

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20161359

对丙烯基茴香醚的直接电氧化活化

武倩倩, 叶春梅, 廖艳梅, 张安伦, 朱英红, 马淳安

(浙江工业大学化工学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要: 采用循环伏安法(CV)、恒电位电解法和计时电流法研究了对丙烯基茴香醚(*p*-PA)在乙腈-水混合溶液中的直接电氧化行为, 考察了水的含量、扫描速度、温度、反应底物浓度、电解电位、电极等因素对 *p*-PA 中 C=C 电氧化活化的影响。实验结果表明, *p*-PA 在乙腈-水混合溶液中的电氧化过程是不可逆的, 且该过程受扩散步骤控制, 扩散系数 $D = 2.53 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。通过 GC-MS 检测, *p*-PA 直接电氧化的主要产物为对甲氧基苯甲醛(*p*-MBA)。在一室型无隔膜电解槽中, 以石墨棒为工作电极, 25℃下, 乙腈-水混合溶液中水的含量为 20%时, 反应底物几乎全部转化, *p*-MBA 的产率可达 93%。

关键词: 对丙烯基茴香醚; 直接电氧化; C=C 电氧化活化; 对甲氧基苯甲醛; 无隔膜电解槽

中图分类号: O 646

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) 04—1660—07

Direct electro-oxidation of *p*-propenyl anisole

WU Qianqian, YE Chunmei, LIAO Yanmei, ZHANG Anlun, ZHU Yinghong, MA Chun'an

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China)

Abstract: Direct electro-oxidation of *p*-propenyl anisole(*p*-PA) in acetonitrile aqueous solutions was studied by cyclic voltammetry (CV), controlled potential electrolysis and chronoamperometry. The effect of water content, scan rate, temperature, reactant concentration, electrolysis potential and electrode on activation of C=C bond were studied. The results showed that electro-oxidation of *p*-PA in acetonitrile aqueous solutions was an irreversible process, which was mainly diffusion-controlled with the diffusion coefficient (D) of $2.53 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. The major direct electro-oxidation product of *p*-PA was *p*-methoxybenzaldehyde (*p*-MBA). At 20% water content, the yield of *p*-MBA could be improved to 93% and almost complete conversion of reactant on graphite rod electrode at 25℃ in an undivided electrolytic cell.

Key words: *p*-propenyl anisole; direct electro-oxidation; C=C bond oxidative activation; *p*-methoxybenzaldehyde; undivided electrolytic cell

引 言

对甲氧基苯甲醛(*p*-MBA)又名茴香醛, 因分子中具有较强反应活性的羰基而成为食品、香料、医药、电镀等行业中的有效中间体^[1-2]。近年来石油

化工原料价格猛涨, 资源日益枯竭, 因而以我国广西盛产的茴香油(含 80%~90%的 *p*-PA)为原料制备茴香醛的方法得以重视^[3-6], 目前由 *p*-PA 合成 *p*-MBA 的方法主要有传统氧化法、臭氧氧化法、催化法以及电氧化法。其中传统氧化法中常用的氧化

2016-09-28 收到初稿, 2016-12-23 收到修改稿。

联系人: 朱英红。第一作者: 武倩倩(1990—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目前期研究专项(2012CB722604)。

Received date: 2016-09-28.

Corresponding author: ZHU Yinghong, yhzhu@zjut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2012CB722604).

剂主要有高锰酸钾、重铬酸钾、二氧化锰等, 产率为 60%~70%, 收率较低, 制备条件比较苛刻, 生产成本较高^[7-8]。臭氧氧化法虽然“三废”相对较少, 但所需设备较为复杂^[9-10]。催化法需要制备有效的催化剂, 制备过程较复杂^[4,11]。而电氧化法是一种清洁的合成方法, 除消耗电能外, 理论上不消耗其他化学试剂, 是一种绿色的合成方法^[12-14]。目前电氧化法中以间接电氧化法居多, 唐新军等^[15]、钱海燕等^[16]用 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 为氧化还原媒质, 间接电氧化 *p*-PA 合成 *p*-MBA, 在等当量的氧化态媒质作用下, 产率达 80%~90%。Fichter 等^[17]以水为溶剂, 在 PbO_2 电极上恒电流电解氧化 *p*-PA, 获得 52% 的 *p*-MBA。杨爱云等^[18]在石墨电极上, 以硝酸铵为支持电解质, 在两室型电解槽中, 控电流电解 *p*-PA, *p*-MBA 的产率为 63%。李则林等^[19]在隔膜电解槽中, 采用直接电氧化法控制阳极电位在 1.3~1.5 V 之间对 *p*-PA 进行电解, 得到的 *p*-MBA 产率为 60% 左右, 电解产率较低。本文选用一室型无隔膜电解槽, 季铵盐作支持电解质, 在乙腈-水混合溶剂中, 通过控制电解电位和混合溶剂中水的含量, 直接电氧化 *p*-PA, 避免氧化还原媒质的使用, 获得高选择性和高产率的 *p*-MBA, 操作相对简单, 产物易分离。

