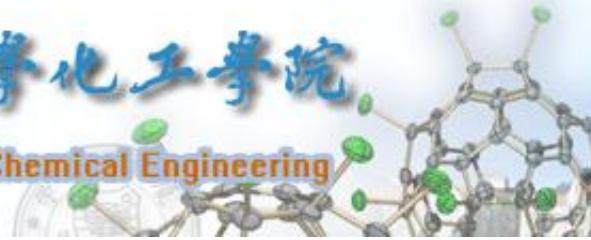




厦门大学化学化工学院

College of Chemistry & Chemical Engineering



2024-2025学年第一学期

中心科学实验 III

电化学促进糠醇双甲氧基化反应

主讲：周金梅、张慧君  
助教：王子灿



# 前序实验课程中的合成化学模块内容

Xiamen University

## 中心科学实验 (I)

蒸馏、重结晶（回流装置、热过滤、抽滤等）、醋酸正丁酯的制备  
(分水回流装置、萃取、洗涤、干燥等)、鲁米诺的合成和化学发光

## 中心科学实验 (II)

薄层色谱与柱色谱、精油的提取（丁香酚的提取、萃取、洗涤、干燥、水蒸气蒸馏、旋蒸）、从茶叶中提取咖啡因、考核部分（呋喃甲酸与呋喃甲酸的制备）

## 中心科学实验 (III)

光/电化学合成（周金梅、张慧君）、不对称合成（郑剑锋老师）、  
无水无氧操作（阮永红老师）

化学化工学院



# 有机电化学合成—实验目的

Xiamen University

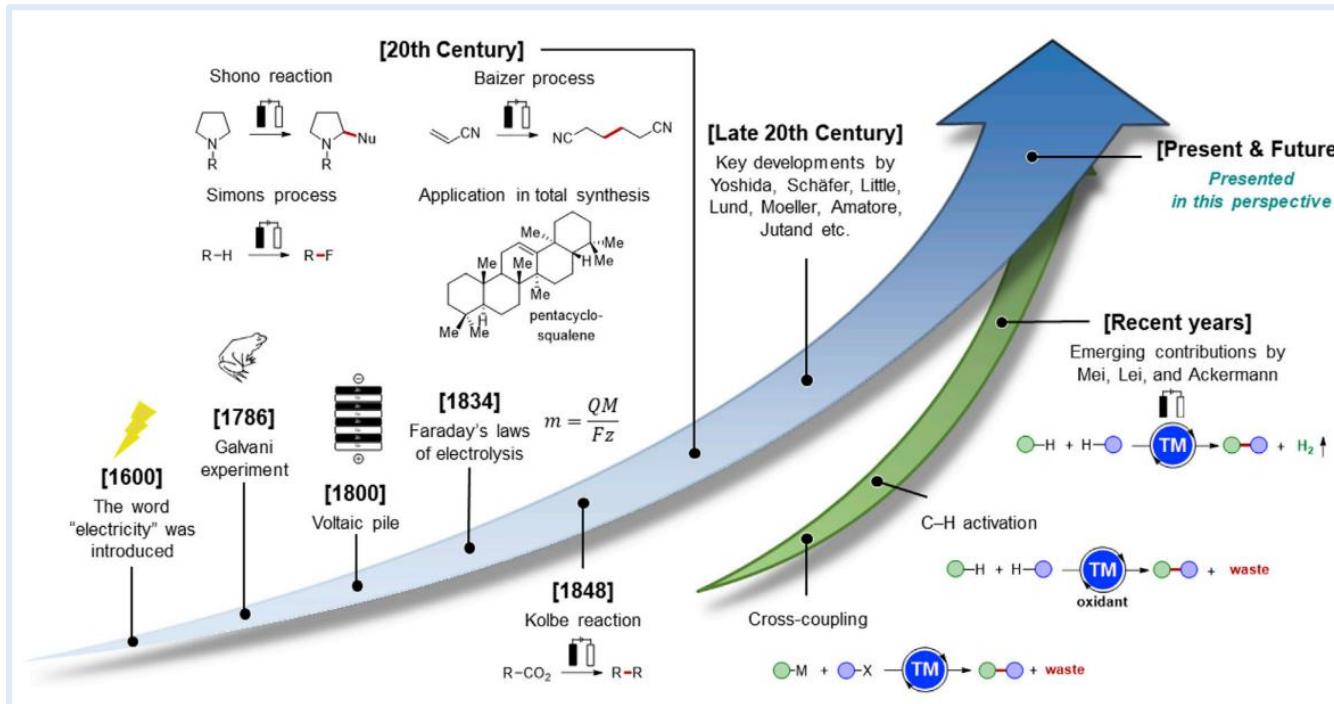
1. 说明有机电化学合成的应用和研究进展。
2. 说明糠醇双甲氧基化反应的原理及其电化学过程。
3. 完成简易电化学合成装置的搭建及估算通电时间。
4. 完成恒流电源、磁力搅拌器、旋转蒸发仪等操作。
5. 说明核磁共振氢谱表征化合物结构的原理、完成操作并解析图谱。



# 有机电化学合成—实验背景

Xiamen University

有机电化学合成：利用**电化学氧化**或**还原**的方法合成有机化合物的技术，即通过有机分子或催化剂在“电极-溶液”界面上的电荷传递，实现旧键的断裂与新键的形成。



## 电化学合成特点：

- 电能-化学能
- 电位/电流可调
- 清洁、安全
- 原子经济
- 绿色环保
- 新反应范式

Baran, P. S. et al *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 4149-4155; Ackermann, L. et al *Chem.* **2020**, 6, 2484-2496

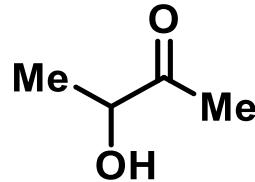
化学化工学院



# 有机电化学合成—实验背景

Xiamen University

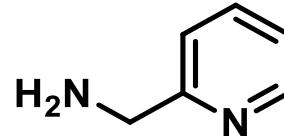
- 年产可达千吨级的电化学合成化合物实例：



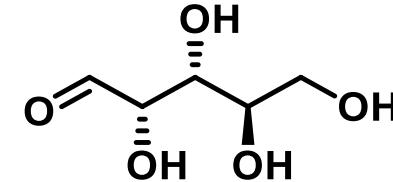
3-羟基-2-丁酮  
(香料 BASF)



丁炔二酸  
(医药中间体 BASF)

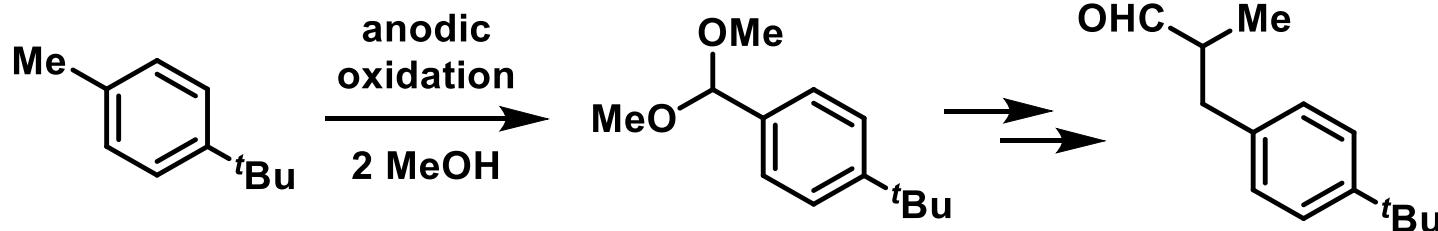


2-氨基甲基吡啶  
(医药中间体 Reilly Tar)



阿拉伯糖  
(食品和医药中间体)

