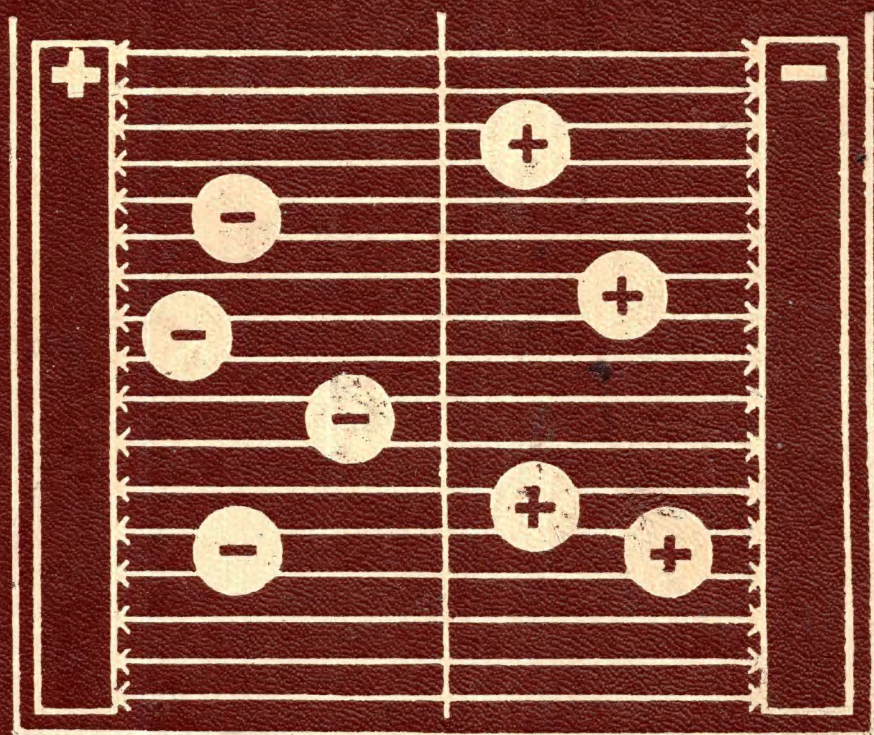


А. П. ТОМИЛОВ, М. Я. ФИОШИН, В. А. СМЕРНОВ

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



А. П. ТОМИЛОВ, М. Я. ФИОШИН, В. А. СМИРНОВ

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Под общей редакцией докт. техн. наук, профессора  
А. П. Томилова



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»  
Ленинградское отделение • 1976

**Томилов А. П., Фиошин М. Я., Смирнов В. А.**  
**Электрохимический синтез органических веществ. Л.,**  
**«Химия», 1976.**

Монография знакомит читателя с использованием электролиза для синтеза органических веществ различных классов. Рассматриваются реакции, происходящие при электролизе растворов органических веществ, методика проведения и выбор условий электрохимических синтезов, конструкция лабораторных и промышленных электролизеров.

Приводятся примеры электрохимических синтезов органических веществ. Особое внимание уделяется процессам, имеющим промышленное применение.

Книга предназначена для широкого круга химиков-органиков и электрохимиков, работающих в научно-исследовательских учреждениях и на промышленных предприятиях. Она может также служить пособием преподавателям вузов и студентам, специализирующимся в области электрохимического синтеза.

424 стр., 82 рис., 72 табл., список литературы 1235 ссылок.

20504-033  
Т ————— 33-76  
050(01)-76

## ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние полтора десятилетия существенно возрос интерес к электрохимическим превращениям органических веществ. Число исследований, посвященных этим вопросам, стало резко возрастать. Увеличилась и расширилась сама область применения электрохимических методов исследования. Если первые исследователи ставили перед собой сугубо препаративные задачи, то сейчас электрохимические методы все шире используются для изучения реакционной способности органических веществ, явлений их адсорбции на электродах, генерирования нестабильных радикалов и ион-радикалов, исследования механизма каталитических процессов.

Электрохимия органических соединений в настоящее время уже превратилась в такую отрасль науки, что достаточно полно охватить в одной монографии все области ее использования в органической химии невозможно. Это подтверждается попыткой составления подобной монографии, предпринятой в США Байзером \*. Выпущенная под его редакцией монография большого авторского коллектива является монументальным справочником по электрохимии органических соединений, пользоваться которым из-за чрезвычайно большого числа рассматриваемых вопросов весьма затруднительно. По нашему мнению, целесообразнее издание нескольких монографий, посвященных более узким вопросам.

В настоящей книге с точки зрения современных представлений рассматриваются препаративные возможности процессов, протекающих при электролизе органических веществ. Мы пытались объективно изложить сведения о получении органических соединений различных классов электрохимическим путем, особо обращая внимание на условия, в которых можно провести тот или иной синтез. В отдельных разделах специально разбирается техника эксперимента и основные вопросы конструирования электролизеров как лабораторного, так и промышленного типа. Приводятся технологические схемы процессов, нашедших промышленное применение. Списки библиографии содержат наиболее важные работы в области электрохимического синтеза органических соединений.

---

\* Organic Electrochemistry. Ed. M. M. Baizer. New York, Marell Dekker, Inc., 1973. 1071 p.



Книга написана с таким расчетом, чтобы ею могли пользоваться химики-органики, имеющие лишь элементарные представления в области электрохимии.

Первая глава написана В. А. Смирновым, главы 2, 3, 4, 5, 6, 7 — А. П. Томиловым, главы 8, 9, 10 — М. Я. Фиошиным. Глава 11 написана И. Н. Черных.

Авторы выражают глубокую признательность докт. хим. наук С. И. Жданову за ценные замечания, сделанные при просмотре рукописи.

Все замечания и пожелания читателей авторы примут с благодарностью.

*Томилов А. П.  
Фиошин М. Я.  
Смирнов В. А.*

## РАЗДЕЛ I

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

---

## Глава 1

### ОСНОВЫ ПОДБОРА УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА

#### 1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Электрохимический синтез — это метод получения новых соединений в результате превращения исходных веществ под действием электрического тока на границе электрод — раствор. Общая схема проведения электрохимического синтеза органических соединений в простейшем виде представлена на рис. 1.1. В сосуд, разделенный полупроницаемой перегородкой — диафрагмой, заливают электропроводящий раствор, содержащий органическое вещество, и погружают два электрода, соединенные с источником тока. Под действием электрического поля в растворе протекают следующие процессы. Положительно заряженные ионы мигрируют к отрицательному электроду (катоде), а отрицательно заряженные ионы — к положительному электроду (аноду). На электродах происходит переход электронов. Катод отдает электроны в раствор, и при этом в прикатодном пространстве происходят процессы, связанные с присоединением электронов к реагирующим частицам, — восстановление, на противоположном электроде анодно реагирующие вещества отдают электроны, т. е. подвергаются окислению.

Необходимо отметить, что отдавать и присоединять электроны при электродных процессах могут также частицы, которые не принимают участия в переносе заряда. В приэлектродном пространстве реагируют те частицы, которые в данной системе наиболее легко отдают или присоединяют электроны. Реакции электрохимического синтеза органических веществ классифицируются следующим образом.

1. Прямые электрохимические процессы, при которых присутствующее в растворе органическое вещество выступает в качестве акцептора или донора электронов, т. е. принимает прямое участие в первичном электрохимическом акте.

2. Электрокаталитические процессы. На катоде вещество реагирует с сорбированным на поверхности электрода атомарным

водородом, а на аноде — с сорбированным на поверхности атомарным кислородом. Атомарные водород и кислород образуются в результате электрохимических реакций.

3. Непрямые электрохимические процессы. На электроде генерируются соединения, которые взаимодействуют с органическим веществом. К этому типу относятся реакции, протекающие с катализаторами-переносчиками, восстановление амальгами и др.

В настоящей книге рассматриваются преимущественно прямые электрохимические процессы. В этих процессах между количеством прореагировавшего вещества и количеством прошедшего через систему электричества существует количественная связь. Согласно

закону Фарадея при прохождении 96500 Кл (26,8 А·ч) электричества превращению подвергается 1 эквивалент вещества.

Эффективность использования прошедшего через электролизер количества электричества на образование того или иного продукта характеризуется выходом по току  $B_T$ , который определяет, какая часть общего количества прошедшего электричества  $\sum q_i$  приходится на долю данной электродной реакции  $q_i$ . Обычно выход по току выражается в процентах:

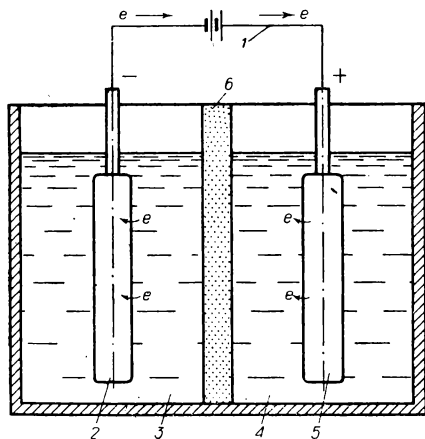


Рис. 1.1. Схема электролизера:

1 — внешняя цепь; 2 — катод; 3 — электролит; 4 — аподит; 5 — анод; 6 — диафрагма.

$$B_T = 100 \frac{q_i}{\sum q_i} \quad (1.1)$$

Кроме выхода по току важной количественной характеристикой процесса электросинтеза является также выход по веществу  $B_B$ . Выход по веществу представляет собой отношение количества полученного в результате электрохимической реакции конечного продукта  $m$  к тому количеству, которое теоретически должно было образоваться из взятого количества исходного вещества  $m_T$ :

$$B_B = 100 \frac{m}{m_T} \quad (1.2)$$

Большинство реакций окисления и восстановления органических соединений являются термодинамически необратимыми, поэтому для осуществления процесса с определенной скоростью к клеммам электролизера обычно приходится подавать напряжение значительно более высокое, чем теоретически рассчитанное на основе термодинамических данных. Кроме этого избытка, обусловленного необратимостью электродных процессов ( $\eta_{кат} + \eta_{ан}$ ), необходимо компенсировать также потери напряжения в катодите

( $\Delta U_{\text{кат}} = IR_{\text{кат}}$ ) и анолите ( $\Delta U_{\text{ан}} = IR_{\text{ан}}$ ), диафрагме ( $\Delta U_{\text{д}} = IR_{\text{д}}$ ), электроде ( $\Delta U_{\text{анод}}$  и  $\Delta U_{\text{катод}}$ ) и контактах ( $\Delta U_{\text{конт}}$ ). Таким образом, общее напряжение, называемое напряжением на ванне, равно:

$$U = U_{\text{т}} + \eta_{\text{кат}} + \eta_{\text{ан}} + \Delta U_{\text{кат}} + \Delta U_{\text{ан}} + \Delta U_{\text{д}} + \Delta U_{\text{катод}} + \Delta U_{\text{анод}} + \Delta U_{\text{конт}} \quad (1.3)$$

Весь избыток напряжения сверх теоретически необходимого для осуществления данной реакции при электролизе превращается в тепло:

$$Q = nF(U - U_{\text{т}}) \quad (1.4)$$

Это приводит к затрате большего количества электрической энергии, чем необходимо теоретически. Поэтому наряду с выходами по току и веществу введено также понятие выход по энергии  $B_{\text{эн}}$  (в %):

$$B_{\text{эн}} = 100 \frac{UI}{U_{\text{т}} I_{\text{т}}} \quad (1.5)$$

## 1.2. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

### 1.2.1. Процессы, лимитируемые диффузией

Электрохимические превращения присутствующих в растворе электролита органических веществ включают ряд стадий, таких, как доставка вещества к поверхности раздела электрод — электролит, адсорбция его на электродной поверхности, перенос одного или нескольких электронов, десорбция образовавшихся частиц с поверхности электрода с одновременным или последующим превращением их в конечные продукты и отвод этих продуктов от поверхности электрода. Скорость всего многостадийного процесса определяется наиболее медленными стадиями. При осуществлении процессов, протекающих на электродах с участием органических веществ, лимитирующей стадией чаще всего является либо сама электрохимическая реакция, либо доставка вещества к поверхности электрода.

Скорость электрохимического акта определяет скорость всего процесса только тогда, когда диффузия реагирующих частиц к электродной поверхности обеспечивает их достаточно высокую концентрацию у электрода. Относительно большой сдвиг потенциала электрода от равновесного значения может привести к такому возрастанию скорости электрохимической реакции, что приэлектродная концентрация восстанавливающегося вещества падает практически до нуля. В этом случае скорость электродного процесса перестает увеличиваться с дальнейшим ростом потенциала и определяется только скоростью доставки восстанавливаемого вещества к поверхности электрода. Если раствор не перемешивается, то незаряженные органические молекулы доставляются к электроду только за счет



диффузии. Как известно, скорость процесса стационарной диффузии выражается первым законом Фика:

$$dm = -DS \frac{dC}{dx} d\tau \quad (1.6)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии, имеющий размерность  $\text{см}^2/\text{с}$  и показывающий количество вещества, диффундирующее за 1 с через поперечное сечение раствора площадью  $1 \text{ см}^2$ ;  $S$  — площадь, через которую диффундируют частицы;  $dC/dx$  — градиент концентрации;  $\tau$  — время.

Ток, максимальное значение которого определяется скоростью подачи реагирующего вещества к поверхности электрода, называется предельным диффузионным током  $I_d$ . Значение предельного диффузионного тока определяется выражением:

$$I_d = nSFD \left( \frac{dC}{dx} \right)_{x=0} \quad (1.7)$$

где  $n$  — число электронов, участвующих в процессе;  $S$  — поверхность электрода;  $F$  — число Фарадея ( $F = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$ ).

Как следует из уравнения (1.7),  $I_d$  зависит от градиента концентрации органического вещества у поверхности электрода.

С учетом второго закона Фика

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.8)$$

предельный ток для простейшего случая линейной диффузии к плоскому электроду, размеры которого равны поперечному сечению электролизера  $S$ , можно рассчитать по уравнению:

$$I_d = nSFC \sqrt{\frac{D}{\pi\tau}} \quad (1.9)$$

Согласно этому уравнению предельный ток к плоскому электроду прямо пропорционален объемной концентрации органического вещества и корню квадратному из коэффициента диффузии. С течением времени предельный диффузионный ток падает, так как он обратно пропорционален корню квадратному из времени [1].

Несколько более сложные уравнения получаются для встречающихся в практике случаев диффузии к сферическому, а также цилиндрическому электродам [1, 3].

Предельный ток сильно зависит от перемешивания раствора. Всякое перемешивание увеличивает подачу органического вещества к поверхности электрода и, следовательно, повышает скорость электродного процесса и предельный ток.

В последнее время для количественного изучения электрохимических явлений, а также для электрохимических синтезов широкое применение получил вращающийся дисковый электрод [1, 2].

На использовании явления диффузии основан разработанный Гейровским метод полярографического анализа, который в настоящее время применяется для установления реакционной способности

и механизмов процессов электрохимического синтеза органических соединений [1, 3, 4].

Диффузионные ограничения часто определяют кинетику процессов препаративного электросинтеза органических соединений на макроэлектродах. Практический интерес представляет проведение процесса при постоянном потенциале электрода, когда скорость процесса лимитируется скоростью подвода органического вещества к электроду.

Если процесс ведется при постоянной температуре, причем объем диффузионного слоя значительно меньше объема электролита, то понижение концентрации органического вещества с течением времени подчиняется уравнению [5—7]:

$$\ln \frac{C_0}{C_\tau} = \frac{I_0 \tau}{V n F C_0} \quad (1.10)$$

где  $I_0$  — начальное значение тока;  $C_0$  — начальная концентрация органического вещества;  $C_\tau$  — концентрация органического вещества в момент времени  $\tau$ ;  $V$  — объем раствора электролита;  $\tau$  — время электролиза.

В качестве иллюстрации на рис. 1.2 приведены кинетические кривые окисления фурфурола. Как видно из этого рисунка, пересчет опытных данных для различных гидродинамических условий по уравнению (1.10) приводит к линейной зависимости между  $\ln C_0/C_\tau$  и временем электролиза. Рассчитанное по наклону прямых исходя из уравнения (1.10) число электронов, участвующих в данной электрохимической реакции, равно шести, что соответствует реакции окисления фурфурола до фурилакриловой кислоты [7].

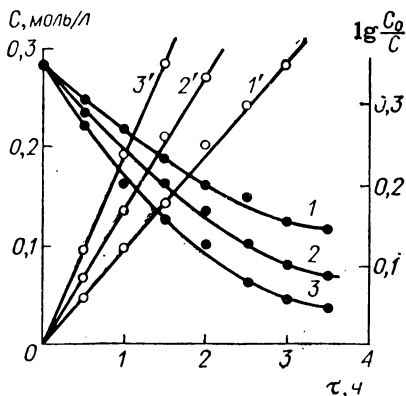


Рис. 1.2. Кинетические кривые окисления фурфурола при стационарных условиях ( $E = 1,3$  В,  $t = 15^\circ\text{C}$ ) и различных гидродинамических условиях (1 — без перемешивания; 2 — 300 об/мин, 3 — 500 об/мин) и их полулогарифмические анаморфозы (1', 2', 3').

### 1.2.2. Процессы, лимитируемые электрохимическими стадиями

Особенность реакции электрохимического синтеза состоит в том, что на поверхности электродов, где они протекают, существует двойной электрический слой, сильно влияющий на состояние молекул, которые участвуют в реакции.

Двойной слой, возникающий уже при простом опускании металла в раствор, образован зарядами на электроде и ионами противоположного знака, находящимися в растворе и притянутыми к поверхности электрода действием электростатических сил.

Согласно общепринятой в настоящее время теории Штерна [8] часть ионов максимально приближена к поверхности электрода и

образует плотную или гельмгольцевскую часть двойного слоя, а ионы находящиеся в растворе на некотором расстоянии от электрода, образуют диффузную часть двойного слоя (рис. 1.3). Плоскость, проходящая через центры максимально приближенных к поверхности ионов, получила название плоскости Гельмгольца.

Если ионы обладают специфической адсорбцией, то они адсорбируются на поверхности электрода в избыточном количестве и в диффузной части будут в этом случае находиться ионы противоположного знака.

Так как реакционный центр взаимодействующей органической молекулы не может приблизиться к поверхности электрода ближе

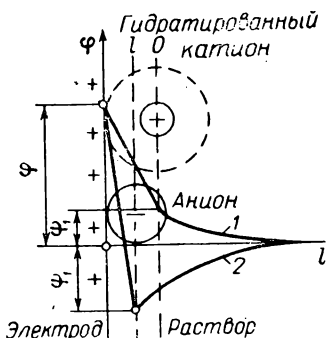


Рис. 1.3. Распределение потенциала в двойном электрическом слое:

1 — в отсутствие специфической адсорбции; 2 — при специфической адсорбции ионов;  $l$  — плоскость, проходящая через центры адсорбированных анионов — (внутренняя плоскость Гельмгольца);  $0$  — плоскость, проходящая через центры гидратированных катионов (внешняя плоскость Гельмгольца).

плоскости Гельмгольца, то скорость переноса электронов определяется не значением общего скачка потенциала между электродом и раствором  $\phi$ , а значением скачка потенциала плотной части двойного слоя  $\phi - \phi_1$ , где  $\phi_1$  — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности электрода, отнесенный к потенциалу в середине раствора.

Напряженность электрического поля в двойном слое очень велика. Она составляет  $10^6$ — $10^7$  В/см, если принять толщину гельмгольцевской части слоя равной  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  см, а падение напряжения в ней 1 В. Естественно, что такое мощное электрическое поле будет возбуждать находящиеся в нем молекулы, изменяя валентные углы и расстояния между атомами и смещая электронные плотности [9]. Напряженность электрического поля вблизи электрода очень быстро падает с расстоянием от

электрода, поэтому большая органическая молекула редко может полностью разместиться в той области пространства, где напряженность электрического поля действительно достаточно велика. Это затрудняет экспериментальное обнаружение эффекта.

Необходимость учета влияния строения двойного слоя на кинетику электродных процессов была впервые показана Фрумкинским [10]. В работах Майрановского учет  $\phi_1$ -потенциала позволил выяснить многие особенности полярографического восстановления органических соединений [4].

Так как численные значения  $\phi_1$ -потенциала в относительно концентрированных растворах, которые обычно применяются для процессов препаративного электросинтеза, относительно невелики, то в рассмотренных ниже кинетических уравнениях  $\phi_1$ -потенциал принимается равным нулю.

Еще одной отличительной особенностью электрохимических про-

цессов является возможность превращения растворителя на электродной поверхности. Наиболее часто для процессов электросинтеза органических веществ в качестве растворителя используется вода, поэтому реакции электрохимического выделения водорода и кислорода в результате разложения воды оказывают влияние на протекание электросинтеза органических веществ. Связь между силой тока и перенапряжением водорода и кислорода  $\eta$  описывается известным уравнением Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i \quad (1.11)$$

где  $a$  — перенапряжение при единичной плотности тока;  $b$  — коэффициент, характеризующий необратимость процесса.

Теоретическое обоснование этого уравнения дано во многих работах [8—10].

**Восстановительные процессы.** В тех случаях, когда ни диффузия, ни адсорбция реагирующих частиц не являются лимитирующими, скорость реакции электровосстановления определяется наиболее замедленной электрохимической стадией (или присоединением адсорбированных атомов водорода). Основы количественной теории процессов электровосстановления органических соединений были заложены трудами Антропова [8, 11, 12].

Рассмотрим процессы, в которых присоединение электронов является стадией, определяющей кинетику электровосстановления [8]. На катоде электрохимическая реакция протекает с участием окисленной  $Ox$  и восстановленной  $Red$  форм вещества по схеме:



Скорость этой двухсторонней гетерогенной реакции, выраженная в электрических единицах, определяется разностью частных токов  $\vec{i}$  и  $\overleftarrow{i}$ , характеризующих скорости прямой и обратной реакций при данном потенциале:

$$i_k = \vec{i} - \overleftarrow{i}$$

Согласно теории замедленного разряда скорость катодного процесса равна:

$$i_k = nFk_1 C'_{Ox} e^{-\frac{\alpha nFE}{RT}} - nFk_2 C'_{Red} e^{\frac{\beta nFE}{RT}} \quad (1.12)$$

где  $C'_{Ox}$  и  $C'_{Red}$  — поверхностная концентрация вещества в окисленной  $Ox$  и восстановленной  $Red$  форме соответственно;  $E$  — потенциал электрода;  $n$  — число электронов, участвующих в потенциалопределяющей стадии реакции;  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициент переноса, отвечающий доле потенциала, которая необходима для преодоления активационного барьера соответственно катодной и анодной электрохимической реакции (сумма коэффициентов переноса прямого и обратного процессов равна единице).



При большом удалении от состояния равновесия в катодную сторону, когда  $\vec{i} \gg \vec{i}$ , вместо уравнения (1.12) можно записать:

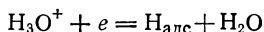
$$i_k = nFk_1 C'_{\text{Ox}} e^{\frac{anFE}{RT}} \quad (1.13)$$

или

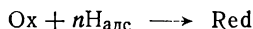
$$E = \frac{RT}{anF} \ln nk_1 F + \frac{RT}{anF} \ln C'_{\text{Ox}} - \frac{RT}{anF} \ln i_k \quad (1.14)$$

Из последнего уравнения следует, что при электронном механизме потенциал восстановления в явном виде не зависит от концентрации водородных ионов, хотя с изменением рН может меняться  $C'_{\text{Ox}}$ , а следовательно, и потенциал восстановления.

Рассмотрим второй случай, когда процесс электровосстановления лимитируется присоединением адсорбированных атомов водорода. Первая стадия процесса — разряд ионов водорода и адсорбция атомов водорода на катоде:



Вторая стадия, определяющая скорость всего процесса, — взаимодействие адсорбированных атомов водорода с восстанавливаемым веществом:



Для реализации этого механизма необходимо, чтобы разряд ионов водорода осуществлялся легче, чем разряд восстанавливаемых частиц, а присоединение адсорбированных атомов водорода к восстанавливаемому органическому веществу проходило бы с меньшими затруднениями, чем рекомбинация двух атомов водорода.

Эти условия, по-видимому, лучше всего должны выполняться на металлах, у которых замедленной стадией процесса выделения водорода является рекомбинация адсорбированных атомов водорода, т. е. на металлах восьмой группы периодической системы, а также на всех других металлах с низким перенапряжением водорода. Водородные атомы, накапливаясь на поверхности металла, при его катодной поляризации служат гидрирующим агентом подобно тому, как это происходит при каталитическом гидрировании. Отличие состоит в том, что атомарный водород поставляется за счет электрохимической реакции на катоде, а не за счет диссоциации молекулярного водорода. Ток, идущий на реакцию восстановления, может быть определен по следующему уравнению:

$$i_k = k'_1 C'_{\text{Ox}} C'_H \quad (1.15)$$

где  $C'_H$  — поверхностная концентрация атомарного водорода.

Учитывая значительное заполнение поверхности электрода водородом, в уравнение (1.15) вместо поверхностной концентрации водорода можно подставить объемную концентрацию, используя, например, уравнение изотермы Фрейндлиха:

$$i_k = k C'_{\text{Ox}} C_H^\beta \quad (1.16)$$

Для реализации данного механизма электрогидрирования стадия разряда должна протекать без задержки, т. е. равновесие между ионами и атомами водорода сохраняется при пропускании катодного тока. Это позволяет подставить значения концентрации водородных атомов из уравнения (1.16) в формулу Нернста (1.17), отражающую термодинамическую зависимость электродного потенциала от концентрации ионов и атомов водорода:

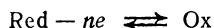
$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{H^+}}{C_H} \quad (1.17)$$

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln C_{H^+} + \frac{RT}{\beta F} \ln C_{Ox} - \frac{RT}{\beta F} \ln i_k \quad (1.18)$$

Из уравнения (1.18) следует, что в отличие от электронного механизма потенциал электрода под током в данном случае зависит от концентрации водородных ионов, причем характер этой зависимости такой же, как для потенциала обратимого водородного электрода.

**Окислительные процессы.** Рассмотрение кинетики процессов окисления органических веществ осложняется тем, что этим процессам в зависимости от природы электрода и раствора электролита сопутствует анодное растворение металла или образование на электродной поверхности окислов переменного состава. В результате характерная для многих катодных материалов прямолинейная зависимость потенциала или перенапряжения от логарифма плотности тока при анодном выделении кислорода в широком интервале плотностей тока обычно не сохраняется [10]. Поэтому кинетические особенности процесса выделения кислорода на различных металлах являются предметом широкой дискуссии [13, 14]. Однако для области потенциалов, при которых не происходит образования окислов и в то же время осуществляется процесс окисления органических веществ за счет прямого отрыва электронов, кинетические зависимости получаются несложными.

Рассмотрим реакцию



в которой стадия отрыва электронов является определяющей. При анодном процессе скорость этой двухсторонней гетерогенной реакции определяется разностью частных токов:

$$i_a = \overset{\leftarrow}{i} - \overset{\rightarrow}{i}$$

Согласно теории замедленной ионизации скорость анодного процесса равна:

$$i_a = nFk_2 C'_{\text{Red}} e^{\frac{\beta nFE}{RT}} - nFk_1 C'_{\text{Ox}} e^{-\frac{\alpha nFE}{RT}} \quad (1.19)$$

При большом удалении от состояния равновесия в анодную сторону, когда  $\vec{i} \gg \vec{i}$ , вместо уравнения (1.19) можно записать:

$$i_a = nFk_2 C'_{\text{Red}} e^{\frac{\beta n F E}{RT}} \quad (1.20)$$

или

$$E = \frac{RT}{\beta n F} \ln nFk_2 - \frac{RT}{\beta n F} \ln C'_{\text{Red}} + \frac{RT}{\beta n F} \ln i_a \quad (1.21)$$

Последнее уравнение указывает на то, что потенциал анода при электронном механизме не зависит от pH раствора.

Кроме прямого электрохимического окисления органических соединений возможно окисление различными промежуточными соединениями, образующимися на аноде в процессе разряда молекул воды или гидроксильных ионов.

Ниже представлены различные механизмы анодного выделения кислорода и значения коэффициента  $b$  в уравнении Тафеля, который может служить критерием при выяснении механизма выделения кислорода и окисления органического соединения [13]:

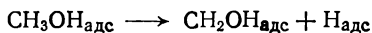
|      |  |                 |
|------|--|-----------------|
| I.   | $4\text{OH}^- \longrightarrow 4\text{M}-\text{OH} + 4e$  | 0,116           |
|      | $4\text{M}-\text{OH} \longrightarrow 2\text{MO} + 2\text{M} + 2\text{H}_2\text{O}$                             | 0,029           |
|      | $2\text{MO} \longrightarrow 2\text{M} + \text{O}_2$  | 0,015           |
| II.  | $2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{M}-\text{OH} + 2e$  | 0,116           |
|      | $2\text{M}-\text{OH} + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{MO} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$                     | 0,038 или 0,116 |
|      | $2\text{M}-\text{O} \longrightarrow 2\text{M} + \text{O}_2$  | 0,116           |
| III. | $4\text{OH}^- \longrightarrow 4\text{M}-\text{OH} + 4e$  | 0,116           |
|      | $2\text{MOH} \longrightarrow 2\text{M} + \text{M}-\text{H}_2\text{O}_2$  | 0,015           |
|      | $\text{M}-\text{OH} + \text{M}-\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}-\text{HO}_2$ | 0,015           |
|      | $\text{M}-\text{HO}_2 + \text{M}-\text{OH} \longrightarrow 2\text{M} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$        | 0,015           |
| IV.  | $2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{M}-\text{OH} + 2e$  | 0,116           |
|      | $2\text{M}-\text{OH} \longrightarrow \text{MO} + \text{M} + \text{H}_2\text{O}$                                | 0,029           |
|      | $2\text{MO} + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{MO}-\text{OH} + 2e$  | 0,016           |
|      | $2\text{MO}-\text{OH} \longrightarrow \text{M}-\text{O} + \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$          | 0,015           |
| V.   | $4\text{OH}^- \longrightarrow 4\text{M}-\text{OH} + 4e$  | 0,116           |
|      | $2\text{M}-\text{OH} \longrightarrow \text{MO} + \text{H}_2\text{O}$   | 0,015           |
|      | $\text{M}-\text{O} + \text{M}-\text{OH} \longrightarrow \text{M}-\text{O}-\text{OH}$                           | 0,015           |
|      | $\text{M}-\text{O}-\text{OH} + \text{M}-\text{OH} \longrightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  | 0,015           |

Предполагается, что на аноде образуются соединения различной устойчивости: а) радикалы  $\text{OH}$ , адсорбированные на поверхности анода (механизм IV); б) поверхностные окислы металла анода  $\text{M}-\text{O}$ ,  $\text{MO}-\text{OH}$  (механизмы I, II, IV, V); в) перекись водорода  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  (механизм III).

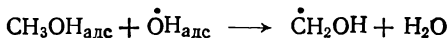
Когда замедленной стадией является не стадия отрыва электрона от окисляемой молекулы, а рассмотренные выше процессы взаимодействия этой молекулы с кислородсодержащими частицами по аналогии с восстановительными процессами, могут быть получены кинетические уравнения, в которых потенциал электрода зависит от pH раствора. Однако, как уже отмечалось выше, изменение с потенциалом состава окисных поверхностных слоев существенно искажает картину. Для области потенциалов, где окисных слоев не имеется, механизм анодных реакций довольно прост. Так, при электрохими-

ческом окислении спиртов наиболее замедленными являются неэлектрохимические стадии.

Например, при окислении метилового спирта в области потенциалов до 0,46 В замедленной является стадия дегидрогенизации с образованием адсорбированных атомов водорода:



При более положительных потенциалах окисление осуществляется адсорбированными гидроксильными радикалами:



Аналогичное объяснение справедливо для этилового спирта [15] и других органических веществ [16].

Учет равномерной неоднородности поверхности платинового электрода, на которой адсорбция различных веществ может быть описана логарифмической изотермой Темкина — Фрумкина для реакций, где замедленной стадией является дегидрогенизация с образованием адсорбированных атомов водорода, приводит к уравнению (1.22), показывающему независимость скорости процесса от pH раствора [16]:

$$i = \beta C_{\text{Red}}^a e^{\frac{\beta \pm E}{RT}} \quad (1.22)$$

Для реакций, где замедленной является стадия окисления адсорбированными радикалами  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , получаем уравнение, отражающее наблюдаемые экспериментальные зависимости скорости реакции от потенциала и активности ионов водорода  $a_{\text{H}^+}$ , т. е. от pH [16]:

$$i = \beta C_{\text{Red}}^a a_{\text{H}^+} e^{\frac{\beta \pm E}{RT}} \quad (1.23)$$

### 1.2.3. Процессы с участием катализаторов-переносчиков

Если процесс окисления или восстановления органического вещества лимитируется стадией переноса электрона, то такой процесс можно ускорить введением в раствор катализаторов-переносчиков. Катализаторами-переносчиками могут быть ионы металлов и неметаллов переменной валентности. Действие катализаторов-переносчиков рассматривается во многих работах, причем высказываются самые различные точки зрения на механизм таких реакций.

