

有机媒质作用下芳香醛的间接电合成

张安伦, 曹志成, 刘建超, 廖艳梅, 朱英红*

(浙江工业大学 化学工程学院, 浙江 杭州 310032)

摘要: 合成了含硝基的芳基咪唑 (M)、三苯胺 (P) 和咔唑 (C) 3 种有机媒质, 通过循环伏安法 (CV) 测试了这 3 种有机媒质的电化学性能, 发现不同的有机框架对媒质的氧化还原电位和电化学可逆性有很大的影响。在室温下通过 CV 和恒电位电解考察了 P 和 C 对对甲氧基甲苯 (*p*-MT) 的电催化氧化性能, 结果显示: 在 1 mmol/L P 作用下, 加入 10% (体积分数, 以总体积计) H₂O, 1.2 V 下, *p*-MT 电化学氧化成对甲氧基苯甲醛 (*p*-MBA) 的产率可达 83%。而对氧化电位较高的对甲氧基苯甲醇 (*p*-MBzOH) 电催化氧化成 *p*-MBA, P 也表现出很好电催化活性和选择性, 在室温下, 1.3 V 时, *p*-MBA 的产率达 90%。通过 P 和 C 分别对 *p*-MT 和 *p*-MBzOH 选择性电氧化为 *p*-MBA 的电催化性能对比, 结果显示: 氧化还原电位较低的 P 适合于具有较低氧化电位的 *p*-MT, 而氧化还原电位较高的 C 更适合于具有较高氧化电位的 *p*-MBzOH。

关键词: 芳香醛; 有机媒质; 间接电氧化; 选择性电氧化; 氧化还原可逆性; 有机电化学与工业

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2018)12-2098-07

Indirect Electro-oxidation Synthesis of Aromatic Aldehyde Under Organic Mediators

ZHANG An-lun, CAO Zhi-cheng, LIU Jian-chao, LIAO Yan-mei, ZHU Ying-hong*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China)

Abstract: Three kinds of nitro-containing organic mediators including arylimidazole (M), triphenylamine (P) and carbazole (C) frameworks were synthesized and their electrochemical properties were characterized using cyclic voltammetry (CV). The oxidation-reduction potentials and electrochemical reversibility of the organic mediators were greatly effected by their frameworks. The electro-catalytic oxidation activities of compounds P and C for *p*-methoxytoluene (*p*-MT) were investigated by CV and controlled potential electrolysis at room temperature. The results showed that when the water volume fraction was 10% of the total volume, *p*-MT could convert into *p*-methoxybenzaldehyde (*p*-MBA) with a yield of 83% in the presence of 1 mmol/L compound P at 1.2 V. The electro-catalytic activities of compounds P and C for *p*-methoxybenzyl alcohol (*p*-MBzOH) were also investigated. Compound P showed excellent electro-catalytic activity and selectivity for *p*-MBzOH, the yield of *p*-MBA reached 90% through electro-oxidation at room temperature and at 1.3 V. Compared the activity of P and C on the electro-oxidation of *p*-MT and *p*-MBzOH, respectively, selectively converting them to *p*-MBA, P with lower oxidation-reduction potential was suitable for the electro-oxidation of *p*-MT with lower oxidation potential, while C with higher oxidation-reduction potential was suitable for the electro-oxidation of *p*-MBzOH with higher oxidation potential.

Key words: aromatic aldehyde; organic mediator; indirect electro-oxidation; selective electro-oxidation; reversibility; electro-organic chemistry and industry

Foundation items: 973 Project from the Ministry of Science and Technology of China (2012CB722604); National Key Research and Development Program of China (2017YFB0307503)

收稿日期: 2018-02-13; 定用日期: 2018-05-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180120

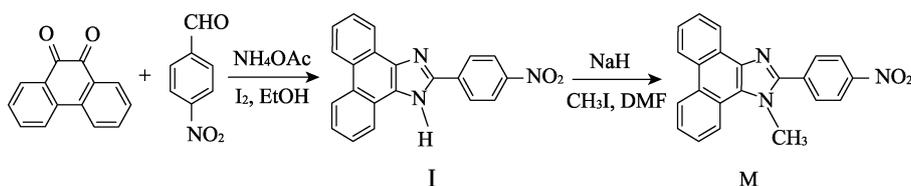
基金项目: 973 前期研究项目 (2012CB722604); 国家重点研发计划项目 (2017YFB0307503)

作者简介: 张安伦 (1991—), 男, 硕士生, E-mail: 977823619@qq.com. 联系人: 朱英红 (1975—), 女, 副教授, E-mail: yhzhuchem@zjut.edu.cn.