- 目前规模最大的有机电化学转化：



减少使用化学试剂；不产生废物；年产大于千吨

铃兰醛（香料 BASF）

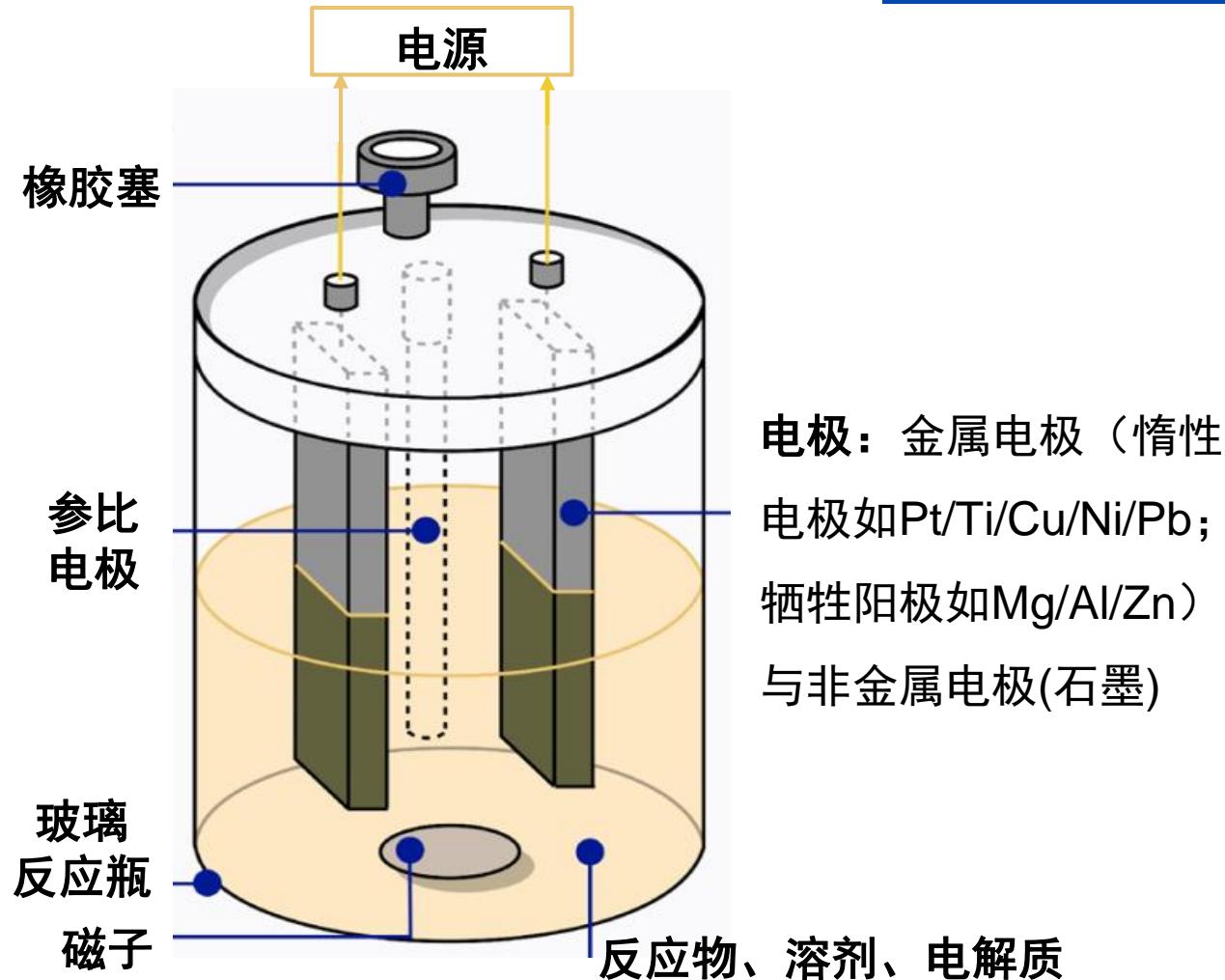
Baran, P. S. et al Acc. Chem. Res. 2020, 53, 72-83.

化学化工学院



# 有机电化学合成—实验背景

Xiamen University



Baran, P. S. et al Acc. Chem. Res. 2020, 53, 72-83.

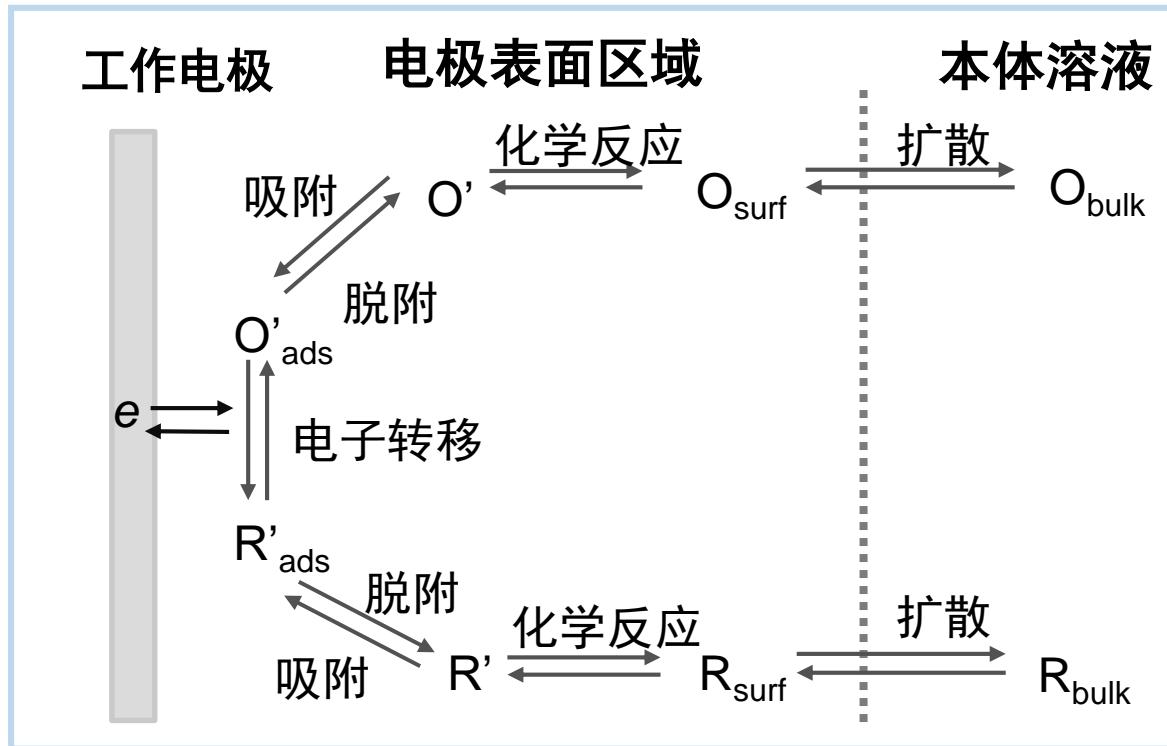
化学化工学院



# 有机电化学合成—实验背景

Xiamen University

有机电化学合成中的电极反应过程：



电化学合成的基本条件：

持续稳定供电的电源；满足电子转移的电极；可完成电子转移的介质

Piechota, E. J. *Nat. Chem.* 2021, 13, 827.

化学化工学院

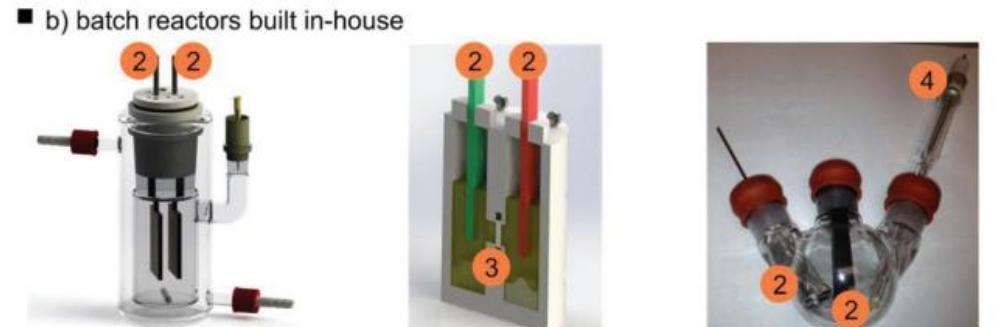
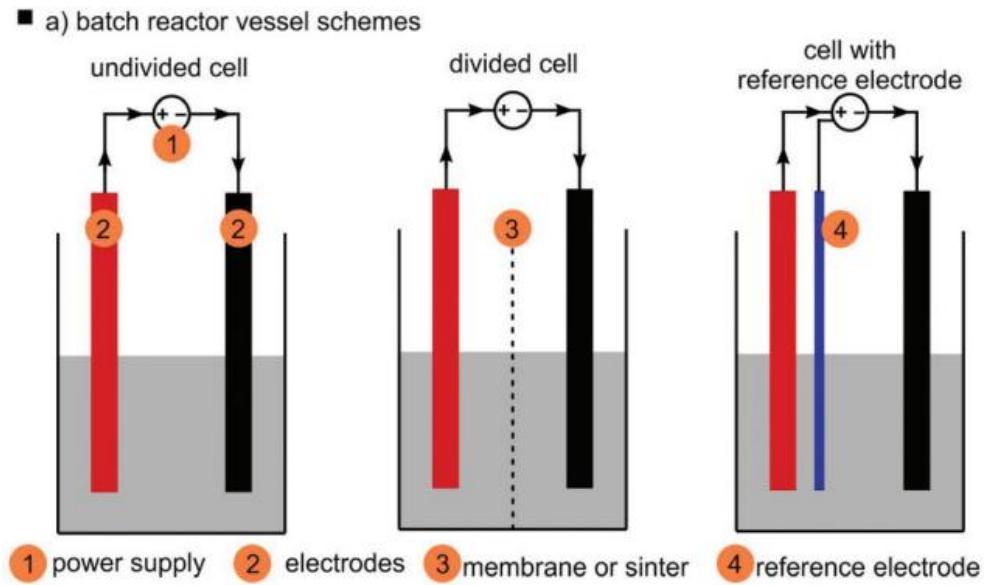