По мнению Антропова и Жищенко [1, 17], скорость всего процесса определяется скоростью подхода катализатора к веществу и к электроду. На основании этого предположения было выведено уравнение:

$$B_{\text{п}} = B_0 + B_0 \frac{n_{\text{п}} D_{\text{п}} C_{\text{п}}}{n_0 D_0 C_0} \quad (1.24)$$

где  $B_{\text{п}}$  и  $B_0$  — выход по току с катализатором-переносчиком и без него;  $n_{\text{п}}$  и  $n_0$  — число отданных или присоединенных электронов для катализатора-переносчика и для органического вещества;  $D_{\text{п}}$



и  $D_0$  — коэффициент диффузии для катализатора-переносчика и для органического вещества;  $C_n$  и  $C_0$  — молярная концентрация катализатора-переносчика и органического вещества.

Это уравнение было проверено при электроокислении антрацена до антрахинона в присутствии солей марганца, хрома и церия на анодах из платины и свинца.

Лошкаревым и Чернобаевым было показано, что для описания процессов, происходящих в растворе электролита в присутствии катализатора-переносчика, целесообразно совмещать уравнения кинетики электродных реакций с дифференциальными уравнениями химической кинетики [1, 18]. В конечном виде предложенное ими уравнение имеет вид:

$$\ln \frac{C_0 + k}{C + k} = \frac{I_{\text{Red}}^0}{VnFC_0} \quad (1.25)$$

где  $k$  — константа, зависящая от концентрации катализатора-переносчика, потенциала и гидродинамического режима;  $I_{\text{Red}}^0$  — ток, идущий непосредственно на электродную реакцию с органическим веществом.

Зависимость (1.25) является уравнением дробного, переменного порядка. Чем больше  $k$  по сравнению с  $C_0$ , тем меньше фактический порядок реакции и больше ее скорость.

На основании уравнения (1.25) можно рассчитать время, необходимое для полного восстановления или окисления органического вещества  $\tau_n$ . Действительно, для  $C = 0$

$$\tau_n = \frac{VnFC_0}{I_{\text{Red}}^0} \ln \left( 1 + \frac{C_0}{k} \right) \quad (1.26)$$

Уравнение (1.26) позволяет судить о поведении катализатора-переносчика. В то же время значение  $\tau_n$  является важной характеристикой процесса [18].

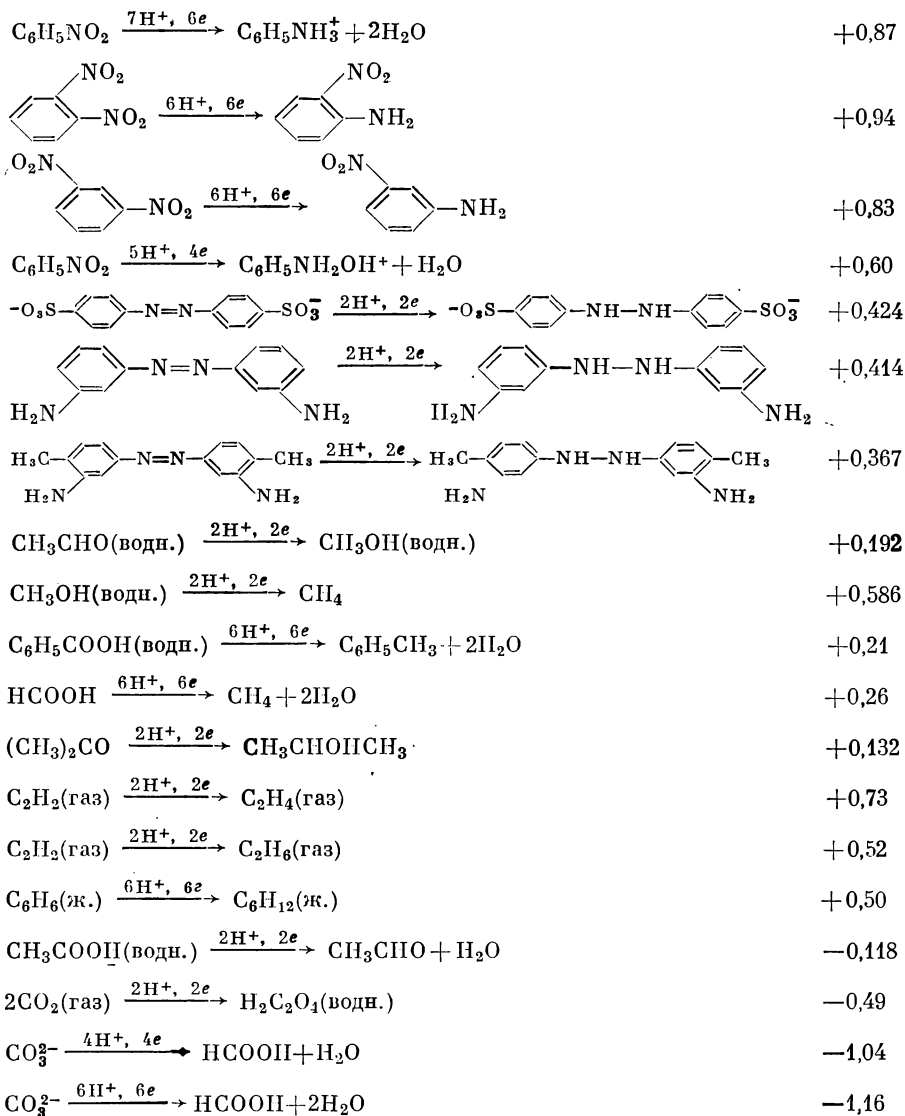
Опытные данные хорошо согласуются с предложенными уравнениями и показывают значительную эффективность использования катализаторов-переносчиков в реакциях органического электро-синтеза [1].

### 1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### 1.3.1. Термодинамически обратимые окислительно-восстановительные потенциалы

В случае прямого электрохимического процесса электрохимическая активность органического вещества должна отражать способность его молекул принимать или отдавать электроны, а также определять потенциал, при котором становится возможным переход первого электрона с электрода на молекулу органического вещества при восстановлении или обратный переход при окислении. Наиболее объективной характеристикой электрохимической активности веще-

ства для случая его обратимого окисления или восстановления является термодинамически обратимый окислительно-восстановительный потенциал данной реакции  $E^0$ . Ниже приведены стандартные электродные потенциалы \*  $E^0$  (В) реакций электровосстановления некоторых органических веществ при 25 °С в водных растворах, изученных с электрохимической точки зрения наиболее обстоятельно [19]:



\* Все значения электродных потенциалов в книге, за исключением специально оговоренных случаев, приведены по шкале нормального каломельного электрода.

Другим показателем реакционной способности органических веществ является потенциал полуволны  $E_{1/2}$ , который для обратимого процесса мало отличается по величине от обратимого термодинамического потенциала реакции и может быть легко определен из полярографических измерений. Для реакций электрохимического окисления органических веществ таким образом получены и систематизированы потенциалы окисления [20]. Некоторые потенциалы  $E_{1/2}$  (В) для наиболее интересных реакций приведены ниже (окисление органических соединений на платине в ацетонитриле на фоне перхлоратов щелочных металлов или тетраалкилзамещенных аммония):

|                                |      |                                 |      |
|--------------------------------|------|---------------------------------|------|
| Иодистый метил . . . . .       | 2,42 | Нафталин . . . . .              | 1,34 |
| Бензол . . . . .               | 2,08 | Фурфуриловый спирт . . . . .    | 1,33 |
| Хлорбензол . . . . .           | 2,07 | Азобензол . . . . .             | 1,33 |
| 1,3-Бутадиен . . . . .         | 2,03 | Трибензиламин . . . . .         | 1,27 |
| Аллиловый спирт . . . . .      | 2,0  | Гексаметилбензол . . . . .      | 1,16 |
| Бензгидрол . . . . .           | 2,0  | Фенол . . . . .                 | 1,04 |
| Толуол . . . . .               | 1,98 | <i>n</i> -Нитроанилин . . . . . | 0,97 |
| Бромбензол . . . . .           | 1,98 | <i>m</i> -Нитроанилин . . . . . | 0,90 |
| Циклогексан . . . . .          | 1,89 | Бифенил . . . . .               | 0,84 |
| Диэтиламин . . . . .           | 1,89 | Пиррол . . . . .                | 0,76 |
| Пропиламин . . . . .           | 1,63 | Нафтол . . . . .                | 0,74 |
| Бутиламин . . . . .            | 1,63 | Дифениламин . . . . .           | 0,71 |
| Тиофен . . . . .               | 1,60 | Пиридин . . . . .               | 0,70 |
| 1,4-Циклогексадиен . . . . .   | 1,60 | Анилин . . . . .                | 0,70 |
| 1,2,3-Триметилбензол . . . . . | 1,58 | <i>n</i> -Броманилин . . . . .  | 0,61 |
| <i>m</i> -Ксилол . . . . .     | 1,58 | <i>n</i> -Хлоранилин . . . . .  | 0,60 |
| Мезитилен . . . . .            | 1,55 | 1-Нафтиламин . . . . .          | 0,44 |
| Дибензиламин . . . . .         | 1,49 | Иодбензол . . . . .             | 0,18 |
| 2,4-Динитроанилин . . . . .    | 1,48 | Гидразобензол . . . . .         | 0,18 |
| Антрацен . . . . .             | 1,48 |                                 |      |

### 1.3.2. Связь между строением и электрохимической активностью органических соединений

Электрохимическая активность органического вещества зависит от распределения электронной плотности и подвижности электронов в молекуле. Поскольку при восстановлении электрон переходит с электрода на нижнюю вакантную орбиталь, а при окислении уходит с верхней занятой орбитали, потенциалы восстановления и окисления должны быть связаны с энергиями низшей вакантной и верхней занятой орбиталей. Между потенциалами восстановления и энергиями нижней вакантной орбитали, а также между потенциалами окисления и энергиями верхней занятой орбитали существует четкая корреляция, которая может быть использована для нахождения потенциалов восстановления и окисления [21, 22]. Так как вакантные и занятые молекулярные орбитали чаще всего расположены симметрично, то можно коррелировать потенциалы окисления и восстановления. Потенциалы окисления непосредственно связаны с потенциалами ионизации, а потенциалы восстановления — со сродством молекулы к электрону [23].

Маккол [24] показал взаимосвязь между потенциалом восстановления и энергией низшей вакантной орбитали молекул для сопряженных систем. Учитывая уравнение

$$nEF = \Delta H - T \Delta S \quad (1.27)$$

и считая, что  $\Delta S = \text{const}$  для определенной серии веществ, Маккол связал потенциал восстановления с изменением энтальпии  $\Delta H$ , которое находится в зависимости от энергии низшей занятой орбитали молекулы. Связь потенциала восстановления с энергией этой орбитали выражается уравнением:

$$E = \alpha + m\gamma \quad (1.28)$$

где  $\alpha$  — энергия  $\pi$ -электрона атома углерода;  $\gamma$  — интеграл изменения энергии, характеризующий переход, который соответствует двум смежным углеродным атомам.

Эта закономерность была подтверждена для ряда замещенных бензола. Расчет, проведенный для бензальдегида, бензофенона и дибензальацетона, показал, что присутствие группы  $\text{CH}_3$  в  $\alpha$ -положении к карбонильному кислороду увеличивает электронную плотность на атоме кислорода. В результате этого энергия присоединения электрона к карбонильной группе повышается и  $E_{1/2}$  сдвигается в отрицательную сторону.

Линейная зависимость между потенциалом полуволны  $E_{1/2}$  и энергией низших вакантных молекулярных орбиталей показана для орто- и пара-замещенных хинонов [25], антрацена, пирена, хризена и других ароматических углеводородов [26], енолят-анионов  $\beta$ -дикарбоновых соединений [27], 4-ацетил- и 4-винилдифенила [28].

Выведена зависимость между потенциалом полуволны  $E_{1/2}$  и энергией перехода электрона с самой высокой занятой орбитали на вакантную орбиталь [29]. Энергия перехода выражается через частоту длинноволновой полосы поглощения  $\nu$ :

$$-E_{1/2} = \frac{1}{2} h\nu + \text{const} \quad (1.29)$$

Это уравнение согласуется с опытными данными для полиядерных углеводов [30].

Показана линейная зависимость для ароматических альдегидов между  $E_{1/2}$  и разностью энергий  $\pi$ -электронов  $\Delta E_\pi$  в кислой среде и между  $E_{1/2}$  и энергией низшего молекулярного уровня альдегида в щелочной среде [31].

Безу и Чаутхури [32] рассчитали по методу молекулярных орбиталей энергию локализации электрона на кислородном атоме карбонильной группы и показали, что с возрастанием этой энергии потенциал восстановления в кислой среде сдвигается в положительную область. Качественно это подтверждено в работе [33] на примере карбонильных соединений. Введение заместителей, сдвигающих полосу поглощения в длинноволновую часть спектра, вызывает смещение потенциала восстановления в положительную сторону.



Связь между оптическими и электрохимическими характеристиками была показана для замещенных нитросоединений и производных оксазола и дивинилбензола [28].

Влияние постороннего заместителя X в молекуле типа X—A—R на электрохимическую активность группы R может проявляться через индуктивный эффект I, эффект сопряжения C и стерические факторы.

Рассмотрим это на хорошо изученном процессе восстановления активных групп у замещенных бензола. Электрофильные заместители, проявляющие —I- или —C-эффект, вызывая оттягивание электронов, уменьшают электронную плотность на активной группе и облегчают ее восстановление. Нуклеофильные заместители, проявляющие +I- или +C-эффект, повышая электронную плотность на активной группе, затрудняют восстановление этой группы.

В случае введения заместителей, имеющих I- и C-эффекты разного знака, общий эффект зависит от соотношения частных эффектов. Так, галогены, проявляющие —I-, но +C-эффект, вследствие преобладающего влияния первого облегчают восстановление, а группы OH и NH<sub>2</sub>, у которых +C-эффект преобладает над —I-эффектом, затрудняют восстановление. Так как в пара-положении бензольного ядра проявляется эффект сопряжения, то влияние характера заместителя в этом случае значительно более заметно, чем при восстановлении мета-изомеров [34].

Количественно учесть влияние электронного сдвига под действием данного заместителя X на протекание электрохимического процесса можно с помощью известных в химической кинетике полуэмпирических уравнений типа уравнения Гаммета [35, 36]. Впервые это было продемонстрировано на процессах полярографического восстановления. Если для стандартного производного бензола C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>R исходный потенциал полуволны обозначить через  $E_{1/2}^H$ , а потенциал полуволны после введения заместителя X — через  $E_{1/2}^X$ , то смещение потенциала полуволны  $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^H - E_{1/2}^X$  будет описываться уравнением:

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi} \sigma_X \quad (1.30)$$

где  $\rho_{\pi}$  — константа реакции для ароматических соединений;  $\sigma_X$  — константа заместителя Гаммета.

В случае полярографического восстановления константа реакции  $\rho_{\pi}$  отражает восприимчивость потенциала восстановления данной полярографически активной группы R к влиянию заместителя X. Эта константа для необратимых процессов зависит от характера восстанавливающейся группы R и условий эксперимента — растворителя, pH раствора, полярографического фона и т. д. Константа заместителя  $\sigma_X$  зависит от характера X и его расположения относительно функциональной группы R, но не зависит ни от характера реакции, в которую вступает группа R, ни от условий эксперимента. Эта константа отражает влияние заместителя, передаваемое реагирующей группе индуктивным путем и характеризует полярный эффект радикала C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X в целом, включая полярный индуктивный

эффект и полярный эффект сопряжения. Однако она не отражает непосредственного электронного взаимодействия между группами X и R. Поэтому эта константа может быть использована для всех мета-замещенных производных, а также для тех пара-замещенных производных, где группы R и X не имеют кратных связей.

В случае многих пара-замещенных производных бензола, когда должно быть также учтено непосредственно электронное взаимодействие между функциональной группой R и заместителем X через ароматическое ядро, используются константы  $\sigma_{p=X}^-$ . Для интерпретации полярографических данных могут быть применены константы Гаммета, значения которых приведены в работе [37]. Применимость уравнения Гаммета для полярографии была продемонстрирована в ряде работ [34, 38]. Из рис. 1.4 [34] следует, что значения  $\sigma_X$  для различных восстанавливающихся функциональных групп сильно различаются.

Уравнение Гаммета удается применить также к электродным реакциям для многих других классов органических соединений, в частности для конденсированных ароматических систем и гетероциклов. Особенно успешно это сделано для пятичленных гетероциклов: фурана, тиюфена и пиррола с заместителями в 2,4- и 2,5-положениях [38].

При полярографическом восстановлении алифатических соединений в тех случаях, когда проявляется лишь полярный эффект, а эффекты сопряжения и стерического влияния невелики, применимо уравнение, аналогичное уравнению Гаммета

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi}^0 \sigma^0 \quad (1.31)$$

где  $\rho_{\pi}^0$  — константа реакции для алифатических соединений;  $\sigma^0$  — константа Тафта (значения приведены в работе [39]).

В том случае, когда в молекуле имеется несколько заместителей, можно считать, что общее влияние этих заместителей на потенциал полуволны аддитивно:

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi} \sum \sigma_X \quad (1.32)$$

Зуман [38] вывел обобщенное уравнение:

$$\Delta E_{1/2} = p + m + s \quad (1.33)$$

где  $p$ ,  $m$ ,  $s$  — доля смещения потенциала полуволны, обусловленная соответственно полярным эффектом, эффектом сопряжения заместителя и стерическим эффектом.

В ряде случаев удачным подбором серий удается расчленить влияние различных эффектов.

Применение рассмотренных закономерностей позволяет решать многие важные вопросы электровосстановления органических соединений. Например, для ароматических производных обычно  $\rho_{\pi} > 0$ . Положительный знак константы  $\rho_{\pi}$  означает, что потенциалопределяющая стадия электродной реакции имеет нуклеофильный характер, т. е. определяется скоростью присоединения электрона к органической молекуле на электроде. В алифатических сериях значение

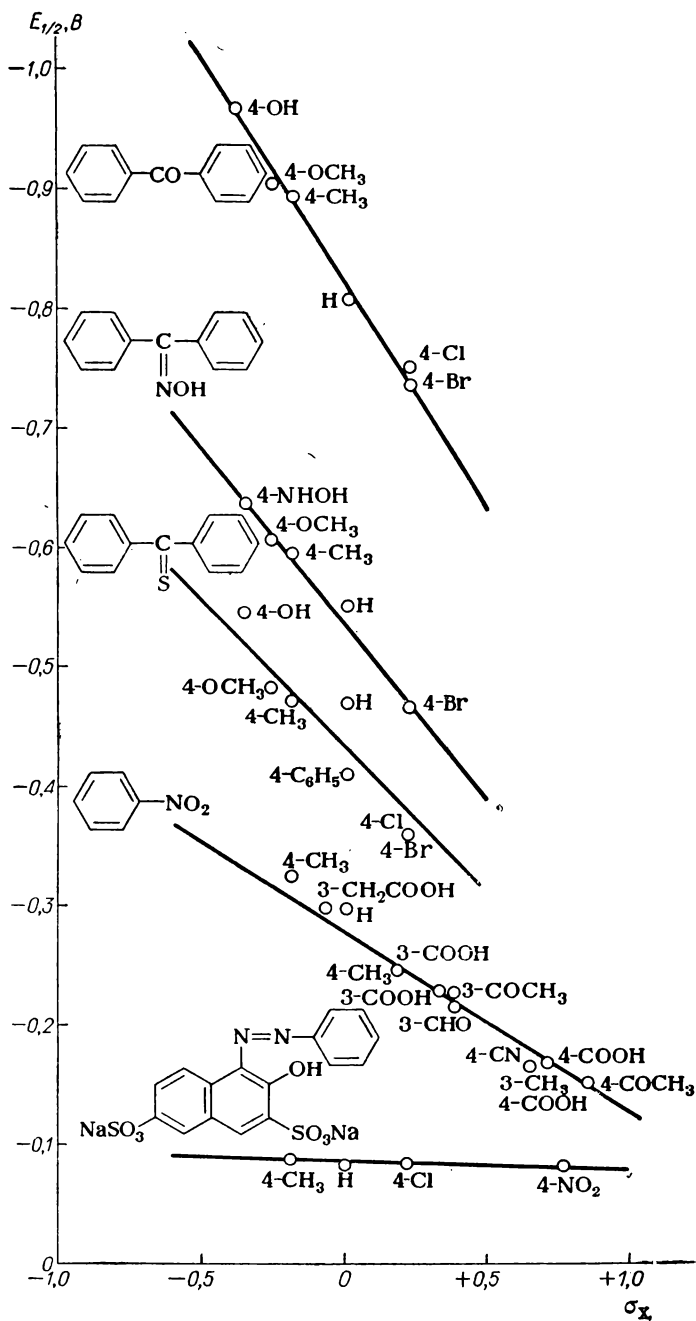


Рис. 1.4. Связь между константами заместителей  $\sigma_x$  и потенциалами полуволны замещенных производных бензола.

$p^0$  бывает как положительным, так и отрицательным. Такое изменение знака часто обусловлено изменением pH или других условий опыта [38]. Это указывает на то, что электродные реакции в алифатических сериях часто протекают по электрофильному механизму. Таким образом, данные корреляционного анализа позволяют устанавливать механизм потенциалоопределяющей стадии электродной реакции.

Изложенное выше применимо и к процессам электрохимического окисления органических соединений. Естественно, что действие различных заместителей будет противоположным тому действию, которое они оказывают на процесс электрохимического восстановления. Электрофильные заместители затрудняют электрохимическое окисление, а нуклеофильные — облегчают.

Корреляционные зависимости для анодных процессов исследовать труднее, поскольку в данном случае нет такого универсального метода, каким является полярография. Однако в последние годы появилось много работ, посвященных электрохимическому окислению органических веществ [37]. В качестве электродов обычно используют платиновые или графитовые микроэлектроды, устойчивость которых в неводных средах значительно выше.

Необходимо учитывать, что применение уравнения Гаммета к электродным процессам, являющимся типичными гетерогенными реакциями, осложняется различной адсорбируемостью соединений и другими явлениями, связанными с наличием двойного электрического слоя. При коррелировании необходимо соблюдать условия идентичности механизма, равенства  $\alpha$  и  $n$  для всех заместителей.

Кроме того, нельзя не учитывать возможности перераспределения в сильном электрическом поле двойного электрического слоя, электронной плотности в молекуле или промежуточной частице. Выполненные Хойтинком [40, 41] расчеты показали, что многие сложные ароматические и ненасыщенные органические молекулы, имеющие развитую систему сопряженных бензольных колец и кратных связей, в электрическом поле двойного слоя могут протонироваться по другим местам, чем в отсутствие электрического поля, что должно приводить к изменению механизма и направления процесса. Это хорошо объясняет подтвержденный экспериментально факт, что восстановление таких соединений в апротонных средах протекает не многоступенчато с образованием многоволновых полярограмм, а с ограниченным числом волн, что соответствует быстрому расчленению всей системы на электрохимически неактивные фрагменты.

## 1.4. ВЫБОР УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА

### 1.4.1. Электроды

Рациональный подбор электродных материалов является необходимым условием осуществления селективных электрохимических процессов. Материал электрода должен удовлетворять ряду требований, важнейшие из которых следующие [19]:

- 1) устойчивость в выбранном для электросинтеза растворе электролита;
- 2) устойчивость в электродных реакциях и к веществам, в них участвующим;
- 3) каталитическая активность в реакции, протекающей на электроде;
- 4) сохранение перечисленных свойств во времени.

**Катодные материалы.** Если в органических растворителях металлы, как правило, устойчивы, то в воде многие металлы термодинамически неустойчивы и могут растворяться с выделением водорода. Этот процесс сильно зависит от рН растворов и природы металла. Области рН, отвечающие термодинамической устойчивости металлов, в настоящее время известны почти для всех металлов и определяются по диаграммам Пурбе. Реальная устойчивость большинства металлов в отношении выделения водорода из водных растворов выше термодинамической устойчивости вследствие перенапряжения водорода и наличия на поверхности металлов пассивных пленок. Поэтому в нейтральных средах в качестве катодов могут быть использованы почти все известные металлы. Исключение составляют щелочные, щелочноземельные металлы и некоторые лантаниды, обладающие очень низкими ионизационными потенциалами. Они могут быть использованы в виде амальгам.

При выяснении соответствия материала катода второму требованию сравниваются обратимые окислительно-восстановительные потенциалы и кинетические параметры исследуемой реакции и реакции окисления металла электрода. Стандартные электродные потенциалы реакций электровосстановления рассмотрены выше. Обратимые окислительно-восстановительные потенциалы различных металлов приведены в справочниках и монографиях, так, для неводных сред — в работе [42].

Электродные процессы часто осложняются одновременным протеканием параллельных реакций. Одной из таких реакций может быть разряд молекул растворителя или ионов фона. В качестве среды чаще всего используется вода, являющаяся сильным ионизирующим растворителем. Поэтому процесс выделения водорода сопровождается целевой катодный процесс, участвует в нем и влияет на его скорость и направление.

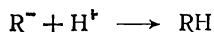
Существование связи механизма электрохимического восстановления органических веществ с механизмом выделения водорода впервые было отмечено Антроповым [8, 11, 43]. По значению и природе перенапряжения водорода металлы были разделены им на две группы. К первой группе относятся платина, никель, железо, вольфрам и другие металлы, имеющие низкое перенапряжение водорода и отличающиеся тем, что в процессе выделения водорода замедленной является стадия рекомбинации атомов водорода. Это переходные элементы, наличие неспаренных  $d$ -электронов в электронных оболочках которых способствует разряду ионов водорода. Возникающая связь между  $s$ -электроном водорода и свободной  $d$ -орбиталью металла затрудняет рекомбинацию атомов, создавая слой

адсорбированного атомарного водорода. Последний и является гидрирующим агентом на *d*-металлах IV, V, VIII групп периодической системы [44].

Ко второй группе относятся ртуть, свинец, цинк, кадмий и некоторые другие металлы, на которых кинетику выделения водорода определяет замедленный разряд ионов водорода. Это *sp*-элементы, у которых нет неспаренных *d*-электронов, вследствие чего акт разряда иона водорода затруднен. На поверхности этих металлов концентрация атомарного водорода незначительна, поэтому восстановление органических веществ на таких электродных материалах атомарным водородом маловероятно. Восстановление может идти преимущественно в результате электрохимического процесса, т. е. при непосредственном переходе электрона на молекулу органического вещества



с последующей протонизацией образующегося иона:



Адсорбированная молекула органического соединения является как бы мостиком, с помощью которого разряжается ион водорода.

Различие в механизмах восстановления органического вещества на металлах разных типов обуславливает их специфическую восстановительную активность. Легкость, с которой органические вещества подвергаются электровосстановлению на металлах второй группы, обычно характеризуется потенциалом полуволны.

Избирательность восстановления различных функциональных групп на металлах разной электрохимической природы подтверждается результатами исследований восстановления альдегидных групп в глюкозе [45] и стрептомицине [46] на различных металлах (рис. 1.5).

Кинетические параметры электрохимического выделения водорода характеризуются константами *a* и *b* в уравнении Тафеля (1.11). Значения *a* и *b* известны для подавляющего большинства металлов и некоторых сплавов в кислых, щелочных и нейтральных растворах [1, 44]. Некоторые из них приведены в табл. 1.1.

Важным кинетическим параметром реакции электрохимического восстановления является потенциал полуволны соединения для данного катодного металла. Потенциалы полуволн для ряда нитросоединений мало зависят от их природы, но существенно зависят от порядкового номера металла катода. Наиболее отрицательные потенциалы полуволн так же, как и для разряда водорода, наблюдаются у *sp*-металлов II и III групп и у некоторых *d*-металлов I, IV и V групп периодической системы [19]. О направлении катодного процесса в какой-то мере можно судить по величине *an*, определяемой по наклону поляризационной кривой и по формуле:

$$an = \frac{F}{RT} \cdot \frac{d \ln E}{d \ln \frac{I}{I_n - 1}} \quad (1.34)$$

где  $\alpha$  — коэффициент переноса;  $n$  — число электронов, принимающих участие в элементарном акте электрохимической реакции;  $E$  — потенциал электрода;  $I$  — ток при потенциале  $E$ ;  $I_n$  — предельный ток.

На рис. 1.6 [19] представлена зависимость  $\alpha n$  от порядкового номера металла катода. Чем больше значение  $\alpha n$ , тем глубже идет восстановление. На цинке, кадмии, ртути, таллии, свинце, где значение  $\alpha n$  близко к 4, нитрогруппа в *m*-нитробензолсульфокислоте

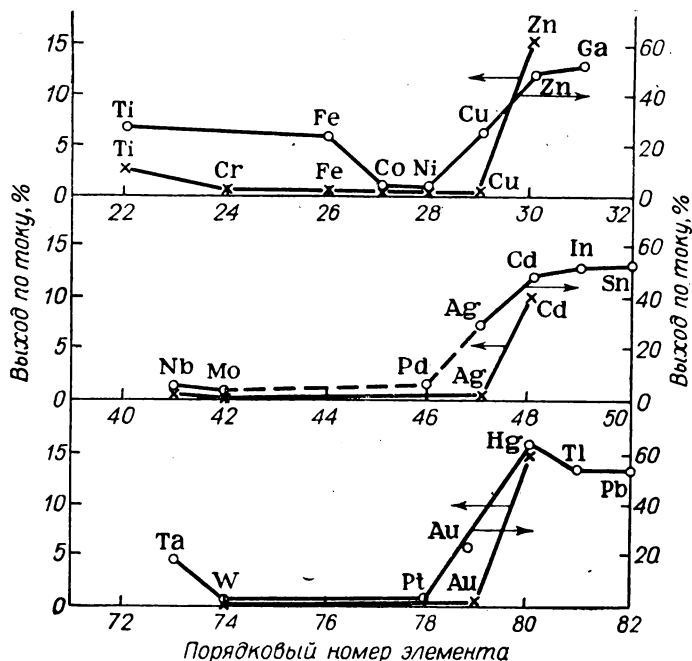


Рис. 1.5. Зависимость выходов по току продуктов восстановления стрептомицина (x) и глюкозы (o) от порядкового номера катодного металла в периодической системе.

восстанавливается до аминогруппы. На остальных металлах, где  $\alpha n \approx 1$ , восстановление идет до производных гидроксиламина.

Изложенные выше положения несколько облегчают выбор материала катода, однако исчерпывающих рекомендаций по этому вопросу все же дать нельзя. Известны факты, когда вещества с успехом восстанавливаются на металлах как первой, так и второй группы. Например, алифатические нитрилы хорошо восстанавливаются на платинированной платине, губчатом никеле, а также губчатой меди и не восстанавливаются на других металлах со средним перенапряжением водорода.

Отсутствие влияния электрохимической природы металла установлено при электрохимическом восстановлении нитрофенолов до аминфенолов [47], пентаэритрозы до пентаэритрита [48]. Наиболее высокие выходы пентаэритрита получены на амальгмированном

Таблица 1.1

Значения констант  $a$  и  $b$  в уравнении Тафеля для реакции  
катодного выделения водорода

| Металл                              | Кислая среда |           | Щелочная среда |           |
|-------------------------------------|--------------|-----------|----------------|-----------|
|                                     | $a$          | $b$       | $a$            | $b$       |
| Платина (гладкая) . . . . .         | 0,3          | 0,14      | 0,31           | 0,097     |
| Платина (платинированная) . . . . . | 0,1          | 0,13      | —              | —         |
| Вольфрам . . . . .                  | 0,23         | 0,04      | —              | —         |
| Палладий . . . . .                  | 0,24         | 0,03      | 0,53           | —         |
| Титан . . . . .                     | 0,5—0,7      | 0,12—0,23 | 1,4—1,6        | 0,20—0,27 |
| Кобальт . . . . .                   | 0,62         | 0,140     | 0,60           | 0,14      |
| Никель . . . . .                    | 0,63         | 0,11      | 0,64           | 0,100     |
| Железо . . . . .                    | 0,70         | 0,125     | 0,76           | 0,112     |
| Серебро . . . . .                   | 0,95         | 0,116     | 0,73           | 0,12      |
| Медь . . . . .                      | 0,80         | 0,115     | 0,96           | 0,12      |
| Олово . . . . .                     | 1,24         | 0,116     | 1,28           | 0,23      |
| Цинк . . . . .                      | 1,24         | 0,118     | 1,20           | 0,12      |
| Кадмий . . . . .                    | 1,40         | 0,126     | 1,05           | 0,16      |
| Ртуть . . . . .                     | 1,415        | 0,113     | 1,51           | 0,105     |
| Свинец . . . . .                    | 1,56         | 0,11      | 1,36           | 0,25      |
| Таллий . . . . .                    | 1,55         | 0,140     | —              | —         |

свинце и платине — катодах, резко различающихся по своей природе, механизму выделения водорода и восстановления органических соединений.