芳香醛化合物由于其结构中的醛基, 可以进行亲核加成^[1]、Mannich 反应^[2]等, 因此成为有机合成领域中一类重要的中间体, 被广泛地应用于精细化工、医药和生物等领域^[3-4]。芳香醛的合成方法以化学法^[5-8]居多, 反应时间较长, 需要昂贵的金属催化剂。目前由于环境保护和绿色化工的发展要求, 开发温和条件下芳香醛的绿色合成方法已成为催化和有机合成领域的研究热点, 而通过 C—H 键选择性氧化成相应醛类化合物具有更重要的意义^[9-10]。

有机电化学合成以电子代替强氧化还原剂, 可以通过控制电位提高反应的选择性^[11-12]。有机电合成有直接电合成和间接电合成, 其中, 间接电合成可以通过氧化还原媒质使反应在比较温和的条件下进行, 并可改善直接电合成反应中电极钝化的问题^[13-14]。而氧化还原媒质中的有机媒质可以通过选取不同有机框架和取代基来调控媒质本身的氧化还原电位^[15], 从而间接调节有机电合成反应中的电位。因此, 有机媒质的设计和合成是提高间接电合成反应选择性的有效途径之一。已报道的有机媒质有芳基咪唑类^[16-17]、三苯胺类^[18]和咪唑类^[19], 并主要用于醇的电氧化反应中。有机媒质中的吸电子基可以使媒质具有更高的氧化电位, 可用于一些氧化电位较高的反应底物的间接电氧化反应中, 但在有机媒质中引入硝基并用于 C—H 键电氧化合成醛类化合物的研究鲜见报道。

本文合成了含硝基的芳基咪唑 (M)、三苯胺 (P) 和咪唑 (C) 3 种含不同有机框架的有机媒质, 在室温下通过 C—H 键电氧化活化, 探讨含不同框架的有机媒质对不同反应底物间接电氧化合成芳香醛的



在 50 mL 三口烧瓶中, 加入 5 mL 乙醇、(0.151 g, 1 mmol) 对硝基苯甲醛、(0.208 g, 1 mmol) 菲醌、(0.23 g, 3 mmol) 乙酸铵和 (0.006 g, 0.05 mmol) 碘, 80 °C 下反应。反应过程通过 TLC 检测, 待反应完成, 加入含有少量硫代硫酸钠的水溶液冲洗, 过滤、烘干, 用乙醇重结晶, 得到 0.271 g 红色粉末状化合物 I, 产率为 80%。¹HNMR (500 MHz, DMSO), δ : 13.81 (s, 1H, NH), 8.89~8.84 (m, 2H, Ar-H), 8.61~8.53 (m, 4H, Ar-H), 8.45 (d, J =8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.78~7.67 (m, 4H, Ar-H)。

在 50 mL 三口烧瓶中, 加入 (0.678, 2 mmol) 化合物 I、(0.072 g, 3 mmol) NaH 和 (0.426 g,

影响, 以期对通过间接电氧化制备芳香醛类化合物过程中选择合适的媒质提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对甲氧基甲苯, 质量分数 99%, 北京百灵威科技有限公司; 对甲氧基苯甲醇 (质量分数 98%)、菲醌 (质量分数 99%)、对氟硝基苯 (质量分数 98%)、二苯胺 (AR), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 咪唑, 质量分数 98%, 萨恩化学技术有限公司; 高氯酸锂, AR, 天津市化学试剂研究所; 乙醇, AR, 安徽安特食品股份有限公司; 乙腈 (AR)、二氯甲烷 (AR), 上海凌峰化学试剂有限公司; 氢化钠, AR, 国药集团化学试剂; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, AR)、二甲基亚砜 (DMSO, AR), 无锡海硕生物有限公司; 溴代丁二酰亚胺 (NBS), AR, 上海化学试剂采购供应联化工厂; 碳酸钾, AR, 江苏彤晟化学试剂有限公司。所有试剂在实验中均未进行纯化处理。

电化学工作站 CHI 660D, 上海辰华仪器有限公司; Agilent 7890A 气相色谱分析仪, 美国 Agilent Technologies Inc.; DSQ II 单四极杆气质联用仪 (GC-MS), 美国 Thermo Fisher Scientific; Hei-VAP Advantage 旋转蒸发仪, 德国 Heidolph 公司。

1.2 有机电催化剂的制备

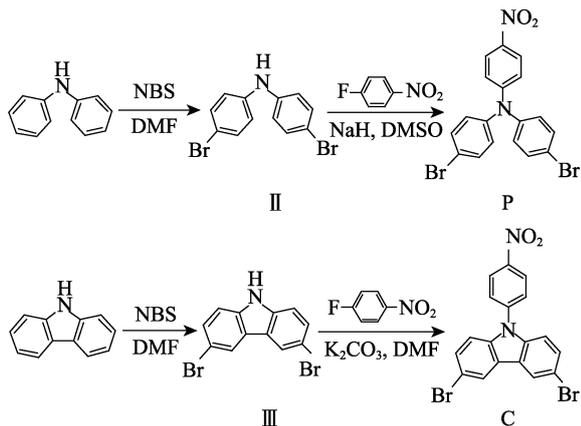
1.2.1 含硝基三芳基咪唑有机媒质的合成

参考文献^[17]的方法合成化合物 I 和含硝基咪唑化合物 M, 合成路线如下所示:

3 mmol) 碘甲烷, 在氮气氛围下室温搅拌 12 h。待反应结束, 加入 25 mL 10% (质量分数) 的氨水, 析出白色固体, 过滤、烘干, 用乙醇重结晶, 得到 0.607 g 黄色粉末状化合物含硝基咪唑化合物 M, 产率为 86%。¹HNMR (500 MHz, CDCl₃), δ : 8.86 (d, J =7.6 Hz, 1H, Ar-H), 8.77 (d, J =7.8 Hz, 1H, Ar-H), 8.73 (d, J =8.2 Hz, 1H, Ar-H), 8.47 (d, J =7.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.44 (d, J =8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (d, J =8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.74~7.68 (m, 4H, Ar-H), 4.36 (s, 3H, CH₃)。

1.2.2 含硝基三苯胺和咪唑有机媒质的合成

参考文献^[19]的方法合成含硝基三苯胺化合物 (P) 和含硝基咪唑化合物 (C), 合成路线如下所示:



将 20 mL 溶有 (16.9 g, 100 mmol) 二苯胺的 DMF 溶液置于 250 mL 圆底烧瓶中, 在冰浴条件下逐滴加入 80 mL 含 (37.4 g, 210 mmol) NBS 的 DMF 溶液, 搅拌反应 30 min 后将反应液倒入 1 L 冰水中, 过滤, 重结晶, 得到 28.59 g 灰色粉末状化合物 II, 产率为 88%。¹HNMR (500 MHz, CDCl₃), δ : 7.47~7.32 (m, 4H, Ar-H), 7.03~6.85 (m, 4H, Ar-H), 5.67 (s, 1H, NH)。

在 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 (0.6 g, 25 mmol) NaH 和 15 mL DMSO, 室温下混合搅拌 2 h, 加入 (4.97 g, 15.3 mmol) 化合物 II, 8.66 g (61.4 mmol) 对氟硝基苯, 加热 20 h, 冷却至室温, 倒入 500 mL 水中, 过滤, 干燥, 重结晶得 5.39 g 黄色粉末状的含硝基三苯胺化合物 P, 产率为 79%。¹HNMR (500 MHz, CDCl₃), δ : 8.07 (d, $J=9.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, $J=8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.03 (d, $J=9.0$ Hz, 4H, Ar-H), 6.96 (d, $J=9.5$ Hz, 2H, Ar-H)。

将 20 mL 溶有 (16.7 g, 100 mmol) 咔唑的 DMF 溶液置于 250 mL 圆底烧瓶中, 在冰浴条件下逐滴加入 80 mL 含 (37.4 g, 210 mmol) NBS 的 DMF 溶液, 搅拌反应 30 min, 反应结束后将反应液倒入 1 L 冰水中, 过滤, 重结晶, 得到 21.96 g 蓝色粉末状化合物 III, 产率为 68%。¹HNMR (500 MHz, CDCl₃), δ : 8.14 (d, $J=1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (s, 1H, NH-H), 7.53 (d, $J=8.6$, 1.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, $J=8.6$ Hz, 2H, Ar-H)。

在 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 (4.94 g, 15.3 mmol) 化合物 III, (10.58 g, 76.5 mmol) K₂CO₃, (8.66 g, 61.4 mmol) 对氟硝基苯, 溶于 80 mL DMF 中, 加热回流 12 h, 冷却至室温, 倒入 500 mL 水中, 过滤, 干燥, 重结晶得 5.56 g 亮黄色粉末状的含硝基咔唑化合物 C, 产率为 82%。¹HNMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.57~8.47 (m, 2H, Ar-H), 8.23 (d, $J=1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.79~7.71 (m, 2H, Ar-H), 7.57 (d, $J=8.7$, 2.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H)。

1.3 电化学性能测试

电化学性能实验在 CHI 660D 电化学工作站进行。循环伏安测试 (CV) 在三电极体系的无隔膜电解池中进行, 工作电极为 3 mm 玻碳电极, 对电极为铂片 (2 cm×2 cm), 参比电极为 Ag/AgNO₃ 电极。

电解液为 10 mL 含有 0.2 mol/L 高氯酸锂的乙腈/二氯甲烷 [V(乙腈):V(二氯甲烷)=4:1] 混合溶液, 底物浓度为 20 mmol/L, 文中除特别说明, 有机媒质浓度均为 1 mmol/L, 扫描速率为 50 mV/s。所有实验均在室温下进行, 循环伏安图数据取稳定的第 3 圈数据。

恒电位电解实验在 10 mL 电解杯中进行, 工作电极为直径 5 mm 的石墨棒, 对电极为铂片 (2 cm×2 cm), 参比电极为 Ag/AgNO₃ 电极。电解液为 10 mL 含有 0.2 mol/L 高氯酸锂的乙腈/二氯甲烷 [V(乙腈):V(二氯甲烷)=4:1] 混合溶液, 底物浓度为 20 mmol/L, 有机媒质浓度为 1 mmol/L, 除特别说明, 本文均在室温下电解 6 h。反应产物通过 GC-MS 进行定性分析, 通过 GC 标准曲线法进行定量分析。配置不同浓度的标准物 *p*-MBA, 在相同的色谱条件下进样, 获得标准曲线 ($y=1.3492\times 10^{-9}x-0.4919$) 如图 1 所示, 其中, 横坐标 *A* 为峰面积。