# 有机电化学合成—实验背景

Xiamen University

## 有机合成技术分类：

- 单室电解
- 分室电解
- ◆ 直流电解
- ◆ 交流电解
- 恒定电压电解
- 恒定电流电解
- 直接电解
- 间接电解





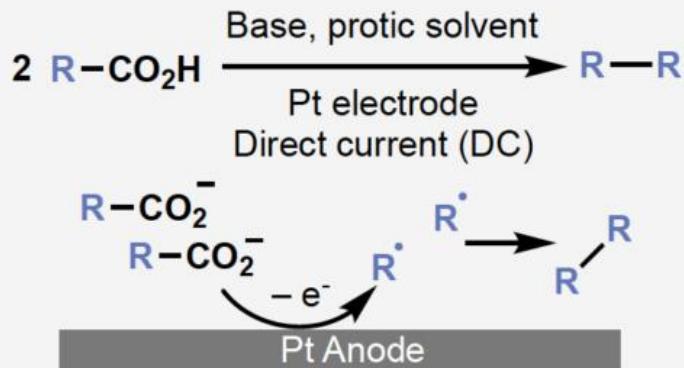
# 有机电化学合成—以Kolbe脱羧电解为例

Xiamen University

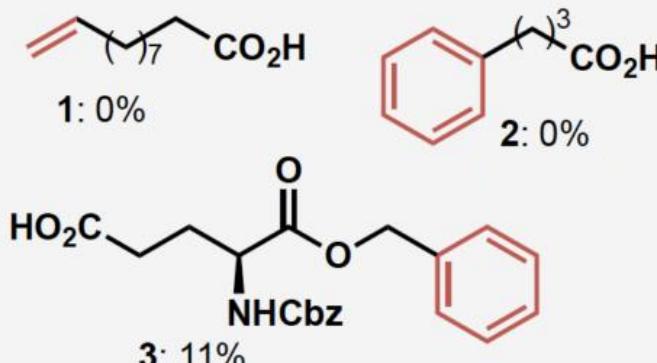
快速交替极性电化学  
rAP

## Kolbe: A Potentially Powerful Transformation Limited by Poor Chemoselectivity

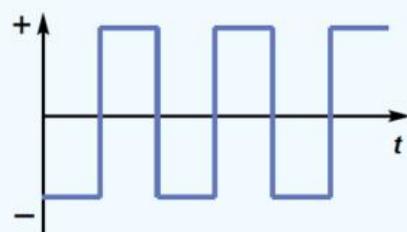
Typical conditions and mechanism



Poor functional group tolerance



## This work

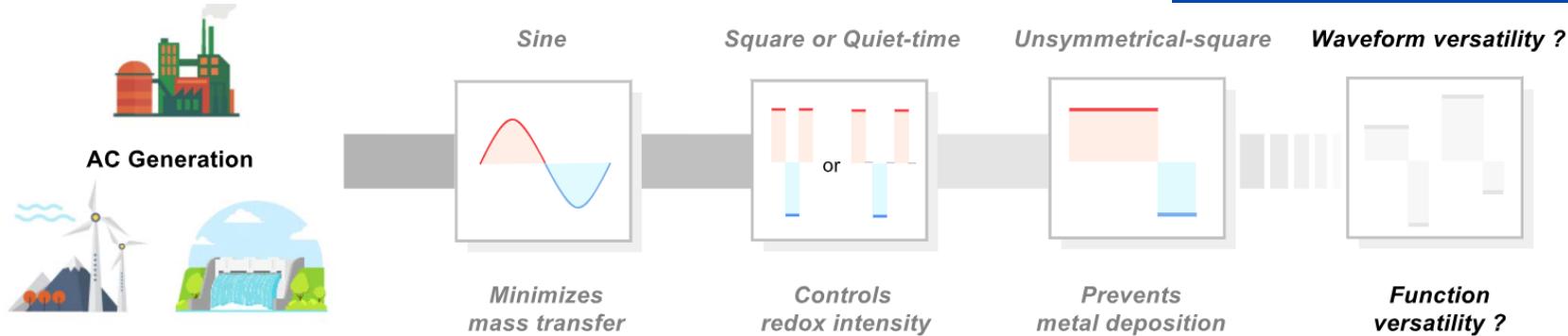


快速极性切换可避免电极钝化，在阳极不易形成酸性电极表面，因而可避免其它官能团的氧化与脱羧过程竞争。

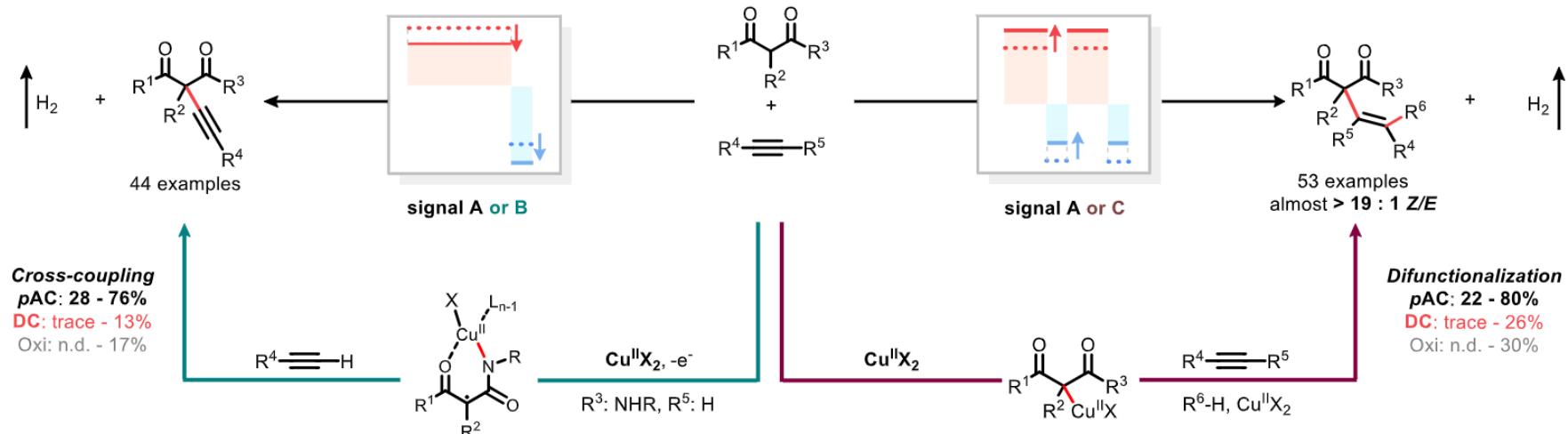


# 有机电化学合成—可编程波形交流电合成

Xiamen University



不同模式的交流电可分别精准调控“铜结合碳自由基物种”和“碳-铜活性物种”。





# 有机电化学合成—实验背景

Xiamen University

**电化学合成优势：**电极上的电子得失替代有毒有害的强氧化剂或还原剂的使用。电流、电位可调可控。复杂分子绿色合成。

在**基础实验教学**  
推广有机电合成

**成本高**

反应装置如电源、电极、  
特制反应容器成本高

**降低成本**

**机理复杂**

部分电合成反应机理较  
复杂或存争议，不利于  
本科生理解和掌握



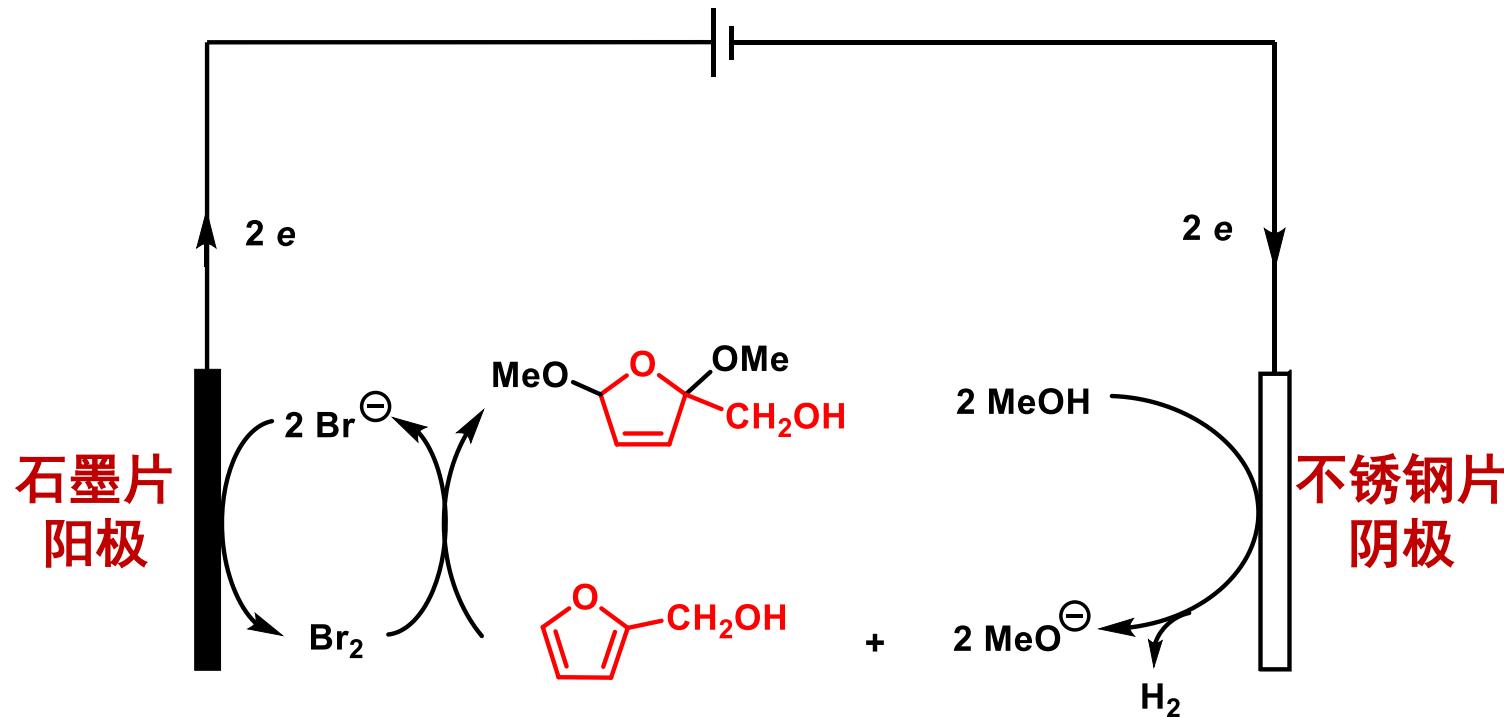
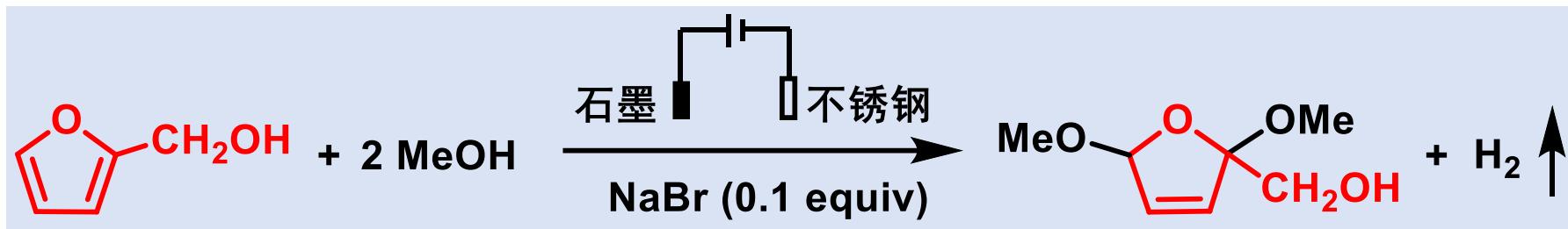
**选择原理经典  
的电合成反应**