1 实验材料和方法

1.1 材料

p-PA (阿拉丁, 纯度 99%), 四丁基高氯酸铵 (TBAP, 林州科能材料有限公司, 纯度 99%), 四丁基三氟甲烷磺酸铵 (TBAOTf, 林州科能材料有限公司, 纯度 99%), 四丁基四氟硼酸铵 (TBABF₄, 林州科能材料有限公司, 纯度 99%), 四丁基溴化铵 (TBAB, 林州科能材料有限公司, 纯度 99%), 乙腈、乙醚、无水硫酸钠、无水乙醇等均为分析纯试剂, 实验室所用水均为超纯水。

CHI660D 电化学工作站 (上海辰华), MC266K 电导率仪 (Switzerland MERRLER TOLEDO), 气相色谱仪 (GC, Agilent 7890A, 美国), DSQ II 单四极杆气质联用仪 (GC-MS, Thermo Fisher Scientific, 美国)。

1.2 电化学基础测试

电化学测试在 CHI660D 电化学工作站中进行, 循环伏安测试在三电极体系无隔膜电解池中进行, 工作电极为玻碳电极 (直径 3 mm), 辅助电极为大面积铂片 (2 cm × 2 cm), 参比电极为

铂丝 (直径 0.5 mm)。电解液为含 0.1 mol · L⁻¹ 的支持电解质的乙腈-水混合溶液, 除特别标明外, 实验测试均在室温条件下进行, *p*-PA 的浓度均为 20 mmol · L⁻¹。

恒电位电解实验在 10 ml 恒温电解槽中进行, 阳极为石墨棒 (直径 6 mm) 和铂片 (1 cm × 2 cm), 阴极为大面积铂片 (2 cm × 2 cm), 参比电极为铂丝 (直径 0.5 mm)。电解产物通过乙醚和水萃取分离, 通过气质联用仪对电解产物进行鉴定分析, 采用气相色谱仪通过面积归一法进行定量分析。

2 实验结果与讨论

2.1 季铵盐在乙腈-水混合溶液中的电化学窗口测定

图 1 为分别以 0.1 mol · L⁻¹ 的 TBAP、TBAB、TBAOTf 和 TBABF₄ 4 种季铵盐为支持电解质, 在乙腈-水混合溶液 (体积比为 4:1) 中的循环伏安图, 除 TBAB 外, 在扫描范围内其他 3 种季铵盐性能稳定, 大约在 1.7 V 以后出现析氧峰, 而 TBAB 在扫描过程中发生自身的氧化还原反应, 不适合在这一电势范围内作为支持电解质进行电化学研究, 可见阴离子结构对季铵盐的电化学稳定性有很大的影响。

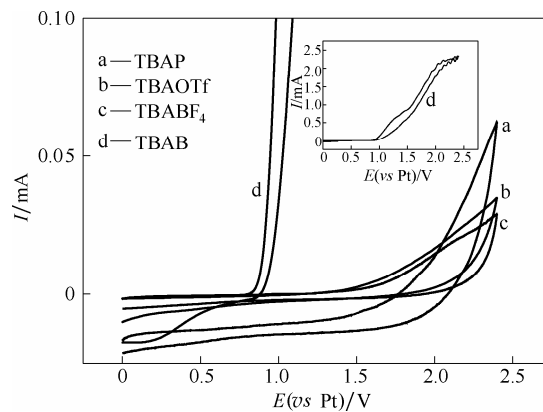


图 1 4 种季铵盐的电化学窗口

Fig.1 Electrochemical windows of four quaternary ammonium salts ($v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

2.2 不同季铵盐对 *p*-PA 电氧化行为的影响

图 2 为 *p*-PA 在不同支持电解质中的循环伏安图。由图可知, *p*-PA 在这 3 种支持电解质的乙腈-水混合溶液 (体积比为 4:1) 中的电化学行为类似, 在 0~2.4 V 之间出现多个氧化峰, 这是因为在 C=C 转化为醛基的过程中, 整个电氧化过程的电子转移总数为 4, 双键分步断裂, 在电极表面分步完成 4

电子转移过程^[18,20], 第 1 个氧化峰的峰电位在 1.3~1.4 V, 其中在 TBAP 的乙腈-水溶液中的峰电位最低, 因此后续研究中使用的支持电解质均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TBAP。

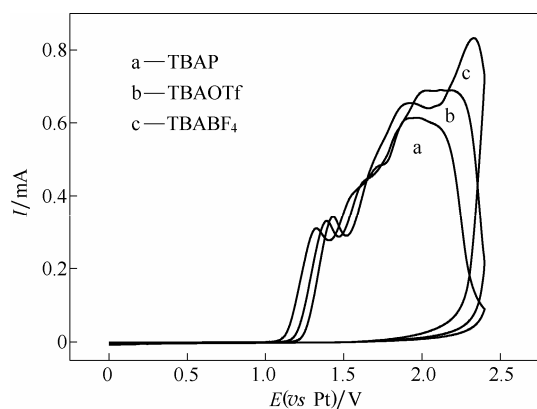


图 2 在不同电解质中 p -PA 的循环伏安图

Fig.2 Cyclic voltammograms of p -PA in different electrolytes ($v=20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

