

DOI: 10.13208/j.electrochem.161046

Artical ID:1006-3471(2017)03-0276-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(3): 276-282

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# C-H 键选择性直接电氧化研究

廖艳梅,武倩倩,张安伦,朱英红\*,马淳安\*

(浙江工业大学化学工程学院,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:** 碳-氢(C-H)键是有机化合物中最基本的化学键,C-H 键的活化和直接转化避免了反应物的预先官能化,是最终实现烷烃类化合物转化为不同种类有机化合物最直接、高效的转换方式,通过 C-H 键构建 C-X 键(X = O, C, N)是非常重要和具有挑战性的研究. C-H 键直接电氧化活化过程中以“电子”参与反应,不需要加入额外的催化剂,并可通过选择合适的电极材料、支持电解质、溶剂和反应温度,通过恒电流或者恒电位电解,进行具有特定的反应选择性和区域选择性的 C-H 键电氧化活化,从而获得含其他活性基团的目标产物.

**关键词:** C-H 键;直接电氧化;选择性

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

通过 C-H 键构建 C-X 键(X = O、C、N、S)是非常重要和具有挑战性的研究,一直是医药等合成领域中的热点课题<sup>[1-10]</sup>. 在自然界中,C-H 键的转化是新陈代谢及酶单体进化的过程;工业上,C-H 键的转化是精细化工和医药生产的重要步骤<sup>[6]</sup>. 但这些转化方法往往需要多步操作,并伴随着副产物的产生以及消耗大量的能量,挑战主要体现在以下两个方面:一、断裂 C-H 键较 C-X(X = Cl, Br, I)键困难,由于 C-H 键的解离能要大于相应的 C-X 键,也就意味着 C-H 键活化能要高于相应的 C-X 键活化能. 二、C-H 键的反应选择性,由于 C-H 键广泛地存在有机分子中,如何使其他的 C-H 键或 C-X 键保持惰性,仅对特定的 C-H 键进行官能化,提高反应的选择性、区域选择性及立体选择性一直以来都是有机化学工作者的巨大挑战<sup>[7]</sup>.

阳极电化学氧化能有效进行官能团选择性电氧化、产生高活性中间体或实现亲核试剂的极性反转,是一种有效地制备和修饰不同有机化合物的方法,为设计和制备各种新型有机化合物提供了一种很好的手段. 同时,电化学方法通过电子取代试剂进行活化,是一种绿色的合成反应. 电化学氧化合成可以分为直接电氧化合成和间接电氧化合成. 间接电氧化合成通常是需要选择某种氧化

还原电对作为“媒质”<sup>[11]</sup>,而直接电化学合成是通过反应物在电极表面上直接进行电子交换来获得新物种,无需加入额外的氧化还原媒质,反应更简便,也有利于产物的分离. 在直接电氧化过程中容易生成多聚物覆盖在电极表面使电极钝化,导致反应的选择性和产率下降,但通过选择合适的电极材料或通过调整合适的支持电解质、溶剂等可以有效改善这一现象的产生. 本文主要论述相关直接电氧化技术,通过恒电流或恒电位电解制备相应目标产物的研究<sup>[12-17]</sup>.

## 1 C-H 键活化形成 C-O 键

通过 C-H 直接电氧化为相应 C=O 键的反应中,电极、支持电解质、溶剂对反应影响很大.

作者课题组<sup>[18-22]</sup>对含甲基芳香化合物中甲基上 C-H 键的直接电氧化进行了系统的研究. 吴玲玲等<sup>[18]</sup>等研究了以硫酸为支持电解质,乙腈或丙酮为溶剂,铂片为工作电极,通过循环伏安法和恒电位电解法研究了对甲氧基甲苯(*p*-MT)直接电氧化成为对甲氧基苯甲醛(*p*-MBA). 在丙酮和乙腈溶剂中,电解产物主要为 *p*-MBA 及其二聚物. 在丙酮溶剂中 *p*-MT 电氧化为 *p*-MBA 的选择性比在乙腈溶剂中好,但选择性总体不高,这主要是由于聚合物在电极表面吸附,致使电极钝化,选择性降低.