化学化工学院



# 电化学促进糠醇双甲氧基化反应原理

Xiamen University



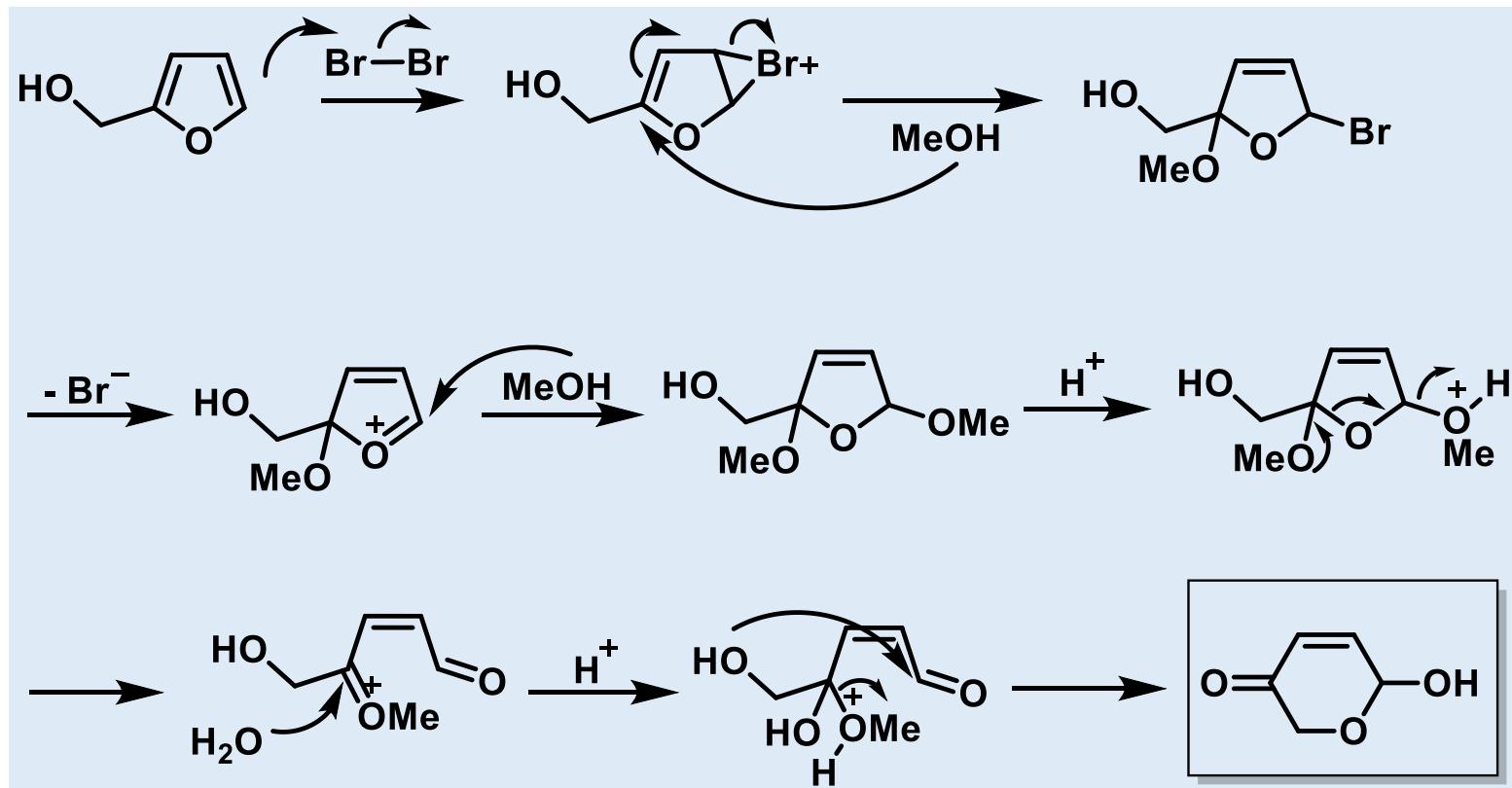
化学化工学院



# 电化学促进糠醇双甲氧基化反应原理

Xiamen University

Achmatowicz 反应：糠醇类化合物在Br<sub>2</sub>、NBS等氧化剂作用下重排合成二氢吡喃环的反应。



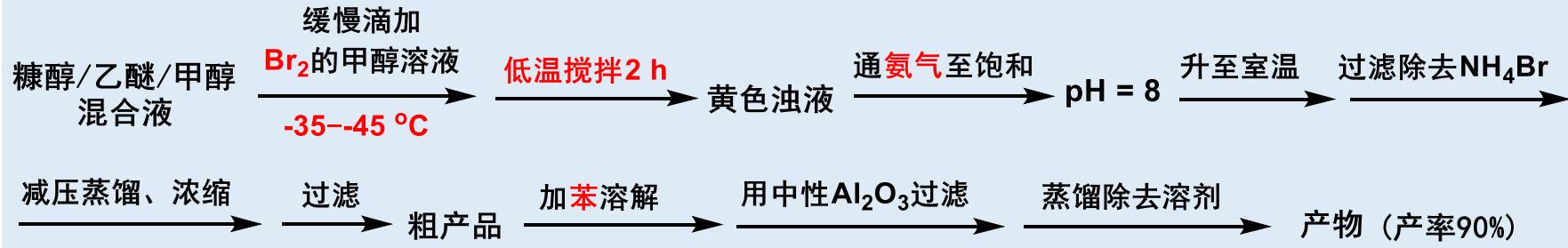
化学化工学院



# 电化学合成—与传统路线对比

Xiamen University

## 糠醇双甲氧基化传统路线



Caddick, S. et al *Tetrahedron* 2000, 56, 8953-8958.

### 传统合成方法

- X 直接使用液溴
- X 低温反应，时间长
- X 产生副产物HBr，后处理麻烦

vs

### 电化学合成方法

- √ 原位制溴，安全环保
- √ 室温反应，时间短
- √ 不产生HBr气体，后处理简单



# 估算电化学合成反应时间

Xiamen University

根据法拉第电解定律，电解过程中在电极界面上发生化学变化的物质的量与通入的电量成正比（**反应转移的电子数和电路中转移的电子数相等**）