2.3 水的含量对 p -PA 电氧化行为的影响

图 3 为以 TBAP 为支持电解质, 不同含水量的乙腈-水混合溶液中 p -PA 的循环伏安图。在无水乙腈溶液中, p -PA 的电氧化峰不明显 (曲线 e), 而随着水的加入, 氧化峰形得到改善, 且水的比例越高, 氧化峰形越好, 这说明水作为反应物参与了 p -PA 的电氧化过程, 促进了反应的进行。但同时水的加入也导致混合溶液的导电性变差 (表 1), 特别是水的含量超过 20% 后, 混合溶液的电导率下降很明显, 因此在整个电解体系中需要控制合适的水量, 这在恒电位电解实验中也得到证实。在含水的混合溶液中, p -PA 电氧化的第 1 个氧化峰的峰电位随含水量的不同变化不大, 均在 1.3~1.4 V 之间。在反扫过

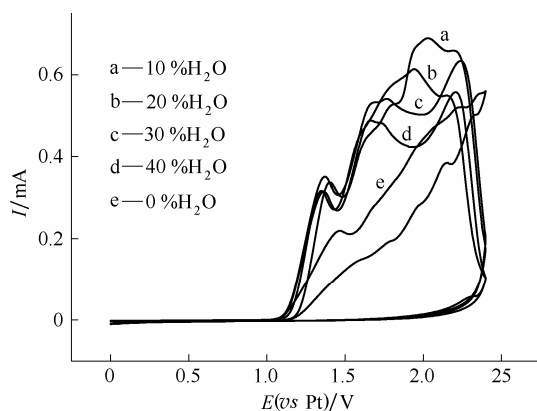


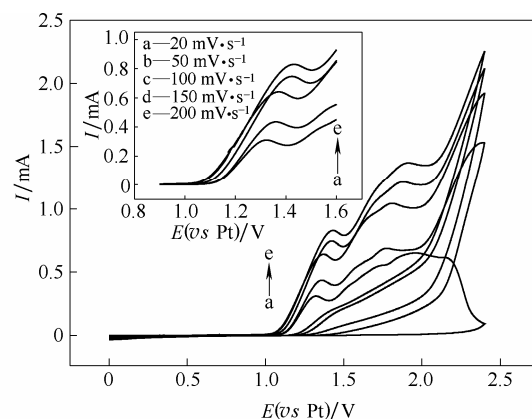
图 3 在不同比例的乙腈-水混合溶液中 p -PA 的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of p -PA in different acetonitrile aqueous solutions ($v=20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

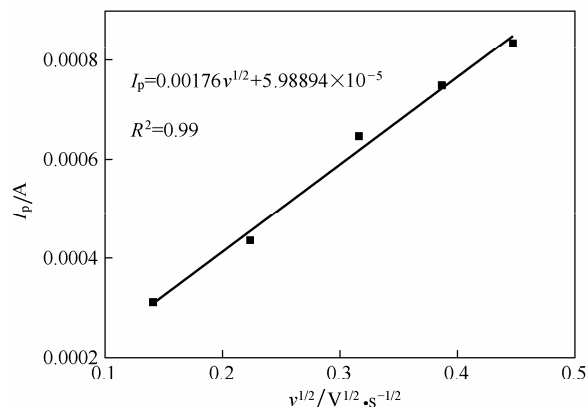
表 1 不同比例乙腈-水混合溶液的电导率

Table 1 Conductivities of different acetonitrile aqueous solutions

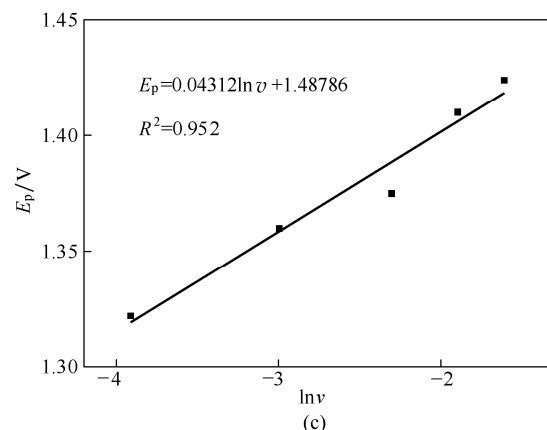
Content of $\text{H}_2\text{O}/\%$	$\sigma/\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
0	8.91
10	8.55
20	7.28
30	4.41
40	4.31



(a)



(b)



(c)

图 4 在乙腈-水混合溶液中不同扫描速度下 p -PA 的循环伏安图以及 $I_p-v^{1/2}$ 和 $E_p-\ln v$ 图

Fig.4 Cyclic voltammograms of p -PA in acetonitrile aqueous solutions at different scan rates and $I_p-v^{1/2}$, $E_p-\ln v$ curve

