附近的液层中进行某种转化,例如表面吸附或发生化学变化。

(3) “电极/溶液”界面上的电子传递,生成有机产物。这一步骤称为电化学步骤或电子转移步骤。

(4) 有机反应产物在电极表面或表面附近的液层中进行某种转化,例如表面脱附或发生化学变化。

(5) 有机反应产物自电极表面向溶液本体中传递。

任何一个有机反应的电极过程都包括(1)、(3)、(5)三步,某些还包括(2)、(4)步骤或其中一步。由于一个完整的有机电极过程由若干个分步骤串联组成,因此在整个有机电极过程中存在“最慢步骤”,这一步骤称为“控制步骤”。

由此可见,研究有机电极过程反应速度的快慢,首先要找出整个有机电极反应的基本历程,并弄清各分步骤的动力学特征。因此,有机电化学合成的关键问题是需要研究有机电极过程动力学特性及其反应机理。

## § 1.2 有机电化学合成的发展简史

有机电化学合成正如其他学科一样,也是在生产力不断发展的基础上成长起来的。早在 19 世纪初期,雷诺尔德(Rheinold)和欧曼(Erman)发现电是一种强有力的氧化剂和还原剂,那时他们就已经用醇稀溶液进行过电解反应的研究。1804 年,葛罗脱斯(Grutthus)在碱性溶液中电解靛白时发现在电极表面上生成了蓝色沉淀物,当改变电流方向时,这些蓝色沉淀物会自然消失。经确认,该现象是靛白的电氧化及靛蓝的电还原反应所产生的结果。1830 年,律多斯道夫(Ludersdoff)在醇溶液中利用不同电极材料进行了电氧化研究,并对各种产物进行了详细检测。1934 年,法拉第首先使用电化学法进行了有机物的合成和降解反应研究,发现在醋酸盐水溶液中电解时,阴极上会析出  $\text{CO}_2$ ,并生成烃类化合物。现在已经知道这

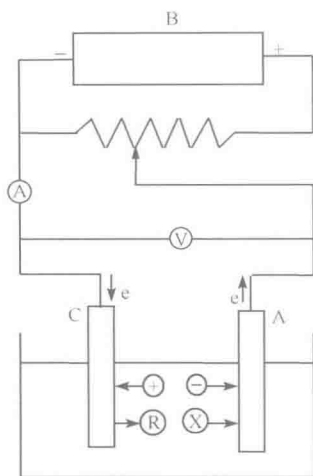


图 1.1 电化学合成系统示意图  
A. 阳极; B. 直流电源; C. 阴极