离子液体具有难挥发、不易燃、热稳定性好、溶解度大、电化学窗口较宽等优点. 作者课题组<sup>[20-22]</sup>用离子液体代替传统的有机溶剂和无机电解质, 进一步研究了离子液体对含甲基芳香化合物中甲基上 C-H 键选择性电氧化的影响. 实验结果表明, 当离子液体水溶液体系中 pH 值在 3.67 ~ 5.40 时, *p*-MBA 的产率均在 80% 以上, 高于硫酸-丙酮电解质体系中获得的产率 (66.5%). 而当离子液体水溶液体系呈强酸性或弱碱性时, *p*-MBA 的产率和选择性都偏低 (分别为 55.0%/58.0%、25.0%/35.0%). 通过进一步在含不同阴阳离子结构的离子液体体系中铂电极上 *p*-MT 的直接电氧化行为研究, 发现 *p*-MT 在含相同 BMIM<sup>+</sup> 阳离子结构的离子液体水溶液中, 在阴离子为 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 的离子液体体系中更容易生成 *p*-MBA, *p*-MBA 的产率和选择性分别为 83.6% 和 89.1%. 在含相同 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 阴离子的离子液体体系中, 发现咪唑阳离子烷基侧链的增长不利于 *p*-MT 中 C-H 键转化为相应的 C=O. 同时发现, 在碱性离子液体 BmimAc 体系中, *p*-MBA 反应的产率和选择性均很低, 电解反应容易停留在生成相应醇这一步. 为将碱性离子液体应用于 *p*-MT 的直接电氧化体系, 进一步将碱性离子液体 EmimAc 修饰在硝化的 MCNTs 上制成复合材料 EmimAc/MCNTs, 将该复合材料作为电解质或工作电极, *p*-MT 中甲基上的 C-H 键选择性电氧化为相应 C=O 均有较高的产率和选择性, 结果如图 1 所示. 当复合材料 EmimAc/MWCNTs 作为电解质时, 无需加入额外支持电解质, 在铂片为工作电极上, 在水溶液体系中, 在一室型无隔膜电解槽中恒电位电解获得的主要产物为 *p*-MBA. 当复合材料 EmimAc/MWCNTs 作为工作电极时, 以无机盐 LiClO<sub>4</sub> 为电解质, 在水溶液体系中, 恒电位电解也可以获得较高产率的 *p*-MBA.

Meng Li<sup>[23]</sup>等以二苯基甲烷为模型反应底物, 进行了电极、支持电解质、溶剂等因素对 C-H 键电氧化制备相应酮的研究, 如反应途径(1)所示. 通过恒电流电解, Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 为支持电解质, 考察了溶剂对反应的影响. 研究表明, 当溶剂为纯水或者乙腈(CH<sub>3</sub>CN)时, 反应不能进行, 当溶剂为 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O、MeOH/H<sub>2</sub>O、EtOH/H<sub>2</sub>O、THF/H<sub>2</sub>O 反应很弱, 而在 CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 溶剂中产率最高. 阳极/阴极均为 Pt 时, 溶剂为 CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O, 在不同支持电解质中的产率结果为: LiClO<sub>4</sub> (84%) > Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> (79%) > Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (65%) > Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (24%). 溶剂为 CH<sub>3</sub>CN/

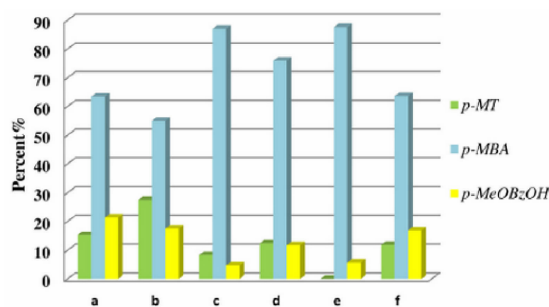
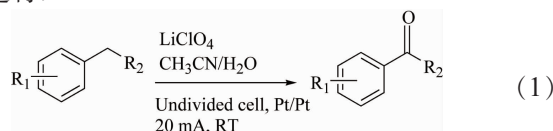


图 1 水溶液中 *p*-MT 的电解产物<sup>[22]</sup>

Fig. 1 The electrolysis products of *p*-MT in different aqueous solutions<sup>[22]</sup>

a. EmimAc electrolyte; b. MWCNTs electrolyte; c. EmimAc/MWCNTs (4:1) electrolyte; d. Re-EmiAc/MWCNTs electrolyte; e. EmimAc/MWCNTs (4:1) electrode; f. Graphite electrode