На механизм и кинетику процесса влияют условия адсорбции молекул восстанавливаемого соединения, которые в первую очередь определяются нулевой точкой металла катода. При потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда, создаются наиболее благоприятные условия для адсорбции неполярных молекул. Так как органические вещества в подавляющем большинстве малополярны, как правило, необходимо подобрать для электровосстановления такой материал, чтобы электролиз протекал при потенциале, возможно более близком к потенциалу нулевого заряда [49]. Потенциалы нулевого заряда  $E_{н.з}$  (В) различных электродов по водородной шкале приведены ниже:

|                                |         |                          |       |
|--------------------------------|---------|--------------------------|-------|
| Двуокись свинца . . . . .      | 1,85    | Железо . . . . .         | —0,37 |
| Платина окисленная . . . . .   | 0,4—1,0 | Молибден . . . . .       | —0,39 |
| Теллур . . . . .               | 0,56    | Висмут . . . . .         | —0,40 |
| Родий . . . . .                | 0,28    | Хром . . . . .           | —0,45 |
| Графит . . . . .               | 0,25    | Кобальт . . . . .        | —0,48 |
| Золото . . . . .               | 0,23    | Германий . . . . .       | —0,60 |
| Платина . . . . .              | 0,18    | Свинец . . . . .         | —0,60 |
| Уголь активированный . . . . . | 0,0—0,2 | Цинк . . . . .           | —0,65 |
| Серебро . . . . .              | 0,05    | Ниобий . . . . .         | —0,66 |
| Медь . . . . .                 | —0,03   | Таллий . . . . .         | —0,67 |
| Ртуть . . . . .                | —0,20   | Кадмий . . . . .         | —0,68 |
| Сурьма . . . . .               | —0,20   | Галлий . . . . .         | —0,69 |
| Палладий . . . . .             | —0,34   | Индий . . . . .          | —0,80 |
| Олово . . . . .                | —0,35   | Амальгама натрия         |       |
| Никель . . . . .               | —0,36   | [5,58% (мол.)] . . . . . | —1,82 |
| Вольфрам . . . . .             | —0,36   |                          |       |



Близость нулевых точек амальгам щелочных металлов к их стационарным потенциалам, по-видимому, является одной из важных причин легкости протекания на них процессов восстановления ряда органических веществ. Возможность разряда ионов щелочных металлов на ртути с образованием амальгам следует учитывать при проведении электролиза в щелочных и нейтральных средах. Даже

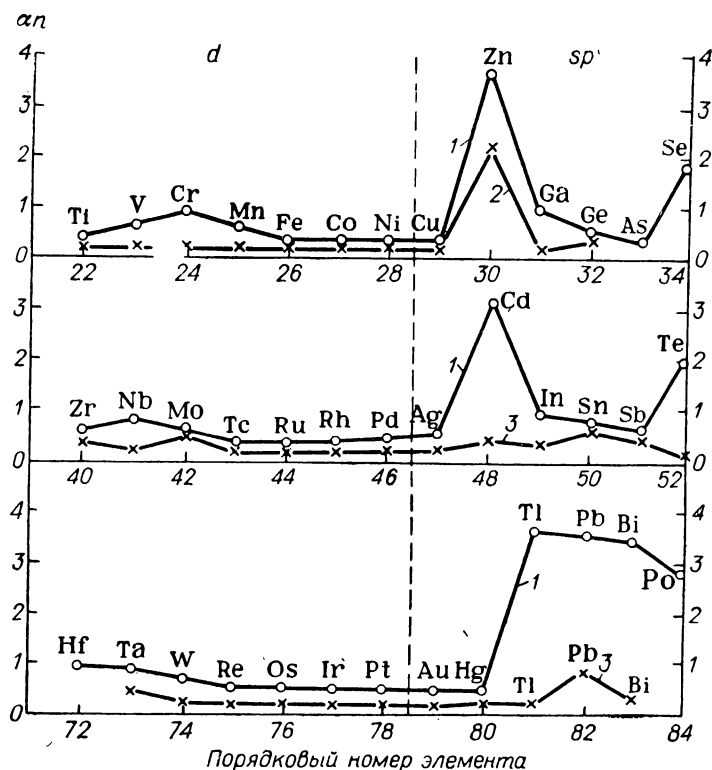


Рис. 1.6. Зависимость  $\alpha n$  от порядкового номера металла в периодической системе элементов в 0,01 *M* растворе натриевой соли *m*-нитробензолсульфокислоты (1), 0,005 *M* растворе 2,4,6-тринитробензойной кислоты (2) и в 0,0005 *M* растворе нитробензола (3) (фоновый раствор — 0,5 *M* раствор  $K_2SO_4$ ).

при очень малом содержании щелочного металла потенциал нулевого заряда ртути резко смещается в сторону отрицательных значений, что существенно сказывается на течении процесса электровосстановления [50].

Внедрение металлов в поверхность катода при электролизе — явление широко распространенное [51—53]. Щелочные металлы осаждаются на кадмий, олове, свинце и цинке при электролизе водных нейтральных и щелочных растворов, содержащих ионы щелочных и щелочноземельных металлов [45]. Сильнее проявляется внедрение щелочных металлов при электросинтезе органических

соединений в апротонных органических растворителях вследствие затруднения процесса выделения водорода.

Внедрение металлов изменяет электрохимические характеристики катодов. Например, при внедрении натрия резко сдвигаются в отрицательную сторону нулевые точки катодных металлов. Так, нулевая точка интерметаллического соединения свинца, содержащего 1% Na, лежит при потенциале  $-0,85$  В, а соединения состава  $\text{NaPb}_3$  — при  $-2,5$  В [51]. При внедрении щелочных металлов также повышается перенапряжение водорода на свинце, серебре, олове, цинке, алюминии и других металлах [51, 54]. Так, на алюминии перенапряжение водорода растет во времени по мере внедрения калия и формирования интерметаллического соединения. Общий подъем перенапряжения достигает  $0,6$  В [45].

Таким образом, внедрение щелочных металлов в материал катода не только способствует улучшению адсорбции нейтральных органических молекул, но одновременно приводит к заметному повышению перенапряжения выделения водорода, что также вызывает снижение доли тока, идущего на процесс выделения водорода.

Каталитический эффект материала катода в процессах электролиза остается во многих случаях невыясненным. В теории катализа каталитические свойства металлов связываются с их электронным строением. Переход электронов с  $d$ -орбитали на  $s$ -орбиталь и наоборот приводит к возникновению свободных валентностей у поверхностных атомов металлов, что способствует адсорбции молекул органических соединений и деформации связей в них, облегчающих акт восстановления. Относительное число свободных валентностей («вес»  $d$ -состояний) коррелирует с каталитической активностью: чем выше вес  $d$ -состояний, тем выше каталитическая активность металла.

Исследование сплавов никеля и меди разного состава, а следовательно, с разным весом  $d$ -состояний, позволило установить влияние электронного строения на адсорбцию и механизм электровосстановления  $n$ -нитробензойной кислоты. На сплавах, содержащих больше 60% никеля, энергия активации ниже, что указывает на ослабление связи металл — водород и на электрокаталитический механизм восстановления адсорбированным водородом. При переходе к сплавам с меньшим содержанием никеля возрастает доля тока, расходуемая на восстановление органического вещества по электронному механизму [55].

Каталитический эффект металла электрода связан с природой активных центров на его поверхности. Согласно мультиплетной теории Баландина необходимо определенное геометрическое и энергетическое соответствие органической молекулы и активных центров металла, с которыми образуются связи вследствие адсорбции. Например, высокая эффективность цинкового катода при электровосстановлении стрептомицина [46, 56] объяснена тем, что альдегидная группа прочно адсорбируется поверхностью металла. Если учесть, что длина связи  $\text{C}=\text{O}$  и расстояние между атомами цинка в кристаллической решетке близки, становится очевидным геометрическое

соответствие претерпевающей изменение группы  $C=O$  и адсорбционных центров металлического цинка. При адсорбции образуется мультиплетный комплекс, в результате чего происходит перераспределение связей, облегчающее протекание катодного процесса. Как известно, цинк проявляет высокую восстановительную активность к карбонильной группе не только в стрептомицине, но и в ацетоне и других карбонильных соединениях [19].

Необходимость учета влияния геометрического подобия адсорбционных центров металла и реагирующей молекулы отмечена и при электровосстановлении 2-бутин-1,4-диола. Установлено, что на меди, серебре, никеле, кобальте, палладии, атомные радиусы которых меньше длины связи  $C\equiv C$ , образуется *цис*-диол, а на металлах с большими радиусами атомов — свинце, олове, кадмии, амальгаме меди — *транс*-изомер. Вероятно, для образования *транс*-изомера необходима деформация связи  $C\equiv C$ .

Неожиданные эффекты получаются при использовании не чистых металлов, а сплавов. На свинцовом электроде в кислой среде ацетон восстанавливается преимущественно до изопропилового спирта. В тех же условиях на меди он не восстанавливается, в то время как на катодах из медно-свинцовых сплавов кроме изопропилового спирта со значительным выходом образуется пинакон. Эффективно восстанавливается ацетон до пинакона на графитовом катоде, покрытом ртутью, в то время как ни на графите, ни на ртути таких высоких выходов пинакона при электровосстановлении ацетона получить не удастся. В большинстве случаев предвидеть такие эффекты не представляется возможным. Поэтому для выбора оптимального электродного материала целесообразно проводить хотя бы грубо ориентировочные испытания восстановительной способности изучаемого вещества на всех имеющихся в распоряжении образцах электродных материалов, а также некоторых сплавах и только после этого подвергать более детальному исследованию материалы, показавшие наибольшую активность. При этом необходимо обращать внимание не только на чистоту материалов, предварительную подготовку их поверхности, но и на микроструктуру электрода. Например, существенное значение имеет метод изготовления электрода (отливка, ковка или штамповка); сказывается даже температура формы, в которую отливается электрод.

Нестабильность электродов во времени обусловлена тем, что в процессе работы во многих случаях поверхность электродов разрушается, становится губчатой, что снижает перенапряжение водорода, изменяет условия диффузии и т. п. Определенное влияние на активность катода может оказать модифицирование его поверхности, связанное с образованием интерметаллических соединений и гидридов, наводороживанием и т. п. Для устранения подобных эффектов в длительном электролизе целесообразно активный слой металла наносить тонким слоем на инертную основу и заменять его по мере отработки, применяя какой-либо удобный метод. Например, при работе в щелочных растворах целесообразно использовать никелевый электрод, на который электролитически осаждается

слой олова или цинка. Подробнее о методе активации электродов см. на стр. 66.

**Анодные материалы.** Выбор материалов для анодов затрудняется тем, что при анодной поляризации большинство металлов подвергается растворению. В качестве материала для анодов могут быть использованы только те металлы, которые остаются устойчивыми при потенциалах более положительных, чем это требуется для выделения кислорода. При таком условии анодами могут быть платиновые металлы, золото, графит и высшие окислы некоторых металлов с большой долей ковалентности в связи  $Me-O$ . Кроме химической стойкости эти соединения должны обладать высокой электропроводностью. Очень небольшое число окислов удовлетворяет этому требованию, большинство же при комнатной температуре являются диэлектриками или полупроводниками с широкой запрещенной зоной.

По электропроводности и химической устойчивости для кислых сред наиболее подходят окислы платиновых металлов, свинца и марганца. В щелочных растворах в качестве анодов могут быть использованы графит, платиновые металлы, металлы подгруппы меди, а также железо, кобальт, никель, которые при определенных условиях пассивируются в щелочном растворе и не подвергаются анодному растворению.

Особенность анодных процессов заключается в неустойчивости многих даже благородных металлов при анодной поляризации в присутствии органических веществ. Например, расход платины при электрохимическом синтезе диметилового эфира себациновой кислоты в 300 раз превышает расход платины при электрохимическом получении персульфата аммония [57]. В присутствии нитрилов платина разрушается настолько энергично, что применение ее в подобных синтезах, по-видимому, экономически не оправдано.

Значительная коррозия платинового анода в процессах электро-синтеза потребовала проведения многочисленных исследований для подбора более доступных анодных материалов, стойких в условиях электролиза.

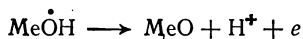
Для подбора материала анода в соответствии с третьим требованием к электродным материалам (см. стр. 24) необходимы сведения о кинетических параметрах исследуемой реакции электроокисления органического соединения и реакции выделения кислорода, сопровождающей все анодные процессы в водных растворах. Перенапряжение кислорода зависит от природы металла и состояния его поверхности. В общем, можно считать, что перенапряжение кислорода тем ниже, чем выше энергия образования высшего окисла металла анода или чем выше энергия адсорбции кислорода.

В отличие от катодного выделения водорода прямолинейная зависимость  $\eta - \lg i$  [см. уравнение (1.11)] при анодном выделении кислорода не сохраняется в широком интервале плотностей тока. На поляризационных кривых может наблюдаться несколько прямолинейных участков, причем наклоны их будут разными. Это является следствием изменения механизма выделения кислорода в зависимости от потенциала, продолжительности поляризации, условий

опыта. Присутствие на поверхности анода кислорода либо в виде хемосорбированных атомов, либо в виде окислов металла анода разной природы влияет на кинетику, механизм и даже на направление анодной реакции [40]. Поэтому выяснение механизмов реакций электрохимического окисления органических веществ, влияния на них природы материала анода невозможно без учета природы и свойств окислов, образующихся при анодном выделении кислорода.

Связь природы поверхностных кислородных соединений с механизмом анодных реакций больше всего исследовалась на платине [58—60], родии [61], иридии [62—64], палладии [65], рутении [63, 66], золоте [67] — металлах наиболее стойких и активных в анодных процессах.

Несмотря на некоторые различия, для всех этих металлов можно дать общую схему изменения состояния поверхности анода при поляризации. Начинается хемосорбция кислорода в виде кислород-содержащих частиц ( $\text{OH}^-$ ,  $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) при потенциалах 0,7—0,9 В:

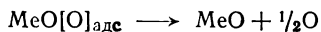


Показано [68], что хемосорбция кислорода на платине начинается уже при 0,3—0,4 В. При 0,6—0,65 В на иридии и 1,0—1,5 В на остальных рассматриваемых металлах заканчивается формирование монослоя хемосорбированного кислорода с формальной стехиометрией  $\text{Me}-\text{O}$ , отвечающей низшему окислу.

При  $E > 1,0 \div 1,5$  В происходит образование высшего окисла металла, содержащего лабильный кислород:



Выделение кислорода идет через этот поверхностный окисел:



При  $E > 2,0 \div 2,1$  В образуются фазовые слои низшего окисла под слоем высшего окисла  $\text{MeO}[\text{O}]_{\text{адс}}$ .

Окислы, кислород которых непосредственно связан с металлом анода, в выделении кислорода участия не принимают. Возрастание прочности связи  $\text{Me}-\text{O}$  приводит к увеличению энергии активации распада поверхностных кислородных соединений, росту перенапряжения кислорода и снижению электрохимической активности окисных соединений. Со сдвигом потенциала в анодную сторону прочность связи  $\text{Me}-\text{O}$  повышается.

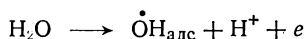
Поверхностные окислы играют важную роль в анодном окислении веществ [68—71]. Примером влияния природы хемосорбированного кислорода на направление процесса может служить окисление пропилена на платине, где оно идет до углекислого газа и воды, и на золоте, где образуются карбонильные соединения [67]. Этот факт связывается с различной природой окислов. На золоте при потенциалах более положительных, чем 1,35 В, кислород находится

в более прочно связанной форме. В силу меньшего сродства этого металла к водороду по сравнению с платиной адсорбция углеводородов не ведет к дегидрированию и деструкции молекулы пропилена.

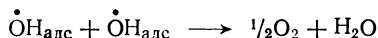
Другим примером влияния природы хемосорбированного кислорода является окисление гидразина на платине при потенциалах меньше 0,9 В [72], что объясняется каталитическим влиянием адсорбирующихся в этой области гидроксильных ионов. Прекращение окисления при более положительных потенциалах авторы связывают с тормозящим действием поверхностных окислов платины.

Аналогичный эффект обнаружен при окислении на платине щавелевой кислоты [73]. Окисление протекает только при потенциалах ниже 1,3 В, при более положительных потенциалах наблюдается исключительно выделение кислорода.

Аноды из двуокиси свинца отличаются высоким перенапряжением кислорода, причем скорость выделения кислорода лимитируется стадией разряда молекул воды с образованием радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  [93]



и их рекомбинацией с выделением кислорода [37]:



Наличием адсорбированных радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  объясняется окисление фурфурола до  $\beta$ -формилакриловой кислоты, протекающее на двуокиси свинца с высоким выходом [7]. На платине при потенциале окисления радикалы  $\dot{\text{O}}\text{H}$  отсутствуют, поэтому фурфурол не окисляется.

На анодах из двуокиси свинца спирты окисляются до жирных кислот, хинолин — до никотиновой кислоты [57].

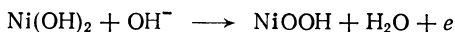
Графит, подобно благородным металлам, устойчив в кислой и щелочной среде. Он обладает высокой электропроводностью, близкой к электропроводности металлов, и довольно высоким перенапряжением кислорода. В условиях анодной поляризации поверхность графита покрыта хемосорбированным кислородом. При анодной поляризации состав, природа и прочность окислов изменяются в зависимости от потенциала и состава электролита. Графит используется в качестве анода во многих органических электросинтезах. На графите идет электрохимический синтез кетонов путем окисления вторичного спирта, образующегося прямо в электролизере при пропускании олефина через концентрированную серную кислоту [75].

Достаточно электропроводными и химически стойкими оказались окисные пленки, получаемые в щелочных растворах электролитически при определенных потенциалах на некоторых переходных металлах: меди, никеле, кобальте, железе. Есть сообщения об окислении органических веществ, относящихся к разным классам, на электродах такого типа. Исследование окисления гладкого никеля в 1 н. растворе KOH [76] показало, что при потенциале 0,2 В

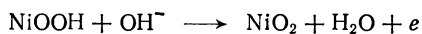
образуется слой гидратированного окисла никеля в результате разряда гидроксильных ионов:



При  $E \geq 0,55$  В степень окисления никеля повышается и вследствие разряда гидроксильных ионов образуется  $\text{NiOOH}$ :



При продолжении поляризации до 0,7 В происходит дальнейшее повышение степени окисления никеля и выделение кислорода:



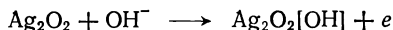
Механизм выделения кислорода меняется с изменением окисленности поверхности. На окисноникелевом катализаторе первичные спирты окисляются до жирных кислот, вторичные спирты и амины — до кетонов, первичные амины — до нитрилов [77].

Процесс окисления органических соединений на окиснокобальтовом аноде имеет большое сходство с окислением на окисноникелевом аноде [78].

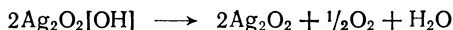
Окисномедный электрод получается при анодной поляризации меди в щелочном растворе. При 0,4—0,5 В на поверхности анода происходит образование слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  и адсорбция кислородсодержащих частиц [65, 79]. При 0,7 В степень окисления меди повышается и образуется  $\text{CuO}$ , а при более высоком потенциале начинается выделение кислорода. Если концентрация щелочи недостаточно велика, может начаться растворение меди.

Исследование механизма электрохимического выделения кислорода показало возможность протекания процесса по схеме, где лимитирующей является стадия разряда иона  $\text{O}^-$  [80] или ионов  $\text{OH}^-$  [65]. На окисномедном аноде амины окисляются до нитрилов и альдегидов [81].

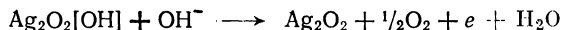
Выделение кислорода на окисносеребряном аноде в щелочном растворе связано с наличием на поверхности двух окислов [60]: при 1,2 В образуется низший окисел  $\text{Ag}_2\text{O}$ , а при 1,45 — окисел  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , отвечающий более высокой степени окисления. Первая стадия выделения кислорода — разряд иона  $\text{OH}^-$  и адсорбция радикала  $\dot{\text{O}}\text{H}$ :



Механизм второй стадии зависит от потенциала анода. При 1,55—1,70 В лимитирующей является стадия рекомбинации атомов кислорода:



При потенциалах 1,9—2,1 В замедлен разряд гидроксильных ионов:



Окисносеребряный анод оказался электрохимически активным по отношению к аминоксоединениям [82].

Особое место среди окисных анодов занимают магнетитовые аноды, активной частью которых является  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Благодаря химической стойкости в слабнокислой и щелочной среде, а также относительно высокой электропроводности они применялись в производстве хлора и щелочей. Вследствие низкого перенапряжения кислорода ( $a = 0,75 \div 0,8$  В;  $b = 0,054 \div 0,062$  В) [83] на магнетитовых анодах не окисляются трудноокисляемые органические соединения. Эту особенность используют для электролиза растворов органических веществ без диафрагм.

При поляризации на поверхности анода обычно происходит ряд глубоких превращений, которые изменяют его нулевую точку, электропроводность, перенапряжение кислорода.

Чистый металл под действием анодного тока покрывается хемосорбированным кислородом и кислородсодержащими частицами, окислами разных степеней окисления, характеризующимися разной энергией связи с металлом. Если в качестве анода использовались фазовые окислы  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , то при поляризации меняется их стехиометрия и полупроводниковые свойства [68—70]. Установлены нефазовые непрерывные изменения состава многих окисных электродов. На один атом металла в окисле может приходиться следующее число атомов кислорода:

|                             |           |          |
|-----------------------------|-----------|----------|
| Оксисомарганцевый . . . . . | 1,85—1,98 | [84]     |
| Оксисоникелевый . . . . .   | 1,2—1,6   | [85]     |
| Оксисожелезный . . . . .    | 0,8—0,9   | [86]     |
| Оксисоплатиновый . . . . .  | 1,6—3,0   | [59, 87] |

Чаще всего низшие окислы имеют стехиометрический избыток кислорода и являются полупроводниками  $n$ -типа, высшие окислы имеют недостаток кислорода и являются полупроводниками  $p$ -типа. Чем больше состав окисла отличается от стехиометрического, тем больше его проводимость. При анодной поляризации увеличивается содержание кислорода, что приводит к изменению количества носителей заряда и даже их знака. Обоеднение поверхностного слоя носителями заряда вызывает возникновение объемного заряда в полупроводнике и увеличение потенциала анода.

Таким образом, при рассмотрении механизма и кинетики реакции электрохимического окисления необходимо учитывать полупроводниковые особенности окисных анодов.

Кинетика и механизм анодных процессов во многом определяются условиями адсорбции участников реакции — органических молекул и окисляющих кислородсодержащих частиц. Условия адсорбции существенно зависят от заряда поверхности.

Образование окислов в процессе электролиза или при предварительном формировании окисной поверхности электрода приводит к заметному повышению работы выхода электрона и, как следствие этого, к сдвигу нулевой точки в область более положительных потенциалов (относительно водородного электрода) [88, 89]:

|                      |      |         |       |                  |      |                     |       |                    |
|----------------------|------|---------|-------|------------------|------|---------------------|-------|--------------------|
| Анод . . . . .       | Pt   | PtO     | Pb    | PbO <sub>2</sub> | Ag   | Ag <sub>окисн</sub> | Fe    | Fe <sub>пасс</sub> |
| $E_{н. з}$ . . . . . | 0,11 | 0,4—1,0 | —0,65 | 1,8              | —0,7 | 0,6                 | —0,35 | 0,34               |



Особенность анодных процессов состоит в том, что кроме заряда поверхности на адсорбцию органических молекул влияет адсорбция кислорода и кислородсодержащих частиц. Для платины установлено, что максимум адсорбции органических веществ в области двойного слоя приходится на 0,4—0,8 В. При 0,7—0,9 В начинается хемосорбция кислорода на поверхности, вследствие чего адсорбция органических молекул резко падает, доходя почти до нуля при 2,1—2,4 В, т. е. при потенциалах, отвечающих монослойному окисному покрытию [90, 91]. Однако присутствие хемосорбированного кислорода на поверхности не создает непреодолимых преград для адсорбции органических молекул. При высоких анодных потенциалах на платине обнаружены [88, 92] два интервала потенциалов высокой адсорбции нейтральных молекул  $2,0 \div 2,3$  и около 2,8 В. Установленное явление делает реальным протекание окисления через адсорбцию органических молекул на поверхностных окислах [93] и указывает на возможность интенсивного ведения процесса электрохимического окисления при высоких анодных потенциалах.

Основное внимание исследователей направлено на разработку и внедрение в электрохимический синтез окисных анодов. Весьма перспективными являются окисносвинцовые  $PbO_2$ , окисномарганцевые  $MnO_2$  и магнетитовые  $Fe_3O_4$  аноды.

Слой двуокиси свинца на поверхности свинца можно получить путем анодной поляризации свинца в растворе серной кислоты. Однако образующийся слой двуокиси свинца довольно порист, и коррозия свинцового анода остается весьма значительной. Более устойчивые аноды могут быть получены электролитическим осаждением двуокиси свинца на графите, никеле и тантале [94, 95]. В ряде электрохимических синтезов с успехом могут быть использованы аноды, целиком изготовленные из двуокиси свинца [96].

Двуокись марганца также можно электролитически осадить на графитовую основу, но эти аноды обладают значительно более низкой коррозионной стойкостью [97].

Электроды из магнетита чаще всего получают отливкой. Для приготовления шихты используют природный магнетит [98], содержащий небольшой избыток свободной окиси железа  $Fe_2O_3$ . Лучшими механическими свойствами обладает магнетит, приготовленный металлокерамическим методом [99]. В лабораторных условиях наиболее простой метод получения магнетитовых электродов заключается в прогревании стальных электродов в атмосфере водяного пара при 900—1000 °С в течение 10—20 ч [100].

Сравнительные данные о коррозионной стойкости некоторых окисных электродов приведены в табл. 1.2.

Новым видом электродных материалов являются многослойные аноды с каталитическим активным слоем окислов металлов платиновой группы. Основой таких анодов являются металлы, образующие при анодной поляризации окисные пленки, которые обладают запорными свойствами: тантал, ниобий, цирконий и чаще всего титан. Особенно высокое перенапряжение выделения кислорода наблюдается на окиснородиевых танталовых анодах [101], благодаря чему их можно применять для окисления наиболее трудноокисляемых органических соединений, например алифатических и ароматических углеводородов.

Таблица 1,2

## Коррозионная стойкость окисных электродов

| Материал анода                       | Удельное<br>объемное<br>сопротивле-<br>ние, Ом·см | Метод<br>изготовления | Плот-<br>ность<br>тока,<br>А/см <sup>2</sup> | Время<br>испыта-<br>ния,<br>сут | Коррозия<br>за 1 сут,<br>г/см <sup>2</sup> |
|--------------------------------------|---|-----------------------|--|---------------------------------|--|
| Двуокись свинца                      | 0,0003  | Осаждение             | 0,04   | 42                              | 0,7  |
| Двуокись олова                       | 0,06  | Прессование           | 0,05   | 30                              | 13,0                                       |
| Магнетит                             | 0,7   | Литье                 | 0,05   | 30                              | 196,0                                      |
|                                      | 0,03  | Прессование           | 0,05   | 31                              | 207,0                                      |
| Магнетит + 5% дву-<br>окиси титана   | 0,62  | »                     | 0,05   | 30                              | 145,0                                      |
| Окись железа + 5%<br>двуокиси титана | 1,1   | »                     | 0,05   | 25                              | 2,7  |

Окислы переходных металлов лучше, чем сами металлы, катализируют процессы окисления и дегидратации. Можно ожидать, что аноды с активными окисными слоями будут обладать кроме высокой стойкости заметной каталитической активностью к тем или другим реакциям анодного окисления органических веществ. Наибольшей каталитической активностью в реакциях анодного окисления хлоридов и хлорирования олефинов отличаются аноды, в состав активного слоя которых входит двуокись рутения  $\text{RuO}_2$  [45]. На окисном рутениево-титановом аноде наблюдается самое низкое перенапряжение хлора из всех известных анодных материалов.

Такие аноды должны найти применение в области прямого электрохимического хлорирования органических соединений.

## 1.4.2. Растворители

Растворители, применяемые в процессах электрохимического синтеза, должны отвечать следующим требованиям:

1) растворитель должен быть устойчивым в области потенциалов, необходимой для осуществления процесса восстановления или окисления данного органического соединения;

2) в растворителе должны хорошо растворяться электропроводящие добавки, так называемые фоновые электролиты, причем образующиеся растворы должны обладать достаточно высокой электропроводностью (не ниже 0,01 См/м).

3) растворитель должен хорошо растворять органическое вещество, подвергающееся электрохимическому превращению (правда, в последнее время показано, что эмульгирование органического вещества, которое в данном растворителе не растворяется, часто приводит к хорошим результатам).

Наиболее важными свойствами растворителей являются их диэлектрическая проницаемость и кислотно-основные свойства. По этим свойствам Бренстед разбил все растворители на 8 классов (табл. 1.3).

Классификация растворителей по Бренстеду [102]

| Класс<br>растворителя | Полярные         |                 |  | Малополярные     |                 |  |
|-----------------------|------------------|-----------------|--|------------------|-----------------|--|
|                       | кислот-<br>ность | основ-<br>ность | пример                                       | кислот-<br>ность | основ-<br>ность | пример                                   |
| Амфотерный            | +                | +               | Вода<br>( $\epsilon = 78$ )                  | +                | +               | Этиловый спирт<br>( $\epsilon = 24,3$ )  |
| Протоногенный         | +                | —               | Синильная<br>кислота<br>( $\epsilon = 115$ ) | +                | —               | Уксусная кислота<br>( $\epsilon = 6,1$ ) |
| Протонофильный        | —                | +               | Метилпро-<br>пиоамид<br>( $\epsilon = 176$ ) | —                | +               | Пиридин<br>( $\epsilon = 12,3$ )         |
| Апротонный            | —                | —               | Ацетони-<br>трил<br>( $\epsilon = 36$ )      | —                | —               | Бензол ( $\epsilon = 2,3$ )              |

По диэлектрической проницаемости все растворители делятся на полярные и малополярные. К первой группе относятся растворители, у которых диэлектрическая проницаемость больше 30, а ко второй — меньше 30.

Так как для осуществления реакций электрохимического синтеза органических веществ необходимо, чтобы раствор фонового электролита в данном растворителе обладал бы относительно высокой электропроводностью, то растворители с очень низкой диэлектрической проницаемостью непригодны.

Однако для характеристики растворителя часто бывает совершенно недостаточно только значения диэлектрической проницаемости. Существенное влияние на растворяющую способность растворителей оказывает специфическое взаимодействие ионов с растворителем [103]. Например, формамид, имеющий очень высокую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon = 113$ ), по растворяющей силе уступает воде ( $\epsilon = 78$ ) и сравним с пиридином ( $\epsilon = 12,5$ ).

«Кислотность» по Бренстеду — это свойство раствора, характеризующее его способность отдавать протоны. Для электрохимических реакций протонодонорная активность является одним из важнейших свойств органического растворителя. С этой точки зрения растворители подразделяют на протонные, апротонные и непротонные [104].

Протонные растворители, т. е. растворители, являющиеся донорами протонов, можно в свою очередь разбить на три группы: 1) гидроксильные растворители (вода, спирты, гликоли, фенолы); 2) протоногенные растворители (кислоты значительно более сильные, чем вода); 3) протонофильные растворители (основания значительно более сильные, чем вода).

К апротонным относятся растворители, имеющие водород, но не обладающие выраженными кислотными и основными свойствами.