程中没有观察到还原峰, 表明 *p*-PA 在乙腈-水混合溶液中的电化学氧化反应过程是不可逆的。

2.4 扫描速度对 *p*-PA 电氧化行为的影响

图 4 为在不同扫描速度下 *p*-PA 的循环伏安图。由图 4 (a) 可知, 随着扫描速度的增加, 氧化峰电流增大, 氧化峰电位逐渐正移, 达到同一电位所需的时间变短。根据式 (1) 和式 (2) [21-23], 通过 I_p 对 $v^{1/2}$ 、 E_p 对 $\ln v$ 作图, 分别得图 4 (b)、(c), 由图可知, I_p 与 $v^{1/2}$ 以及 E_p 与 $\ln v$ 都呈良好的线性相关性, 说明 *p*-PA 在乙腈-水混合溶液中的电化学反应主要是受反应物向电极/溶液界面的扩散步骤控制, 而不是受电极反应控制。

$$I_p = 299n(\alpha n_a)^{1/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{\alpha n_a} F [0.78 - \ln(k^a/D^{1/2}) + \ln(\alpha n_a F v / RT)^{1/2}] \quad (2)$$

2.5 温度对 *p*-PA 电氧化行为的影响

图 5 为不同温度下 *p*-PA 在乙腈-水混合溶液中的循环伏安图。由图可知, 随着温度的升高, 氧化峰电流明显增加, 氧化峰电位有所负移, 这是因为该反应受扩散控制, 温度升高分子运动加速, 有利于加快反应底物向电极表面扩散, 使电极反应速率增加, 峰电流增大。同时随着温度的升高, 电极反应的过电位下降, 从而使峰电位负移。

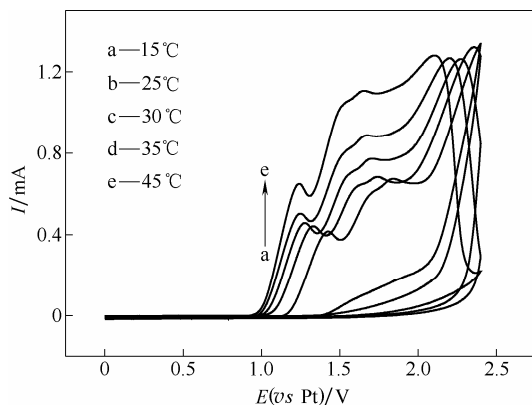


图 5 在乙腈-水混合溶液中不同温度下 *p*-PA 的循环伏安图
Fig.5 Cyclic voltammograms of *p*-PA in acetonitrile aqueous solutions at different temperatures ($v=50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

2.6 底物浓度对 *p*-PA 电氧化行为的影响

图 6 为不同浓度的 *p*-PA 循环伏安图。由图可知, 随着底物浓度的增加, 氧化峰电流有所升高, 氧化峰电位略有正移。这是因为 *p*-PA 在该体系中的电氧化反应是受扩散控制的, 随着底物浓度增加, 底物的扩散层浓度增大, 电极表面反应粒子浓度增加, 分子之间互相排斥, 使体系自由能升高, 峰电位正

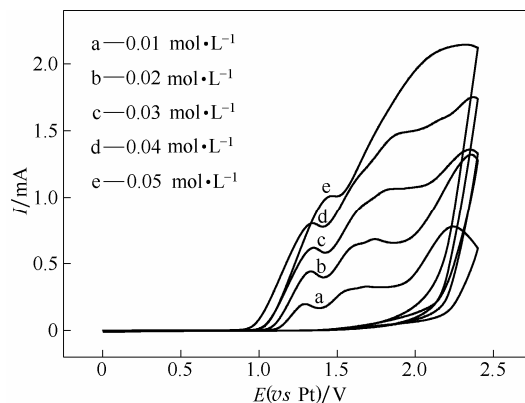


图 6 在乙腈-水混合溶液中不同浓度 *p*-PA 的循环伏安图
Fig.6 Cyclic voltammograms of different concentrations of *p*-PA in acetonitrile aqueous solutions ($v=50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

移, 同时扩散速率也相应增加, 进而峰电流增大。

2.7 扩散系数 D 的测定

图 7 为不同 *p*-PA 浓度的计时电流曲线和电氧化过程中氧化峰电流 I_p 和 $t^{-1/2}$ 的曲线 (插图), 可以看

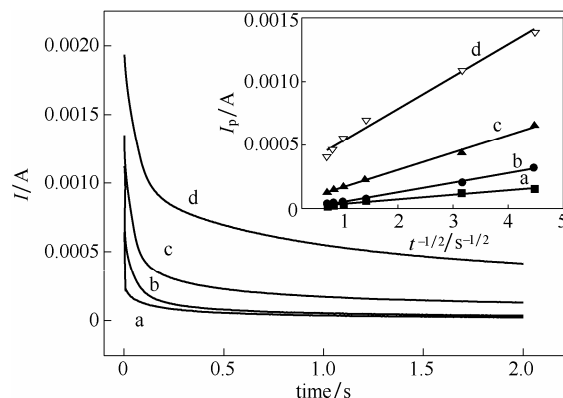


图 7 在乙腈-水混合溶液中不同 *p*-PA 浓度的计时电流曲线
Fig.7 Chronoamperometry of *p*-PA at different concentrations in acetonitrile aqueous solutions (insert is linear relationship between current and $t^{1/2}$ at different concentration of *p*-PA)