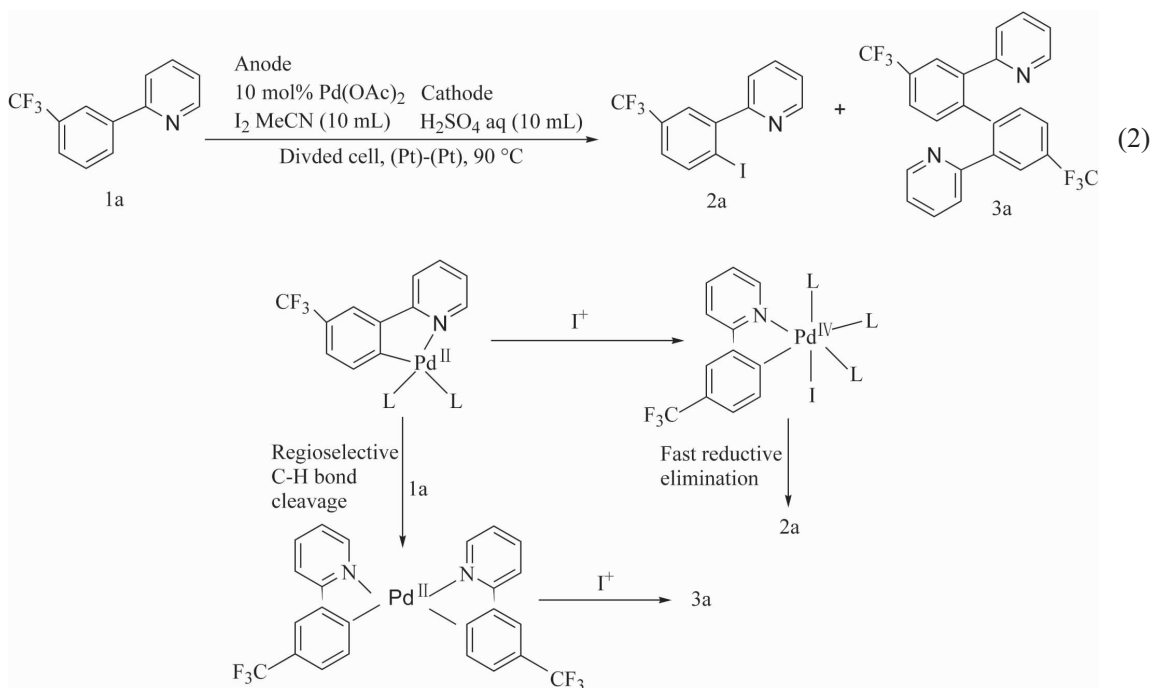
H<sub>2</sub>O, 电解质为 LiClO<sub>4</sub>, 在不同阳极/阴极电极上的产率为 Pt/Pt (84%) > Pt/C (82%) > C/Pt (65%) > C/C (55%). 在最佳电解合成条件下, 进一步研究了取代基对电解合成的影响, 实验结果表明, 当 R<sub>1</sub> 位吸电子基团或者给电子基团, 邻位产率比间位和对位要低. 当 R<sub>2</sub> 为脂肪族或者芳香族, 在适当的电解条件下也能进行. 当 R<sub>2</sub> 为缺电子基团时, 反应无法进行.



## 2 C-H 键活化形成 C-C 键

Racowski 等<sup>[24]</sup>研究发现醋酸钯催化氧化芳香嘧啶化合物 C-C 键耦合产物时发现 Pd(IV) 和 Pd(II) 的对 C-H 键氧化活化具有区域选择性. Saito 等<sup>[25]</sup>将 Pd(II) 催化剂应用于有机电化学合成, 在离子交换膜的 H 型电解池, 反应温度为 90 °C, 阳极/阴极均为 Pt 电极时, 恒电流电解发现反应底物浓度、恒电流密度、电解时间以及 I<sub>2</sub> 含量对该反应均有影响. 在钯盐作用下, 电化学选择性氧化邻位 C-H 键构建 C-C 化合物, 如反应途径(2)所示, 通过电氧化 1a 制备耦合化合物 3a, 具有很好的选择性.

基于 Racowski 的反应机理, Saito 提出了在钯盐和碘同时存在的条件下, 反应的可能机理如图 2 所示. 双分子的钯盐 Pd(II) 催化剂形成单分子的钯盐络合物 Pd(II), 氧化邻位 C-H 键并释放 I<sup>+</sup>, 形成 3a. 而单分子的钯盐催化剂 Pd(II) 则在 I<sup>+</sup> 的作用下