$$nFZ = It$$

$n$ : 糥醇摩尔数 (0.4 mmol);  $F$ : 法拉第常数 (96485 C/mol)

$Z$ : 电子和糠醇物质的量之比 (理论上为2, 实际上会大于2, 本实验中取2.5);  $I$ : 电流 (40 mA);  $t$ : 通电时间

$$t = nFZ/I = 0.0004 * 96485 * 2.5 / 0.04 = 2412 \text{ s} \approx \mathbf{40 \text{ min.}}$$



# 电化学合成法拉第效率的计算

Xiamen University

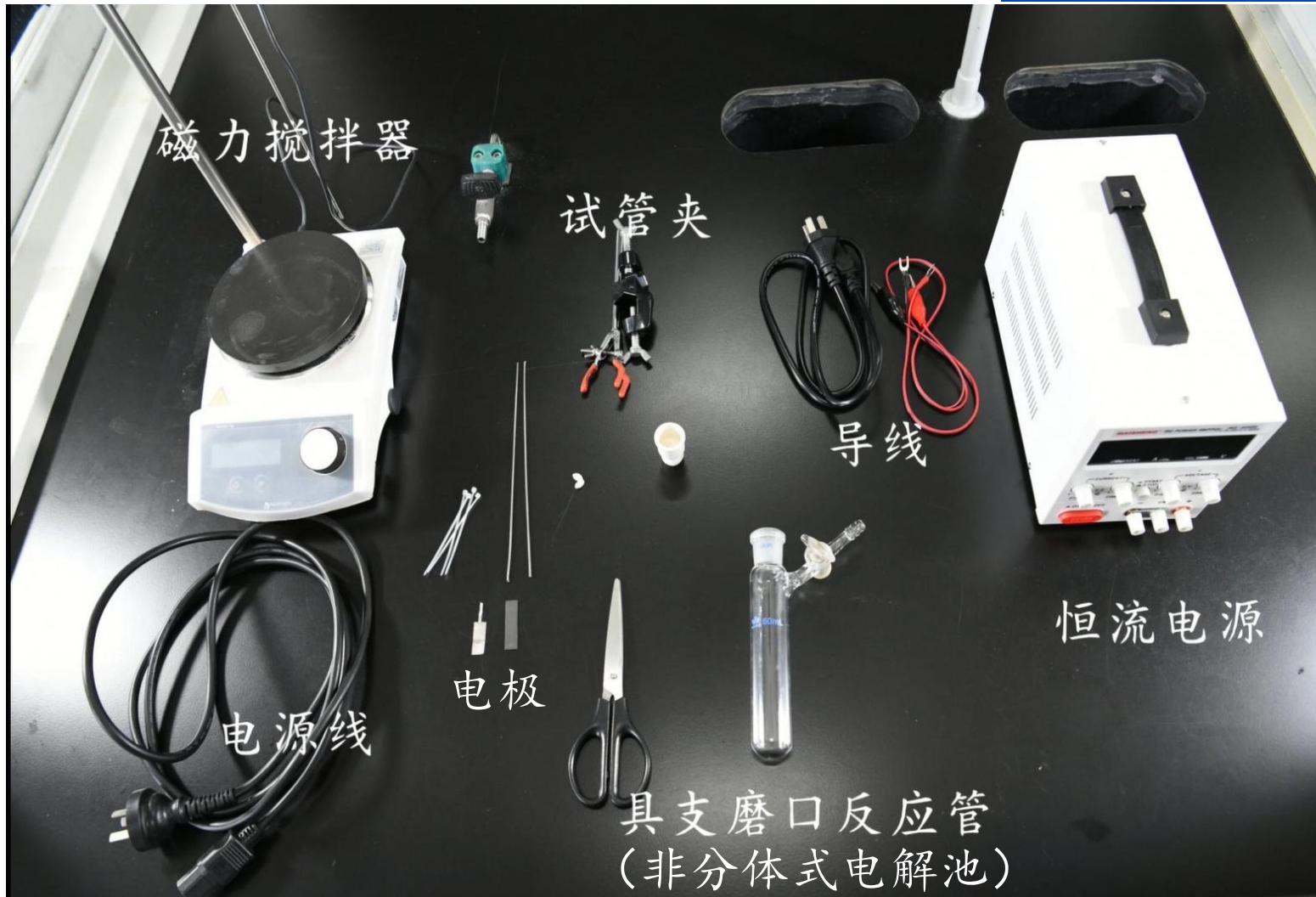
**法拉第效率：**在电化学过程中实际参与化学转化的电量与流过电路的总电量（驱动这一化学过程所消耗的电量）之间的比率。

$$\frac{nFZ}{It} \times 100\%$$



# 实验装置

Xiamen University





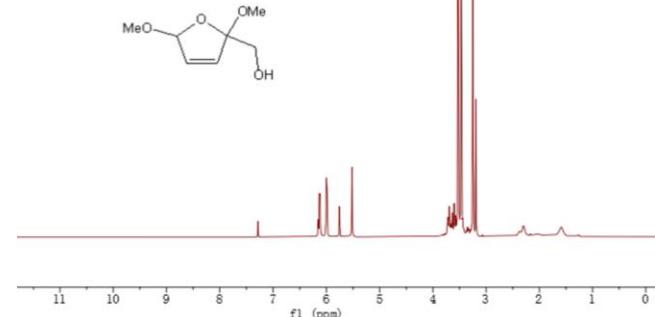
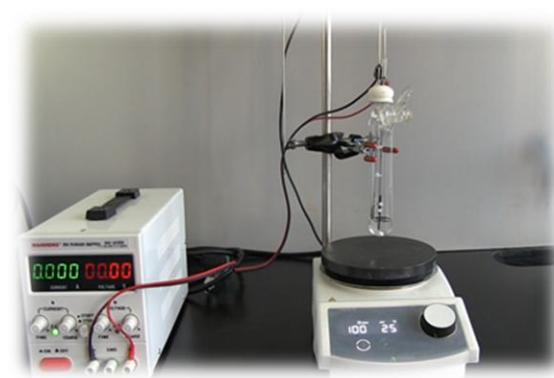
# 实验内容