a—1 mmol · L⁻¹; b—3 mmol · L⁻¹; c—5 mmol · L⁻¹; d—10 mmol · L⁻¹

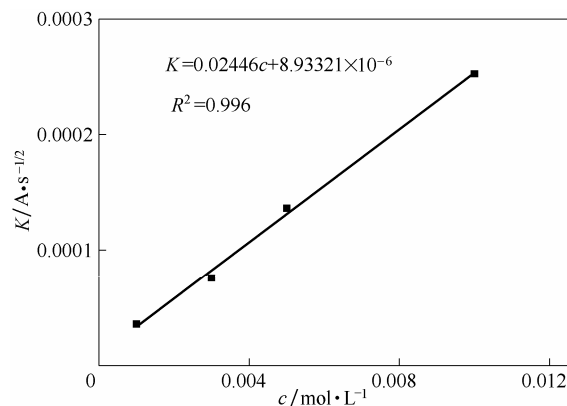


图 8 响应电流 $i-t^{-1/2}$ 的斜率与 *p*-PA 浓度的线性关系
Fig.8 Relationship between slope of $i-t^{-1/2}$ and concentration of *p*-PA

到不同浓度下 I_p 和 $t^{-1/2}$ 均呈良好的线性关系, 由图 8 可得, $I_p \cdot t^{-1/2}$ 的斜率与 p -PA 的浓度呈良好的线性关系, 根据 Cottrell 方程^[22]

$$i(t) = \frac{nFAcD^{-1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = Kt^{-1/2} \quad (3)$$

其中, i 为极限扩散电流, n 为电子转移数, F 为法拉第常数, A 为工作电极面积, c 为底物浓度,

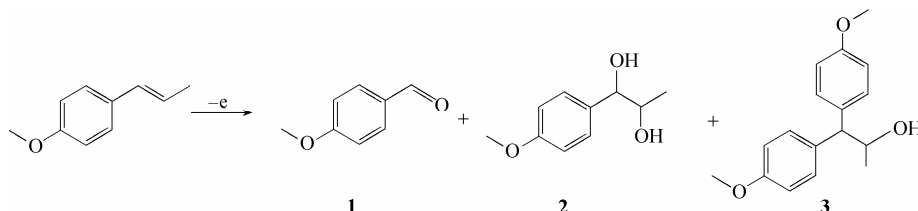


表 2 为 p -PA 在不同条件下, 恒电位电解 4 h 的结果。比较 a~e 可知, 随着水含量的增加, p -MBA 的产率先升高后降低, 同时反应底物转化率均达 98% 以上。在无水乙腈溶液中, p -MBA 的产率只有 62%, 产物 3 的含量达到 31%。当含水量为 20% 时, 主产物 p -MBA 产率达到 93%, 反应底物完全转化, 比文献^[7-8,17-19]中收率明显提高, 与间接电氧化法^[15-16]相比, 收率提高不大, 但该法不需要加入额外的电氧化还原媒质。继续增加水的含量, 不但会造成电解液的电导率降低 (表 1), 还会使底物在体系中的溶解度降低, 不利于 p -MBA 的生成。因在乙腈-水混合溶液中 p -PA 电氧化过程中出现多个氧化峰, 尝试了在保持水含量均为 20% 的情况下, 不同电位对电解产物的影响 (c、g、h), 发现电氧化主要产物 p -MBA 的产率随着电位的升高而下降, 同时聚合产物 3 的产率增加, 并分别有 2% (g) 和 3% (h) 的对甲氧基苯甲酸出现, 这说明在较高电位下有利于聚合反应的进行, 同时电解主产物 p -MBA 在较高电位容易被进一步氧化, 因此电解电位选择在 1.35 V 为最佳。

表 2 不同条件下 p -MBA 的产率

Table 2 Yields of p -MBA under different conditions

No.	Content of H ₂ O/%	Electrode	Temperature/°C	Eox/V	Y/%
a	0	graphite rod	25	1.35 V	62
b	10	graphite rod	25	1.35 V	87
c	20	graphite rod	25	1.35 V	93
d	30	graphite rod	25	1.35 V	72
e	40	graphite rod	25	1.35 V	53
f	20	Pt	25	1.35 V	68
g	20	graphite rod	25	1.75 V	71
h	20	graphite rod	25	2.20 V	55
i	20	graphite rod	35	1.25 V	78
j	20	graphite rod	45	1.20 V	89

D 为扩散系数, 计算得到扩散系数 $D=2.53 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 该扩散系数较小, 但比纯水体系中的扩散系数稍大^[17-18], 这是由于反应底物在有机体系中的溶解度较好, 有利于反应底物的扩散。