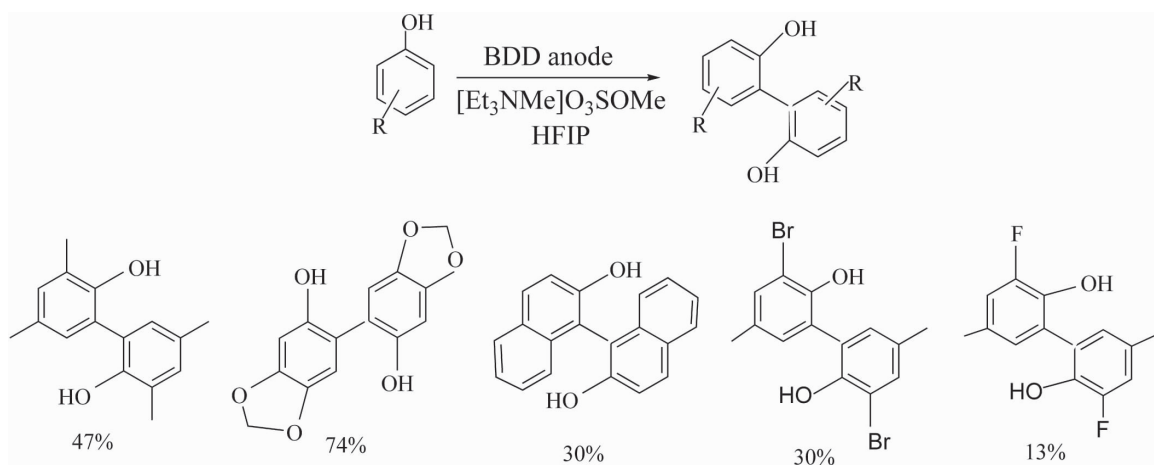
图 2 钯盐在碘的作用下催化电化学偶联 1a 的可能合成机理<sup>[25]</sup>Fig. 2 Proposed reaction mechanism for the palladium-catalyzed electrochemical homocoupling of 1a with I<sub>2</sub><sup>[25]</sup>

生成单分子的钯盐催化剂 Pd(IV) (2a), 并非 3a. 因此, 加入不同的助剂可以使反应按不同机理进行, 进而达到可控制备的目标.

由于硼掺杂电极(BDD)具有较高的析氧起始电位, 并在该电极上很容易形成烷基和羟基自由基, 使得 BDD 成为一种非常有吸引力的电极材料. Waldvogel 等<sup>[26]</sup>研究了苯酚在 BDD 电极上邻位和间位上 C-H 键的电氧化形成 C-C 键的耦合反应.

在一室型电解池中, BDD 作为阳极, 镍作为阴极, 恒电流电解, 通过直接电氧化获得对称耦合电解产物, 结果如图 3 所示.

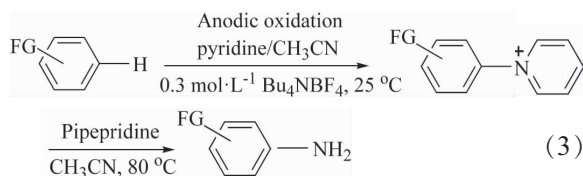
通过氧化两种芳香化合物的 C-H/C-H 进行交叉耦合选择性形成 C-C 键化合物是非常困难的, 一般情况下, 两种芳香化合物容易自身聚合而形成二聚物. Morofuji 等<sup>[27]</sup>设计了“自由基反应池”进行选择耦合反应研究. “自由基反应池”是在低

图 3 苯酚在呋喃醇中的直接电耦合 (对称产物)<sup>[26]</sup>Fig. 3 Direct phenol coupling in fluorous alcohol (symmetric products)<sup>[26]</sup>

温下电解产生自由基,再进行下一步的反应,示意图如图4所示.在H-型电解池中,石墨碳毡电极为阳极,Pt电极为阴极,在含支持电解质  $\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  下,萘在阳极先失去电子生成阳离子自由基,当反应进行到一定程度后,加入另一反应底物五甲基苯,在  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  继续搅拌反应,最后生成 C-C 偶联产物,产物的产率达 33%. 同时考查了反应温度和溶剂对此反应的影响,在  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  和  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  时,没有添加助剂的情况下,产率都有所下降,这主要归结于在  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  最终产物不稳定,而在  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  时,产物容易沉积. 为了增加产物的溶解性,考虑分别加入助剂 THF、DME 和二乙醚来增加溶解性,发现加入 DME 助剂后,C-C 偶联产物的产率可高达 91%.