Наиболее характерными примерами таких растворителей являются пиридин и подобные ему соединения. Относящиеся к этой группе диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО), ацетонитрил (АЦН), тетрагидрофуран (ТГФ) и некоторые другие растворители

Таблица 1.4

Физические свойства растворителей

| Растворители                                     | $T_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{пл}}^{\circ}\text{C}$ | $\varepsilon$ | $\mu \cdot 10^{30}$<br>Кл.м (D) |
|--|----------------------------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|
| <i>Протонные</i>                                 |                                  |                                 |               |                                 |
| Вода . . . . .                                   | 100                              | 0                               | 80            | 6,25 (1,87)                     |
| Уксусная кислота . . . . .                       | 117                              | 16,6                            | 6,4           | 2,77 (0,83)                     |
| Метиловый спирт . . . . .                        | 64,5                             | -97,5                           | 32,6          | 5,56 (1,66)                     |
| Этиловый спирт . . . . .                         | 78,5                             | -114,5                          | 24,3          | 5,61 (1,68)                     |
| Формамид . . . . .                               | 210                              | +2,5                            | 109,5         | 11,24 (3,37)                    |
| Метилформамид . . . . .                          | 180                              | -5,4                            | 182,4         | 12,69 (3,8)                     |
| Метилацетамид . . . . .                          | 206                              | 28,0                            | 178,9         | — —                             |
| <i>Апротонные</i>                                |                                  |                                 |               |                                 |
| Диоксан . . . . .                                | 101,4                            | 9,5                             | 2,2           | 1,51 (0,45)                     |
| Диметилформамид . . . . .                        | 153,0                            | -61                             | 63,7          | 12,76 (3,82)                    |
| Диметилацетамид . . . . .                        | 165,0                            | -20                             | 38,9          | 12,64 (3,79)                    |
| Ацетонитрил . . . . .                            | 81,6                             | -42,7                           | 37,5          | 11,24 (3,37)                    |
| Диметилсульфоксид . . . . .                      | 189                              | +18                             | 48,9          | 14,69 (4,4)                     |
| Тетрагидрофуран . . . . .                        | +65                              | -65                             | —             | 6,25 (1,87)                     |
| 4-Бутиролактон . . . . .                         | 204                              | -43                             | 41,8          | — —                             |
| Сульфолан (тетраметиленсульфон) . . . . .        | 285                              | -28                             | 44            | 15,64 (4,69)                    |
| Гексаметапол (гексаметилфосфортриамид) . . . . . | 235                              | -5÷-7                           | 30            | 14,38 (4,31)                    |
| Этиленкарбонат . . . . .                         | 248                              | 36                              | 89            | — —                             |
| Пропиленкарбонат . . . . .                       | 241                              | -49                             | 65            | — —                             |

Таблица 1.5

Диапазоны потенциалов, достижимые на платине в различных органических растворителях

| 0,1 М раствор электролита |   | Катодный процесс                                   | E, В | Анодный процесс                   | E, В  | Общий диапазон потенциалов, В |
|---------------------------|---|--|------|-----------------------------------|-------|-------------------------------|
| Растворитель              | Фоновый электролит  |  |      |                                   |       |                               |
| Ацетонитрил               | LiPF <sub>6</sub>   | Li <sup>+</sup> + e                                | -3,5 | PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> - e  | +3,02 | 6,52                          |
|                           | LiClO <sub>4</sub>  | Li <sup>+</sup> + e                                |      | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - e | +2,48 | 5,98                          |
|                           | LiBF <sub>4</sub>   | Li <sup>+</sup> + e                                |      | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> - e  | +2,91 | 6,41                          |
|                           | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )N <sup>+</sup> + e |      | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - e | +1,5  | 5,5                           |
| Тетрагидрофуран           |   |  |      |                                   |       |                               |
| Нитрометан                | LiClO <sub>4</sub>  | Li <sup>+</sup> + e                                | -2,4 | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - e | +2,95 | 5,35                          |
|                           | LiClO <sub>4</sub>  | Li <sup>+</sup> + e                                | -3,7 | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - e | +0,75 | 4,45                          |
| Гексаметапол              |   |  |      |                                   |       |                               |
| Уксусная кислота          | LiClO <sub>4</sub>  | H <sup>+</sup> + e                                 | -0,2 | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - e | +2,17 | 2,37                          |
| Вода                      | LiClO <sub>4</sub>  | H <sup>+</sup> + e                                 | -0,2 | OH <sup>-</sup> - e               | +1,20 | 1,22                          |

все же проявляют слабые кислотные или основные свойства. Например, ДМСО сравним с водой по основности, хотя как кислота этот растворитель является значительно более слабым, чем вода.

Непротонные растворители — это растворители, не имеющие в своем составе водорода. Так как диэлектрическая проницаемость их обычно очень мала, то соединения, относящиеся к этой группе, не могут быть использованы в качестве растворителей для реакции электрохимического синтеза.

В табл. 1.4 приведены основные физические свойства растворителей, наиболее широко применяемых для электрохимического синтеза органических соединений [105—107], а в табл. 1.5 — диапазоны потенциалов, которые могут быть реализованы при их использовании [108].

### 1.4.3. Фоновые электролиты

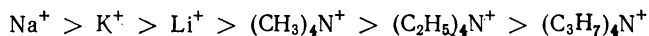
Хорошей растворимости многих неорганических солей и достаточно высокой электропроводности их растворов удается достичь в основном при использовании растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью. Наиболее широко применяемым растворителем является вода. В ней легко растворяются многие электролиты. Обычно в случае сильных электролитов (минеральных кислот и их солей) максимальная удельная электропроводность наблюдается для 4—6 н. растворов электролита. Однако в практике электрохимического синтеза часто применяют менее концентрированные растворы (но обычно не ниже 0,1 н.), так как в водных растворах, содержащих неорганические фоновые электролиты в высоких концентрациях, происходит высаливание многих органических веществ.

Наиболее часто применяемыми фоновыми электролитами для реакций, протекающих в кислой среде, являются серная, фосфорная, соляная и уксусная кислоты. Для щелочных сред используют едкий натр или едкое кали, гидроокиси четвертичных замещенных аммония — тетраметил-, тетраэтил-, тетрапропил- или тетрабутил-аммония.

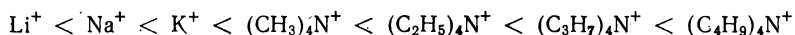
Для приготовления растворов, близких к нейтральным, обычно применяют сульфаты, фосфаты, перхлораты, тетрабораты, гексафосфаты и хлориды щелочных металлов и четвертичных замещенных аммония. Кроме того, успешно используют соли щелочных металлов или четвертичных замещенных аммония и *n*-толуолсульфокислоты или других ароматических сульфокислот. Эти соли, получившие название солей Макки, обладают сильным «всаливающим» действием, вследствие чего заметно увеличивают растворимость многих органических веществ, плохо растворимых или практически нерастворимых в воде.

На течение реакций электрохимического превращения органических веществ оказывает существенное влияние природа катионов. При восстановлении трудновосстанавливаемых органических веществ катионы могут разряжаться на катоде, образуя амальгамы на ртутных электродах и поверхностные интерметаллические сое-

динения при внедрении в кристаллическую решетку твердых металлов. При этом нулевая точка электрода резко сдвигается в область отрицательных потенциалов [50, 109], что сказывается как на адсорбируемости органических молекул, так и на направлении процесса восстановления [109, 110]. Легкость образования амальгам снижается в ряду катионов:



Крупные, слабо гидратированные ионы тетраалкиламмония, адсорбируясь на поверхности электрода, затрудняют выделение водорода. Поэтому перенапряжение водорода возрастает в ряду:



Направление процесса электрохимического гидрирования органических соединений в нейтральных и щелочных средах в значительной степени связано с наличием в двойном электрическом слое молекул воды, являющихся источником протонов. Чем меньше концентрация молекул воды в двойном электрическом слое, тем легче могут протекать реакции неполного гидрирования, например гидродимеризации [111].

На примере восстановления ряда органических веществ показано, что по мере увеличения радиуса катиона фонового электролита выход димерных продуктов возрастает.

Все это справедливо и для процесса непрямого электрохимического восстановления органических соединений амальгамами щелочных металлов в растворах соответствующих солей или гидроокисей.

На течение анодных процессов большое влияние оказывает природа аниона. Так, эффективность протекания реакций дегидродимеризации и анодного расщепления на фоне солей, содержащих различные анионы, возрастает в следующем ряду:



При проведении электросинтеза в органических растворителях для создания кислых сред используют минеральные и органические кислоты (соляную, муравьиную, уксусную), щелочных сред — гидроокиси четвертичных замещенных аммония, а нейтральных сред — перхлораты, тетрафторбораты, гексафторфосфаты щелочных металлов, чаще всего лития и тетраалкиламмония. Как и в водных растворах, широко применяют соли *n*-толуолсульфокислоты и ей подобных сульфокислот.

Растворимость солей в неводных электролитах в основном определяется природой аниона. В ряду галогенидов растворимость сильно увеличивается от обычно плохо растворимых фторидов к иодидам. Сульфаты, карбонаты, фосфаты, окислы и сульфиды, как правило, плохо растворимы, а перхлораты, нитраты, нитриты и роданиды обладают значительно более высокой растворимостью [103].

Следует отметить, что несмотря на высокую растворимость солей хлорной кислоты во многих органических растворителях и их

широкое применение в полярографии неводных сред, к использованию этих солей для препаративного электрохимического синтеза органических соединений нужно относиться чрезвычайно осторожно ввиду их взрывоопасности. Лучше применять тетрафторбораты и гексафторфосфаты, которые также хорошо растворяются во многих органических растворителях, но выгодно отличаются от перхлоратов своей устойчивостью. К тому же при использовании перхлоратов в качестве фоновых электролитов анодный предел потенциалов значительно ниже, чем в случае применения тетрафторборатов и гексафторфосфатов. Это подтверждается приведенными ниже значениями области рабочих потенциалов в ацетонитриле [112, 113]:

|   | Катодный<br>предел,<br>В | Анодный<br>предел,<br>В |
|---|--------------------------|-------------------------|
| $\text{LiClO}_4$ . . . . .                        | —3,2                     | 2,6                     |
| $\text{NaClO}_4$ . . . . .                        | —1,6                     | 2,6                     |
| $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ . . . . . | —2,7                     | 2,6                     |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ . . . . .  | —                        | 3,5                     |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ . . . . .  | —                        | 3,6                     |

#### 1.4.4. Потенциал электрода и плотность тока

В обратимых электрохимических системах потенциал электрода определяется активностями окисленной и восстановленной форм органического соединения и определяется уравнением Нернста.

Для необратимых систем, с которыми, как правило, приходится иметь дело при осуществлении электросинтеза, потенциал электрода определяется термодинамическими параметрами системы и зависит от ряда факторов, таких, как материал электрода, природа растворителя, плотность тока и т. п.

Связь между потенциалом электрода и плотностью тока обычно выражается поляризационной кривой, типичный вид которой для раствора фоновых электролитов представлен на рис. 1.7. Добавление в раствор органического вещества, которое участвует в электрохимическом процессе, приводит к смещению электродного потенциала, как это отмечено пунктирной линией.

Рис. 1.7. Типовая поляризационная кривая для раствора фоновых электролитов и для этого раствора с добавлением участвующего в реакции органического вещества (— — —).

Величина смещения потенциала электрода в значительной степени зависит от концентрации органического вещества в растворе. Таким образом, очевидно, что для данной системы потенциал электрода является функцией плотности тока и концентрации органического вещества.

В процессе электролиза при постоянной плотности тока потенциал электрода не остается постоянным. Так, при восстановлении

*n*-метоксиацетофенона наблюдалось следующее изменение потенциала ртутного катода во времени:

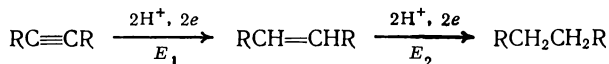
|                                  |       |       |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Время, мин . . .                 | 0     | 3     | 9     | 14,6  |
| Потенциал катода,<br>В . . . . . | -2,40 | -2,48 | -2,60 | -3,00 |

Это изменение потенциала объясняется уменьшением концентрации исходного вещества в растворе.

На рис. 1.8 представлено изменение во времени потенциала платинового анода при электросинтезе Кольбе. В данном примере изменение потенциала анода связано с изменением поверхности платины в процессе электролиза.

Если вещество восстанавливается в одну стадию с образованием единственного продукта, значение электродного потенциала в процессе электросинтеза не влияет на качество получаемого продукта, и в таком случае потенциал следует поддерживать лишь немного ниже потенциала разряда фона, чтобы по возможности избежать непроизводительного расхода тока на разложение растворителя или фоновое электролитиза. С соблюдением этого условия целесообразно вести электролиз при возможно высокой плотности тока, чтобы достигнуть максимальной производительности электролизера. Плотность тока в таких процессах чаще всего ограничивается условиями теплосъема, необходимого для поддержания требуемой температуры электролиза. Доставка вещества к электроду лишь в редких случаях лимитирует плотность тока, если электролиз ведется при достаточно высокой концентрации исходного вещества в растворе (более 1 моль/л) и интенсивном перемешивании. Если же электродная реакция является сложной, проходящей через ряд последовательных электрохимических и химических стадий, которые протекают при различных потенциалах, то значение электродного потенциала играет важную роль для селективного протекания промежуточных стадий электролиза.

Примером таких последовательных процессов может служить восстановление ацетиленовых соединений:



восстановление нитросоединений:

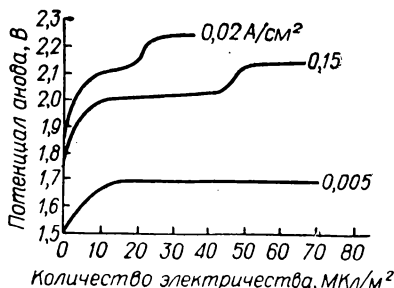
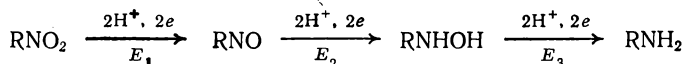
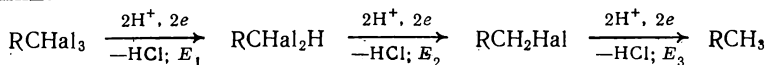


Рис. 1.8. Изменение потенциала платинового анода во времени при электролизе 0,1 н. раствора ацетата калия в уксусной кислоте.



дегалогенирование вицинальных полигалогенсодержащих соединений:



Многочисленные другие ступенчатые реакции электросинтеза будут рассматриваться в дальнейшем.

Стадийность электрохимического процесса легче всего определяется из полярографических данных. В случае ступенчатого протекания процесса полярограмма имеет несколько волн. Для получения желаемого продукта необходимо вести электролиз, поддерживая потенциал электрода близким к  $E_{1/2}$  выбранной полярографической волны.

При выборе условий электролиза с контролируемым потенциалом всегда надо помнить о различии между полярографическими измерениями и препаративным электролизом. Это различие относится прежде всего к концентрации исходного вещества, которая в препаративных электролизах по крайней мере в 500—1000 раз выше. Кроме того, полярограммы снимаются на постоянно обновляющейся поверхности ртути, поэтому продукты реакции не накапливаются на поверхности электрода и тем самым исключаются из дальнейших химических реакций. В случае работы со стационарным электродом этого не происходит. Поэтому в препаративных электролизах удается получать далеко не все промежуточные продукты, определяемые полярографически. Практика показывает, что для селективной остановки процесса на желаемой стадии необходимо, чтобы последующая стадия протекала при потенциале не менее чем на 0,2 В отрицательнее в случае катодных процессов или положительнее — в случае анодных процессов. Для реакции циклизации это различие должно быть еще больше, порядка 0,3 В.

Постоянный потенциал рабочего электрода обычно достигается автоматическим изменением силы поляризующего тока с помощью потенциостатов, принцип действия которых рассматривается в следующей главе.

Электролиз с контролируемым потенциалом позволяет существенно повысить селективность процесса, но роль поддержания постоянства потенциала в процессе электросинтеза нельзя переоценивать, так как при этом возможные побочные процессы не исключаются полностью, а только замедляются.

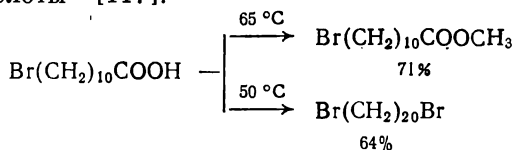
#### 1.4.5. Температура

Повышение температуры приводит к росту коэффициентов диффузии находящихся в растворе органических веществ, что облегчает доставку их к поверхности электрода и тем самым обеспечивает возможность применения более высоких плотностей тока. Этому же способствует повышение электропроводности раствора и снижение его вязкости с ростом температуры. Кроме того, энергия активации электрохимического процесса с ростом температуры падает, что

обычно приводит к повышению плотности тока при одном и том же потенциале. Однако перенапряжение водорода и кислорода с увеличением температуры снижается. Поэтому часто при более высоких температурах процесс идет до менее окисленных или восстановленных продуктов. Например, при анодном окислении этилового спирта в разбавленной серной кислоте при повышенных температурах с неплохим выходом получается ацетальдегид, а при более низких температурах (порядка 30 °C) процесс идет более глубоко — образуется уксусная кислота [114].

Снижение температуры часто вызывает повышение выходов по току и веществу. Особенно заметно это проявляется в реакциях радикальной гидродимеризации. Снижение температуры приэлектродного пространства способствует повышению стабильности радикалов и, как следствие, увеличению выхода по току димера. Например, реакция анодной димеризации — анодного сочетания (синтез Кольбе) — успешнее протекает при низких температурах. Восстановление алифатических кетонов при низких температурах позволяет получать с хорошими выходами пинаконы, а при высоких температурах — одноатомные вторичные спирты [115, 116].

В случае простых реакций, идущих без образования промежуточных продуктов и только по одному пути, изменение температуры приводит к некоторому изменению выхода продукта по току. Если же возможны параллельные пути течения электрохимического процесса, то изменение температуры может менять доли тока, приходящиеся на отдельные стадии. Иногда сравнительно небольшое изменение температуры может полностью изменить направление процесса. Примером может служить анодное окисление 11-бромундекановой кислоты [117]:



При проведении электрохимических реакций нужно учитывать возможность осмоления ряда веществ при высоких температурах, а также омыления реагирующих веществ или продуктов реакции. Например, реакцию гидродимеризации акрилонитрила проводят при низких температурах, поскольку при температурах выше комнатной он сравнительно легко омыляется [118]. При низких температурах осуществляют и реакции сочетания с участием акрилонитрила [119, 120].

Если исходное вещество и продукты его превращения достаточно термически стабильны, иногда оказывается целесообразным вести процесс при повышенной температуре с целью интенсификации процесса. Так, показана возможность окисления нафталина, антрахинона,  $\alpha$ -нафтола и пиридина при температуре электролиза до 110 °C. Окисление полициклических и ароматических углеводородов осуществлено в расплаве нитрата тетрабутиламмония [121,

122]. Применение расплавленных солей в качестве электролитов заслуживает глубокого изучения, так как они обладают высокой электропроводностью, превышающей электропроводность обычных электролитов.

Зависимость плотности тока от абсолютной температуры может быть выражена уравнением [123]

$$\lg i = B - \frac{A}{T}$$

сходным по смыслу с уравнением Аррениуса. Поэтому при определенных допущениях построение изопотенциальных кривых зависимости плотности тока от обратной температуры позволяет рассчитать по углу наклона полученных прямых эффективную энергию активации. Значение энергии активации порядка 13—21 кДж/моль (3—5 ккал/моль) свидетельствует о диффузионных затруднениях в процессе, а порядка 38—50 кДж/моль (9—12 ккал/моль) и выше — о кинетических.

#### 1.4.6. Катализаторы-переносчики

Подробно вопросы подбора катализаторов-переносчиков рассмотрены в работе [1]. Одним из наиболее часто применяемых катализаторов-переносчиков является хром. В высшей степени окисления в виде  $\text{Cr}^{6+}$  он служит окислителем ( $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33 \text{ В}$ ),

а в виде  $\text{Cr}^{2+}$  — восстановителем ( $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 = -0,410 \text{ В}$ ). Ионы хрома с успехом применялись при окислении антрацена до антрахинона, нафталина до нафтохинона, толуола до бензойной кислоты [1], фурфурола до  $\beta$ -формилакриловой кислоты [7].

Соединения хрома могут быть использованы в электролизере с диафрагмой для одновременного окисления одного вещества на аноде и восстановления другого на катоде. В этом случае на катоде происходит восстановление  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{2+}$ . Ионы  $\text{Cr}^{2+}$ , отдавая электроны, восстанавливают вещество, находящееся в катодном пространстве. Таким методом в США осуществляют процесс одновременного восстановления азоксибензола в бензидин и окисления антрацена в антрахинон. Примером восстановления органических соединений в присутствии ионов двухвалентного хрома может служить также реакция гидрирования ацетиленов в этилен.

В качестве эффективного катализатора-переносчика при электрохимическом синтезе органических соединений применяются соединения марганца, окислительно-восстановительные потенциалы которых имеют следующие значения:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = 1,692 \text{ В}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,507 \text{ В}$$

$$E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,228 \text{ В}$$

Присутствие солей марганца значительно ускоряет окисление антрацена до антрахинона, паральдегида до уксусной кислоты, нафталина до нафтохинона, гидрохинона до хинона, толуола до бензальдегида и бензойной кислоты.

Катализатором-переносчиком еще большей активности является церий:  $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,61$  В. Обычно церий применяют в виде  $\text{CeSO}_4$  или  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ . Многие исследователи изучали реакцию окисления антрацена до антрахинона в присутствии солей церия. Выход антрахинона почти количественный, причем продукт получается очень чистым. Аналогично идет процесс окисления нафталина до нафтохинона, фенантрена до фенантренхинона. Соли церия значительно ускоряют окисление бурых углей. Процесс проводили в щелочных средах на анодах из никеля и меди при  $70^\circ\text{C}$ .

Хорошим катализатором-переносчиком является ванадий в различных степенях окисления (от 2 до 5). Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых процессов составляют:

$$E_{\text{V}(\text{OH})_4^+/\text{VO}^{2+}}^0 = 1,0 \text{ В}$$

$$E_{\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}}^0 = 0,361 \text{ В}$$

$$E_{\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}}^0 = 0,268 \text{ В}$$

В присутствии соединений ванадия можно вести процесс одновременного окисления на аноде и восстановления на катоде. Ванадий в виде ванадиевой кислоты окисляет анилин до хинона, который, переходя к катоду (электролизер без диафрагмы), восстанавливается до гидрохинона. Ванадиевая кислота ускоряет процесс окисления паральдегида до уксусной кислоты, нафталина до нафтохинона.

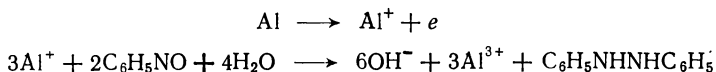
В качестве катализаторов-переносчиков в восстановительных процессах применяют соединения олова ( $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,154$  В), соли титана ( $E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{2+}}^0 = 0,0996$  В), соли железа ( $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771$  В), соединения мышьяка, сурьмы, иода.

В рассмотренных выше процессах окисления и восстановления органических соединений, проводимых в присутствии катализаторов-переносчиков, достигается значительная экономия весьма ценных соединений хрома, марганца, титана, ванадия, иода и многих других веществ, которые при чисто химическом окислении или восстановлении идут в отход производства или требуют регенерации. Кроме увеличения скорости, применение катализаторов-переносчиков позволяет тоньше регулировать степень окисления или восстановления органического соединения.

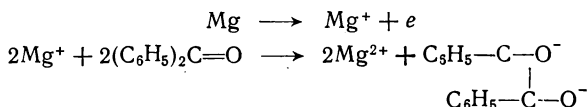
По-видимому, в отличие от чисто электрохимических процессов восстановления или окисления органических соединений, протекающих лучше всего при потенциалах, близких к нулевой точке электрода, для проведения аналогичных реакций в присутствии катализаторов-переносчиков нужно подбирать другие условия, при которых перезарядка катализаторов-переносчиков не затрудняется

адсорбцией на электроде, находящемся в растворе органических соединений [1].

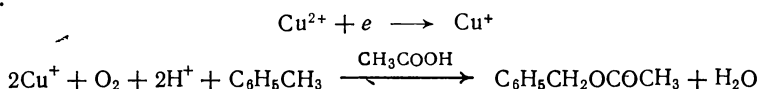
Кроме рассмотренных выше реакций, с участием обычных катализаторов-переносчиков, известен ряд процессов, в которых используются генерируемые на электродах реакционные частицы. Так, алюминиевый анод в определенных условиях генерирует ионы  $Al^+$ , которые восстанавливают молекулы нитрозобензола, вызывая реакцию анодной гидродимеризации:



Аналогичным образом может быть осуществлена реакция анодной гидродимеризации с участием ионов  $Mg^+$ :



Была также показана возможность окисления толуола ионами  $Cu^+$ , получаемыми при электрохимическом восстановлении ионов  $Cu^{2+}$ :



Интересны реакции катодного окисления органических соединений, состоящие в восстановлении молекулярного кислорода в среде диметилформамида или других подобных ему растворителей на ртутном электроде или амальгаме натрия. Образующийся ион  $O_2^-$  может окислять или сам диметилформамид, или растворенные в нем относительно легко окисляемые органические вещества. Эта на первый взгляд весьма экзотическая реакция позволяет осуществлять интересные синтезы, которые другими путями проводить не удавалось [124].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. Электрохимия органических соединений. Л., «Химия», 1968. 591 с. — 2. Плещков Ю. В., Филиновский. Вращающийся дисковый электрод и его применение. М., «Наука», 1972. 344 с. — 3. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. Пер. с чешск. под ред. С. Г. Майрановского. М., «Мир», 1965. 559 с. — 4. Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д. Полярография в органической химии. Л., «Химия», 1975. 352 с. — 5. Gillbert G., Rideal E. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, p. 396. — 6. Стромберг А. Г., Маркачева Т. М. ЖФХ, 1954, т. 28, с. 671. — 7. Смирнов В. А., Мильман В. И., Крайнский О. Б. «Электрохимия», 1971, т. 7, № 6, 830—834. — 8. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. Изд. 2-е. М., «Высшая школа», 1969. 510 с. — 9. Безуглый В. Д. Теория и практика полярографического анализа. Кишинев, «Штиинца», 1962. — 10. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М., Изд. МГУ, 1952. 319 с.

11. Антропов Л. И. Труды Ереванского политехнического института, 1946, т. 2, с. 97. — 12. Антропов Л. И. ЖФХ, 1954, т. 28, с. 1336—1352. —

13. Бокрис Дж. Ом. В кн.: Некоторые проблемы современной электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса. Пер. с англ. под ред. Я. М. Колотыркина. М., ИЛ, 1958, с. 209—321. — 14. Дамьянович А. В кн.: Современные проблемы электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса. Пер. с англ. под ред. Я. М. Колотыркина. М., ИЛ, 1971, с. 345—446. — 15. Фрумкин А. Н., Подловченко Б. И. ДАН СССР, 1963, т. 150, с. 349. — 16. Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С. В кн.: Топливные элементы. М., «Наука», 1964, с. 108—136. — 17. Антропов Л. И., Жищенко В. И. Материалы XXVIII научно-технической конференции кафедр РИИЖТ. Ростов-на-Дону, 1960. — 18. Лошкарев М. А., Чернобаев И. П. ДАН СССР, 1958, т. 121, с. 881. — 19. Томилов А. П., Хомутов Н. Е., Федорова Л. А. В кн.: Электросинтез и механизм органических реакций. М., «Наука», 1973, с. 90—121. — 20. Weinberg N. L., Weinberg H. R. Chem. Rev., 1968, v. 68, № 4, p. 449—523.

21. Pullmann A. Compt. rend., 1961, v. 25, p. 1210. — 22. Hoitynk G. Rec. Trav. Chem., 1952, v. 71, p. 1089; 1953, v. 72, p. 903; 1955, v. 74, p. 1525; 1957, v. 76, p. 860; 1958, v. 77, p. 555. — 23. Бейлис Ю. И., Безуглый В. Д. ЖОХ, 1966, т. 36, № 5, с. 787. — 24. Maccoll A. Nature, 1949, v. 163, p. 178. — 25. Peover M. E. J. Chem. Soc., 1962, p. 4540. — 26. Streiwieser A., Schwager J. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 2316. — 27. Страдынь Я. П., Герн Э., Кашпар В. и др. ЖОХ, 1965, т. 35, с. 282. — 28. Безуглый В. Д. Полярография в химии и технологии полимеров. Л., «Химия», 1968, 231 с. — 29. Watson A. T., Matsen F. A. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 1305. — 30. Fernander-Alonso J. J., Domingo R. Nature, 1957, v. 179, p. 829.

31. Schmid R. W., Heilborner E. Helv. Chim. Acta, 1954, v. 37, p. 1453. — 32. Basn S., Bhattacharia R. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 596. — 33. Winkel A., Proske G. Ber., 1936, v. 69, p. 1926. — 34. Страдынь Я. П. Полярография органических соединений. Рига, Изд. АН ЛатвССР, 1961. 248 с. — 35. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов, Изд. Ростовск. ун-та, 1966. 470 с. — 36. Пальм В. Основы количественной теории органических реакций. Л., «Химия», 1967. 356 с. — 37. Гасанов Б. Р., Страдынь Я. П. В кн.: Новые исследования в полярографии. Кишинев, «Штиинца», 1972, с. 246. — 38. Zuman P. In: Contributi teoretici experimental di polarografia, 1960, v. 5, p. 229; Pergamon Press, Advances in Polarography, 1960, v. 3, p. 812. — 39. Тафт Р. У. В кн.: Пространственные эффекты в органической химии. Под ред. А. Н. Несмеянова. М., ИЛ, 1960. — 40. Hoijtink G. Rec. trav. Chim. Pays-Bas, 1957, v. 76, p. 869, 887.

41. Хойтинк Г. В кн.: Электрохимия металлов в неводных средах. М., «Мир», 1974, с. 356—412. — 42. Батлер Д. Там же, с. 201—304. — 43. Антропов Л. И. В кн.: Труды Второй Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии. Киев, Изд. АН УССР, 1949, с. 138. — 44. Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. Пер. с англ. под ред. А. М. Рубинштейна. М., «Мир», 1966. 508 с. — 45. Смирнова М. Г., Смирнов В. А. В кн.: Прогресс электрохимии органических соединений. М., «Наука», 1975, с. 3 — 46. Белик В. В., Хомутов Н. Е., Скорняков В. В. В кн.: Новости электрохимии органических соединений. Рига, «Зинатне», 1973, с. 59. — 47. Коваленко Т. М., Хомутов Н. Е., Хачатурян О. Б. Там же, с. 44. — 48. Епимахов В. Н., Одилюков В. Н., Волкова Л. В. Там же, с. 49. — 49. Антропов Л. И. ЖФХ, 1950, т. 24, с. 1428—1436. — 50. Смирнов В. А., Антропов Л. И. ДАН СССР, 1957, т. 113, с. 1098—1101.

51. Кабанов Б. Н., Киселева И. Г., Астахов И. И. «Электрохимия», 1972, т. 8, с. 955—973. — 52. Киселева И. Г., Лейкис Д. И., Кабанов Б. Н. «Электрохимия», 1972, т. 8, с. 250—253. — 53. Астахов И. И., Кабанов Б. Н. «Электрохимия», 1969, т. 5, с. 749—752. — 54. Тамм Ю. К., Лохвер Л., Паст В. Уч. зап. Тартуск. гос. ун-та, 1969, вып. 235, № 5, с. 27. — 55. Кудряшов И. В., Синельников Б. М., Бурмистров Е. С. «Электрохимия», 1971, т. 7, с. 366. — 56. Хомутов Н. Е., Скорняков В. В. ЖФХ, 1965, т. 39, с. 222. — 57. Джафаров Э. А., Томилов А. П., Фиошин М. Я. Электросинтез органических и неорганических

веществ. Баку, Азерб. гос. изд., 1965. 136 с. — 58. Яковлева А. А., Веселовский В. И. «Электрохимия», 1971, т. 7, с. 683—689. — 59. Тюрикова О. Г., Миллер Р. В., Веселовский В. И. «Электрохимия», 1972, т. 8, с. 618—620. — 60. Ватлинов Ю. Я., Шепелин В. А., Веселовский В. И. «Электрохимия», 1973, т. 9, с. 1557—1562.

61. Поспелов Н. В., Раков А. А., Веселовский В. И. «Электрохимия», 1970, т. 6, с. 57. — 62. Will F., Knorr C. *Electrochimia*, 1960, Bd. 64, S. 270. — 63. Стоянова Т. Н., Хомченко Г. П., Вовченко Г. Д. Вестн. МГУ. Сер. хим., 1962, № 5, с. 30. — 64. Курников Б. Д., Журинов А. И., Черный В. В. и др. «Электрохимия», 1973, т. 9, с. 833—836. — 65. Тюрикова О. Г., Миллер Н. Б., Веселовский В. И. «Электрохимия», 1969, т. 5, с. 55—59. — 66. Городецкий В. В., Печерский М. М., Скуратник Л. Б. и др. «Электрохимия», 1973, т. 9, с. 894—897. — 67. Гольштейн М. Д., Залкинд Д. И., Веселовский В. И. «Электрохимия», 1973, т. 9, с. 699—702. — 68. Марвет Р. Р., Петрий О. А. «Электрохимия», 1967, т. 3, с. 901—903. — 69. Тюрикова О. Г., Миллер Н. Б., Яковлева А. А. и др. «Электрохимия», 1971, т. 7, с. 690—695. — 70. Ефимов Е. А., Изгарышев Н. А. ЖФХ, 1956, т. 30, с. 1606.