2.8 恒电位电解

根据 GC-MS 检测, p -PA 电氧化反应产物主要有以下几种

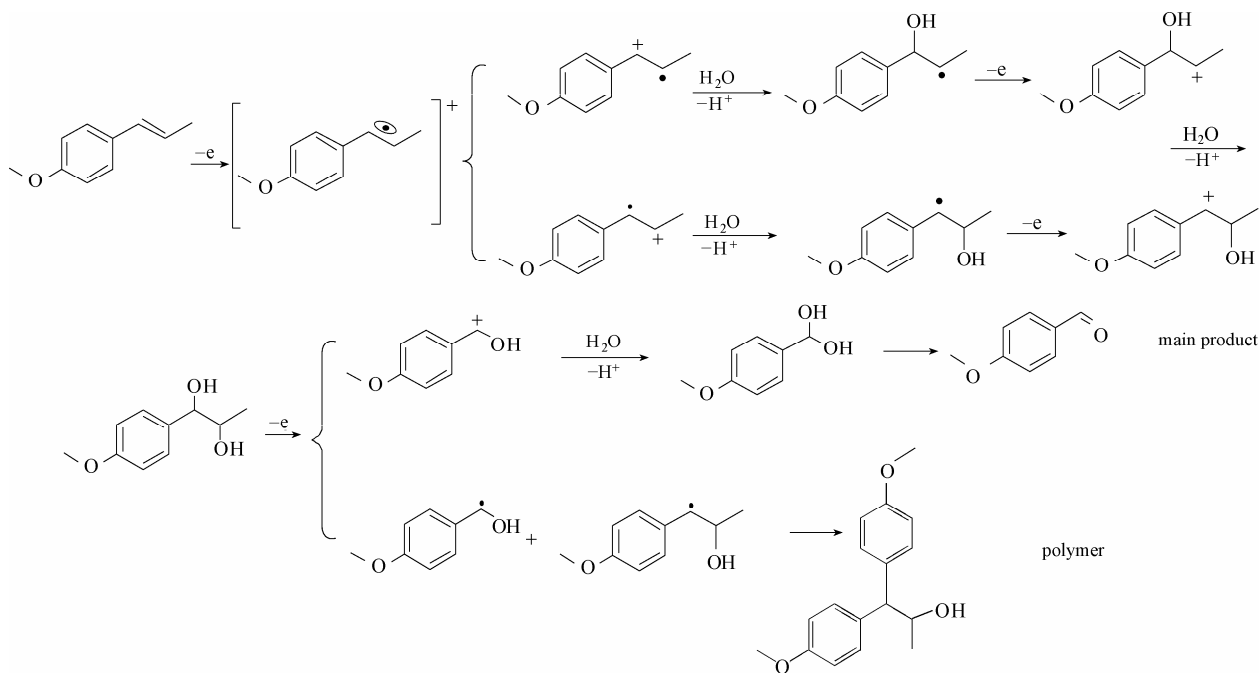
比较 c 和 f 可知, 当 Pt 为工作电极时, p -MBA 的产率反而下降, 而产物 3 的含量达 12%, 这可能是由于在有机体系中反应物种容易在 Pt 等贵金属电极表面吸附发生聚合反应致使电极钝化^[24], 而在有机体系中石墨电极表现出良好的电催化性能^[25-26]。由图 5 可知, p -PA 直接电氧化的第 1 个氧化峰电位随着温度升高有所负移, 因此在 35°C 和 45°C 下, 分别在氧化电位为 1.25 V 和 1.20 V 下进行恒电位电解, p -MBA 产率分别为 78% 和 89%, 产物 3 含量增加至 16% (i), 这可能是因为有机体系中, 温度过高能够快速产生阳离子自由基而易发生聚合反应, 当温度为 45°C 时, 由于在更低的电位下电解, 又一定程度上抑制了聚合反应的进行, 使得 p -MBA 的产率仍可达到 89%。

2.9 反应机理探讨

根据上述电解产物和烯烃的氧化机理^[27-30], 推测 p -PA 电氧化反应的可能机理如图 9 所示。通过阳极氧化反应, 丙烯基上的双键被破坏, 失去一个 π 电子, 反应物分子变为带一个正电荷的共轭离子, 与 H_2O 发生反应, OH 基占据共轭离子中的两个不同位置后, 该物质失去电子, 碳碳键断裂, 得到含苯环的正离子和自由基, 含苯环的自由基与先前产生的中间体发生聚合形成聚合物, 含苯环的正离子与 H_2O 电氧化生成二醇, 由于二醇极不稳定, 会发生重排脱水得到目标产物醛。

3 结 论

p -PA 在乙腈-水混合溶液中发生不可逆的电氧化反应, 当乙腈-水混合溶液中水的含量为 20% 时, 25°C 下, 在一室型电解槽中电解, 其主要电氧化产物 p -MBA 的产率可达 93%。在有机体系中, 石墨