### 3 C-H 键活化形成 C-N 键

Mofofuji 等<sup>[28]</sup>利用阳离子自由基重排,采用电化学法对两种芳香化合物的 C-H/C-H 键交叉耦合. 根据上述的研究背景,采用亲核试剂作为 N 源,利用电化学法氧化芳香化合物中 C-H 键来制备 C-N 化合物<sup>[24]</sup>. 具体反应式如下:



以苯甲醚为反应物为例,具体的电化学反应过程为:在 H 隔膜电解池中,含有超细纤维的碳毡为阳极,铂片作为阴极,在含支持电解质  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  的乙腈/吡啶溶液中,在室温下电解,反应进行到一定程度停止反应,反应物用哌啶在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下处理 12 小时,4-甲氧基苯胺的产率达到 69%. 同时,选取不同的底物对此反应进行了拓展实验,实验结果表明,  $\pi$ - 电子共轭芳香化合物如联苯、萘和二苯乙烯等的产率均比较高, I 取代基上反应活性也非常高, 2-甲基苯醚也同样适应此反应,且苯环上的 C-H 键不会被攻击. 含有吸电子基团,如酯、酰胺和酮的芳香化合物也适合此类反应,反应活性也非常高. 这进一步说明了通过这种电化学氧化 C-H 键来制备 C-NH<sub>2</sub> 具有一定的可行性,可能的反应机理如图 5 所示<sup>[28]</sup>.

Herold 等<sup>[29]</sup>对上述电化学反应的底物进一步拓宽,以间二甲苯为例,发现间二甲苯不适合于上述反应. 通过筛选电极材料,发现间二甲苯在 BBD 电极上,适当的条件下可以氧化 C-H 来制备 2,4-二甲基苯胺. 通过拓宽反应底物,进一步优化电解范围,发现氧化间二甲苯或者对二甲苯,产率在 60% 左右,没有分支的烷烃二取代苯也适用于此反应,产率在 50% 左右,而间三甲苯和间二异丙苯的产率非常低,只有 24% 和 30%. 具体见反应途径(4).

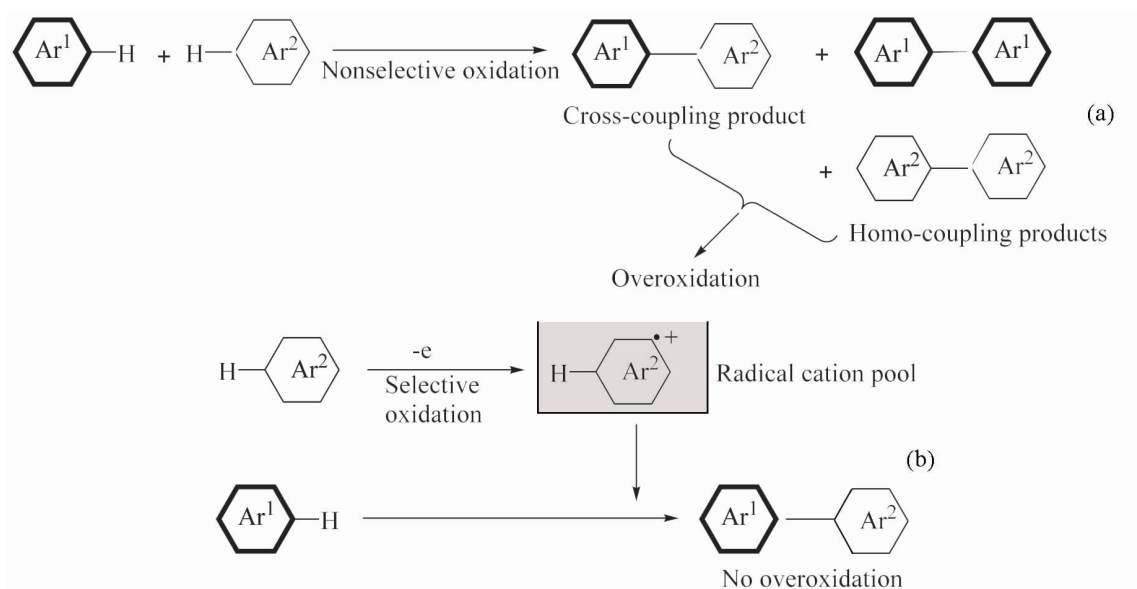


图4 芳香族化合物的 C-H/C-H 交叉耦合<sup>[27]</sup>

a. 传统方法; b. “自由基反应池”方法

Fig. 4 Oxidation C-H/C-H cross-coupling of aromatic compounds<sup>[27]</sup>

a. Conventional approach; b. An approach based on the “radical-cation pool” method