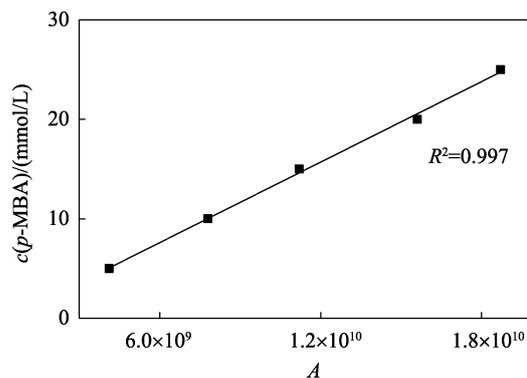


图 1 *p*-MBA 的标准曲线
Fig. 1 Standard curve of *p*-MBA

2 结果与讨论

2.1 有机媒质的电化学性能

含硝基的三芳基咪唑 (M)、三苯胺 (P) 和咔唑 (C) 3 种有机媒质的循环伏安图如图 2 所示, 3 种不同有机框架媒质的氧化还原电位、电位差等参数列于表 1 中。

由图 2 和表 1 可见, 三类化合物均具有一对氧化还原峰。M 在 1.019 V 处出现氧化峰, 氧化还原峰电位差 $\Delta E=103$ mV, 说明其电化学可逆性较差, 因此在后续实验中不再进行研究。P 在 1.013 V 处出现氧化峰, 说明其适合具有较低氧化电位的反应底物, 其氧化还原峰电位差 $\Delta E=68$ mV, 说明具有很好的电化学可逆性, 表明含硝基三苯胺有机媒质具有很好的电化学性能。C 在 1.282 V 处出现氧化峰, 说明其可以电化学氧化具有更高氧化电位的反应底物, 其氧化还原峰电位差 $\Delta E=79$ mV, 说明其电化学可逆。

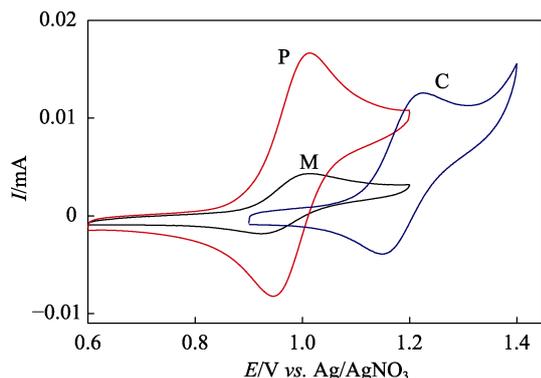


图 2 含硝基芳基咪唑、三苯胺和咪唑类有机媒质的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of the nitro-containing organic mediators based on aryl imidazole, triphenylamine and carbazole frameworks

表 1 含硝基芳基咪唑、三苯胺和咪唑类有机媒质的氧化还原电位及电位差

Table 1 Redox potentials and potential differences of nitro-containing organic mediators

化合物	E_{ox}/V	E_{re}/V	$\Delta E/mV$
M	1.019	0.916	103
P	1.013	0.945	68
C	1.282	1.203	79

2.2 C—H 键电氧化活化性能

在不同浓度的含硝基三苯胺有机媒质 P 作用下 *p*-MT 的循环伏安图如图 3 所示。

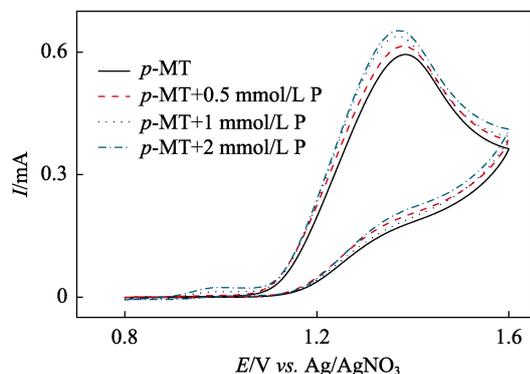


图 3 在不同浓度的有机媒质 P 作用下 *p*-MT 的循环伏安图
Fig. 3 Cyclic voltammograms of *p*-MT at different concentrations of P

由图 3 可见, 随着有机媒质 P 浓度的增加, 氧化峰电流增大, 氧化峰电位有所负移。当 P 为 1 mmol/L 时氧化峰电位最小, 当 P 的浓度为 2 mmol/L 时氧化峰电流继续增大, 而氧化峰电位有所正移, 但是在实验过程中 2 mmol/L P 的溶解情况不是很好, 所以选取在 1 mmol/L P 作用下进行电氧化研究。

在 1 mmol/L P 作用下, 不同浓度的 *p*-MT 循环伏安图如图 4 所示。

由图 4 可见, 随着反应底物浓度的增加, 氧化峰电流明显增大。当反应底物浓度超过 20 mmol/L 时, 氧化峰电流反而减少, 这可能是由于底物浓度增大而有机媒质的量并没有增加, 致使催化反应性能下降。