图9 *p*-PA 电化学氧化反应可能的机理Fig.9 Possible mechanism of electro-oxidation of *p*-PA

棒比铂电极更适合作为阳极电氧化 *p*-PA 制备 *p*-MBA。温度过高或电解电位过高均会使产物中聚合物增多, 且 *p*-MBA 容易进一步氧化生成相应酸。

符号说明

- A ——工作电极面积, m^2
 c ——*p*-PA 浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
 D ——扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 E^0 ——初始电位, V
 E_p ——氧化峰电位, V
 F ——法拉第常数, $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
 I_p ——氧化峰电流, A
 i ——极限扩散电流, A
 n ——电子转移数
 n_α ——控制步骤的反应电子数, 通常 $n \neq n_\alpha$
 α ——传递系数

References

- [1] SAHA R, GHOSH A, SAHA B. Kinetics of micellar catalysis on oxidation of *p*-anisaldehyde to *p*-anisic acid in aqueous medium at room temperature[J]. Chem. Eng. Sci., 2013, **99**: 23-27.
- [2] KUS N, SHARMA A, REVA I, *et al.* Thermal and photoinduced control of relative populations of 4-methoxybenzaldehyde (*p*-anisaldehyde) conformers[J]. J. Phys. Chem. A, 2010, **114**(29): 7716-7724.
- [3] ELGENDY E M, KHAYYAT S A. Oxidation reactions of some natural volatile aromatic compounds: anethole and eugenol[J]. Russ. J. Org. Chem., 2008, **44**(6): 823-829.
- [4] 肖毅, 黄红梅, 尹笃林, 等. 有机碱介入的芳香羧酸钒催化过氧化氢氧化茴香脑[J]. 分子催化, 2011, **25**(3): 233-236.
XIAO Y, HUANG H M, YIN D L, *et al.* Oxidation of *p*-propenylanisole with hydrogen peroxide over oxovanadium aromatic carboxylates mediated by organic bases[J]. Journal of Molecular Catalysis(China), 2011, **25** (3): 233-236.
- [5] HAN D, SADOWSKY M J, CHONG Y, *et al.* Characterization of a self-sufficient trans-anethole oxygenase from pseudomonas putida JYR-1[J]. PLOS ONE, 2013, **8**(9): e73350.
- [6] SHIMONI E, BAASOV T, RAVID U, *et al.* Biotransformations of propenylbenzenes by an *Arthrobacter* sp. and its *t*-anethole blocked mutants[J]. J. Biotechnol., 2003, **105**(1): 61-70.
- [7] 李云艳, 李敏贤. 茴香脑氧化合成茴香醛工艺进展[J]. 化工中间体, 2010, (1): 12-15.
LI Y Y, LI M X. Progress on synthesis of anisaldehyde by oxidation of anethole[J]. Chem. Intermed., 2010, (1): 12-15.
- [8] 李正球, 哈成勇, 马一静, 等. 二氧化锰氧化茴香脑制备茴香醛的工艺研究[J]. 林产化学与工业, 2009, **29**(4): 59-62.
LI Z Q, HA C Y, MA Y J, *et al.* Preparation of anisaldehyde from oxidation of anethole by manganese dioxide[J]. Chem. Ind. For. Prod., 2009, **29**(4): 59-62.
- [9] YU J, SHEN M, DENG L, *et al.* Facile one-pot synthesis of anisaldehyde[J]. Chem. Nat. Compd., 2012, **48**(4): 541-543.
- [10] KENDALL A J, BARRY J T, SEIDENKRANZ D T, *et al.* Highly efficient biphasic ozonolysis of alkenes using a high-throughput film-shear flow reactor[J]. Tetrahedron Lett., 2016, **57**(12): 1342-1345.
- [11] XIAO Y, HUANG H, YIN D, *et al.* Oxidation of anethole with hydrogen peroxide catalyzed by oxovanadium aromatic carboxylate complexes [J]. Catal. Commun., 2008, **10**(1): 29-32.
- [12] 马淳安, 廖艳梅, 朱英红, 等. Ni-Cu 合金电极上苯甲醇的选择性