71. Gilman S. J. *Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 70. — 72. Коровин Н. В., Калиновская Г. А. «Электрохимия», 1971, т. 7, с. 226—229. — 73. Корниенко А. Г., Миркин Л. А., Фиошин М. Я. «Электрохимия», 1967, т. 3, с. 1370—1377. — 74. Кабанов Б. Н., Киселева И. Г., Лейкус Д. И. ДАН СССР, 1954, т. 99, с. 905. — 75. Пат. США 3219562, 1966. — 76. Маландин О. Г., Луковцев П. Д., Тихонова Т. С. «Электрохимия», 1971, т. 7, с. 655—662. — 77. Vertes J., Nagy F. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1972, v. 74 (4), p. 405—415; Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D. *Electroanal. Chem.*, 1971, p. 31, с. 39—49. — 78. Pletcher D., Fleischmann M., Korinek K. *Electroanal. Chem.*, 1971, v. 33, p. 478—479. — 79. Shams A. M., Din El., Add F. M. *Electrochim. Acta*, 1964, v. 9, p. 113. — 80. Львов А. Л., Фортунатов А. Я. Труды IV Совещания по электрохимии. М., Изд. АН СССР, 1959, с. 632.

81. Hampson N. A., Lee J. B., Macdonald K. J. *Electroanal. Chem.*, 1972, v. 34, p. 91—99. — 82. Hampson N. A., Lee J. B., Macdonald K. J. *Electrochim. Acta*, 1972, v. 17, p. 921—925. — 83. Разина Н. Ф., Долина В. И., Кирьянов Г. З. В кн.: Электроды и электролиты. Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1967, с. 3—14. — 84. Шембиев Е. М., Калиновский Е. А., Москалеви В. А. и др. «Электрохимия», 1972, т. 8, с. 1351—1354. — 85. Кучинский Е. М., Эршлер Б. В. ЖФХ, 1946, т. 20, с. 539. — 86. Ванюкова Л. В., Кабанов Б. Н. ДАН СССР, 1948, т. 59, с. 917. — 87. Тюрин Ю. М., Володин Г. Р., Смирнова А. А. и др. «Электрохимия», 1973, т. 9, с. 532—537. — 88. Миркин Л. А., Фиошин М. Я., Богословский К. Г. «Электрохимия», 1973, т. 9, с. 286. — 89. Демьянович А. В кн.: Современные проблемы электрохимии. М., «Мир», 1971, с. 238—242. — 90. Делазей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М., «Мир», 1967. 351 с.

91. Дамаскин Б. Б., Патрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М., «Наука», 1968. 333 с. — 92. Наумов В. И., Тюрин Ю. М. «Электрохимия», 1973, т. 9, с. 426; Миркин Л. А., Казаринов В. Е., Дубинин А. Г., Фиошин М. Я. «Электрохимия», 1973, т. 9, с. 1069—1971. — 93. Луковцев П. Д., Темерин С. А. Труды Совещания по электрохимии. М., Изд. АН СССР, 1953, с. 404—503. — 94. Бахчисарайцян Н. Г., Джафаров Э. А. Азерб. хим. ж., 1962, № 3, с. 109. — 95. Бахчисарайцян Н. Г., Джафаров Э. А., Кокарев Г. А. В кн.: Исследования в области электрохимии. Труды МХТИ, 1961, вып. 32, с. 243—246. — 96. Legendre A. *Chem. Ing. Techn.*, 1962, v. 34, № 5, p. 379—387. — 97. Разина Н. Ф. В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, Изд. АН КазССР, 1963, с. 207—211. — 98. Стендер В. В. Производство хлора и щелочей. М., Госхимиздат, 1935. 711 с. — 99. Пат. ФРГ 85519, 1957; 1068675, 1960. — 100. Голл. пат. 71830, 1953; япон. пат. 7062, 1955; РЖхим, 1957, № 10, 35073.

101. Пат. США 3701724, 1972. — 102. Бейтс Р. В кн.: Электрохимия металлов в неводных средах. М., «Мир», 1974, с. 305—355. — 103. Жданов С. И. «Успехи химии», 1973, т. 42, № 9, с. 1698—1707. — 104. Elving P. J., Spritzer M. S. Talanta, 1965, v. 12, p. 1243. — 105. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж. и др. Органические растворители. М., ИЛ, 1958. — 106. Осипов О. А., Минкин В. И. Справочник по дипольным моментам. М., «Высшая школа», 1971. 414 с. — 107. Манн Ч. В кн.: Электрохимия металлов в неводных средах. М., «Мир», 1974, с. 7—81. — 108. Dubois J. E. Rev. Gen. Electr., 1968, v. 77, p. 269. — 109. Смирнов В. А. Восстановление амальгамами. Л., «Химия», 1970. — 110. Аверуцкая И. А., Фиошин М. Я. В кн.: Итоги науки. Электрохимия. 1968. М., 1970, с. 278—345.

111. Феоктистов Л. Г., Томилов А. П., Севастьянова И. Г. «Электрохимия», 1965, т. 1, № 10, с. 1300—1303. — 112. Billon I. P. Bull. Soc. chim. France, 1962, p. 863. — 113. Fleischmann M., Pletcher D. Tetrahedron Letters, 1968, p. 6255. — 114. Аллен М. Электродные процессы в органической химии. Пер. с англ. под ред. В. П. Машовца и З. Н. Тимофеевой. «Химия», 1961. 180 с. — 115. Ebersson J., Schäfer H. In: Current Chemistry. N. Y., 1971, p. 112. — 116. Фиошин М. Я., Томилов А. П. Хим. пром., 1964, т. 9, с. 649. — 117. Woolford R. J. Can. J. Chem., 1962, v. 40, p. 1846. — 118. Beizer M., Anderson D. J. Electrochem. Soc., 1964, v. 111, p. 223—226. — 119. Beizer M., Anderson J. D., Wagenknecht J. H. Electrochim. Acta, 1967, v. 12, p. 1377. — 120. Beizer M. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 1670.

121. Горбачев С. В., Абоимов А. М., Грызалов В. Н. В кн.: Новости электрохимии органических соединений. Казань, 1970, с. 25. — 122. Woodhall B. S., Davies G. R. Abstracts Meeting of the Society for Electrochemistry. England, April 15—16, 1969, p. 26. — 123. Горбачев С. В. ЖФХ, 1950, т. 24, с. 888. — 124. Хидридж Д. В. В кн.: Электрохимия неводных растворов металлов. М., «Мир», 1974, с. 156—200.



## МЕТОДИКА ЭЛЕКТРОЛИЗА И АППАРАТУРА

### 2.1. ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА

В предыдущей главе изложены основные теоретические положения, которые в значительной степени помогут облегчить выбор электродного материала и условий электролиза для проведения желаемого процесса, однако в большинстве случаев перед постановкой препаративных электролизов целесообразно оценить восстановительную или окислительную способность изучаемого соединения. Для проведения таких предварительных экспериментов можно рекомендовать ячейку, изображенную на рис. 2.1. Электролизер представляет собой H-образный сосуд, состоящий из двух пробирок, имеющих отводы для газов и соединенных между собой трубкой, внутри которой находится диафрагма. Диафрагмой может служить пористое стекло или полиэтилен. Стеклянные фильтры обычно впаивают, полиэтиленовые диафрагмы крепят и уплотняют с помощью кольца из микропористой резины. Одна из пробирок образует катодное пространство, другая — анодное. Пробирки закрывают резиновыми пробками, в которых укреплены электроды. Электролизер термостатируют рубашкой из органического стекла. Система для замера количества газов включает измерительную бюретку 3, промежуточный сосуд 2 и уравнительную склянку 1 соответственно для каждого отделения.

Газ поступает в измерительную бюретку через ввод в нижней ее части, при этом соответствующее количество воды через промежуточный сосуд выдавливается в уравнительную склянку.

Количество электричества, прошедшее через электролизер, либо измеряют медным кулонометром, либо рассчитывают, для чего электролиз проводят в течение строго определенного промежутка времени при контролируемом токе.

Выход водорода по току  $A_{H_2}$  определяется по формуле:

$$A_{H_2} = \frac{26,8 \cdot 2V_k^0 \cdot 100 \cdot 60}{22,4\tau I \cdot 1000} = 14,358 \frac{V_k^0}{\tau I}$$

где  $V_k^0$  — объем катодного газа при нормальных условиях \*, мл;  $\tau$  — время электролиза, мин;  $I$  — ток, А; 26,8 — значение  $F$  в А·ч; 2 — число электронов, необходимых для выделения одного моля водорода; 22,4 — объем одного моля газа при нормальных условиях, л.

---

\* Для приведения объема газа к нормальным условиям удобно пользоваться таблицами [1].

Выход кислорода  $A_{O_2}$  в анодной камере определяется по формуле:

$$A_{O_2} = \frac{26,8 \cdot 4V_a^0 \cdot 100 \cdot 60}{22,4\tau I \cdot 1000} = 28,716 \frac{V_a^0}{\tau I}$$

где  $V_a^0$  — объем анодного газа при нормальных условиях, мл;  
4 — число электронов, необходимых для выделения одного моля кислорода.

Предварительное исследование электролиза исходного вещества и ожидаемых продуктов его восстановления или окисления позволит

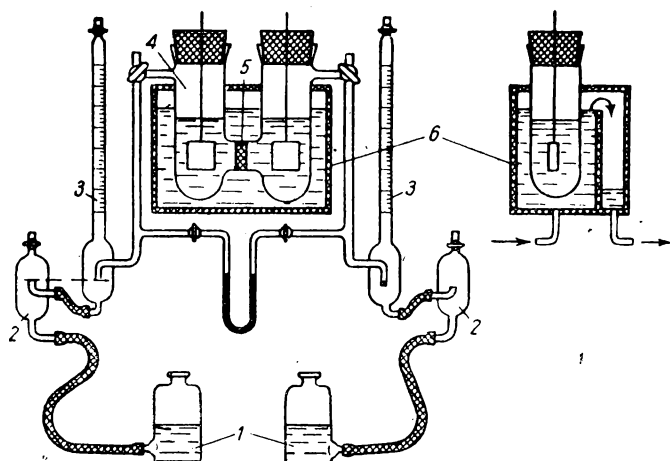


Рис. 2.1. Прибор для определения выходов водорода и кислорода по току:  
1 — уравнительные склянки; 2 — промежуточные сосуды; 3 — измерительные бюретки;  
4 — электролизер; 5 — диафрагма; 6 — термостатирующая рубашка.

не только выбрать наиболее приемлемые для данного процесса электроды, но и выявить необходимость использования диафрагмы в процессе, что в значительной степени определяет выбор конструкции электролизера.

Конструкция электролизера, предназначенного для проведения электросинтеза, определяется в значительной степени свойствами веществ, подвергаемых электролизу и образующихся в процессе. Существенно зависит конструкция электролизера от наличия диафрагмы. Бездиафрагменные электролизеры конструктивно значительно проще, но во многих случаях без диафрагмы обойтись нельзя.

Конструкция электролизера определяется также токовой нагрузкой. Практика показывает, что лабораторные электролизеры по нагрузке можно разделить на малые (0,1—2 А), средние (4—20 А) и большие (до 100 А и выше). В соответствии с этой классификацией рассмотрим типовые конструкции электролизеров.

**Диафрагменные электролизеры.** Диафрагменные электролизеры на малые и средние нагрузки целесообразно делать цилиндрическими. На рис. 2.2 представлена конструкция электролизера, в котором

изучаемый электродный процесс проводится в наружной камере. Корпусом электролизера служит стеклянная пробирка 1, закрытая резиновой пробкой. В пробке закрепляется цилиндрическая диафрагма 2.

Для малых электролизеров лучше всего в качестве диафрагмы применять целлофан. Каркасом диафрагмы служит полиэтиленовая перфорированная трубка с диаметром перфорации 4—5 мм и шагом 6—9 мм. Целлофановая пленка навивается на поверхность трубки в 3—4 слоя. Шов заклеивается полихлорвиниловой смолой. Можно использовать и керамические диафрагмы, но при малых размерах электролизера применение керамики нежелательно, так как в ней может адсорбироваться значительное количество органического вещества. В нижней части диафрагма закрывается резиновой пробкой 3 со стеклянной трубкой 4 для создания гидравлического затвора, через которую проходит ось мешалки 5. Частота вращения мешалки должна быть не менее 500 об/мин.

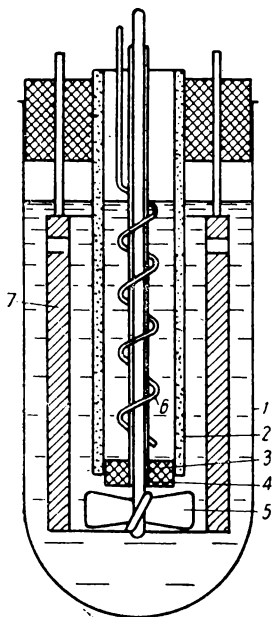


Рис. 2.2. Диафрагменный электролизер на нагрузку 10 А:

1 — корпус; 2 — цилиндрическая диафрагма; 3 — резиновая пробка; 4 — стеклянная трубка; 5 — мешалка; 6 — анод; 7 — катод.

Анодом 6 служит платиновая проволока, навитая на стеклянную трубку 4, а катодом — цилиндр 7, который по верхней кромке имеет 4—5 отверстий для циркуляции раствора под действием мешалки. Направление циркуляции обозначено стрелками на рис. 2.3. Катод имеет два токоподводящих штыря параметром 1,5—2 мм, которые укрепляются в клеммах, расположенных на верхней пробке (см. рис. 2.3). Такая конструкция позволяет легко производить замену катода. Для обеспечения достаточно интенсивной циркуляции раствора зазор между электродом и диафрагмой должен быть не менее 5 мм.

Для поддержания требуемой температуры электролизер погружают в водяную баню или криостат. Если для охлаждения достаточно температура водопроводной воды, электролизер снабжают водяной рубашкой. Можно впаять кран нижнего слива, что позволяет сливать электролит без разборки электролизера (рис. 2.4). Такой сосуд очень удобен в работе.

Применение электролизеров с цилиндрическими диафрагмами ограничивается тем, что по мере роста нагрузки электролизера возникает необходимость увеличения поверхности диафрагмы, однако с увеличением диаметра диафрагмы резко повышается ее внутренний объем. На практике установлено, что диаметр диафрагмы лабораторного электролизера не должен превышать 70 мм, а это лимитирует предельную нагрузку на такой электролизер до 20 А.

На рис. 2.5 представлен универсальный электролизер на нагрузку 20 А. Корпусом электролизера служит стеклянный батарейный стакан 1 объемом 1 л. Двойная крышка 2 и 2' выполнена из органического стекла толщиной 5—8 мм. На нижней крышке крепится змеевик, в верхней крышке имеется отверстие, в котором на резиновом уплотнении крепится керамическая диафрагма 3. В паз на

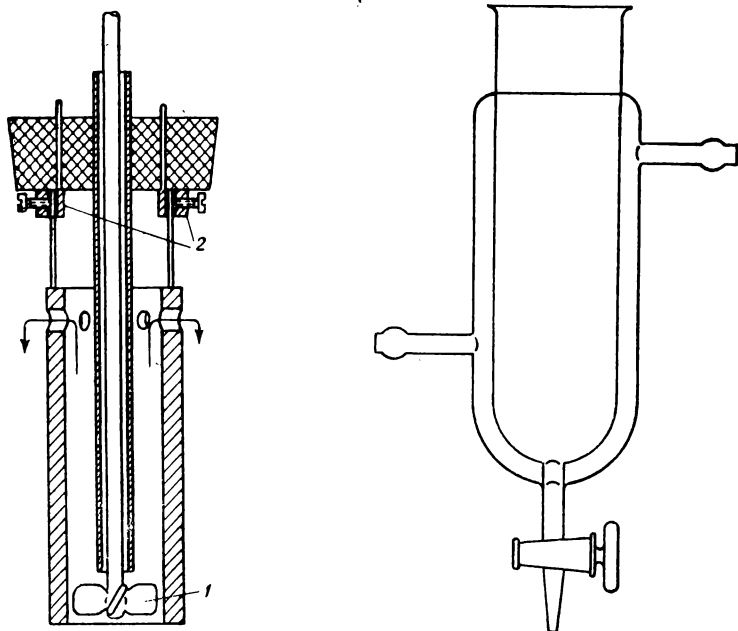


Рис. 2.3. Правильное расположение мешалки в цилиндрическом электролизере:

1 — мешалка; 2 — клеммы для крепления съемных электродов.

Рис. 2.4. Стеклянный корпус электролизера с водяной рубашкой и нижним сливом.

нижней крышке закладывается прокладка 4 из микропористой резины. Пространство между крышками также уплотняется резиновой прокладкой.

На крышке закрепляется катод 5 и стеклянный змеевик 6 для охлаждения электролита. Ввиду ограниченности объема электролизера целесообразно использовать змеевик без центральной отводной трубки (рис. 2.6), при изготовлении которого стеклянную трубку сгибают вначале пополам, а затем навивают на шаблон, как при изготовлении обычного змеевика. Во многих случаях в электролизерах такого типа целесообразно применение охлаждаемых электродов. Можно, например, изготовить змеевик из стали, поместить в форму и залить расплавленным свинцом, оловом, цинком или кадмием. Охлаждаемые электроды из тугоплавких металлов можно

изготовить, покрыв пустотелый цилиндр из медной фольги с двумя трубчатыми отводами электролитическим слоем нужного металла толщиной 100—200 мкм.

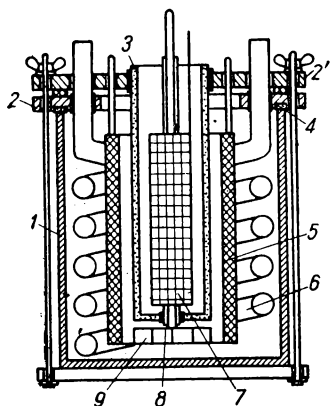


Рис. 2.5. Электролизер с диафрагмой на нагрузку 20 А:

1 — корпус; 2, 2' — двойная крышка из органического стекла; 3 — керамическая диафрагма; 4 — мягкая прокладка; 5 — катод; 6 — стеклянный змеевик; 7 — анод; 8 — стеклянная трубка; 9 — мешалка.

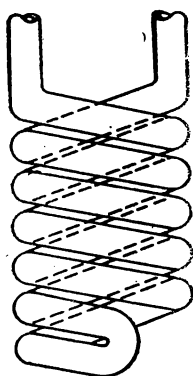


Рис. 2.6. Змеевик без центральной трубки.

В нижней части диафрагмы (см. рис. 2.5) на резиновой пробке укрепляется стеклянная трубка 8, через которую проходит эффективная мешалка турбинного типа 9. Анодом служит цилиндр из платиновой сетки 7. Общее межэлектродное расстояние не должно превышать 20 мм.

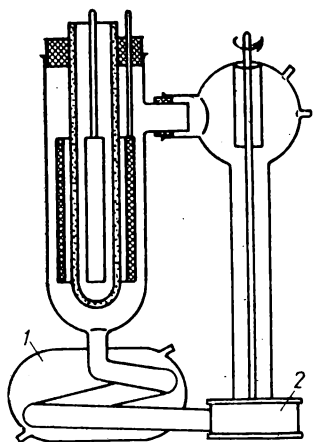


Рис. 2.7. Электролизер с выносным охлаждением:

1 — выносной холодильник; 2 — центробежный насос.

Несмотря на то что электролизер указанного типа сравнительно прост по устройству, он не всегда удобен в эксплуатации. Электролизер не приспособлен для проведения непрерывных опытов, уплотнение двойной крышки затруднительно, мешалка не всегда обеспечивает эффективное эмульгирование больших объемов раствора.

Перечисленные недостатки в значительной степени устранены в электролизере, конструкция которого представлена на рис. 2.7. Этот электролизер снабжен выносным холодильником 1. Раствор прокачивается через холодильник с помощью миниатюрного центробежного насоса 2, конструкция которого показана на рис. 2.8. В зависимости от агрессивности электролита центробежный насос может быть изготовлен из нержавеющей стали,

никеля, органического стекла; лучше всего насос выполнить из полиэтилена или фторопласта. Такой насос обеспечивает циркуляцию со скоростью около 100 л/ч, что вполне достаточно для эмульгирования 1 л гетерогенной смеси и обеспечения равномерной температуры в электролизере с нагрузкой до 100 А.

Выносной холодильник удобнее всего выполнять в виде металлического (или стеклянного) змеевика, охлаждаемого водопроводной водой или другим хладагентом. Указанная система циркуляции раствора позволяет значительно улучшить тепловой режим работы электролизера и увеличить амперную нагрузку. Однако применение выносного охлаждения может быть признано целесообразным только в том случае, когда электролизер рассчитан на нагрузку не менее 8–10 А или предназначен для проведения электросинтеза в более крупном масштабе.

Как уже отмечалось ранее, цилиндрическая диафрагма позволяет сконструировать лабораторный электролизер максимум на 20–25 А. Для более мощных лабораторных электролизеров необходимо применять пластинчатые диафрагмы. В качестве керамической плоской диафрагмы можно использовать метлахскую плитку, у которой слой глазури снят наждаком или плавиковой кислотой. Варьируя размеры ячейки, можно сконструировать электролизеры с плоскими диафрагмами на нагрузку до 100 А и даже более.

На рис. 2.9 представлена типовая ячейка, рассчитанная на нагрузку 25–30 А (плотность тока 0,05 А/см<sup>2</sup>). Корпус электролизера 1 изготовлен в виде прямоугольной коробки из органического стекла или другого неэлектропроводящего материала, устойчивого в электролите. В верхней части корпуса имеется карман 2, в который вставляется крышка электролизера. В карман заливают воду, ртуть или фторированную смазку для создания гидравлического затвора и герметизации всего прибора в целом. Внутри корпуса на расстоянии

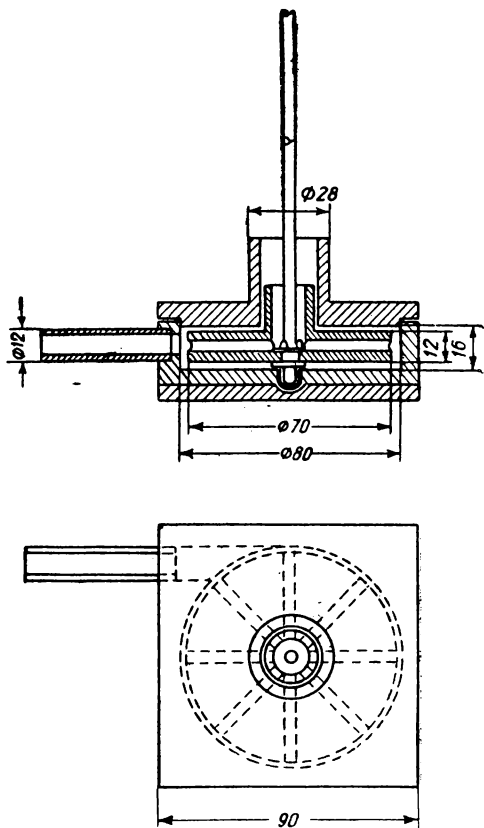


Рис. 2.8. Конструкция центробежного насоса.

20 мм друг от друга вертикально расположены диафрагмы 3, приклеенные к корпусу. Керамические диафрагмы обычно достаточно хорошо приклеиваются полихлорвиниловой смолой, эпоксидной смолой или клеем БФ-2.

Электродный пакет монтируется на пластмассовой крышке электролизера 4. В крышке электролизера закрепляется полый охлаждаемый катод 5 и два анода 6. На рис. 2.9 изображены аноды, изготовленные из платиновой сетки. По пустотелым трубчатым токоподводам поступает хладагент. Такая система охлаждения позволяет работать при плотностях тока до  $0,1 \text{ А/см}^2$  и перепаде температуры между электролитом и хладагентом  $2-3^\circ\text{C}$ . При необходимости более высоких плотностей тока рекомендуется использовать

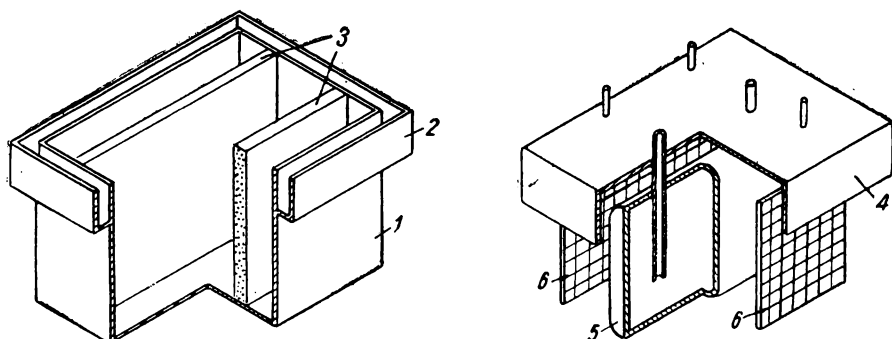


Рис. 2.9. Электролизер на нагрузку 25—30 А:

1 — корпус; 2 — карман; 3 — диафрагмы; 4 — крышка; 5 — катод; 6 — аноды.

выносное охлаждение. В последнем случае электролизер включают в систему циркуляции, изображенную на рис. 2.7. Тогда нет необходимости применять охлаждаемый катод, поэтому его изготовляют из листового материала без перфорации.

Если одна ячейка не обеспечит требуемой амперной нагрузки, можно увеличить ширину электролизера и разместить в нем 2, 3 и более катодов.

**Бездиафрагменные электролизеры.** Бездиафрагменные электролизеры применяют для осуществления синтеза Кольбе, электрофторирования, метоксилирования, при электровосстановлении алифатических кетонов и во многих других процессах. Отсутствие диафрагмы существенно облегчает конструирование электролизера, позволяет сделать его более компактным.

Только для ячеек малой мощности на нагрузку 1—2 А электролизер без диафрагмы целесообразно выполнять цилиндрическим, снабжая его двумя концентрически расположенными электродами без перфорации. Межэлектродное расстояние, а также расстояние между наружным электродом и корпусом электролизера должно быть не менее 8 мм, уменьшение этих размеров существенно ухудшает циркуляцию раствора в процессе электролиза. В случае небольшой

нагрузки одним из электродов может служить корпус электролизера.

При конструировании более мощных электролизеров целесообразно применять плоские электроды и собирать на них электродный пакет, как это показано на рис. 2.10. Чередующиеся электроды (аноды или катоды) могут быть выполнены в виде полых охлаждаемых коробок. При сборке электродного пакета межэлектродное расстояние должно быть 5—8 мм для электролизеров высотой 50—100 мм. Более высокие электролизеры требуют большего межэлектродного расстояния.

Удобная конструкция электродного пакета с охлаждаемыми катодами представлена на рис. 2.11. Аноды 1 выполнены в форме перфорированных пластин. Катод 2 представляет собой полую охлаждаемую коробку. Токоподводы анодов разводятся немного в стороны, что позволяет вынимать катодную коробку вверх без разборки анодного пакета. Это существенно облегчает обслуживание электролизера. Катодная коробка (см. рис. 2.11 справа) имеет два штуцера. Входной штуцер 3 — длинный, он доходит почти до дна катода, выходной штуцер 4 — короткий. К стенкам катода перед сборкой приварены направляющие пластины 5, которые, с одной стороны, улучшают условия циркуляции воды (ход хладагента в катоде указан стрелками), а с другой стороны, увеличивают жесткость конструкции, устраняя возможное раздувание коробок под давлением хладагента.

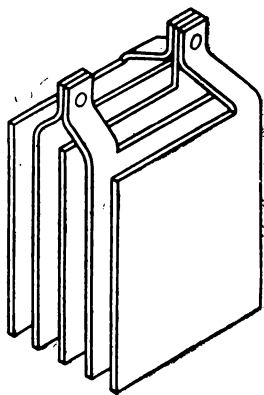


Рис. 2.10. Устройство электродного пакета небольшого бездиафрагменного электролизера.

Если электролизер снабдить выносным охлаждением или проводить электролиз при повышенной температуре, когда не требуется охлаждения, электродный пакет выполняют из чередующихся анодных и катодных пластин.

Для больших электролизеров электродный пакет сваривают из отдельных пластин (рис. 2.12). Пластины 1 приваривают к токоподводящей шине 2, имеющей стержни 3, с помощью которых пакет укрепляют на крышке электролизера. На одном из пакетов (анодном или катодном) электроды снабжаются изоляторами, причем каждая пластина имеет не менее четырех изоляторов. Изоляторы изготовляют из фторопласта или эбонита. Эбонит несколько набухает в органических растворителях, что затрудняет разборку изоляторов после продолжительной работы электролизера.

Электролизер такого типа, предназначенный для проведения электрохимического фторирования, достаточно подробно описан [2—4].

Для уменьшения газонаполнения и улучшения циркуляции раствора в процессе электролиза пластины делают перфорированными. Если электролизер снабжен выносным охлаждением, перфорация электродных пластин не требуется.



В заключение следует остановиться на конструкциях электролизеров, предназначенных для электросинтеза газообразных продуктов. Один из электролизеров, использованный в опытах Стендера [4]

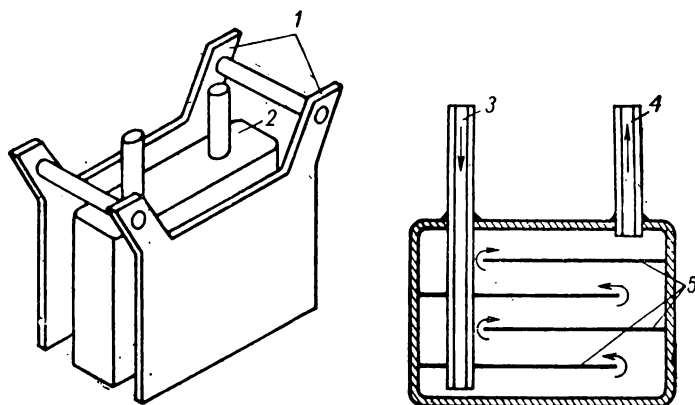


Рис. 2.11. Электродный пакет с охлаждаемым катодом:  
1 — аноды; 2 — катод; 3 и 4 — входной и выходной штуцеры; 5 — направляющие пластины.

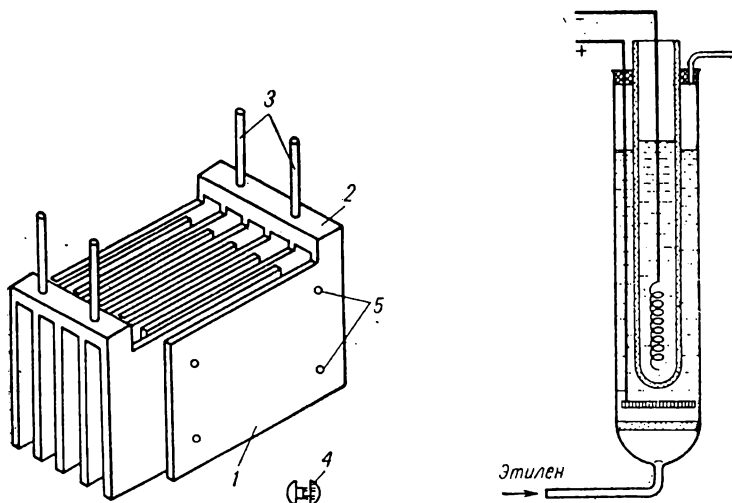


Рис. 2.12. Электродный пакет на нагрузку выше 20 А:  
1 — пластины электродов; 2 — шина; 3 — стержни; 4 — изольатор; 5 — отверстия для изъёмов.

Рис. 2.13. Электролизер для электролиза газообразных продуктов.

для гидроклорирования этилена, представлен на рис. 2.13. Этилен подается к поверхности анода через стеклянную пористую пластинку. Однако такую конструкцию электролизера нельзя признать удовлетворительной ввиду значительного проскока этилена через электролизер.

Эффективно в лабораторных условиях применение пористых электродов. Через поры электрода в электролизер могут поступать как газообразные [5], так и жидкие [6, 7] продукты, не растворимые в электролите. Конструкция лабораторного электролизера, снабженного пористым электродом, представлена на рис. 2.14.

**Электролизеры для работы с ртутным катодом.** Для проведения опытов по электровосстановлению органических веществ в небольших масштабах при контролируемом потенциале катода обычно применяют электролизер, конструкция которого изображена на рис. 2.15.

Этот электролизер можно использовать при работе лишь с малыми плотностями тока (не выше  $0,001 \text{ А/см}^2$ ), поэтому он неприменим для синтезов, проводимых с целью наработки нескольких грамм вещества. Основная причина малой производительности электролизера — большое межэлектродное расстояние и неравномерное распределение плотности тока по поверхности катода при значительной поляризации.

Для проведения опытов по электросинтезу органических веществ в препаративных целях можно рекомендовать электролизер, конструкция которого представлена на рис. 2.16.