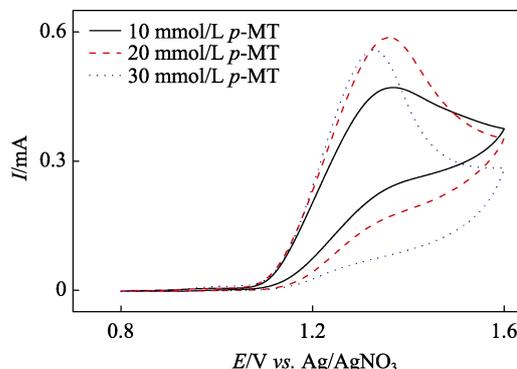
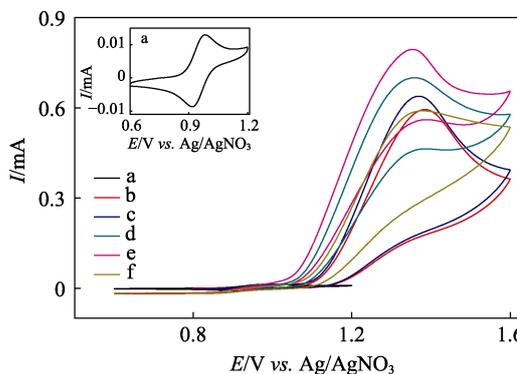


图 4 在 1 mmol/L P 作用下不同浓度 *p*-MT 的循环伏安图
Fig. 4 Cyclic voltammograms of different concentrations of *p*-MT in the presence of 1 mmol/L P

在 1 mmol/L P 及不同水量作用下 *p*-MT 的循环伏安图如图 5 所示。



a—P; b—*p*-MT; c—*p*-MT + P; d—*p*-MT + P+5% (体积分数) H₂O; e—*p*-MT + P+10% (体积分数) H₂O; f—*p*-MT + P+15% (体积分数) H₂O

图 5 在 P 作用下及不同含水量时 *p*-MT 的循环伏安图
Fig. 5 Cyclic voltammograms of *p*-MT in the presence of P and at different water content

如图 5 所示, 比较曲线 b 和 c, 发现在 P 的作用下, *p*-MT 的电氧化峰电流增大, 峰电位有所负移。随着水量的增加, 氧化峰电位有所正移, 而峰电流明显增大。当水量为 10% (体积分数) 时峰电流最大, 当水量继续增加到 15% 时峰电流反而下降。这说明 P 对 *p*-MT 有很好的电催化效果, 而且适量的水的加入进一步促进了 *p*-MT 电催化氧化过程^[20]。

在不同浓度的含硝基咪唑有机媒质 C 作用下 *p*-MT 的循环伏安图如图 6 所示。

由图 6 可见, 随着有机媒质 C 的浓度的增加, 氧化峰电流增大, 氧化峰电位有所正移。虽然 C 在

体系中的溶解性能比 P 的好,但是,在实验过程中加入 2 mmol/L 的 C 时,仍不能完全溶解,同时为了便于对比不同有机框架对有机媒质的电催化氧化活性的影响,所以仍选取在 1 mmol/L C 作用下进行后续的电氧化研究。

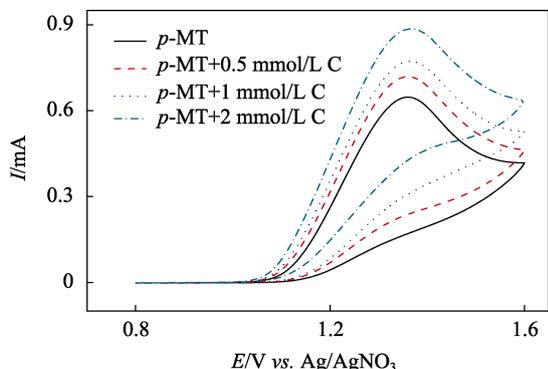


图 6 在不同浓度的有机媒质 C 作用下 *p*-MT 的循环伏安图
Fig. 6 Cyclic voltammograms of *p*-MT at different concentrations of C

在 1 mmol/L C 作用下,不同浓度的 *p*-MT 的循环伏安图如图 7 所示。

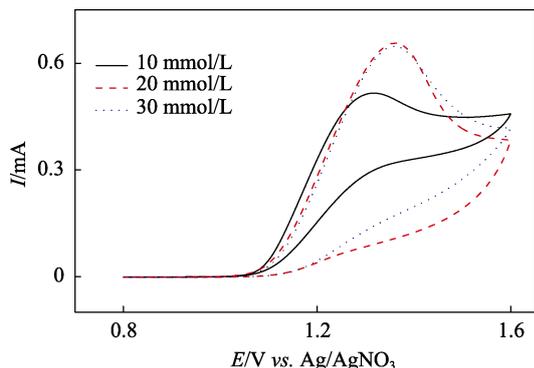


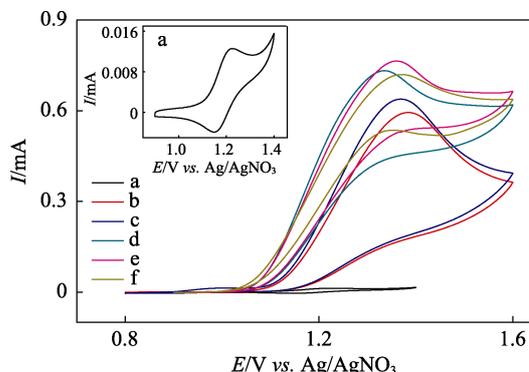
图 7 在 1 mmol/L C 作用下不同浓度 *p*-MT 的循环伏安图
Fig. 7 Cyclic voltammograms of different concentrations of *p*-MT in the presence of 1 mmol/L C