Xiamen University

搭建简易有机  
电化学合成装置

电化学促进糠醇  
双甲氧基化及后  
处理

核磁氢谱表征

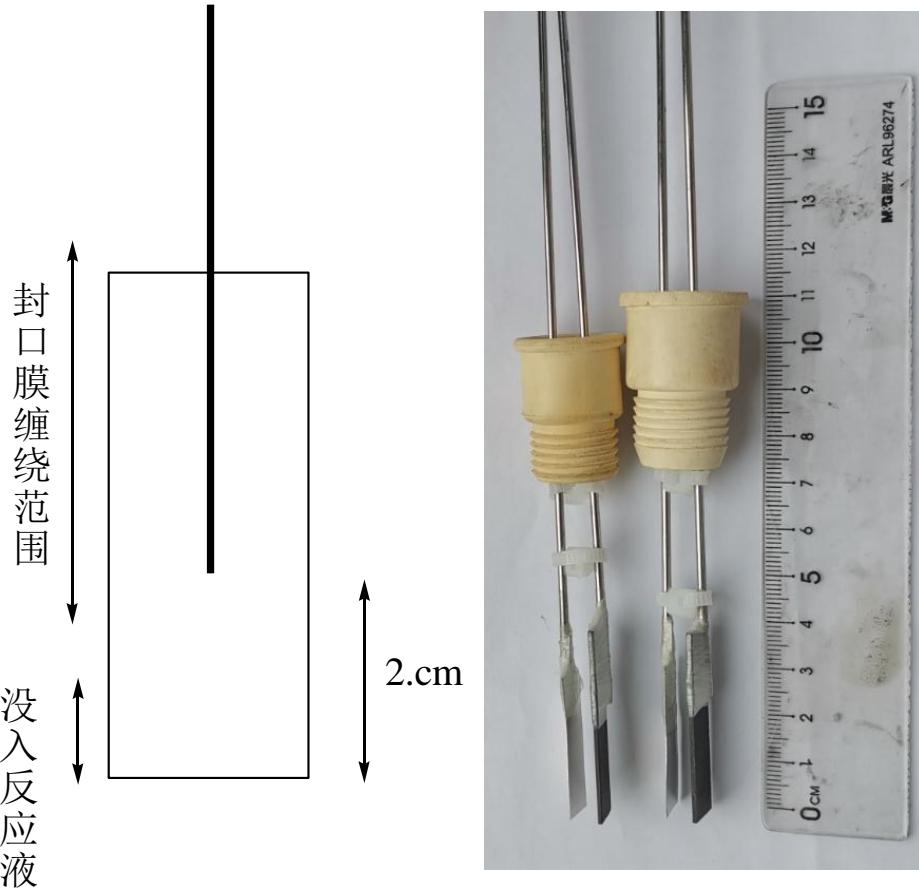


化学化工学院



# 实验步骤--固定电极，封口膜缠绕电极

Xiamen University

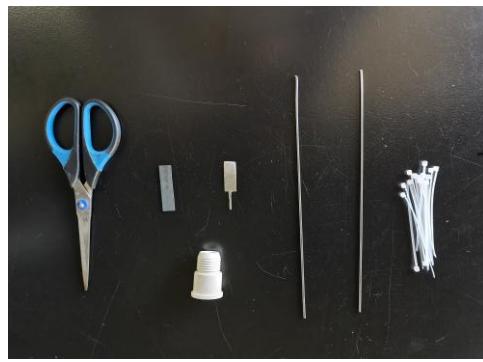


1. 尽量使铁棒与电极片间有较大接触；
2. 电极片下端裸露部分长约2 cm为佳；
3. 封口膜应包裹铁棒下端；
4. 在螺纹反口塞上、下各绑一个尼龙扎带，位置尽可能靠下，有利于电极的固定；