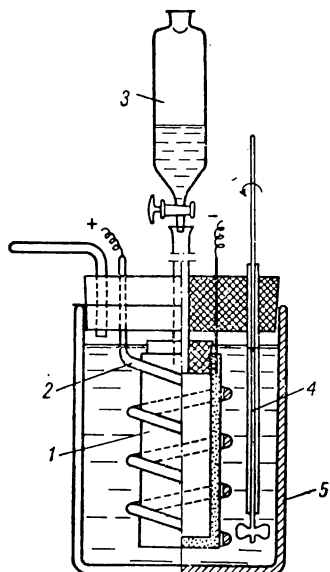
Корпусом электролизера служит стеклянный кристаллизатор 1, на дно которого наливается слой ртути. Подвод тока к ртутному катоду осуществляется с помощью стеклянной трубки 2, в которую впаяна платиновая проволока диаметром 0,5 мм, обеспечивающая подвод тока до 10 А. Пластмассовая крышка прижимается к корпусу электролизера струбцинами 4. Уплотнение достигается благодаря прокладке из микропористой резины.

В крышку вмонтирован отрезок широкой стеклянной трубки или полиэтиленовый цилиндр 3, дном которого служит диафрагма 5. В крышку вмонтированы также газоотводная трубка 7, термометр 8 и трубка 9 для мешалки 10. В анодной камере расположен пластинчатый перфорированный анод 6.

В процессе электролиза на катоде возможно выделение водорода. Пузырьки газа, поднимаясь, могут задерживаться на диафрагме, уменьшая ее рабочую поверхность. Для устранения этого нежелательного явления диафрагма укрепляется с небольшим наклоном ( $3-4^\circ$ ). Удалению пузырьков способствует также работа мешалки. Однако скорость вращения мешалки должна быть такой, чтобы не вызывать разбрызгивания ртути катода. Требуемая температура раствора достигается погружением электролизера в водяную баню.

Конструкция электролизера несколько упрощается при отсутствии диафрагмы. В этом случае вместо герметичной крышки можно употреблять стеклянный или полиэтиленовый колокол, которым накрывается стальной корпус электролизера.

Рассмотренные конструкции электролизеров в лабораторных условиях легко позволяют осуществлять эксперименты при нагрузке 10—15 А. Дальнейшее повышение мощности электролизера (при плотностях тока не выше  $0,05 \text{ А/см}^2$ ) приводит к громоздким конструкциям и в лабораторной практике нецелесообразно.



← Рис. 2.14. Лабораторный электролизер с пористым электродом

1 — пористый катод; 2 — анод; 3 — воронка; 4 — мешалка; 5 — корпус.

Рис. 2.15. Типовой электролизер для проведения опытов с контролируемым потенциалом.

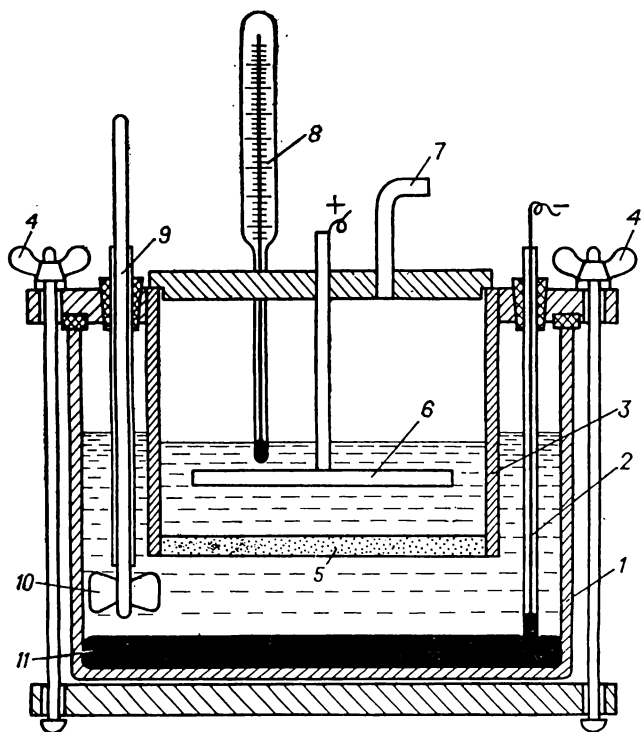
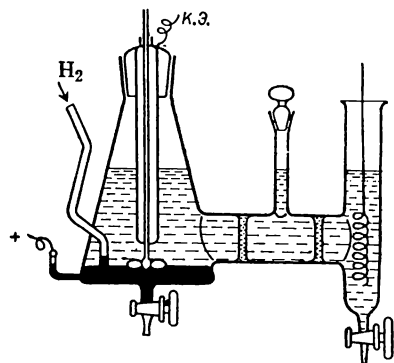


Рис. 2.16. Диафрагменный электролизер с ртутным катодом

1 — корпус; 2 — токоподвод; 3 — цилиндр; 4 — струбины; 5 — диафрагма; 6 — анод; 7 — газотводная трубка; 8 — термометр; 9 — затвор мешалки; 10 — мешалка; 11 — ртутный катод.

## 2.2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗОВ

Для проведения электросинтеза необходим источник постоянного тока. Наиболее целесообразно в лаборатории в качестве источника тока использовать селеновые двухполупериодные выпрямители, выпускаемые отечественной промышленностью. При работе с водными растворами пригодны выпрямители с рабочим напряжением 25—30 В, для неводных растворов нужны выпрямители с напряжением 150—250 В. Выпрямители с регулируемым напряжением подключаются непосредственно к клеммам электролизера.

Если выпрямитель не имеет регулятора напряжения, выходное напряжение можно регулировать изменением напряжения на входе выпрямителя лабораторным автотрансформатором. Схема включения выпрямителя в сеть представлена на рис. 2.17.

Двухполупериодный выпрямитель не дает строго постоянного напряжения, однако пульсации выпрямленного напряжения в пределах около 2% от общего напряжения, подводимого к электролизеру, практически не влияет на результаты электролиза.

Выпрямитель и автотрансформатор должны быть размещены на специальном кронштейне, отдельно от рабочего стола. Кронштейн укрепляют на такой высоте от пола, чтобы можно было удобно вести наблюдение за показаниями приборов (амперметра и вольтметра). Автотрансформатор располагают в непосредственной близости от выпрямителя. Ни в коем случае не следует ставить выпрямитель на пол или на общий рабочий стол во избежание попадания на него кислот, щелочей и других агрессивных жидкостей.

При подключении электролизера к выпрямителю проводами необходимо учитывать нагрузку на электролизер. Допустимые токи в изолированных проводах различного сечения приведены в таблице.

Допустимые токи в изолированных проводах при продолжительной работе, А

| Материал провода   | Сечение, мм <sup>2</sup> |     |     |    |    |    |    |     |
|--------------------|--------------------------|-----|-----|----|----|----|----|-----|
|                    | 1                        | 1,5 | 2,5 | 4  | 6  | 10 | 16 | 25  |
| Медь . . . . .     | 11                       | 14  | 20  | 25 | 31 | 43 | 75 | 100 |
| Алюминий . . . . . | 8                        | 11  | 16  | 20 | 24 | 34 | 60 | 80  |
| Железо . . . . .   | —                        | —   | 8   | 12 | 12 | 17 | 30 | —   |

При организации рабочего места следует обратить внимание на удобство расположения электролизера. В лаборатории должно быть отведено постоянное место для прибора, на котором проводится предварительное испытание восстановительной и окислительной способностей органического вещества. Питание этого прибора наиболее целесообразно осуществлять от выпрямителя, имеющего регулятор напряжения. Всегда под руками должен находиться набор электродов из различных металлов. Электроды приваривают к медным проводникам, пропущенным через резиновые пробки,

токоподводы изолируют полиэтиленом. Набор электродов хранят в отдельном штативе (рис. 2.18).

Опыт по препаративному органическому синтезу проводят в вытяжном шкафу. Типовая схема расположения приборов для проведения электролиза представлена на рис. 2.19. Электролизер 3 снабжен выносным холодильником 1 и насосом 2, обеспечивающим циркуляцию электролита. Газообразные продукты электролиза проходят через обратный холодильник 4, при необходимости через осушительную колонку 5 и ловушки 6 и 7, охлаждаемые смесью твердой двуокиси углерода с ацетоном и жидким воздухом. Не сконденсировавшийся в ловушке газ, представляющий собой обычно водород или смесь водород — кислород, собирают в сосуде Мариотта 8. Количество образовавшихся газов определяют по объему воды, вытекающей из сосуда Мариотта в цилиндр 9.

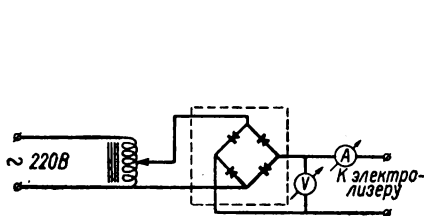


Рис. 2.17. Схема включения выпрямителя для питания электролизера.

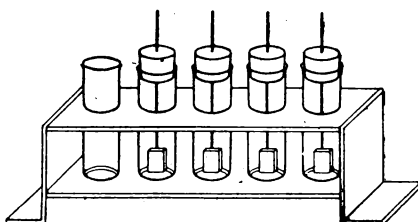


Рис. 2.18. Штатив с набором электродов.

Особую осторожность следует проявлять при работе с электролизером без диафрагмы, так как в этом случае вся система, включая и сосуд Мариотта, наполняется взрывоопасной кислород-водородной смесью. Во избежание «хлопков» перед началом электролиза необходимо тщательно проверить надежность токоподводящих контактов и сепараторов, которые должны гарантированно фиксировать межэлектродный зазор, исключая возможность короткого замыкания между электродами. Сосуд Мариотта следует обернуть медной сеткой.

Особую опасность представляют работы по электрохимическому фторированию, в процессе которого в низкотемпературных ловушках могут конденсироваться окись фтора и фторамины, способные самопроизвольно взрываться. Такие процессы можно проводить только в специальных боксах, какие используются при работе с взрывчатыми веществами.

Скорость электрохимического процесса прежде всего, при прочих равных условиях, определяется концентрацией окисляемого или восстанавливаемого вещества в приэлектродном пространстве. Если вести электролиз определенной порции вещества, то по мере течения процесса скорость реакции будет уменьшаться. При проведении электролиза постоянным током доля тока, идущая на выделение водорода, будет постепенно увеличиваться. Вследствие этого в большинстве случаев нецелесообразно электрохимическим путем осуще-

ствлять реакции, цель которых — количественное превращение исходного вещества. Значительно выгоднее проводить превращение только части вещества, непрореагировавшее вещество регенерировать и возвращать в процесс. Это лучше всего достигается при непре-

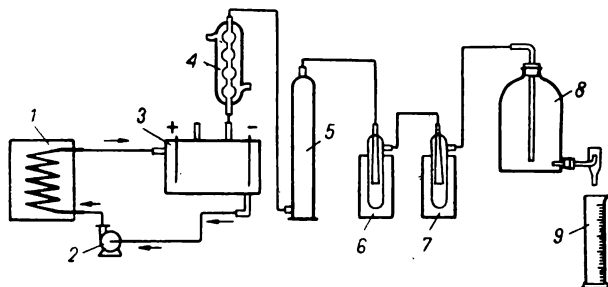


Рис. 2.19. Типовое расположение приборов для проведения электролиза (стрелками показана циркуляция раствора электролита):

1 — змеевиковый холодильник; 2 — центробежный насос; 3 — электролизер; 4 — обратный холодильник; 5 — осушительная колонка; 6, 7 — ловушки; 8 — сосуд Мариотта; 9 — мерный цилиндр.

рывном электролизе. Для большинства электрохимических реакций степень превращения органического вещества составляет 30—50%.

Длительный электролиз осуществляется при непрерывном добавлении в электролизер органического вещества и водного раствора

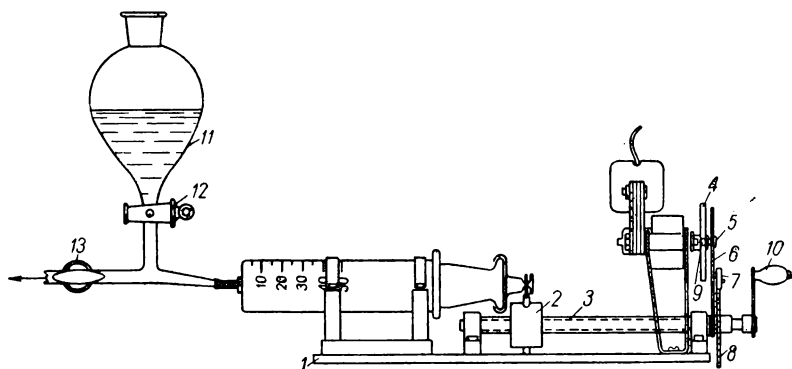


Рис. 2.20. Микродозатор:

1 — плита; 2 — гайки; 3 — ходовой винт; 4 — диск; 5 — кривошип; 6 — кулиса; 7 — собачка; 8 — крановое колесо; 9 — установочный винт; 10 — ручка; 11 — воронка; 12, 13 — краны.

электролита и отводе продуктов реакции. Если органическое вещество растворимо в водном растворе электролита, в электролизер дозируется этот раствор.

Дозировка вещества осуществляется различными дозировочными приспособлениями [8]. При дозировке жидкостей со скоростью 0,01—2 мл/мин очень удобен микродозатор (рис. 2.20), основной частью которого является медицинский шприц вместимостью 2—

100 мл [9]. Для подачи больших количеств жидкости вполне оправдывает себя простейший щелевой расходомер, изображенный на рис. 2.21. Основной частью этого расходомера является стеклянная трубка 1 с калиброванным отверстием 4. Скорость подачи раствора в электролизер определяется высотой уровня жидкости над калиброванным отверстием  $h$ . Раствор в расходомер поступает из напорного мерника. С помощью винтового зажима устанавливают скорость подачи жидкости в расходомер таким образом, чтобы поступало жидкости больше, чем сливалось через калиброванное отверстие.

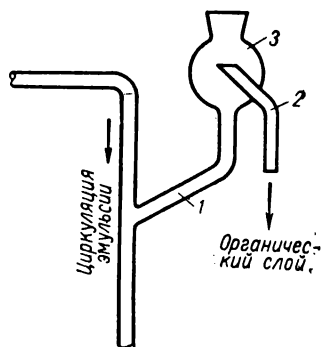
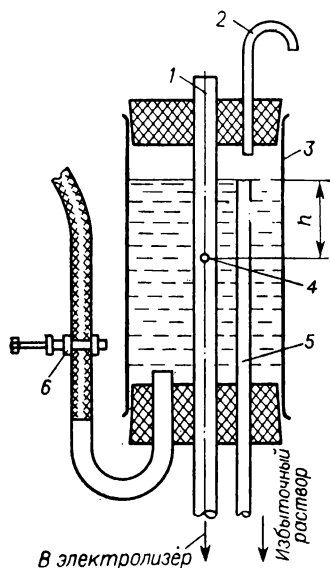


Рис. 2.21. Щелевой расходомер:

1 — трубка; 2 — воздушка; 3 — корпус;  
4 — калиброванное отверстие; 5 — контрольная трубка; 6 — зажим.

Рис. 2.22. Устройство для отвода из электролизера органического слоя:

1 — трубка; 2 — сливной штуцер; 3 — отстойник.

Избыточный раствор сливается через контрольную трубку 5. Этим достигается постоянство высоты столба жидкости. В процессе работы щелевого расходомера необходимо периодически сливать в напорный мерник раствор, вытекший через контрольную трубку, и следить за тем, чтобы не засорилось калиброванное отверстие.

Если органическое вещество мало растворимо в водном растворе электролита, в электролизер подают только органическое вещество и выводят из него только органический слой жидкости. На рис. 2.22 изображено устройство для отвода органического слоя при электролизере гетерогенной смеси. Гетерогенная смесь, находящаяся в электролизере, попадая в трубку 1, расслаивается, и верхний слой сливается из отстойника 3 по сливному штуцеру 2.

Остановимся еще на одной особенности процессов электросинтеза. Во многих случаях восстановительная активность катодного материала не остается постоянной благодаря изменению поверхности электрода. Такое «старение» электрода связано либо с адсорбцией побочных высокомолекулярных продуктов восстановления [10],

либо с катодным распылением материала электрода и образованием на нем слоя губчатого металла [11].

Для активации электродов различные исследователи предлагают следующие приемы: 1) добавление к католиту соли того металла, из которого изготовлен электрод [10]; 2) наложение несимметричного переменного тока [12]; 3) периодическая механическая или химическая обработка катода [12]. Для разных процессов эти методы имеют различную эффективность. Хотя механическая обработка электродов является наиболее универсальным методом, рекомендовать его для полупромышленных и промышленных электролизеров нельзя, так как он связан с разборкой электролизера.

Одним из авторов настоящей монографии разработан метод активации электрода без разборки электролизера [13]. Этот метод заключается в том, что электрод изготавливают из материала, нерастворимого в условиях анодной поляризации (никель, железо в щелочных растворах, платина, магнетит в кислых растворах). Перед началом электролиза в раствор добавляют соли того металла, на котором протекает восстановление требуемого соединения. После включения тока металл осаждается на инертном основании, образуя активный слой, который некоторое время работает эффективно. После снижения активности катода меняют полярность электродов на определенный промежуток времени (производят анодную обработку). В процессе анодной обработки растворяется потерявший активность слой металла и одновременно происходит окисление адсорбированных на катоде высокомолекулярных смолообразных продуктов. После перехода на нормальную работу активный слой металла вновь осаждается на катоде. Практика показывает, что при правильном выборе режима и условий электролиза описанный метод активации позволяет вести электролиз без разборки электролизера в течение нескольких тысяч часов.

### 2.3. ЭЛЕКТРОЛИЗ ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

В последнее время широкое применение получил электролиз при контролируемом потенциале. Обычно для проведения экспериментов с контролируемым потенциалом используют трехэлектродную ячейку, состоящую из рабочего электрода, электрода сравнения, по отношению к которому измеряется потенциал рабочего электрода, и вспомогательного электрода, образующего с рабочим электродом цепь, через которую проходит ток поляризации. При проведении такого процесса за весь период эксперимента разность потенциалов между рабочим электродом и раствором поддерживается в заданных пределах.

Наиболее распространенный способ поддержания заданного потенциала — изменение силы тока, подаваемого на электролизер. Автоматическое поддержание требуемой силы тока осуществляется с помощью специального прибора — потенциостата. По принципу действия потенциостаты подразделяются на электронные [14] и механические [15].



Принципиальная схема электронного потенциостата представлена на рис. 2.23. Потенциостат состоит из двух независимых блоков: источника, задающего напряжение, и усилителя. На вход усилителя подаются задающее напряжение и разность потенциалов между электродом сравнения и рабочим электродом. Разность между этими двумя напряжениями дает так называемый сигнал ошибки, который управляет выходным током усилителя, поляризующим рабочий электрод. Поляризующий ток увеличивается или уменьшается в зависимости от полярности сигнала ошибки до тех пор, пока сигнал ошибки не будет равен нулю.

С целью увеличения точности измерения потенциала рабочего электрода в электронных потенциостатах применяется четырехпроводная схема подключения электрохимической ячейки, при которой

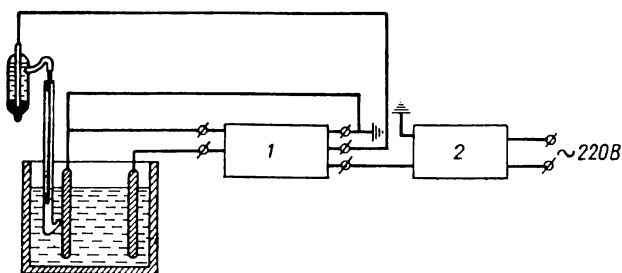


Рис. 2.23. Принципиальная схема электронного потенциостата:  
1 — усилитель; 2 — источник заданного напряжения.

рабочий электрод ячейки заземляется потенциальным проводом, по которому не протекает выходной ток усилителя и не создает в нем дополнительного падения напряжения. В результате этого потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения будет почти точно соответствовать заданной величине.

Электронные потенциостаты обладают малой инерционностью, характеризуются высокой точностью поддержания потенциала и в настоящее время почти исключительно используются в лабораторной практике. Промышленностью изготавливаются потенциостаты до 10 А. Имеются сообщения о разработке электронных потенциостатов до 100 [16] и даже 600 А [17].

Кроме электронных описаны конструкции потенциостатов, в которых для регулировки силы тока используется механический привод. Потенциостаты с механическим приводом проще по устройству, чем электронные, но точность поддержания потенциала значительно ниже, поэтому их использование в лабораторной практике сокращается.

Кроме изменения поляризующего тока потенциал электрода можно поддерживать регулированием концентрации исходного вещества в растворе. Предложена конструкция прибора дедоксиса, позволяющего автоматически дозировать реагент [18].

Следует отдельно остановиться на технике проведения электролиза с контролируемым потенциалом. Для того чтобы избежать ошибок, обусловленных присутствием в растворе кислорода, в электролизер первоначально вводят только фоновый раствор, тщательно продувают его водородом или инертным газом, задают рабочий электродный потенциал и включают электролиз. Электролиз ведут до тех пор, пока ток не снизится до 5—10 мА. После этого добавляют порцию исследуемого вещества, при этом ток возрастает и через некоторое время начинает медленно снижаться. Электролиз продолжают до тех пор, пока ток не достигнет того же значения, что и для чистого фона. После этого электролиз прекращают и приступают к обработке католита.

В литературе описаны примеры практического использования электролиза с контролируемым потенциалом [19].

## 2.4. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ

Конструирование промышленных электролизеров для синтеза органических соединений является сложной инженерной задачей.

В связи с этим нам представляется целесообразным хотя бы в общих чертах проследить те пути, по которым идет развитие конструкций промышленных электролизеров.

По сравнению с электролизом неорганических соединений электрохимические процессы для органических веществ имеют специфические особенности, которые необходимо учитывать при конструировании электролизеров. К ним относятся необходимость съема большого количества тепла, применение гетерогенных сред, включая введение в реакцию газообразных продуктов, работа с малоэлектропроводящими растворами и т. п. И если эти трудности относительно легко преодолеваются в лабораторных электролизерах, то при переходе к электролизерам промышленного типа задача осложняется.

В связи с тем что в некоторых случаях, например при синтезе фармацевтических препаратов, потребность в продуктах невелика, сравнительно небольшие электролизеры на нагрузку 300—800 А могут рассматриваться уже как промышленные.

В случае получения относительно небольших количеств различных веществ вполне оправдывает себя универсальный электролизер, изображенный на рис. 2.24 [20]. Электролизер представляет собой прямоугольную пластмассовую коробку 1, футерованную изнутри свинцом или оловом 2. Эта футеровка и служит катодом. Внутри электролизера на крышке крепятся пористая диафрагма 3 и анод 4. Для поддержания требуемой температуры в электролизере имеются змеевики 5, по которым циркулирует хладагент. Для обеспечения циркуляции раствора в катодной камере электролизер снабжается мешалкой.

Электролизер такой конструкции имеет серьезные недостатки. Он приспособлен для проведения электролиза гомогенных растворов хорошо восстанавливающихся веществ. Применяемые в нем растворы

должны обладать хорошей электропроводностью, так как съем тепла с помощью змеевиков, расположенных в анодном и катодном пространствах, весьма ограничен. Кроме того, такой электролизер обладает сравнительно низкой производительностью.

Перечисленные недостатки не имеют существенного значения при работе в небольшом масштабе, но они становятся ощутимыми при переходе к нагрузкам 1000 А и более. Это и обуславливает новые

конструктивные решения в крупных электролизерах промышленного типа.

Электролизер промышленного типа должен иметь рациональную конструкцию, способную обеспечить максимальный съем продукции с единицы объема при минимальной затрате электроэнергии. Совершенство конструкции электролизера определяется удельной электродной поверхностью  $F_{уд}$ , выражаемой отношением рабочей поверхности электродов  $S_{эл}$  к объему находящегося в электролизере электролита  $V_{эл}$  [21]:

$$F_{уд} = S_{эл}/V_{эл}$$

У обычных диафрагменных электролизеров  $F_{уд} = 0,13 \div 0,35$ . Несколько более эффективны электрслизеры фильтр-прессного типа, у которых  $F_{уд}$  колеблется в пределах от 0,9 до 1,7.

Как видно из уравнения, повысить эффективность электролизера

можно за счет развития электродной поверхности в заданном объеме электролита.

Наиболее простой путь развития электродной поверхности состоит в том, что к электроду присоединяют дополнительные рабочие элементы [22]. Такой прием позволяет увеличить поверхность электрода почти в полтора раза и вполне приемлем для таких процессов, в которых неравномерное распределение плотности тока по поверхности электрода не приводит к существенным ухудшениям показателей процесса.

В случае употребления электролизеров без диафрагмы большая поверхность электродов в небольшом объеме может быть достигнута за счет уменьшения межэлектродного расстояния. Например, в электролизерах для электрохимического фторирования межэлектродное расстояние может быть доведено до 5 мм, что позволяет сконструировать достаточно высокопроизводительный и в то же время компактный электролизер [23]. Один из таких электролизеров представлен на рис. 2.25. Электродный пакет (см. рис. 2.10) состоит

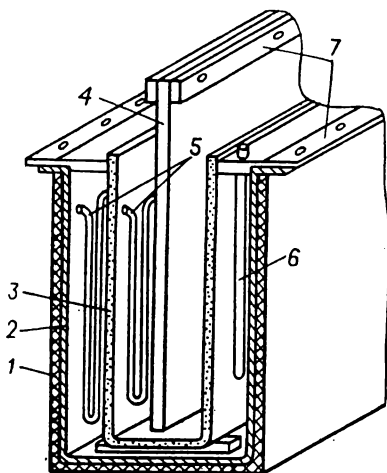


Рис. 2.24. Универсальный электролизер для органического синтеза на нагрузку 300 А:

1 — корпус; 2 — футеровка; 3 — диафрагма; 4 — анод; 5 — змеевик; 6 — гальванометр; 7 — токоподводящие шины.

из чередующихся и разделенных изоляторами анодных и катодных пластин. Пакет крепится на крышке электролизера. Электролизеры аналогичной конструкции могут использоваться в некоторых других процессах, не требующих разделения анодного и катодного процесса диафрагмой, например для алкоксилрования [24], получения глюконата кальция [25], проведения синтеза Кольбе [26] и т. п. У бездиафрагменного электролизера с межэлектродным зазором 5 мм  $F_{уд} \approx 2$ . Дальнейшее уменьшение межэлектродного зазора в электролизерах обычного типа не представляется возможным.

Предложено для повышения производительности использовать так называемый щелевой электролизер, в котором межэлектродный зазор составляет 1,0—0,5 мм [27]. В щель, образуемую анодом и катодом, раствор электролита поступает под давлением, что и обеспечивает равномерное его распределение. Такое предложение вряд ли может быть осуществлено в электролизерах промышленного типа, так как обычно при электролизе органических веществ происходит разрыхление поверхности электрода, образование слоя губчатого металла, что будет неминуемо приводить к нарушению циркуляции раствора в узком межэлектродном зазоре.

Интересна идея использования в качестве электрода скелетных катализаторов гидрирования, основанная на так называемом эффекте электрокатализа. Установлено [28], что введение в электролизер, например, суспензии никеля Ренея позволяет несколько интенсифицировать электрохимический процесс благодаря тому, что частицы катализатора начинают работать как микроэлектроды. Для проведения процесса с использованием такого суспендированного электрода предложен электролизер, в котором осуществляется непрерывная циркуляция суспензии катализатора с помощью специального насоса [29].

Разработана конструкция электрода с активным слоем катализатора, который удерживается на поверхности электрода с помощью магнитного поля (рис. 2.26) [30]. Этот метод применим для ферромагнитных катализаторов, таких, как никель Ренея, скелетное железо, скелетный кобальт или их сплавы. Гидрирование ацетилени-

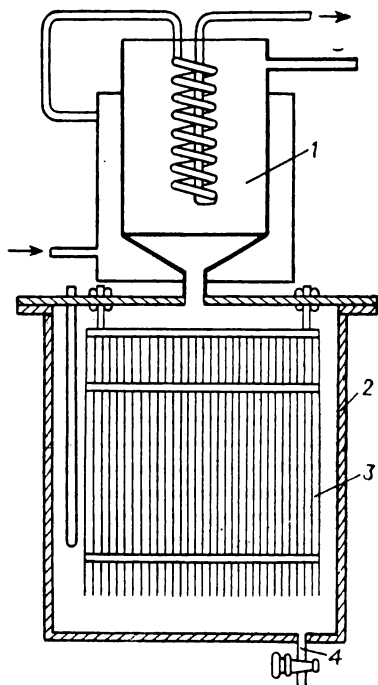


Рис. 2.25. Электролизер для электрохимического фторирования:

1 — обратный холодильник; 2 — корпус; 3 — электродный пакет; 4 — сливной штуцер.

ловых спиртов на таком катоде протекает при плотности тока  $5000 \text{ А/м}^2$  почти с количественным выходом по току за счет высокой дисперсности катализатора. Предлагаемая конструкция электрода позволяет очень легко производить замену катализатора. По устранении магнитного поля катализатор легко суспендируется и удаляется вместе с раствором; вместо него загружается суспензия свежего катализатора.

Несмотря на то что электрокатализ является весьма заманчивым направлением интенсификации электрохимических процессов, он

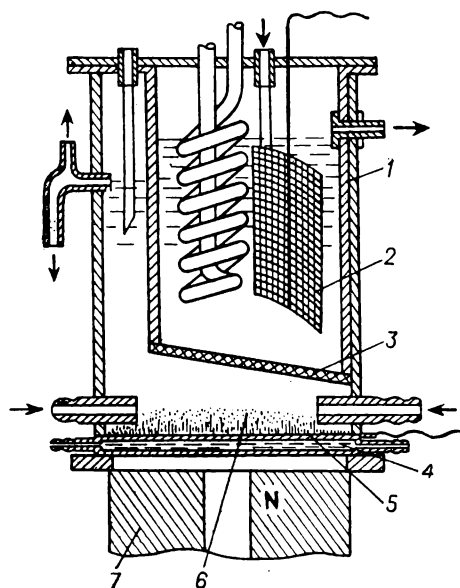


Рис. 2.26. Электролизер с активным слоем катализатора, удерживаемым в магнитном поле:

1 — корпус; 2 — анод; 3 — диафрагма; 4 — водяная рубашка; 5 — медная подложка-катод; 6 — слой катализатора; 7 — магнит.

гранул погружена металлическая сетка, припаянная к стержню, который служит токоподводом. Скорость жидкости выбирается такой, чтобы гранулы находились в псевдооживленном состоянии, при этом слой гранул увеличивается на 10—20% по сравнению со стационарным состоянием. Для уменьшения удельного веса гранул их предлагается делать из стекла или полистирола и только покрывать слоем требуемого металла.

Преимущество электролизера с псевдооживленным электродом состоит не только в его высокой производительности. В нем существенно снижаются потери электроэнергии, так как напряжение на электролизере сводится к минимуму; это же позволяет легко поддерживать температуру в заданных пределах, снимаются возможные местные перегревы. Легко может быть выполнена замена электрод-

может быть использован только для проведения катодных процессов, протекающих на металлах с низким перенапряжением водорода. Для интенсификации процессов, протекающих на других электродных материалах, перспективным представляется применение псевдооживленного электрода. Описана конструкция электролизера [31—33], в котором электродом является слой электропроводящих частиц, поддерживаемых в псевдооживленном состоянии восходящим потоком раствора электролита (рис. 2.27). Так как отдельные частицы работают как электроды, значение  $F_{уд}$  может быть доведено до 75 и более. Раствор электролита подается в нижнюю часть электролизера через сетчатый распределитель. Катод, расположенный внутри диафрагмы, состоит из мелких электропроводящих гранул. В слой этих

ного материала, отсутствуют затруднения при проведении синтеза с участием газообразных веществ. Однако до настоящего времени электролизеры с псевдооживленным электродом не нашли применения в промышленных установках.

Существенной особенностью процессов электрохимического синтеза является необходимость съема значительного количества тепла. При электролизе органических соединений нередко используются растворы, обладающие относительно низкой электропроводностью, а процесс часто проводится при низкой температуре. Поэтому приходится прибегать к специальным приспособлениям для отвода тепла, выделяющегося при электролизе, так как в большинстве случаев змеевика, употребляемого в типовом электролизере, оказывается недостаточно. Значительное развитие охлаждающей поверхности может быть достигнуто установкой выносного холодильника, который может обслуживать не одну, а сразу несколько ванн. Такая система охлаждения была принята, например, при электрохимическом синтезе маннита [34] и адиподинитрила [35]. Недостатком выносного охлаждения является то, что установка дополнительных емкостей снижает  $F_{уд}$  и требует дополнительного расхода энергии на перекачивание раствора.