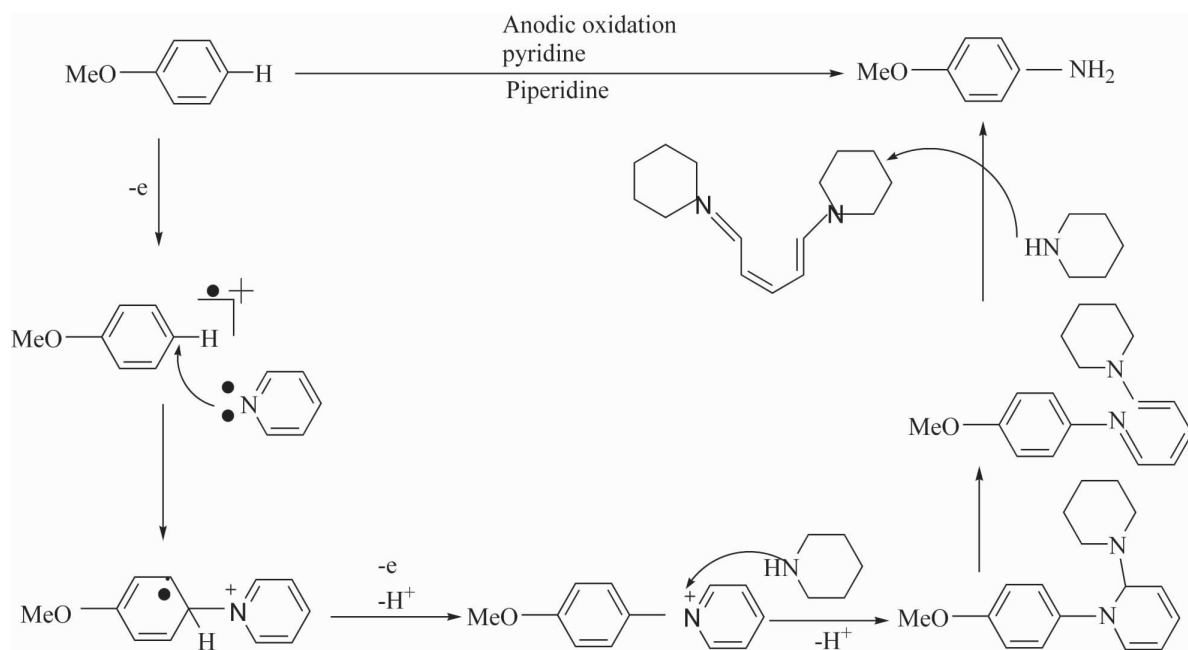
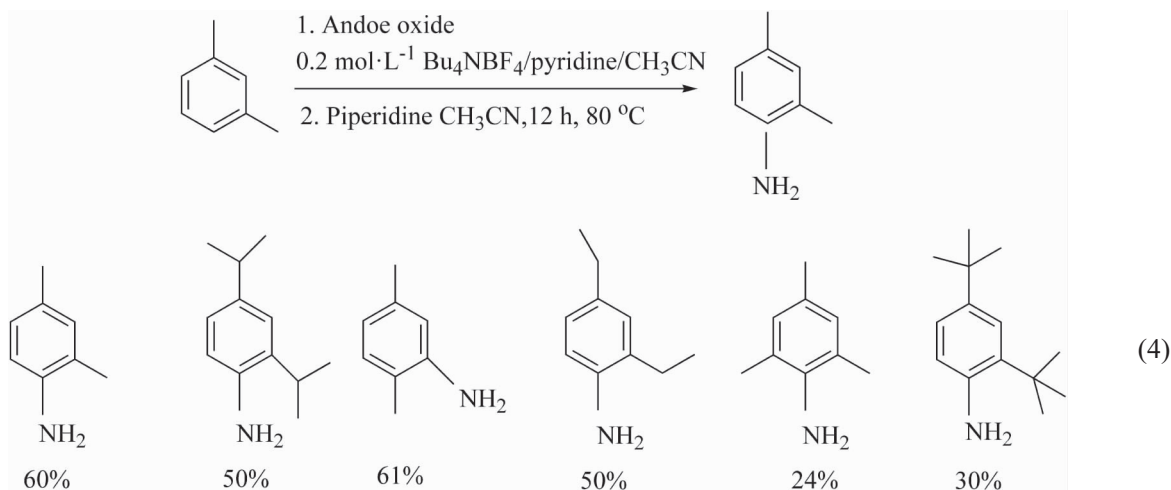
图 5 C-H 胺化的可能反应机理<sup>[28]</sup>

Fig. 5 Proposed reaction mechanism for C-H amination of aromatic via N-arylpyridinium ion<sup>[28]</sup>