# 实验步骤--搭建简易电化学装置

Xiamen University



固定  
电极



安装  
电极  
→  
连接  
电路



34.6  $\mu$ L糠醇  
8.2mL溴化钠的甲  
醇溶液(8.2mg溴化  
钠/8毫升的甲醇溶  
液)  
小磁子

→



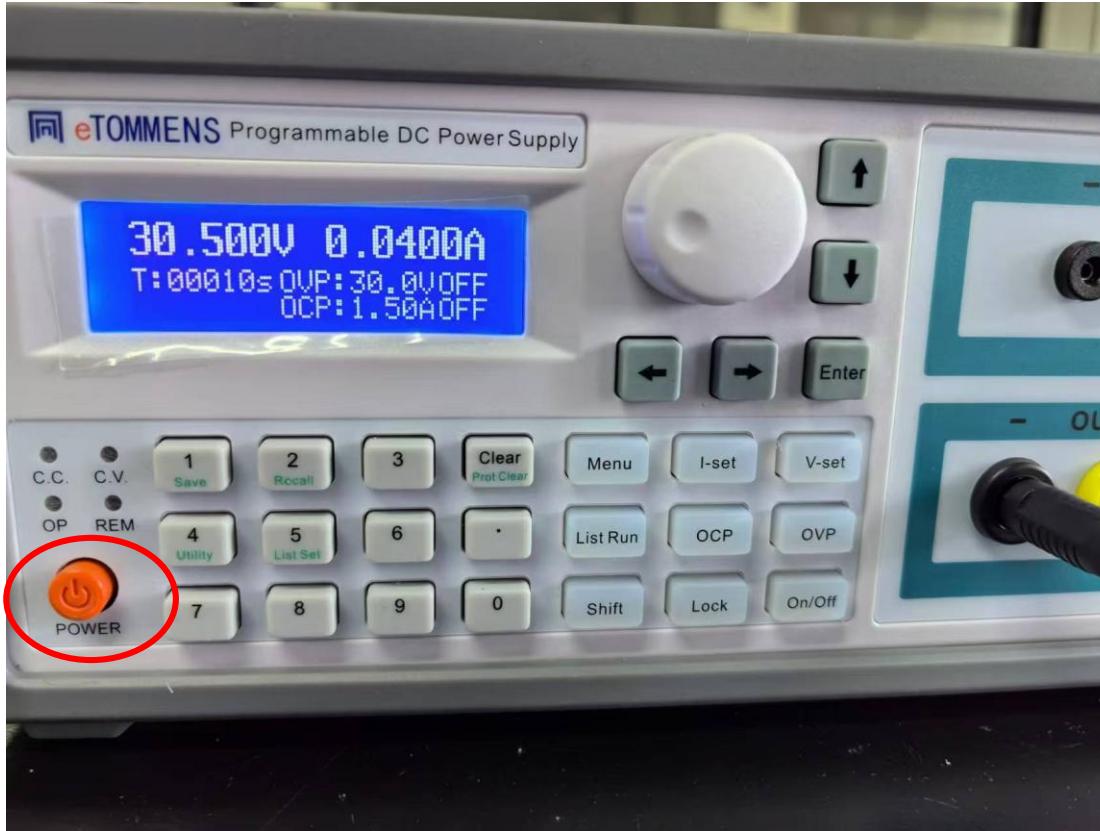
化学化工学院



# 实验步骤--恒流电源的使用

Xiamen University

## 一、开机



单击“POWER”键，开启电源

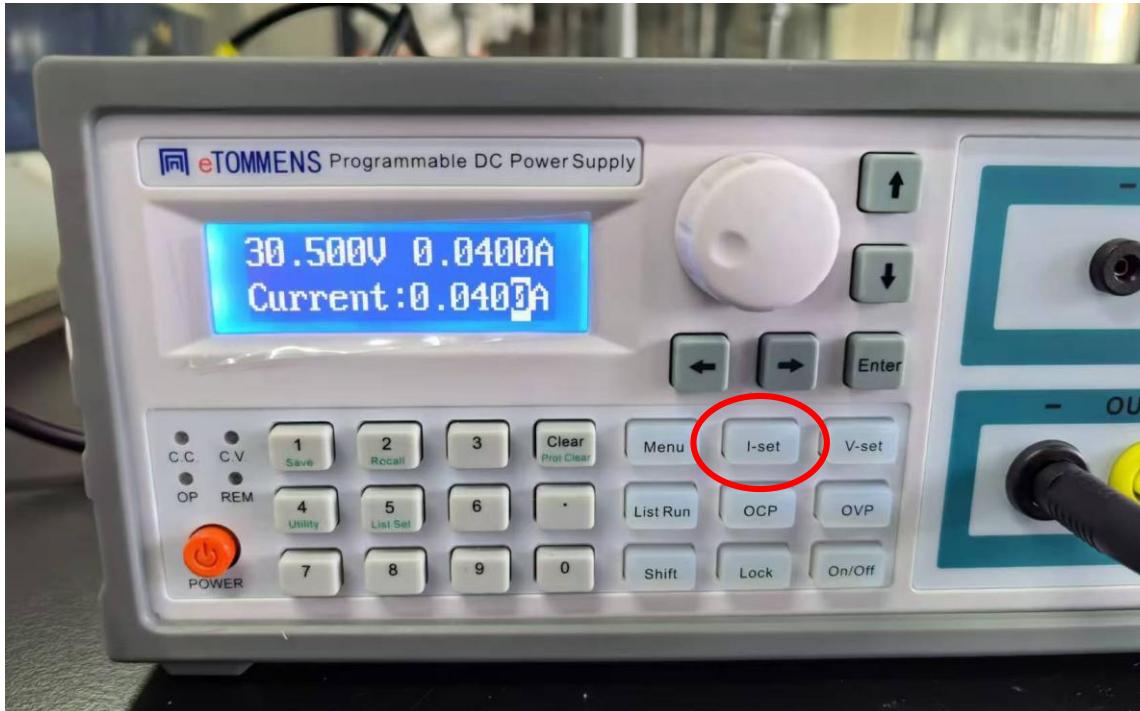
化学化工学院



# 实验步骤--恒流电源使用

Xiamen University

## 二、设置电流



单击“**I-set**”进入电流调节页面，按“**←→**”选择位数，  
旋转旋钮调节电流大小（如调至0.04 A）

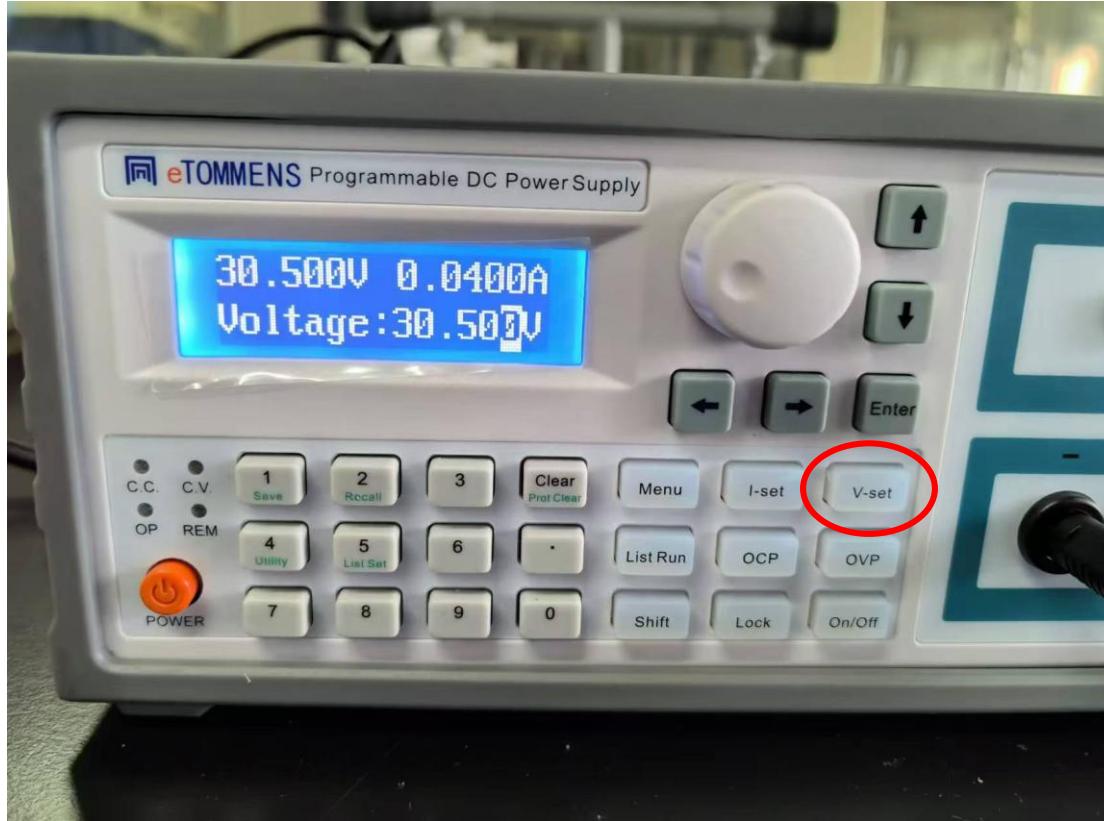
化学化工学院



# 实验步骤--恒流电源使用

Xiamen University

## 三、设置最大工作电压



单击“V-set”进入工作电压调节画面，按“←→”选择位数，旋转旋钮调大小（如调至30.5 V）

化学化工学院



# 实验步骤--恒流电源使用

Xiamen University

## 四、开始电解



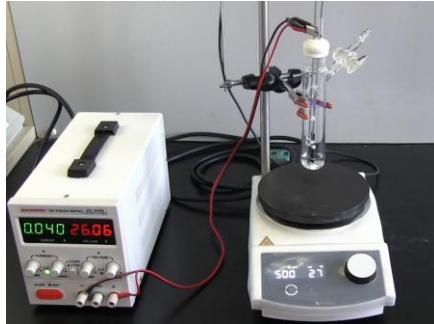
单击 “On/Off” 开始电解

化学化工学院



# 实验步骤--糠醇的双甲氧基化及后处理

Xiamen University



40 mA恒流电解32-40 min  
实际电压通常为20~28V

卸下  
电极



转移至  
25 mL烧瓶  
旋蒸除甲醇

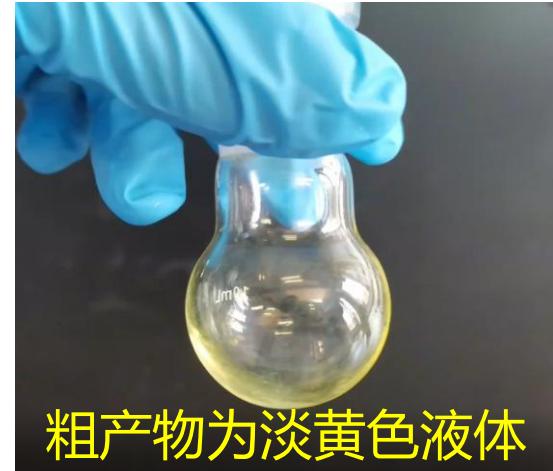


水浴锅设置是45-50 °C

5 mL丙酮溶解  
过滤到已称重的10  
mL的烧瓶



旋蒸  
除丙酮



粗产物为淡黄色液体

化学化工学院

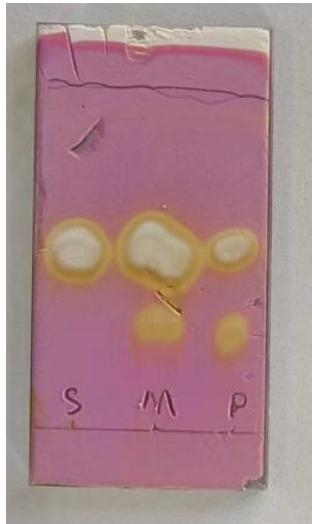


# 实验步骤--薄层层析检测

Xiamen University

展开剂：石油醚/乙酸乙酯=2:1

显色剂：高锰酸钾显色剂