由图 7 可见,随着反应底物浓度的增加,氧化峰电流明显增大。当反应底物浓度超过 20 mmol/L 时,氧化峰电流反而减小,这可能是由于底物浓度增大而有机媒质的量并没有增加,致使催化反应性能下降。

在 1mmol/L C 及不同含水量下 *p*-MT 的循环伏安图如图 8 所示。

从图 8 中可以看出, *p*-MT (曲线 b) 的氧化峰电位为 1.37 V。当加入电催化剂 C 时 (曲线 c), 氧化峰电流明显升高, 峰电位有所负移, 说明 C 对 *p*-MT 有一定的电催化活性。随着水的加入, 氧化峰电位有所正移, 而峰电流明显增大。当水的体积分数为 10% 时峰电流最大, 说明水对 *p*-MT 电催化氧化过程有一定的影响。

为了对比有机媒质 P 和 C 对具有不同氧化电位反应底物的电催化性能, 考察了分别在 P 和 C 作用下 *p*-MBzOH 的循环伏安图, 结果见图 9。



a—C; b—*p*-MT; c—*p*-MT + C; d—*p*-MT + C + 5% (体积分数) H₂O; e—*p*-MT + C + 10% (体积分数) H₂O; f—*p*-MT + C + 15% (体积分数) H₂O

图 8 在 C 及不同含水量作用下 *p*-MT 的循环伏安图
Fig. 8 Cyclic voltammograms of *p*-MT in the presence of C and at different water content

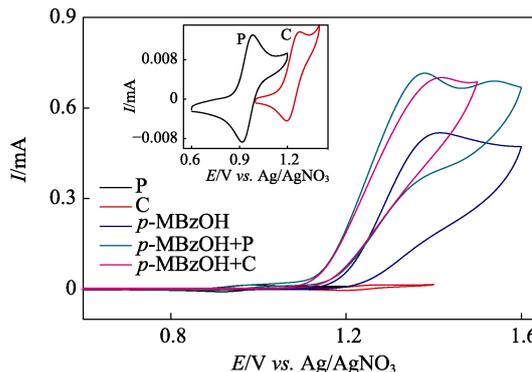


图 9 分别在 P 和 C 作用下 *p*-MBzOH 的循环伏安图
Fig. 9 Cyclic voltammograms of *p*-MBzOH in the presence of P and C, respectively

如图 9 所示, 在无有机媒质作用下, *p*-MBzOH 在 1.42 V 左右出现了一个不可逆的氧化峰。在 P 作用下其氧化峰电流值明显升高, 氧化峰电位稍有负移。在 C 的作用下, *p*-MBzOH 的氧化峰电流也明显升高。说明有机媒质 P 和 C 对 *p*-MBzOH 均具有很好的电催化活性。

2.3 恒电位电解

由于 P 自身的氧化电位约为 1.013 V, 从 1.0 V 开始, 通过控制不同电位, 对 *p*-MT 进行恒电位电解, 结果列于表 2。

表 2 表明, *p*-MT 被电催化氧化为 *p*-MBA 的产率随电位的增加先增加后减少, *p*-MBA 的选择性随电位的升高而变差, 在 1.2V 时 *p*-MT 的转化率为 68%, *p*-MBA 的产率只有 33%。表明即使在高于有机媒质 P 的氧化电位下, 无水情况下不利于反应向生成相应醛的方向进行。

表 2 在 P 作用下不同电位时 *p*-MT 的转化率和 *p*-MBA 的产率Table 2 Conversion of *p*-MT and the yield of *p*-MBA in the presence of P and at different potentials

E_{ox}/V	E_c/V	Con./%	Yield/%
1.37	1.0	3	2
	1.1	4	2
	1.2	68	33
	1.3	34	9

注: E_{ox} 为底物氧化电位; E_c 为电解电位; Con. 为 *p*-MT 的转化率; Yield 为 *p*-MBA 的产率, 下同。

在 1.2 V 下, 加入不同体积分数的水时, 对 *p*-MT 进行恒电位电解生成 *p*-MBA 的产率变化情况见图 10。

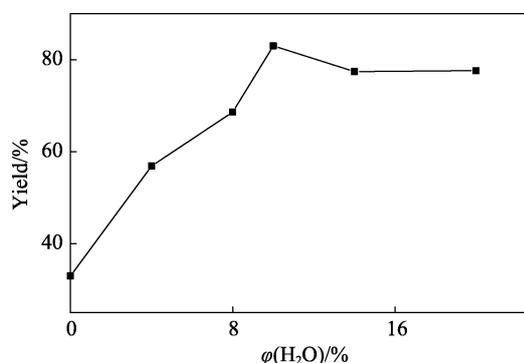


图 10 在 P 作用下不同水含量时 *p*-MBA 的产率变化情况
Fig. 10 Effects of water content on the yield of *p*-MBA in the presence of P