Zhang 等<sup>[30]</sup>以硝酸盐为氮源,通过恒电流电解法,苯甲醇在阳极发生直接电氧化反应成醛,阴极则利用间接电还原方式原位生成活性氮源,“一锅法”电氧化合成肟,反应示意图如图 6 所示. 在一室型电解池中,阴阳极均为石墨电极时,肟的产率为 47%. 由于羟胺非常不稳定,可加入不同酸作为稳定剂,发现加入 HCl 后肟的产率可提高到 73%. 同时还研究了不同的硝酸盐作为氮源及不同电极对产物肟的影响,发现  $\text{KNO}_3$  比较适合作为反应的氮源,当阳极为 Pt 电极,阴极为 ITO 电极时,电解效果最好,可使肟的产率提高到 87%. 在最优的电

解条件下,还研究了苯甲醇苯环上取代基的影响,研究发现,弱供电子基团或者卤素取代基的芳香醇利于反应的进行,产率高达 80%以上.而强供电子基团或者强吸电子基团不利于反应的进行.

### 3 总结与展望

有机电合成是非常有趣的研究, 可以根据反应底物和反应类型, 选择不同的电极材料、支持电解质、不同助溶剂和反应温度, 选择性地电氧化活化 C-H 键合成相应的 C-O、C-C 和 C-N 等化合物. 在直接电氧化反应过程中, 反应底物失去电子产生自由基或阴离子自由基的速度和自由基离开电

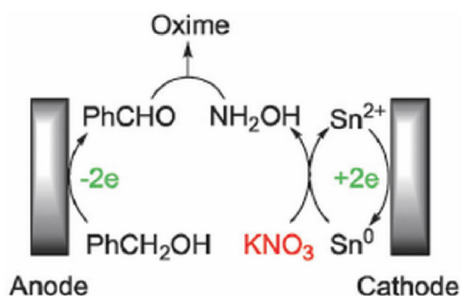


图6 电化学“一锅法”由醇到肟的示意图<sup>[30]</sup>

Fig. 6 Schematic depiction for one-pot electrocatalytic synthesis of an oxime from an alcohol<sup>[30]</sup>

极表面扩散到本体溶液中速度及参与后续反应的速度不同均会影响整个反应机理,而这三者和电极材料、反应底物的分子结构、电解质性能及电极电位有关,通过这些可控因素的调整,可以有效提高反应的选择性.随着对绿色合成要求越来越高,有机电合成技术的日趋发展和完善,有机电合成技术将会越来越多地应用在绿色合成上,研究选择性电氧化活化C-H键构建其他类型有机化合物成将会越来越体现出其优越性.

## 参考文献(References):

- [1] Herrías C I, Yao X Q, Li Z P, et al. Reactions of C-H bonds in water[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(6): 2546-2562.
- [2] Bergman R G. C-H activation[J]. Nature, 2007, 446(7134): 391-393.
- [3] Skouta R, Li C J. Gold-catalyzed reactions of C-H bonds[J]. Tetrahedron, 2008, 64(22): 4917-4938.
- [4] Yoo E J, Ma S, Mei T S, et al. Pd-catalyzed intermolecular C-H amination with alkylamines[J]. Journal of The American Chemical Society, 2011, 133(20): 7652-7655.
- [5] Sun C L, Li B J, Shi Z J. Direct C-H transformation via iron catalysis[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(3): 1293-1314.
- [6] McMurray L, O'Hara F, Gaunt M J. Recent developments in natural product synthesis using meta-catalysed C-H bond functionalisation[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(4): 1885-1898.
- [7] Liao K B, Negretti S, Musaev D G, et al. Site selective and stereoselective functionalization of unactivated C-H bonds[J]. Nature, 2016, 533(7602): 230-234.
- [8] Horn E J, Rosen B R, Chen Y, et al. Scalable and sustainable electrochemical allylic C-H oxidation[J]. Nature, 2016, 533(7601): 77-81.
- [9] Díaz-Requejo M M, Pérez P J. Coinage metal catalyzed C-H bond functionalization of hydrocarbons[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(8): 3379-3394.
- [10] Giri R, Shi B F, Engle K M, et al. Transition metal-catalyzed C-H activation reactions: Diastereoselectivity and enantioselectivity[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(11): 3242-3272.
- [11] Ma C A(马淳安). Introduction to organic electrosynthesis[M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 2002.
- [12] Ogawa K A, Boydston A J. Recent developments in organocatalyzed electroorganic chemistry[J]. Chemistry Letters, 2015, 44(1): 10-16.
- [13] Sequeira C A C, Santos D M E. Electrochemical routes for industrial synthesis[J]. Journal of Brazilian Chemistry Society, 2009, 20(3): 387-406.
- [14] Frontana-Urbe B A, Little R D, Lbarez J G, et al. Organic electrosynthesis: A promising green methodology in organic chemistry[J]. Green Chemistry, 2010, 12(12): 2099-2119.
- [15] Moeller K D. Synthetic applications of anodic electrochemistry[J]. Tetrahedron, 2000, 56(49): 9527-9544.
- [16] Dudkina Y B, Gryaznova T V, Sinyashin O G, et al. Ligand-directed electrochemical functionalization of C-H bonds in the presence of the palladium and nickel compounds[J]. Russian Chemical Bulletin, 2015, 64(8): 1713-1725.
- [17] Yoshida J I, Kataoka K, Horcajada R, et al. Modern strategies in electroorganic synthesis[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(7): 2265-2299.
- [18] Wu L L(吴玲玲), Zhu Y H(朱英红), Li S S(李姗姗), et al. Study on the direct electro-oxidation of anisaldehyde[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2011, 17(2): 227-230.
- [19] Zhu Y H(朱英红), Zeng H Y(曾红燕), Li S S(李姗姗), et al. Electrochemical oxidation of *p*-methoxy toluene in BMIBF<sub>4</sub> ionic liquid[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2012, 28(2): 421-426.
- [20] Zhu Y H, Zhu Y, Zeng H Y, et al. A promising electro-oxidation of methyl-substituted aromatic compounds to aldehydes in aqueous imidazole ionic liquid solution[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 751: 105-110.
- [21] Chen Q(陈琼), Zhu Y H(朱英红), Zhu Y(朱颖), et al. Effect of imidazole ionic liquids on the electro-oxidation of *p*-methoxy toluene[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2014, 20(5): 465-469.
- [22] Zhu Y H, Chen Z Y, Zhang J Q, et al. The activation of C-H bonds using an EmimAc/MWCNTs composite: A comparison of the composite used as electrolyte and elec-