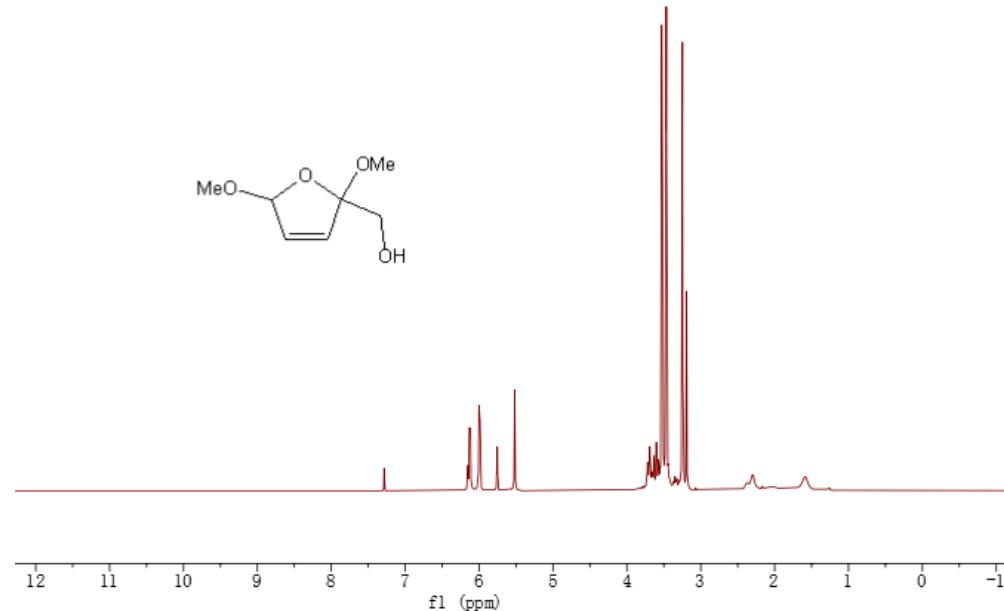
化学化工学院

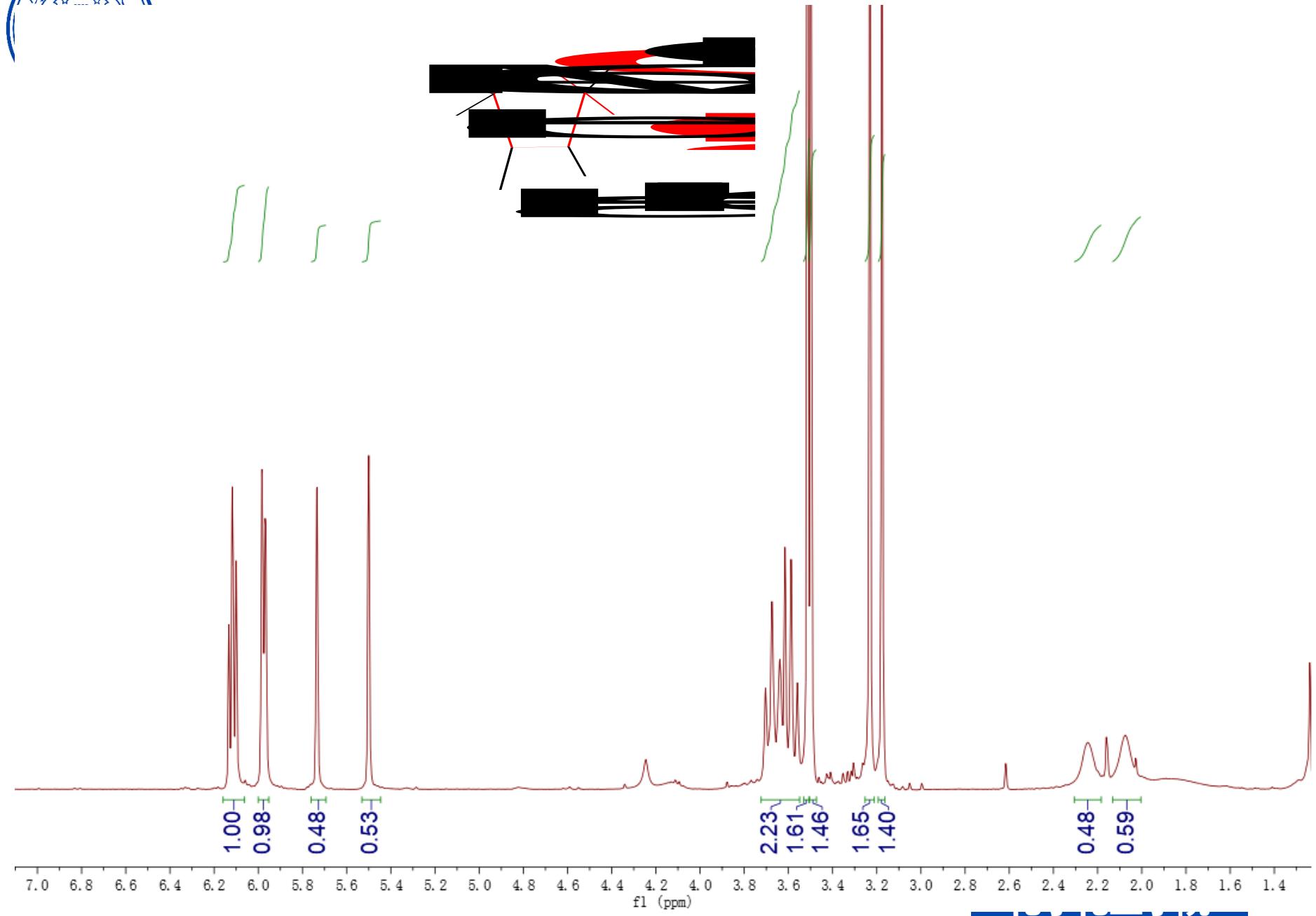


# 实验步骤--核磁表征

Xiamen University

取约5 mg产品溶解于CDCl<sub>3</sub>中，通过核磁共振氢谱（<sup>1</sup>H NMR）对产物进行表征，解析数据，并与标准产品比对，确认产物结构。







# 探索电极与电解时间对反应的影响

Xiamen University

周次	1	2	3	4	6	7	8	9
分组	第2组	第1组	第4组	第3组	第6组	第5组	第8组	第7组
人数	6	8	6	8	6	8	6	7
实验内容	电极影响 阳-石墨, 阴-镁、锌、铁	电极影响 阳-石墨, 阴-铜、镍、铁	电极影响 阳-石墨, 阴-铜、石墨、铁	电解时间 阳-石墨, 阴-铁	电解时间 阳-石墨, 阴-镍	电解时间 阳-石墨, 阴-石墨	电解时间 阳-石墨, 阴-石墨	电解时间 阳-石墨, 阴-镍



# 注意事项

Xiamen University

1. 正负极不可接反（不锈钢片阴极，石墨片阳极）。
2. 阴阳极不可直接互相接触。
3. 请勿将金属导线直接与溶液接触。
4. NaBr易吸潮，取样需迅速。
5. 注意用电安全（电流控制在40 mA左右）。
6. 该反应副产物为氢气，请保持体系与大气相通，并在通风橱中进行。
7. 禁止使用破损玻璃仪器，爱护公共仪器。
8. 遵守实验室安全规则，实验全程佩戴护目镜，接触化学品时需戴防护手套。

化学化工学院



# 实验安全风险评估

Xiamen University

- (1) 遵守实验室安全规则。实验全程佩戴护目镜。
- (2) 接触化学品时需戴防护手套。
- (3) 禁止使用破损玻璃仪器，爱护公共仪器。
- (4) 注意用电安全。

化学化工学院



# 思考题

Xiamen University

1. 请查阅文献，举例说明电化学合成中直接电解和间接电解的区别和各自特点。
2. 该反应中甲醇既是溶剂，也作为亲核试剂参与反应，请问NaBr的作用有哪些？
3. 该反应的产物在酸性条件下不稳定，请画出其水解产物的可能结构。



# 思考题

Xiamen University

4. 该实验的电化学策略还适用于芳香化合物的溴代反应，请根据下图简单设计一个电化学促进的芳香亲电溴代反应实验，并讨论与传统亲电卤代反应的区别？