由图 10 可知, *p*-MBA 的产率随水体积分数的增加先增加后下降最后趋于平缓。在水体积分数为 10% 时, *p*-MT 电催化氧化的转化率达 98%, *p*-MBA 的产率达 83%, 说明在 *p*-MT 电催化氧化反应中, 由于水的存在, *p*-MT 失去电子生成对甲氧基苄基正离子之后, 能够与水作用生成对甲氧基苯甲醇, 并进一步失去电子生成 *p*-MBA, 有效促进了氧化反应向生成醛的方向进行^[20]。另外, 实验发现, 在 1 mmol/L P 作用下, 加入体积分数为 10% 的水, 在 50 °C 下进行恒电位电解, 醛的产率为 86%, 与室温下的电解结果相差不大, 因此从能耗上考虑, 后续所有实验在室温下进行。

因为 C 本身的氧化电位为 1.28 V, 与 *p*-MT 的氧化电位 1.37 V 接近, 因此没有进行从有机媒质的氧化电位开始的不同电位的恒电位电解实验, 而是直接选择在 C 的氧化电位 1.28 V 下进行恒电位电解。在 C 作用下加入不同水量, *p*-MT 的恒电位电解结果列于表 3。

由表 3 可见, 水的加入明显促进了 *p*-MT 电催化氧化为 *p*-MBA。加入体积分数为 5% 水时 *p*-MBA 的产率增加了 54%, 说明在 *p*-MT 电催化氧化反应中水的加入有利于反应向生成相应醛的方向进行。

表 3 在 C 作用下加入不同水量时 *p*-MT 的转化率和 *p*-MBA 的产率Table 3 Conversion of *p*-MT and the yield of *p*-MBA in the presence of C and at different water content

E_{ox}/V	E_c/V	$\phi(H_2O)/\%$	Con./%	Yield/%
1.37	1.28	0	92	11
		5	97	65
		10	99	69

为了进一步对比 P 和 C 对具有不同氧化电位的反应底物的电催化性能, 研究了在不加水时, 不同电位下 P 对 *p*-MBzOH 电催化氧化为 *p*-MBA 的性能, 发现在 1.0 V 时, *p*-MBA 的产率只有 20%, 而在 1.3 V 下 *p*-MBA 的产率可达 90%。本课题组前期研究结果表明在 C 作用下, 在其氧化电位 1.28 V 时 *p*-MBzOH 几乎完全转化为 *p*-MBA^[19], 表明 P 和 C 均可以在低于 *p*-MBzOH 的氧化电位 (1.42 V) 下对 *p*-MBzOH 表现出很好的电催化氧化性能。

为了考察反应体系放大情况下 *p*-MT 的电催化反应性能, 本文进行了放大 10 倍的恒电位电解实验, 在保持 1 mmol/L P 的浓度下, 增大底物浓度为 200 mmol/L, *p*-MT 的转化率为 45%, 表明在有机媒质只有 0.5% (摩尔分数) 的情况下对 *p*-MT 仍表现出一定的催化转化性能。

2.4 回收有机媒质的性能

恒电位电解后通过萃取分离有机媒质 P, 通过 CV 测试回收有机媒质的电化学性能, 结果如图 11 所示。

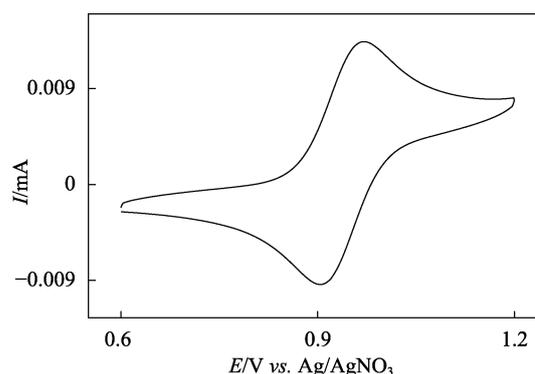


图 11 回收后有机媒质 P 的循环伏安图
Fig. 11 Cyclic voltammograms of recycled organic mediator P

由图 11 可见, 回收后的有机媒质仍具有良好的电催化氧化还原可逆性。选取 *p*-MT 进行恒电位电解实验, 考察回收后有机媒质 P 对 *p*-MT 中甲基上 C—H 键的电催化氧化性能, 仍保持有机媒质浓度为 1 mmol/L, *p*-MT 浓度为 20 mmol/L, *p*-MT 的转化率仍可达 90%。