Перспективной представляется возможность охлаждения раствора за счет испарения части легколетучего растворителя. Такая схема охлаждения использована, например, при конструировании электролизеров, предназначенных для электрохимического окисления органических веществ. На рис. 2.28 представлена схема промышленного электролизера для получения эфиров карбоновых кислот методом анодной конденсации [36]. Особенностью электролизера является устройство для конденсации и возврата легколетучего растворителя. Для охлаждения паров растворителя, поступающих из электролизера, в его выносной части 1 смонтирована система труб 2, частично расположенных над электролитом. Для увеличения поверхности охлаждения к трубам приварены перфорированные листы 3. Электролизер оборудован цилиндрическими платиновыми анодами, расположенными внутри трубы из нержавеющей стали, служащей катодами. Подвод тока к анодам осуществляется через крышку 4 и днище 5. Часть раствора электролита вместе

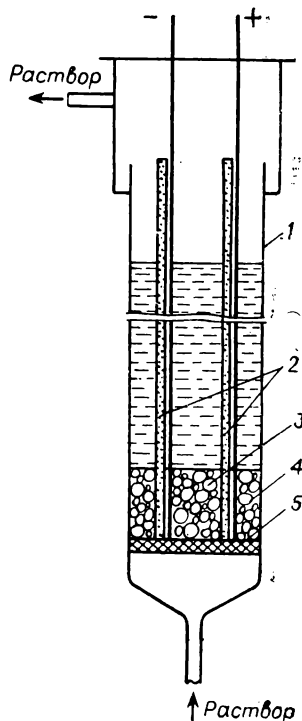


Рис. 2.27. Электролизер с псевдооживленными электродами:

1 — корпус; 2 — токоподводящие сетки; 3 — катодные гранулы; 4 — анодные гранулы; 5 — пористая перегородка.

с продуктами электролиза за счет эрлифта, создаваемого водородом и углекислым газом, поступает в фазоразделитель 2, где охлаждается. Газы, отделенные от жидкости, удаляются из электролизера.

Заслуживает внимания применяемое в некоторых случаях совмещение электрода и охлаждающего элемента [41]. Такая система охлаждения была использована при электрохимическом синтезе гексаметилендиамина путем электровосстановления адиподинитрила в кислой среде [37]. Преимущество охлаждаемых электродов состоит в том, что охлаждение раствора достигается без увеличения

объема раствора, подвергаемого электролизу.

Для веществ, нерастворимых в растворе электролита, целесообразно проводить электролиз эмульсии, создаваемой достаточно энергичным перемешиванием. Одна из возможных конструкций электролизера, предназначенного для восстановления эмульсии нитробензола до гидразобензола, представлена на рис. 2.29 [38]. Корпус электролизера изготовлен из листовой стали, имеет гуммированную стальную крышку 3 с отверстиями для выхода газов, обратный холодильник 1 и две мешалки 2 для перемешивания католита, отделенного от анолита керамической диафрагмой 6. Между стенкой электролизера и катодом 5 циркулирует горячая вода, с помощью которой поддерживают температуру католита около 90 °С. Свинцовый катод 5 на стороне, обращенной к никелевому аноду 7, покрыт цинковой губкой. Благодаря

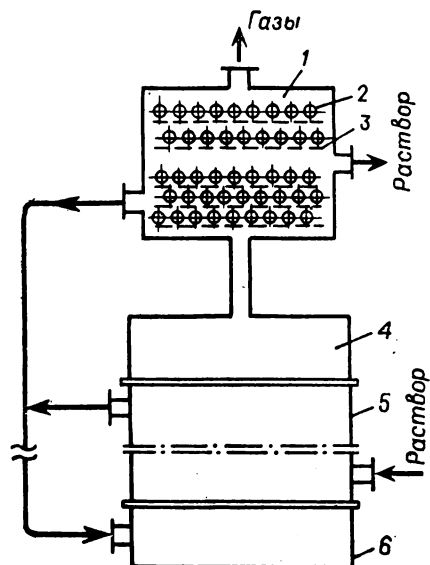


Рис. 2.28. Промышленный электролизер для получения эфиров карбоновых кислот:

1 — фазоразделитель; 2 — охлаждающие трубы; 3 — перфорированные листы; 4 — крышка; 5 — корпус; 6 — днище.

интенсивному перемешиванию вводимый в электролизер нитробензол эмульгируется, что позволяет вести восстановление с выходом по току 78—83% даже при плотности тока 1750 А/м<sup>2</sup>.

Однако мешалки можно использовать только для электролизеров относительно небольшой мощности порядка 300—500 А. Для более мощных электролизеров применяется дополнительная циркуляция раствора, создаваемая с помощью насоса, который устанавливается внутри или вне электролизера. В качестве примера можно привести электролизер на 2 кА, предназначенный для электровосстановления эмульсии адиподинитрила до гексаметилендиамина в щелочной среде [39]. Электролизер (рис. 2.30) представляет собой стальную емкость 1, гуммированную изнутри и герметически закрытую крышкой. В электролизере располагается электродный пакет, состоящий

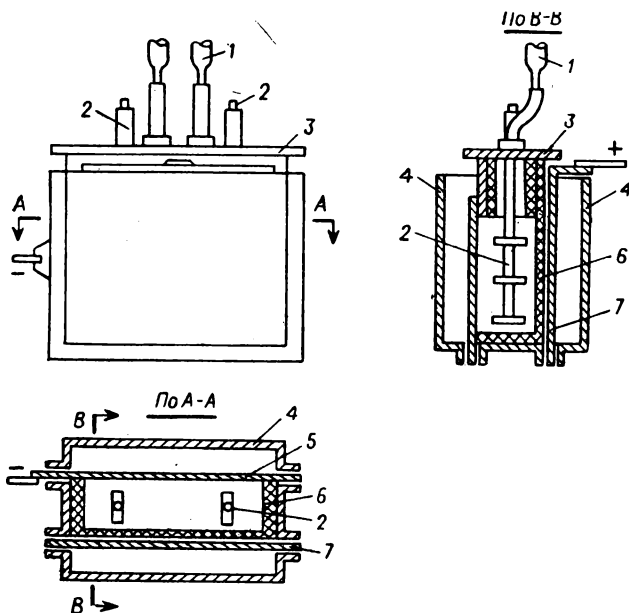


Рис. 2.29. Электролизер для восстановления эмульгированного органического вещества:

1 — обратный холодильник; 2 — мешалки; 3 — крышка; 4 — водяная рубашка; 5 — катод; 6 — диафрагма; 7 — анод.

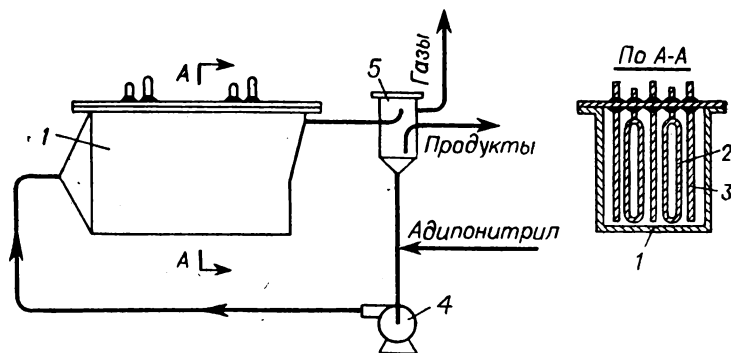


Рис. 2.30. Электролизер для восстановления эмульсии адиподинитрила:

1 — корпус; 2 — магнитовые аноды; 3 — стальные катоды; 4 — центробежный циркуляционный насос; 5 — газоотделитель.



из стальных катодов 3 и магнетитовых анодов 2. Циркуляция раствора обеспечивается с помощью центробежного насоса 4. На линии циркуляции раствора электролита установлен газоотделитель 5.

Аналогичная система электролиза использована для электровосстановления акрилонитрила до адиподинитрила [35].

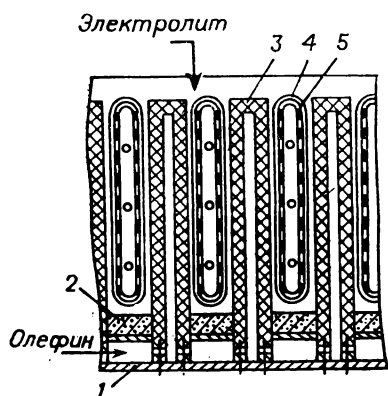


Рис. 2.31. Электролизер для получения окисей олефинов:

1 — дно; 2 — цементная пористая перегородка; 3 — аноды; 4 — катоды; 5 — диафрагма.

риала. Внутри корпуса изогнутая в виде карманов крепится стальная катодная сетка 4, покрытая фильтрующей диафрагмой из асбеста 5. Анодами служат пустотелые графитовые блоки 3, через поры которых поступает ненасыщенный углеводород, например пропилен. Пропилен через коллектор поступает в пространство под днищем 1 электролизера, откуда нагнетается в полости графитовых анодов. В электролизер непрерывно поступает раствор хлорида натрия, который в анодном пространстве обогащается пропиленхлоридом и фильтруется в катодную камеру. Катодный раствор, содержащий окись пропилена, сливается через коллектор.

В заключение рассмотрим электролизер, предназначенный для получения металлоорганических соединений и отличающийся тем, что во время электролиза один из электродов — анод или катод — не-

эффективного эмульгирования органических веществ в водном растворе электролита скорость движения жидкости в межэлектродном зазоре должна составлять 0,2—0,5 м/с в зависимости от разности удельных весов органического вещества и водного раствора электролита.

Если в электрохимическом процессе участвуют газообразные вещества, необходимо осуществить подвод газа к электродной поверхности. Примером может служить конструкция электролизера, предназначенного для получения окисей олефинов (рис. 2.31) [40]. Электролизер представляет собой стальной прямоугольный ящик, снабженный крышкой из изолирующего мате-

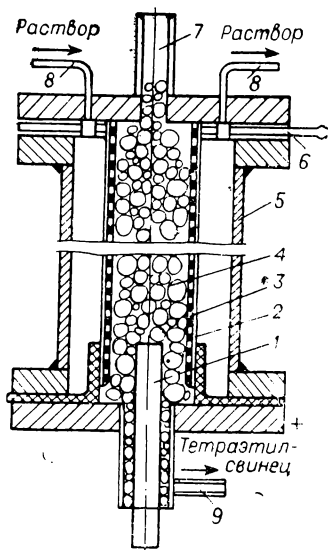


Рис. 2.32. Промышленный электролизер для получения тетраэтилсвинца:

1 — графитовый анод; 2 — катод; 3 — сетка; 4 — анодное пространство, заполненное свинцовыми гранулами; 5 — корпус; 6 — катодная шина; 7 — люк для загрузки свинцовых гранул; 8, 9 — штуцеры.

прерывно растворяется. На рис. 2.32 представлена конструкция электролизера, предназначенного для получения тетраэтилсвинца путем электролиза раствора реактива Гриньяра [41]. Основной особенностью этого электролизера является использование насыпного анода, состоящего из мелких свинцовых гранул, засыпаемых в анодное пространство. Корпусом электролизера служит стальная труба 5 длиной до 6 м. Внутри этой трубы помещается стальной перфорированный цилиндр 2, который является катодом. К внутренней стороне катода прилегает сетка 3 из непроводящего материала, имеющая мелкие отверстия. Толщина сетки 3—4 мм. К катоду ток подводится с помощью шины 6, изолированной от корпуса. В центральной части электролизера располагается графитовый анод 1. Вся центральная часть электролизера через люк 7 заполняется свинцовыми гранулами, которые поляризуются анодно. Таким образом, межэлектродное расстояние определяется толщиной изолирующей сетки 3. Раствор электролита, подвергаемый электролизу, непрерывно циркулирует через электролизер с помощью штуцеров 8. Образующийся тетраэтилсвинец нерастворим в используемом растворе и собирается на дне анодного пространства, откуда периодически отбирается через штуцер 9 и подвергается дальнейшей очистке. Для компенсации свинца, растворяющегося во время процесса, через люк 7 периодически добавляют новые порции гранулированного свинца.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1965. 389 с. — 2. Томилов А. П. ЖПХ, 1963, т. 36, № 6, с. 1362—1365. — 3. Бердон Дж., Татлоу Дж. В кн.: Успехи химии фтора. Пер. с англ. под ред. А. П. Сергеева. М.—Л., «Химия», 1964, с. 175—479. — 4. Калинин М. А., Стендер В. В. ЖПХ, 1946, т. 19, № 10—11, с. 1045. — 5. Schmeisser N., Sartari P. Chem. Ing. Techn., 1964, Bd. 34, S. 9—14. — 6. Ruehlen F., Wills G., Fox H. J. Electrochem. Soc., 1964, v. 111, № 10, p. 1107—1109. — 7. Томилов А. П., Каабак Л. В. ЖОХ, 1963, т. 33, № 3, с. 731—734. — 8. Практикум по химической технологии. Под ред. акад. С. И. Вольфовича. М., Изд. МГУ, 1968, с. 102—121. — 9. Рейхсфельд В. О., Рубан В. Л., Саратов И. Е. и др. Лабораторный практикум по технологии основного органического синтеза. Л., «Химия», 1966. 320 с. — 10. Trumpler G., Schmid R. Helv. Chim. Acta, 1957, v. 40, p. 1940—1947; Хомяков В. Г., Гусакова Д. Я., Подберезина А. С. В кн.: Исследования в области электрохимии. М., Изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1961, с. 141—147.
11. Хомяков В. Г., Томилов А. П. ЖПХ, 1963, т. 36, с. 373—378. — 12. Англ. пат. 629042, 1949. — 13. Хомяков В. Г., Томилов А. П. Авт. свид. СССР 114840, 1958; Бюлл. изобр., 1958, № 9. — 14. Schindler R., Will H., Holleck L. Z. Elektrochem., 1959, Bd. 63, № 5, S. 596—601; Пишулуски Я., Свистальски А., Вжец З. «Электрохимия», 1967, т. 3, № 4, с. 477—480. — 15. Lingane J., Jones S. Anal. Chem., 1950, v. 22, № 9, p. 1169—1172; Клячко Ю. А., Лабутьев Ю. Д., Мильчев В. А. Зав. лаб., 1960, т. 26, № 4, с. 217—219. — 16. Bewick A., Brown O. J. Electroanal. Chem., 1967, v. 15, 2/3, p. 129—131. — 17. Буренков И. И., Ксизин В. И., Новицкий С. П. Изв. СО АН СССР. Сер. техн., 1973, вып. 2, № 8, с. 85—87. — 18. Сытилини М. С. ЖФХ, 1964, т. 38, № 2, с. 518—520. — 19. Lund H. Chem. Z., 1967, Bd. 68, № 2, S. 43—53; № 5, S. 152—163. — 20. Drew J., Moll G. Ind. Eng. Chem., 1961, № 4421, p. 38—39.

21. *Goodridge F.* Chem. Proc. Eng., 1968, v. 49, p. 93. — 22. *Dey B., Govindachari T., Rajagopalan S.* J. Sci. Ind. Res., 1946, v. 4, p. 559—566. — 23. *Gramstad T., Haszeldine R. J.* Chem. Soc., 1956, p. 173. — 24. *Соколов Г. А., Гиллер С. А.* Химия гетероцикл. соед., 1965, № 1, с. 163—170. — 25. Польск. пат. 46836, 1961. — 26. *Фиошин М. Я., Казакова Л. И.* Авт. свид. СССР 156938, 1963; С. А., 1964, v. 60, p. 6492. — 27. *Beck F., Guthke H.* Chem. Ing. Techn., 1969, Bd. 41, № 17, S. 943—950. — 28. *Gerischer H.* Ber., 1963, Bd. 67, S. 167—169. — 29. Канад. пат. 700933, 1965. — 30. *Кирилус И. В., Жук М. А.* В кн.: Исследование в области углехимии и производных ацетилен. Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1969, с. 58—73.

31. Chem. Week, 1968, v. 102, № 5, p. 43. — 32. Англ. пат. 1078704, 1965; РЖХим, 1969, 2Л339. — 33. *Backhurst J. R., Coulson J. M., Goodridge F. J.* Electrochem. Soc., 1969, v. 116, № 11, p. 1600—1607. — 34. *Creighton J.* Trans. Electrochem. Soc., 1939, v. 75, p. 298—306. — 35. Пат. США 3193480, 1965. — 36. *Камарьян Г. М., Сучков В. Н., Мельников-Эйгенвальд М. А.* Авт. свид. СССР 185853, 1966; Бюлл. изобр., 1966, № 18. — 37. *Монастырский Л. М., Арменская Л. В., Смолян З. С. и др.* Вестн. техн. и экон. инф., 1963, № 12, с. 19—26. — 38. *Sugino K. J.* Electrochem. Soc., 1957, v. 104, p. 497. — 39. *Томилов А. П., Смирнов Ю. Д., Варшавский С. Л. и др.* Хим. пром., 1965, № 5, с. 329—333. — 40. Пат. США 3342717, 1967.

41. Пат. США 3180180, 1965.

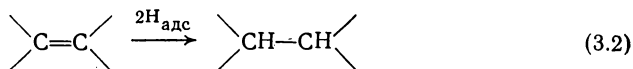
КАТОДНЫЕ СИНТЕЗЫ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

## Глава 3

## ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические соединения, имеющие в молекуле кратные углерод-углеродные связи, в большинстве случаев восстанавливаются электрохимическим путем. Однако в зависимости от строения молекулы реакционная способность кратных связей существенно различна.

Изолированные кратные (этиленовые и ацетиленовые) связи восстанавливаются исключительно хемисорбированным на поверхности электрода водородом [1], и поэтому их электровосстановление осуществляется только на металлах — катализаторах (Ni, Pt, Pd, Ru). Схема электровосстановления в общем виде выражается уравнением:



Введение в молекулу ненасыщенного соединения сильных электроноакцепторных групп приводит к поляризации кратной связи. Такие активированные кратные связи восстанавливаются как электрокаталитически, так и электрохимически на металлах с высоким перенапряжением водорода [2]. Первой ступенью электрохимического процесса является переход электрона на молекулу вещества.

Иногда весьма затруднительно провести резкую границу между рассмотренными выше двумя типами восстановления. Значительная информация о механизме электродного процесса получена при изучении влияния на активность платинового электрода каталитических ядов [3—7]: ртути, мышьяка или цианистых соединений. Осаждение на активной поверхности электрода каталитических ядов подавляет процесс восстановления, протекающий через сорбированный водород. На рис. 3.1 схематично представлены данные по изменению активности платинового электрода при отравлении его ртутью в процессе электрогидрирования аллилового спирта и малеиновой кислоты. Как видно из рисунка, отравление катода приводит к полному прекращению восстановления аллилового спирта (кривая 1) [5], свидетельствуя о том, что его восстановление протекает только через сорбированный водород. В случае малеиновой кислоты отрав-

вление катода лишь частично снижает его активность [6] и при значительном введении солей ртути восстановление вновь начинает протекать с высоким выходом (кривая 2). Тот факт, что отравление катода не приводит к полному подавлению процесса гидрирования послужил основанием для предположения, что на платине малеиновая кислота восстанавливается по смешанному механизму как электрохимически, так и через сорбированный водород [3, 4]. К такому же выводу пришли исследователи, изучавшие восстановление акриловой кислоты на родиевом катоде [8].

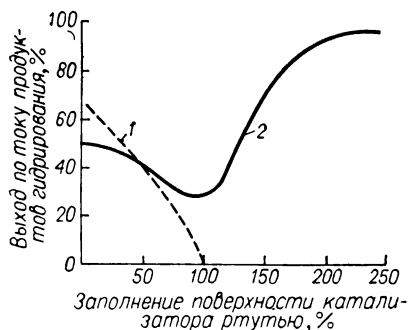


Рис. 3.1. Зависимость выхода продуктов гидрирования от степени заполнения поверхности платинового катализатора ртутью:

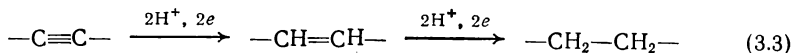
1 — аллиловый спирт; 2 — малеиновая кислота.

Увеличение скорости восстановления малеиновой кислоты при отравлении электрода большим количеством ртути можно объяснить тем, что вследствие повышения перенапряжения водорода на катоде увеличивается скорость процесса электрохимического восстановления. Это предположение подтверждается тем, что поляризационные кривые на отравленном и не отравленном катодах в присутствии акриловой кислоты имеют

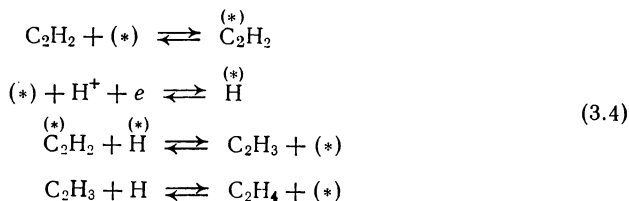
разные наклоны. Таким образом очевидно, что ненасыщенные кислоты способны восстанавливаться как на металлах, хорошо сорбирующих водород, так и на металлах с высоким перенапряжением водорода по различным механизмам.

### 3.1. СОЕДИНЕНИЯ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СВЯЗЯМИ

Гидрирование ацетиленовых связей в органических соединениях протекает ступенчато, что в общем виде может быть представлено следующим уравнением:



Для процесса электровосстановления простейшего представителя с изолированной тройной связью — ацетилена — предложен следующий механизм восстановления на платиновом катоде-катализаторе [9] в области потенциалов  $-0,23 \div -0,50$  В:



В этой схеме символом (\*) обозначен активный участок электрода. Вторая из написанных выше реакций определяет скорость процесса в целом. При потенциалах менее положительных, чем 0,05 В, скорость реакции восстановления становится настолько высокой, что кинетика процесса начинает ограничиваться диффузией вещества. Образующийся этилен в тех же условиях подвергается дальнейшему электрогидрированию.

Соединения с изолированными ацетиленовыми связями полярографически не активны. Правда, имеется указание, что полярографической активностью обладают третичные ацетиленовые спирты — диметилацетиленилкарбинол и метилпропилацетиленилкарбинол [10]. На фоне 2%-ного водного раствора NaOH первый дает волну при потенциале —1,50 В, а второй — при потенциале —1,58 В.

Активированные ацетиленовые соединения образуют две отчетливые полярографические волны, каждая из которых соответствует присоединению двух электронов [11], т. е. восстановление этих веществ протекает отчетливо через стадию этиленового соединения.

**Влияние условий электролиза.** Природа продуктов восстановления в значительной степени определяется выбором материала катода.

На катодах из платины, платинированной платины, палладия, никеля и кобальта восстановление неактивированных соединений протекает, как правило, без остановки на стадии этиленового соединения и при этом образуется смесь как этиленового, так и предельного соединений [12]. Однако в силу того что ацетиленовая и этиленовая связи гидрируются с разными скоростями и при различных потенциалах, оказывается возможным селективное восстановление до этиленового соединения при электролизе с контролируемым потенциалом.

Показана возможность успешного гидрирования ацетиленовых связей в ацетиленовых спиртах на скелетном порошковом никелевом катализаторе, удерживаемом на поверхности катода магнитным полем [13]. Селективность никелевого катализатора существенно возрастает при его обработке роданидом калия [14].

Электродными материалами, пригодными для селективного гидрирования ацетиленовых соединений до этиленовых, являются медь, серебро и медно-серебряные сплавы [15, 16]. На этих металлах практически не происходит восстановления двойных связей, в то время как ацетиленовые связи восстанавливаются с достаточно большой скоростью.

Для успешного электровосстановления огромную роль играет подготовка поверхности катода. С целью создания активной поверхности медный катод перед началом работы рекомендуется предварительно окислить путем прокаливании в пламени горелки. Во время работы медный электрод быстро теряет активность и его активацию окислением необходимо повторять перед каждой операцией.

Значительно большей стабильностью обладают серебряные и медно-серебряные электроды. Последние удобнее всего готовить погружением очищенного медного катода в разбавленный водный

раствор нитрата серебра на несколько минут. Такой катод может быть применен в нескольких последовательных опытах без дополнительной обработки. Однако, по-видимому, и в случае употребления медно-серебряных катодов невозможно обеспечить длительную работу электрода без проведения процесса активации.

Селективность восстановления ацетиленовых связей до этиленовых существенно зависит от потенциала катода. Так, выход бутандиола при электровосстановлении бутиндиола [12] находится в следующей зависимости от потенциала катода:

|                               |      |      |      |      |
|-------------------------------|------|------|------|------|
| Потенциал катода, В . . . . . | 1,20 | 1,30 | 1,40 | 1,50 |
| Выход бутандиола по току, %   | 55,0 | 57,5 | 65,8 | 76,7 |

Обычно селективное восстановление ацетиленовых спиртов до этиленовых на медно-серебряном катоде ведут при плотностях тока, не превышающих 0,01—0,02 А/см<sup>2</sup>.

Ацетиленовые соединения одинаково гидрируются как в щелочной, так и в кислой среде. Однако если восстанавливаемое соединение имеет ацетиленовую связь, сопряженную с этиленовой, то такие соединения в кислых растворах подвергаются сложным химическим превращениям с образованием циклических и смолообразных продуктов. Поэтому во избежание образования продуктов конденсации процесс целесообразно вести либо в разбавленных растворах едкого натра, либо еще лучше в растворах бикарбоната натрия.

Наиболее часто применяемым растворителем является этиловый спирт, хотя имеются указания, что селективность восстановления несколько выше в метиловом спирте. Восстановление ацетиленовых соединений сольватированным электроном осуществлено в безводном метиламине, насыщенном хлоридом лития.

Увеличение концентрации исходного вещества хотя и повышает скорость восстановительного процесса, но при высокой концентрации начинаются побочные реакции, приводящие к образованию смолообразных продуктов. Поэтому электровосстановлению подвергают относительно разбавленные растворы, содержащие не более 5—10 % вещества.

Повышение температуры реакционной смеси выше 30—40 °С существенно снижает выход продуктов восстановления в связи с образованием смол и потери части вещества из-за его высокой летучести.

**Примеры электровосстановления ацетиленовых соединений.** В табл. 3.1 представлены результаты электровосстановления различных ацетиленовых углеводородов. Изучению подвергались преимущественно соединения, в которых ацетиленовая связь сопряжена с бензольным ядром или ненасыщенной углеродной связью. В последнем случае восстановление начинается с ацетиленовой связи, хотя, по-видимому, протекает недостаточно селективно [16]. Удлинение и особенно разветвление углеродной цепи ацетиленового соединения приводят к некоторому уменьшению выхода, что обусловлено, вероятно, пространственными затруднениями [22].





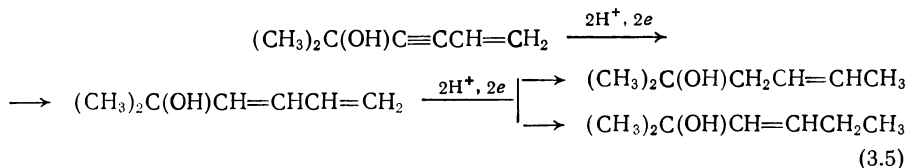
Детально исследовано электролитическое восстановление ацетиленовых спиртов (табл. 3.2). Все изученные соединения достаточно селективно могут быть восстановлены до соответствующих винилкарбинолов, и, по-видимому, структура восстанавливаемых соединений не оказывает существенного влияния на ход электрохимического процесса. В частности, при электровосстановлении бутиндиола на медно-серебряном катоде с контролируемым потенциалом был получен исключительно чистый продукт гидрирования — бутендиол [23].

Таблица 3.2

Электровосстановление ацетиленовых спиртов

| Исходное соединение  | Продукт восстановления  | Материал катода   | Электролит, растворитель   | Выход по току (по венту), % | Литература             |
|--|---|-------------------|--|-----------------------------|------------------------|
| $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$<br>$\text{CH}_2(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$  | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$<br>$\text{CH}_2(\text{OH})\text{C}=\text{CCH}_2\text{OH}$  | Hg<br>Hg          | $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$<br>$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ | 62<br>82                    | 20<br>20,<br>23,<br>24 |
|  |   | Cu—Ag<br>Ni(KCNS) | 2% KOH<br>5% NaOH  | 90<br>50,<br>(99,6)         | 14                     |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$  | $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$   | Cu                | $\text{Na}_2\text{CO}_3$   | 95                          | 25,<br>26              |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$                               | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$                               | PtPt              | NaOH   | 46                          | 25                     |
|  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$                                | Cu—Ag<br>Ni       | $\text{Na}_2\text{CO}_3$<br>20% KOH,<br>$\text{CH}_3\text{OH}$               | 60—63<br>(75)               | 26<br>27               |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH} \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$                               | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$                                | Cu—Ag<br>Cu—Ag    | NaOH<br>20% KOH,<br>$\text{CH}_3\text{OH}$                                   | 70—80<br>(95)               | 28<br>29               |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$   | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$  | Cu—Ag             | $\text{NaOH}$ ,<br>$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                           | 80—82                       | 30                     |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \quad \text{C}\equiv\text{CH} \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \quad \text{CCH}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | Cu                | $\text{NaHCO}_3$   | 60—70                       | 30                     |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \quad \text{C} \quad \text{C}\equiv\text{CH} \\   \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \end{array}$                              | $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CCH}=\text{CH}_2 \\   \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \end{array}$   | Cu—Ag             | 1% NaOH,<br>$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                                  | 52                          | 31                     |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{Cyclohexyl} \quad \text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$   | $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{Cyclohexyl} \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$  | Cu                | 1% $\text{Na}_2\text{CO}_3$  | 89                          | 29                     |

Состав продуктов электролиза существенно усложняется при восстановлении веществ с двумя сопряженными ацетиленовыми связями или при сопряжении этиленовой и ацетиленовой связей. В этих случаях в качестве промежуточных продуктов восстановления образуются диены, которые подвергаются внутримолекулярным перегруппировкам и способны дегидратироваться. Указанные вторичные процессы приводят в конечном итоге к образованию сложной смеси продуктов. Например, при гидрировании винилацетилендиметилкарбинола образуется диметилбутадиенилкарбинол, который в силу своей нестабильности частично изомеризуется с образованием смеси по крайней мере двух изомерных продуктов [32]:



Аналогичные превращения, осложненные дегидратацией, наблюдаются при электровосстановлении диметил-2,7-октадиин-3,5-диола-2,7 [33, 34].

Интересной особенностью электровосстановления ацетиленовых связей является то, что пространственная конфигурация образующихся этиленовых соединений отличается от получаемой в процессе каталитического гидрирования. Если при каталитическом гидрировании образуются преимущественно *цис*-изомеры, то в результате электровосстановления образуются преимущественно *транс*-олефины. Так, бутиндиол-1,4 на ртутном катоде образует почти исключительно *транс*-бутендиол, а продукт восстановления диацетата бутиндиола содержит около 60% *транс*-изомера [20]. Также с образованием *транс*-изомеров протекает восстановление ацетиленовых соединений в метиламине, содержащем хлорид лития [21]. В противоположность этим данным восстановление бутиндиола в слабощелочном растворе на платиновом электроде приводит к смеси *цис*- и *транс*-изомеров в отношении 7 : 1 [35]; аналогично протекает восстановление на губчатом никелевом катоде [19], а также на катоде из серебра, меди и кобальта [36].

### 3.2. СОЕДИНЕНИЯ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ ЭТИЛЕНОВЫМИ СВЯЗЯМИ

Препаративное использование электролиза для восстановления изолированных этиленовых связей весьма ограничено, так как эти процессы обычно значительно более эффективно могут быть осуществлены каталитическим путем.

Детальное исследование электровосстановления этилена показывает, что насыщение кратной связи протекает только абсорбированным водородом [1]. Кинетика электрокаталитического восстановления этилена изучена к настоящему времени достаточно подробно

[37—40]. На основании значения наклона тафелевских кривых показано, что скорость всего процесса в целом определяется взаимодействием этилена с адсорбированным водородом [37]. Значение потенциала электрода при разомкнутой цепи заставляет предполагать, что на поверхности электрода этилен ассоциирует до гидрированного состояния [40].

Механизм электровосстановления активированных этиленовых соединений на металлах платиновой группы, по-видимому, мало отличается от рассмотренного выше для электровосстановления этилена. В случае использования электродных материалов с высоким перенапряжением водорода механизм электровосстановления крат-

ных связей существенно меняется, и этот вопрос требует самостоятельного рассмотрения.

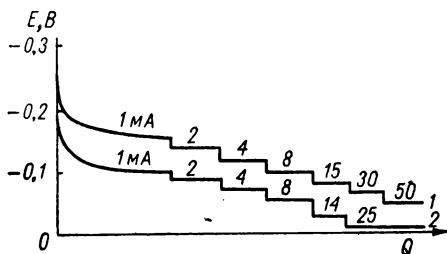
**Влияние условий электролиза.** Для электровосстановления изолированных этиленовых связей можно применять электроды только с низким перенапряжением водорода (палладий, платину, никель). По каталитической активности в реакции электровосстановления этилена электродные материалы располагаются в следующий ряд:



$\text{Cu}, \text{Ag}, \text{графит}$

Рис. 3.2. Кривые скорости поглощения водорода на платиновом катоде аллиловым спиртом:

1 — 1 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 — 1 н. раствор  $\text{NaOH}$ .