- 电氧化[J]. 化工学报, 2011, **62**(1): 142-146.
- MA C A, LIAO Y M, ZHU Y H, *et al.* Selective electro-oxidation of benzyl alcohol on Ni-Cu alloy electrodes[J]. CIESC Journal, 2011, **62**(1): 142-146.
- [13] 王明, 徐颖华, 丁旭芬, 等. 准毛细管反应器中直接电氧化合成茴香醛二甲基缩醛[J]. 化工学报, 2013, **65**(6): 2193-2201.
- WANG M, XU Y H, DING X F, *et al.* Direct electrooxidation synthesis of anisaldehyde dimethyl acetal in a quasi capillary gap cell[J]. CIESC Journal, 2013, **65**(6): 2193-2201.
- [14] 刘奇, 王家德, 刘臣亮, 等. 乙腈-水相 1, 4-二氯苯在铂电极上的电氧化行为[J]. 化工学报, 2009, **60**(2): 471-475.
- LIU Q, WANG J D, LIU C L, *et al.* Electrochemical oxidation behavior of 1, 4-dichlorobenzene on platinum electrodes in acetonitrile-aqueous solution[J]. CIESC Journal, 2009, **60**(2): 471-475.
- [15] 唐新军, 洪礼章, 徐建兵, 等. 茴香脑间接电化学氧化合成茴香醛的研究[J]. 化学世界, 2007, **48**(10): 621-624.
- TANG X J, HONG L Z, XU J B, *et al.* Synthesis of anisaldehyde by indirect electrochemical oxidation of anethole[J]. Chem. World, 2007, **48**(10): 621-624.
- [16] 钱海燕, 曾跃, 李源栋. 茴香脑间接电氧化合成茴香醛[J]. 应用化工, 2009, **38**(4): 477-482.
- QIAN H Y, ZENG Y, LI Y D. Indirect electrochemical oxidation of anethole to anisaldehyde[J]. Appl. Chem. Ind., 2009, **38**(4): 477-482.
- [17] FICHTER F, CHRISTEN A. Über die elektrochemische oxydation von anethol und isoeugenol[J]. Helvetica Chim. Acta, 1925, **8**(1): 332-336.
- [18] 杨爱云, 刘士荣, 胡云楚. 电化学氧化法合成茴香醛(II)[J]. 合成化学, 1995, **3**(3): 239-243.
- YANG A Y, LIU S R, HU Y C. Synthesis of anisaldehyde by electrooxidation(II)[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 1995, **3**(3): 239-243.
- [19] 李则林, 张永康, 成价平. 茴香脑电氧化合成茴香醛[J]. 精细化工, 1995, **12**(1): 16-18.
- LI Z L, ZHANG Y K, CHENG J P. Synthesis of anisaldehyde from the electrooxidation of anethole[J]. Fine Chem., 1995, **12**(1): 16-18.
- [20] 杨爱云, 刘士荣, 李仕进. 电化学氧化法合成茴香醛(III) [J]. 合成化学, 1995, **3**(3): 244-249.
- YANG A Y, LIU S R, LI S J. Synthesis of anisaldehyde by electrooxidation(III)[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 1995, **3**(3): 244-249.
- [21] NICHOLSON R S, SHAIN I. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems[J]. Anal. Chem., 1964, **36**(4): 706-723.
- [22] 朱英红, 曾红燕, 李姗姗, 等. 离子液体BMIMBF₄中对甲氧基甲苯的电化学氧化[J]. 物理化学学报, 2012, **28**(02): 421-426.
- ZHU Y H, ZENG H Y, LI S S, *et al.* Electrochemical oxidation of *p*-methoxy toluene in BMIMBF₄[J]. Acta Phys. -Chim. Sin., 2012, **28**(2): 421-426.
- [23] 陈琼, 朱英红, 朱颖, 等. 咪唑型离子液体对 4-甲氧基甲苯的电氧化性能研究[J]. 电化学, 2013, **20**(5): 465-469.
- CHEN Q, ZHU Y H, ZHU Y, *et al.* Effect of imidazole ionic liquids on the electro-oxidation of *p*-methoxy toluene[J]. J. Electrochem., 2013, **20**(5): 465-469.
- [24] 吴玲玲, 朱英红, 李姗姗, 等. 茴香醛的直接电氧化合成研究[J]. 电化学, 2011, **17**(2): 227-230.
- WU L L, ZHU Y H, LI S S, *et al.* Study on the direct electro-oxidation of anisaldehyde[J]. J. Electrochem., 2011, **17**(2): 227-230.
- [25] NISHIGUCHI I, HIRASHIMA T. Electroorganic synthesis(IV): Facile synthesis of aromatic aldehydes by direct anodic oxidation of *p*-substituted toluenes[J]. J. Org. Chem., 1985, **50**(4): 539-541.
- [26] FALGAYRAC G, SAVALL A. Anodic oxidation of *p*-methoxytoluene in acetic acid on graphite[J]. J. Appl. Electrochem., 1998, **28**(10): 1137-1140.
- [27] JONES K M, TOMKINSON N C O. Metal-free dihydroxylation of alkenes using cyclobutane malonoyl peroxide[J]. J. Org. Chem., 2012, **77**(2): 921-928.
- [28] MUTTI F G, LARA M, KROUTIL M, *et al.* Ostensible enzyme promiscuity: alkene cleavage by peroxidases[J]. Chem. Eur. J., 2010, **16**(47): 14142-14148.
- [29] ASHIKARI Y, NOKAMI T, YOSHIDA J. Oxidative hydroxylation mediated by alkoxysulfonium ions[J]. Org. Lett., 2012, **14**(3): 938-941.
- [30] TRUDEAU S, MORGAN J B, SHRESTHA M, *et al.* Rh-catalyzed enantioselective diboration of simple alkenes: reaction development and substrate scope[J]. J. Org. Chem., 2005, **70**(23): 9538-9544.