- trode in aqueous media[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 207: 308-312.
- [23] Meng L, Su J H, Zha Z G, et al. Direct electrosynthesis of ketones from benzylic methylenes by electrooxidative C-H activation[J]. *Chemistry A European Journal*, 2013, 19 (18): 5542-5545.
- [24] Racowski J M, Ball N D, Sanford M S. C-H bond activation at palladium(IV) centers[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2011, 133(133): 18022-18025.
- [25] Satio F, Aiso H, Kochi T, et al. Palladium-catalyzed regioselective homocoupling of arenes using anodic: Oxidation formal electrolysis of aromatic carbon-hydrogen bonds[J]. *Organometallics*, 2014, 33(22): 6704-6707.
- [26] Kirste A, Nieger M, Malkowsky I M, et al. Ortho-selective phenol-coupling reaction by anodic treatment on boron doped diamond electrode using fluorinated alcohols [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15(10): 2273-2277.
- [27] Morofuji T, Shimizu A, Yoshida J I. Metal and chemical-oxidant-free C-H/C-H cross-coupling of aromatic compounds the use of radical-cation pools [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(29): 7259-7262.
- [28] Morofuji T, Shimizu A, Yoshida J I. Electrochemical C-H amination synthesis of aromatic primary amines via *n*-arylpyridinium ions[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2013, 135(13): 5000-5003.
- [29] Herold S, Möhle S, Zirbes M, et al. Electrochemical amination of less-activated alkylated arenes using boron-doped diamond anodes[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2016, 7: 1274-1278.
- [30] Zhang L, Chen H, Zha Z G, et al. Electrochemical tandem synthesis of oximes from alcohols using  $\text{KNO}_3$  as the nitrogen source, mediated by tin microspheres in aqueous medium[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(52): 6574-6576.

## Selective Direct Electro-Oxidation of C-H Bond

LIAO Yan-mei, WU Qian-qian, ZHANG An-lun, ZHU Ying-hong\*, 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:** Carbon-hydrogen (C-H) bond is the most basic chemical bond in organic compounds. The activation and direct conversion of C-H bond are the effective methodology for synthesis of different kinds of organic compounds from alkane compounds. The oxidative activation and functionalization of C-H bonds constitute an important and challenging area of investigation. The electro-oxidative activation of C-H bonds to form new C-O, C-C and C-N bonds has proven to be interesting and important in organic chemistry using the clean electron as the oxidant. The target C-O, C-C and C-N compounds could be selectively achieved by choosing the appropriate electrode, supporting electrolyte and solvent, as well as reaction temperature via the constant current or constant potential electrolysis technology.

**Key words:** C-H bond; direct electro-oxidation; selectivity