3 结论

通过考察具有不同有机框架的含硝基三芳基咪唑 (M)、含硝基三苯胺 (P) 和含硝基咪唑 (C) 3 种有机媒质的电化学性能, 发现 P 和 C 具有电化学可逆性, C 具有最高的氧化还原电位。将 P 和 C 作为有机媒质进行 *p*-MT 的间接电氧化反应研究, 发现室温下, 在 P 作用下控制电位 1.2 V, 在电解体系中加入 10% (体积分数) H₂O, *p*-MT 电化学氧化为 *p*-MBA 的产率可达 83%, 转化率达 98%。而在 C 的作用下, 在更高的 1.28 V 的电位下, *p*-MBA 的产率只有 69%。表明 P 更适合于作为氧化电位较低的 *p*-MT 电氧化转化为 *p*-MBA 的媒质。在 P 和 C 分别电催化氧化 *p*-MBzOH 转化为 *p*-MBA 时, 不加水的条件下, 在 P 的作用下, 1.3 V 时 *p*-MBA 的产率只有 90%, 而在 C 的作用下, 1.28 V 下几乎完全转化为 *p*-MBA, 表明 C 对氧化电位较高的 *p*-MBzOH 具有更好的电催化氧化性能。通过不同有机框架媒质的结构设计调控媒质本身的氧化还原电位, 可以有效提高间接电氧化合成芳香醛类化合物的选择性, 并且在该间接电氧化合成醛的过程中有机媒质可以有效回收利用。

参考文献:

- [1] Li J L, Liu J T. Introducing difluoromethylene sulfonamide group via nucleophilic addition of difluoromethylene anion with aromatic aldehydes [J]. *Tetrahedron*, 2007, 63(4): 898-903.
- [2] Chen Junli (陈君丽), Xie Zhengfeng (解正峰), Xing Ye (邢烨). Mannich reaction of acetophenone, aromatic aldehydes and aromatic amines catalyzed by tungstophosphoric acid in water [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学)*, 2011, 31(10): 1714-1718.
- [3] Sheldon R A, Arends I W C E, Dijkman A. New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis [J]. *Catalysis Today*, 2000, 57(1/2): 157-166.
- [4] Lv Yongmei (吕咏梅). Production situation and market analysis of aromatic aldehydes series [J]. *Chemical Technology Market (化工科技市场)*, 2002, 25(8): 15-19.
- [5] Shi Yuxiang (石玉香), Wang Chunlin (王春林), Lin Fengling (林枫玲). A new synthetic technology of *p*-methoxybenzaldehyde [J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2001, 30(2): 22-24.
- [6] Yang D, Zhang C. Ruthenium-catalyzed oxidative cleavage of olefins to aldehydes [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2001, 66(14): 4814-4818.
- [7] Fairfax N R, Frank W C, Jenkins M J, *et al.* Process for formylation of aromatic compounds. US5457239 [P]: 1995-10-10.
- [8] Sun G L, Lv X, Zhang Y N, *et al.* Palladium-catalyzed formylation of aryl iodides with HCOOH as CO source [J]. *Organic Letters*, 2017, 19(16): 4235-4238.
- [9] Liu W G, Zhang L L, Liu X, *et al.* Discriminating catalytically active Fe_{N_x} species of atomically dispersed Fe-N-C catalyst for selective oxidation of the C-H bond [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 10790-10798.
- [10] Mateus R B, Alan M J. Selective C-H bond electro-oxidation of benzylic acetates and alcohols to benzaldehydes [J]. *organic & biomolecular chemistry*, 2017, 15(47): 10010-10015.
- [11] Frontana-Urbe B A, Little R D, Ibanez J G, *et al.* Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry [J]. *Green Chemistry*, 2010, 42(12): 2099-2119.
- [12] Schäfer H J, Harenbrock M, Klocke E, *et al.* Electrolysis for the benign conversion of renewable feedstocks [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2007, 79 (11): 2047-2057.
- [13] Platen M, Steckhan E. Mild and effective removal of dithioketal protecting groups by triarylamine cation radicals as homogeneous electron transfer agents [J]. *Chemische Berichte*, 1984, 117(5): 1679-1694.
- [14] Steckhan E. Indirect electroorganic syntheses a modern chapter of organic electrochemistry [J]. *Angewandte Chemie International edition in English*, 1986, 25(8): 683-701.
- [15] Brinkhaus K H G, Steckhan E, Schmidt W, *et al.* Indirect electrochemical processes. 14. Indirect electrochemical oxidation of benzylic alcohols with organic mediators [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1983, B37: 499-507.
- [16] Zeng C C, Zhang N T, Lam C M, *et al.* Novel triarylimidazole redox catalysts: synthesis, electrochemical properties, and applicability to electrooxidative C-H Activation [J]. *Organic Letters*, 2012, 14(5): 1314-1317.
- [17] Francke R, Little R D. Optimizing electron transfer mediators based on arylimidazoles by ring fusion: synthesis, electrochemistry, and computational analysis of 2-aryl-1-methylphenanthro-[9,10-d]imidazoles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(1): 427-435.
- [18] Wu X, Davis A P, Fry A J. Electrocatalytic oxidative cleavage of electron-deficient substituted stilbenes in acetonitrile-water employing a new high oxidation potential electrocatalyst. An electrochemical equivalent of ozonolysis [J]. *Organic Letters*, 2007, 9(26): 5633-5636.
- [19] Zhu Y H, Zhang J Q, Chen Z Y, *et al.* Synthesis of nitrocarbazole compounds and their electrocatalytic oxidation of alcohol [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(4): 533-538.
- [20] Falgayrac G, Savall A. Anodic oxidation of *p*-methoxytoluene in acetic acid on graphite [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, 28(10): 1137-1140.