т. е. наиболее подходящими электродными материалами являются рутений и платина [37]. В некоторых случаях возможно употребление никеля Ренея, хотя скорость гидрирования этиленовых связей на нем невелика.

По-видимому, важным фактором в данном процессе является структура поверхности катода. Например, спиртовые растворы олеиновой кислоты не восстанавливаются на гладкой платине, а на гладком никеле выход стеариновой кислоты не превышает 15—20% [41]. Однако если в качестве катодов использовать пластины из платинированной платины, палладиевые электроды, покрытые слоем палладиевой черни, или, наконец, никелевые электроды, покрытые губчатым никелем, то гидрирование олеиновой кислоты протекает со значительной скоростью.

Особенно эффективно проведение электровосстановления на губчатых палладированных электродах, где процесс протекает с выходами близкими к количественным [42].

Восстановление изолированных кратных связей может быть осуществлено как в кислых, так и в щелочных растворах. На рис. 3.2 представлены кривые, характеризующие скорость поглощения атомарного водорода на платинированной платине аллиловым спиртом [43]. В щелочном растворе (1 н. раствор NaOH) кривая 2 идет значи-

тельно ниже, поэтому можно сделать вывод, что скорость восстановления аллилового спирта в щелочном растворе меньше, чем в кислоте. Вероятно поэтому большинство исследователей применяли для электровосстановления этого класса соединений кислые растворы.

Повышение температуры позволяет проводить процесс электрогидрирования при более положительных потенциалах, а следовательно, с меньшей затратой энергии и большей скоростью. На основании температурной зависимости потенциала электрода была рассчитана мольная энергия активации электровосстановления аллилового спирта, которая составляет 50 кДж/моль (11,9 ккал/моль), что очень близко к энергии активации гидрирования этилена (45 кДж/моль или 10,7 ккал/моль) [43].

По-видимому, электровосстановление этого класса соединений, как и каталитическое гидрирование, следует проводить при повышенных температурах.

**Примеры электровосстановления соединений с изолированными этиленовыми связями.** В табл. 3.3 собраны данные об электровосстановлении соединений, содержащих изолированные двойные связи. Из таких соединений наиболее изучены кислоты. Так как кислоты с длинной углеродной цепью почти нерастворимы в воде, электролизу подвергали их растворы в метиловом спирте.

Т а б л и ц а 3.3

Электровосстановление соединений с изолированными  
этиленовыми связями

| Исходное соединение        | Продукт восстановления | Материал катода | Электролит, растворитель | Выход по току, % | Литература |
|----------------------------|------------------------|-----------------|--------------------------|------------------|------------|
| $H_2C=CH_2$                | $CH_3CH_3$             | Pt              | NaOH                     | Высокий          | 42         |
| $CH_3CH=CH_2$              | $C_3H_8$               | Pd-чернь        | 85%<br>$H_3PO_4$         | (99)             | 42         |
| $CH_3(CH_2)_3CH=CH_2$      | $C_6H_{14}$            | Pd-чернь        | 85%<br>$H_3PO_4$         | (98)             | 42         |
| $H_2C=CHCH_2OH$            | $CH_3CH_2CH_2OH$       | Pt              | NaOH                     | 20—35            | 44         |
| $CH_3(CH_2)_7CH=$          | $C_{17}H_{36}COOH$     | Ni              | 50%<br>$H_2SO_4$         | 15—30            | 41         |
| $=CH(CH_2)_7COOH$          |                        | Pt              | 50%<br>$H_2SO_4$         | (100)            | 41         |
|                            |                        | C—Pd            | 50%<br>$H_2SO_4$         | 67               | 41         |
|                            |                        | C—Pt            | 50%<br>$H_2SO_4$         | 45               | 41         |
|                            |                        | C—Ni            | 50%<br>$H_2SO_4$         | 80               | 41         |
| $CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=$ | $C_{17}H_{36}COOH$     | Ni              | $H_2SO_4$<br>0,5 н.      | —                | 41         |
| $=CH(CH_2)_7COOH$          |                        |                 |                          |                  |            |
| $CH_3(CH_2)_7CH=$          | $C_{21}H_{42}COOH$     | Ni              | $H_2SO_4$<br>0,5 н.      | —                | 41         |
| $=CH(CH_2)_{11}COOH$       |                        |                 | $H_2SO_4$                |                  |            |

Определенный интерес представляют данные о влиянии структуры ненасыщенных кислот на их способность к восстановлению.

На рис. 3.3 представлены данные по выходу продуктов восстановления водно-спиртовых растворов кислот на никелевом сетчатом катоде. Наибольшая скорость восстановления наблюдается при электролизе линолевой кислоты, содержащей в молекуле две двойные, но не сопряженные связи. Удлинение углеродного скелета и накопление карбоксильных групп в молекуле затрудняют восстановление этиленовых связей, о чем свидетельствует почти полное отсутствие восстановления при электролизе аллилмалоновой и эруковой кислот.

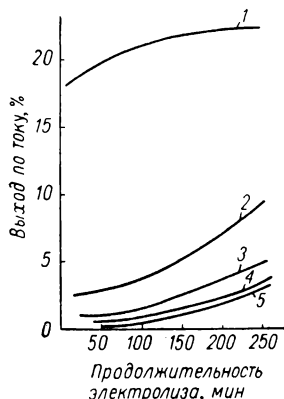
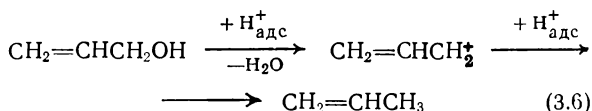


Рис. 3.3. Зависимость выхода продуктов восстановления водно-спиртовых растворов ненасыщенных кислот на никеле от продолжительности электролиза:

1 — линолевая кислота; 2 — олеиновая кислота; 3 — линолиновая кислота; 4 — аллилмалоновая кислота; 5 — эруковая кислота.

Рассматривая влияние строения вещества на реакционную способность кратной связи, следует остановиться на электровосстановлении аллилового спирта. Присутствие в молекуле аллилового спирта двойной связи существенно увеличивает лабильность гидроксильной группы. Последняя отщепляется в процессе электролиза, образуется пропилен [5, 44]. Процесс образования пропилена (с участием противоположно заряженных ионов водорода) может быть представлен следующими уравнениями:



В сернокислых растворах на платиновом катоде процесс расщепления связи С—О приобретает доминирующее значение. Об этом свидетельствует состав газообразных продуктов, образующихся при электролизе. Так, при электровосстановлении аллилового спирта в сернокислом растворе при потенциале от —80 до —50 мВ катодный газ имеет следующий состав:

|                         |                        |                        |   |               |
|-------------------------|------------------------|------------------------|---|---------------|
| Газ . . . . .           | $\text{C}_3\text{H}_8$ | $\text{C}_3\text{H}_6$ | $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ | $\text{CH}_4$ |
| Содержание, % . . . . . | 29                     | 66,3                   | 1,3   | 1,2           |

Состав газов, выделяющихся на катоде, указывает на то, что кроме основной реакции, выражаемой уравнением (3.6), протекает также частичное расщепление связи С—С, приводящее к образованию углеводородов с меньшей молекулярной массой.

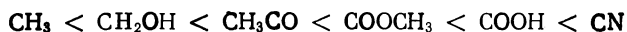
В щелочных растворах, благодаря уменьшению концентрации ионов водорода в двойном электрическом слое и замене их ионами натрия, скорость отщепления гидроксильной группы уменьшается, и главным продуктом гидрирования в этом случае становится пропиловый спирт.

Высказано также мнение, что при контакте аллилового спирта с платиновой чернью возможно протекание окислительных процессов, приводящих к образованию акролеина [45].

### 3.3. СОЕДИНЕНИЯ С АКТИВИРОВАННЫМИ ЭТИЛЕНОВЫМИ СВЯЗЯМИ

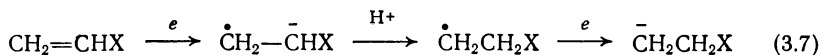
Наличие в молекуле органического вещества электроотрицательных групп, расположенных вблизи кратной углерод-углеродной связи, существенно изменяет реакционную способность последней. Это изменение обусловлено главным образом смещением электронного облака в сторону электроноакцепторной группы.

Функциональные группы в порядке возрастания их электроноакцепторных свойств можно расположить в следующий ряд:

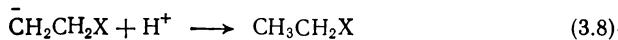


Характер протекающего электродного процесса на катоде в значительной степени определяется природой электроотрицательной группы. Группы  $\text{COOCH}_3$ ,  $\text{COOH}$  и  $\text{CN}$  не участвуют в электродном процессе; их роль сводится только к поляризации кратной связи, поэтому  $\alpha, \beta$ -ненасыщенные кислоты, их эфиры и нитрилы имеют общий механизм электровосстановления.

Все эти соединения при полярографическом восстановлении образуют одну двухэлектронную волну. Предполагается, что эти соединения восстанавливаются по механизму  $e$ ,  $\text{H}^+$ ,  $e$  на первой ступени восстановления, в результате которой образуется анион:

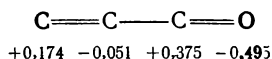


Образующиеся анионы обладают высокой реакционной способностью. В случае отсутствия доноров протонов они могут вызвать анионную полимеризацию исходного вещества, находящегося в растворе, или привести к образованию димерного продукта с ограниченной протонодонорной активностью, и только в хорошо протоногенных средах возможно протонирование аниона с образованием насыщенного соединения:

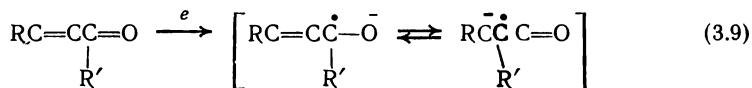


Процессы димеризации будут рассмотрены соответственно в гл. 6. В настоящем разделе описаны только реакции, приводящие к насыщению кратных связей.

Процесс восстановления  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений осложняется тем, что в сопряженной системе связей [46]:



заряды распределяются таким образом, что кислород является наиболее отрицательным участком молекулы. Поэтому переход первого электрона происходит на атом карбонильной группы с образованием радикала, существующего в двух мезомерных формах:



Дальнейшие реакции этого радикала приводят в основном к бимолекулярным продуктам линейного и циклического строения, рассмотренным в гл. 6. Реакции восстановления по двойной связи для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов и кетонов не характерны и, как правило, протекают с невысоким выходом.

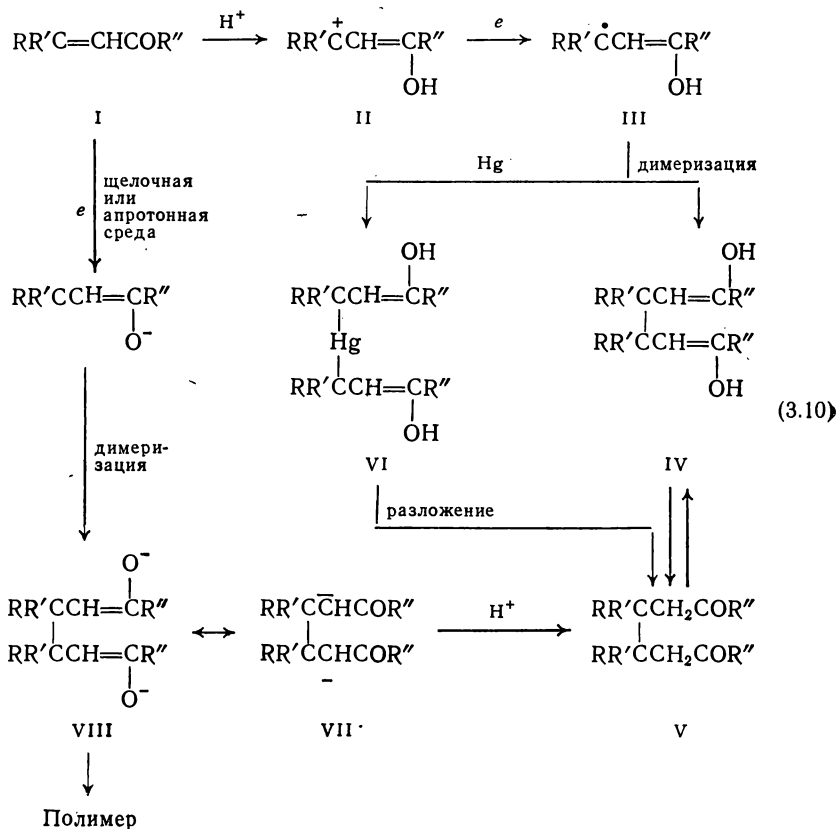
**Влияние условий электролиза.** Для электровосстановления этиленовых соединений, содержащих активированную кратную углерод-углеродную связь, на металлах с низким перенапряжением водорода необходимо соблюдать те же условия ведения процесса, что и при восстановлении соединений с изолированными двойными связями (см. 3.2). Однако эти соединения восстанавливаются также и на металлах с высоким перенапряжением водорода. Наилучшими электродными материалами из этой группы металлов являются свинец и ртуть [47—49]. Электроды из металлов с высоким перенапряжением водорода более длительное время сохраняют свою активность, чем электроды из металлов-катализаторов.

При проведении электровосстановления соединений с активированными этиленовыми связями необходимо поддерживать условия, при которых подавляется образование димерных и полимерных продуктов. Для этого прежде всего нужно использовать кислые среды и по возможности разбавленные растворы восстанавливаемого вещества [48]. Иногда целесообразно подвергаемое электролизу вещество вводить в электролизер непрерывно малыми порциями с таким расчетом, чтобы его концентрация в растворе не превышала 0,05—0,1 моль [50].

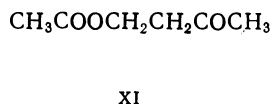
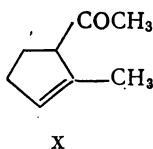
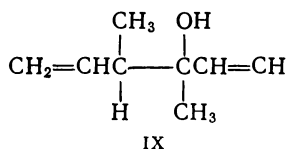
**Примеры электровосстановления соединений с активированными этиленовыми связями.** Примеры селективного насыщения активированных этиленовых связей исключительно немногочисленны (табл. 3.4).

Наиболее селективно удается электрохимическим путем осуществить электровосстановление  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот, так как, по-видимому, вследствие образования водородных связей между молекулами их электровосстановление не сопровождается образованием димерных продуктов. Так, в кислой среде на ртутном катоде акриловая кислота восстанавливается до пропионовой с образованием небольшого количества полимеров [51]. Напротив, селективное насыщение кратных углерод-углеродных связей в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидах и кетонах до настоящего времени осуществить не удалось. Это подтверждается на примере электровосстано-

вления метилвинилкетона и окиси мезитила. Начальная фаза восстановления этих соединений выражается схемой [53]:



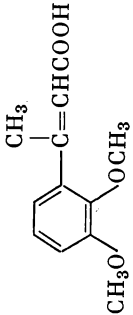
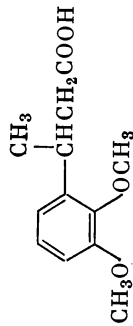
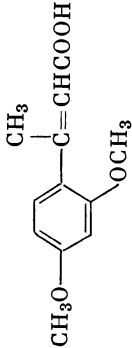
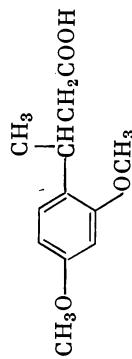
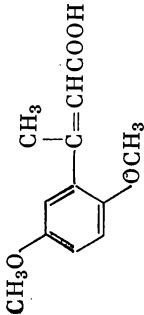
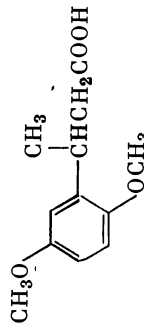
В кислой среде восстанавливается протонированная форма II. Электровосстановление метилвинилкетона осложняется тем, что образуется значительное количество ртутьорганического соединения VI, которое неустойчиво и разлагается с образованием V; выход последнего достигает 80%. Кроме дикетона V и полимера в процессе электровосстановления метилвинилкетона образуются также гликоль IX, циклический продукт X и в случае использования растворов, содержащих уксусную кислоту, ацетильное производное XI [54]:



Соотношение между возможными продуктами восстановления существенно зависит от электролитической среды. Так, в ацетони-



Электровосстановление соединений с активированными этиленовыми связями

| Исходное соединение   | Продукт восстановления   | Материал катода | Электролит, растворитель   | Выход по титру (по веществу), % | Литература |
|---|--|-----------------|----------------------------|---------------------------------|------------|
| $\text{HOOCCH=CHCOOH}$  | $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  | Hg              | 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 100 (84)                        | 47         |
| $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$   | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  | Hg              | $\text{H}_2\text{SO}_4$    | Высокий                         | 51         |
|  |  | Hg              | 7% NaOH                    | 85                              | 52         |
|  |  | Hg              | 7% NaOH                    | 82                              | 52         |
|  |  | Hg              | 7% NaOH                    | 86                              | 52         |

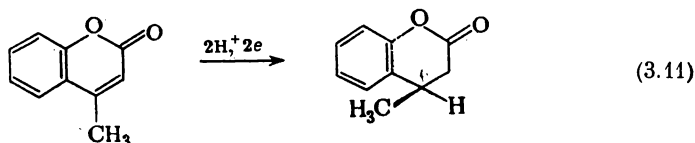
|  |  |    |                                   |       |    |
|--|--|----|-----------------------------------|-------|----|
| <chem>COc1cc(C=C(C)c2cc(OC)c(OC)c2)ccc1C(=O)O</chem> | <chem>COc1cc(C=C(C)c2cc(OC)c(OC)c2)ccc1C(=O)O</chem> | Hg | 7% NaOH                           | 80    | 52 |
| <chem>COc1cc(C=C(C)c2cc(OC)c(OC)c2)ccc1C(=O)O</chem> | <chem>COc1cc(C=C(C)c2cc(OC)c(OC)c2)ccc1C(=O)O</chem> | Hg | 7% NaOH                           | 85    | 52 |
| <chem>CH2=CHCN</chem>                                | <chem>CH3CH2CN</chem>                                | Pb | 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 80—90 | 48 |
| <chem>NC(CH2)2CH=CHCN</chem>                         | <chem>CN(CH2)4CN</chem>                              | Pb | K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>   | 90    | 49 |
| <chem>c1ccccc1C=CC(=O)[O-]</chem>                    | <chem>c1ccccc1CC(=O)[O-]</chem>                      | Hg | 7% NaOH                           | 80—90 | 53 |

триле с хлоридом тетраэтиламмония продукт V образуется с выходом около 70%; в водном растворе при pH = 11 образуется почти исключительно полимер.

Имеются отдельные сведения о стереохимии электровосстановления кратной С—С-связи. Показано [55], что диметилмалеиновая и диметилфумаровая кислоты при электровосстановлении на ртутном катоде образуют соответственно рацемическую и *мезо*-формы диметилантарных кислот. Это служит прямым доказательством того, что восстановление двойной связи на электроде протекает через *транс*-присоединение.

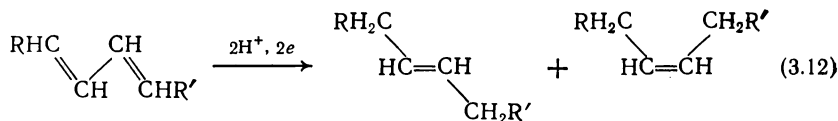
Для *цис*-диметилстильбена соотношение между *цис*- и *транс*-присоединением на ртутном катоде составляет 53 : 47, а для *транс*-диметилстильбена 70 : 30 [56].

Описан интересный случай асимметричного синтеза, включающего катодное присоединение водорода по двойной связи. 4-Метилкумарин [57] на ртутном катоде в 40%-ном растворе метилового спирта в присутствии оптически активных алкалоидов образует оптически активный 3,4-дигидро-4-метилкумарин:



Одно из возможных объяснений стереоселективного восстановления состоит в том, что молекулы алкалоида адсорбируются на поверхности электрода, создавая асимметричную среду, в которой протекает процесс восстановления.

В процессе присоединения водорода к 1,3-диенам на ртутном катоде в метанольном растворе хлорида тетраметиламмония возможно образование *цис*- и *транс*-олефинов:



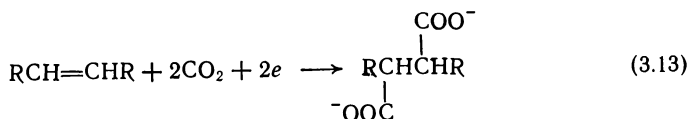
Соотношение между *цис*- и *транс*-изомерами в этом случае существенно зависит от природы заместителей:

|                      |       |                               |                               |                 |                    |
|----------------------|-------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------|
| R                    | ..... | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>    |
| R'                   | ..... | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | COO             | CH <sub>2</sub> OH |
| <i>транс</i> -Изомер | ..... | 74                            | 50                            | 74              | 45                 |
| <i>цис</i> -Изомер   | ..... | 26                            | 50                            | 26              | 55                 |

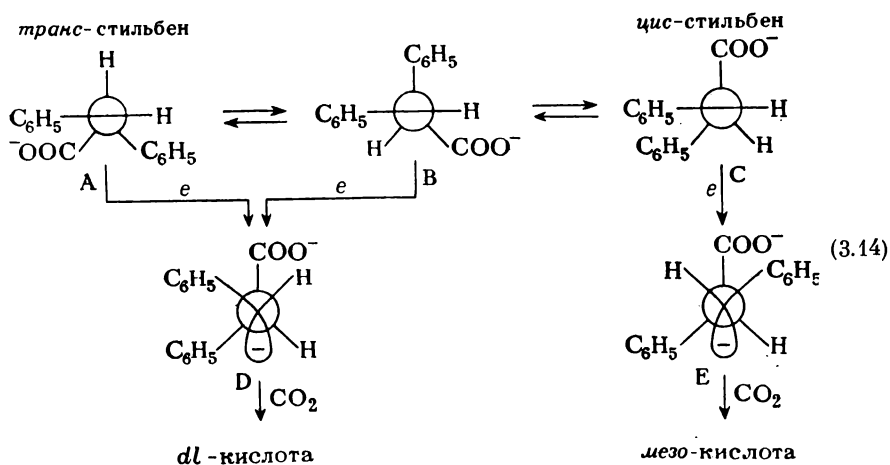
По-видимому, влияние электродной поверхности на стереохимию процесса невелико.

В заключение рассмотрим случаи катодного присоединения по кратным С=С-связям других электрофилов, отличных от протона.

Из реакций этого типа наиболее изучено присоединение двуокиси углерода:



Процесс осуществляют электролизом раствора олефина в апротонном растворителе, например диметилформамиде, при непрерывной подаче в раствор двуокиси углерода [58]. В опытах с контролируемым потенциалом стибен образует смесь продуктов *цис-транс*-присоединения [59], а именно *цис*-стибен образует смесь дикислот, имеющую отношение *dl*-форма : *мезо*-форма = 1,4 : 1, в то время как *транс*-стибен дает смесь с отношением 2,7 : 1. Эти результаты могут быть объяснены тем, что существует определенное равновесие между конформерами карбоксилатных ион-радикалов, выражаемое схемой:



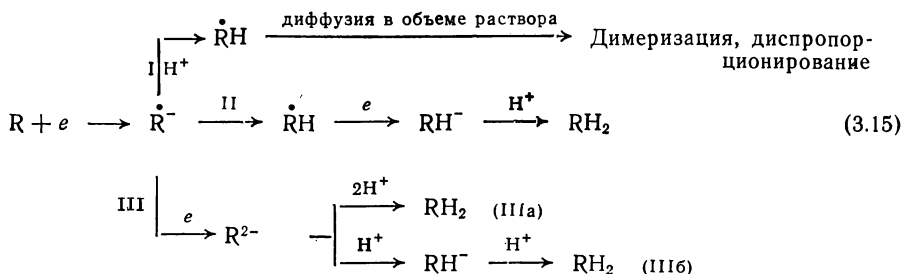
Перенос второго электрона к каждой из форм (A—C) происходит со стороны, удаленной от карбоксильной группы, благодаря электростатическому полю электрода. Этот процесс приводит к образованию дианиона D из конформаций A и B и дианиона E из C. Так как конформация C менее стабильна, чем B, то как *цис*-, так и *транс*-стибены будут образовывать предпочтительно *dl*-кислоту.

### 3.4. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Бензол не проявляет полярографической активности. Методом кривых заряжения [60] было установлено, что скорость гидрирования бензола на катоде из платинированной платины исключительно мала. Это свидетельствует об отсутствии непосредственного обмена электронами между абсорбированным на поверхности электрода бензолом и электродом. Однако введение в бензольное ядро электро-

отрицательных заместителей приводит к нарушению стабильности соединения. Поэтому, например, бензонитрил восстанавливается на капельном ртутном катоде [61].

Наиболее подробно исследован механизм электровосстановления полиядерных ароматических веществ [62]. В апротонной среде полиядерные углеводороды, как правило, образуют несколько волн, первая из которых является одноэлектронной [63]. При добавлении донора протонов первая волна становится двухэлектронной для альтернантных углеводородов (например, нафталина) и остается одноэлектронной для неальтернантных (например, азулена). Предполагается следующий общий механизм электровосстановления:



Если потенциал присоединения первого электрона менее отрицателен, чем второго, то восстановление протекает по пути III. С другой стороны, потенциал восстановления  $\dot{\text{R}}\text{H}$  менее отрицателен, чем для исходной молекулы R. Поэтому в отсутствие доноров протонов или при слишком медленном протонировании ион-радикала  $\dot{\text{R}}^-$  (путь I) при потенциалах первой волны происходит присоединение только одного электрона; образующиеся анион-радикалы диффундируют в объем раствора, где они медленно димеризуются, либо диспропорционируют. При более отрицательных потенциалах присоединяется второй электрон (путь III) и дианион протонируется. Часто вторая волна соответствует переносу более чем одного электрона. Это означает, что  $\text{R}^{2-}$  имеет более высокое сродство к протону и успевает протонироваться вблизи электрода. Если новая молекула  $\text{RH}_2$  может восстанавливаться дальше, то этот процесс и повышает вторую волну.

Если скорость протонизации анион-радикалов  $\dot{\text{R}}^-$  выше скорости их диффузии, то образующиеся вблизи электрода радикалы присоединяют второй электрон, первая волна повышается, а волна восстановления  $\dot{\text{R}}^-$  при более отрицательных потенциалах исчезает.

**Влияние условий электролиза.** Если исключить случаи восстановления ароматических соединений сольватированным электроном, где природа электрода не имеет существенного значения, в большинстве случаев для восстановления бензольного ядра используется платиновый или губчатый никелевый катод.

Полиядерные ароматические углеводороды (нафталин, антрацен и т. п.), а также небензоидные ароматические системы с успехом восстанавливаются на ртутном электроде и других катодах с высоким перенапряжением водорода.

Так как ароматические соединения относятся к числу достаточно устойчивых систем, их электролиз можно проводить при больших плотностях тока и повышенных температурах.

**Примеры электровосстановления ароматических соединений.** Бензол подвергается восстановлению сольватированным электроном [64] на алюминиевом и платиновом катодах. В процессе восстановления происходит насыщение двух кратных связей, что приводит к образованию тетрагидробензола:



Интересно отметить, что если восстановление проводить в электролизере без диафрагмы, то тетрагидробензол на аноде восстанавливается до дигидробензола. Этим методом с выходом по току от 40 до 60% получены ди- и тетрагидропроизводные толуола, этилбензола, кумола и *трет*-бутилбензола [65].

Отмечается также возможность восстановления бензола в смеси спиртов этилового и гексилового, взятых в мольном отношении 2 : 1, а также в смеси этилендиамин — вода, содержащей в качестве электролита хлорид аммония и бромид тетрабутиламмония [66]. Возможно использование также водно-диглимовых растворов [67] и концентрированных водных растворов солей тетраалкиламмония [68].

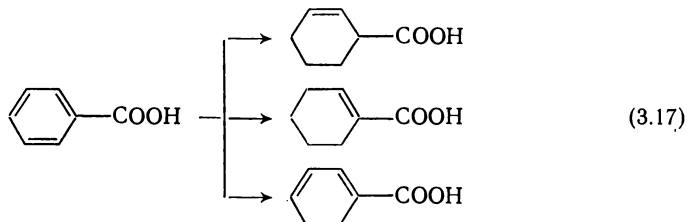
В заключение необходимо отметить возможность восстановления бензола и толуола до циклогексана и метилциклогексана на пористых электродах из каталитически активных металлов платины, палладия и рутения в электрогенеративной системе без внешнего источника тока; необходимый катодный потенциал создается за счет ионизации на аноде молекулярного водорода [69].

Введение заместителей и особенно электроотрицательных групп в бензольное ядро существенно облегчает его электровосстановление, поэтому значительно более подробно описано именно электровосстановление производных бензола. Например, фенол в кислой среде на катодах из платинированной платины с удовлетворительным выходом гидрируется до циклогексанола [70]. Аналогично протекает гидрирование крезолов с образованием метилциклогексанола и метилциклогексанона. На катодах, покрытых палладием, образуется больше кетона, чем на катодах из платинированной платины [71].

При давлении до 3 МПа (30 кгс/см<sup>2</sup>) на платиновом катоде бензойная кислота гидрируется до циклогексанкарбоновой кислоты, причем выход продуктов гидрирования увеличивается с повышением давления. Аналогично гидрируется фенилуксусная кислота [72].

При электролизе кислых растворов бензойной кислоты на свинцовом катоде наблюдается образование с небольшим выходом по току

ди- и тетрагидробензойной, а также 2-циклогексен-1-карбоновой кислот [73]:



Выход (по току) смеси ди- и тетрагидробензойной кислот существенно возрастает при электровосстановлении в 52%-ном растворе едкого кали на ртутном катоде, достигая 76% [74].

Среди продуктов восстановления диметилтерефталата в серно-кислом растворе на платиновом [75] и свинцовом [73] катодах выделен и идентифицирован диметил-2,5-дигидротерефталат. Калиевая соль моноэтилфталата на ртутном катоде восстанавливается по карбоксильной группе без насыщения бензольного ядра [76]. Фталевая кислота [73] в 15%-ной серной кислоте на ртутном катоде при 60—100 °С и плотности тока 0,01—0,04 А/см<sup>2</sup> восстанавливается с выходом 95—98% до *транс*-1,2-дигидрофталевой кислоты (с небольшим количеством 4,5-дигидрофталевой кислоты).

Полиядерные углеводороды восстанавливаются на капельном ртутном катоде при достаточно отрицательных потенциалах, значительно превышающих —2,0 В [96].

Нафталин при потенциале —2,49 В присоединяет два атома водорода, образуя 1,2-дигидронафталин. Последний при потенциале —2,57 В, присоединяя еще два атома водорода, превращается в тетралин, который далее не восстанавливается на ртутном катоде. Первая волна фенантрена, соответствующая —2,44 В, отвечает его гидрированию в положение 9, 10, а вторая волна соответствует восстановлению двойной связи в одном из боковых ядер в положение 1, 4.

Аналогичное ступенчатое восстановление наблюдается и для других полициклических углеводородов: например, при потенциале —1,94 В антрацен присоединяет водород в положение 9, 10, а при потенциале —2,53 В начинает происходить гидрирование бокового ядра.

Несмотря на имеющиеся данные о возможности гидрирования полициклических соединений электрохимическим путем, пока почти отсутствуют сведения о применении этого метода в препаративных целях.

Работами Левченко и Мелешко [74] показана возможность восстановления нафталина и антрацена в водно-спиртовом растворе едкого кали на неподвижном ртутном катоде с удовлетворительным выходом по току (соответственно 35,0 и 67,3%). В обоих случаях образуются дигидропроизводные. Перемешивание ртути приводит к значительному уменьшению выхода продуктов восстановления, а при непрерывно возобновляющейся ртути восстановление этих углеводородов совершенно прекращается. Антрацен легко восста-

навливается до дигидросоединения в растворе этилового спирта, содержащем сульфат аммония и водный аммиак, на ртутном катоде. В сернокислом растворе, содержащем сульфат аммония, антрацен не восстанавливается.

В ацетонитрильных растворах *n*-толуолсульфоната тетраэтил-аммония с добавками до 30% воды на ртутном катоде при комнатной температуре нафталин восстанавливается до 1,4- и 1,2-дигидронафталинов и тетралина с выходами по току до 80%. Соотношение между отдельными продуктами восстановления существенно зависит от природы растворителя. В безводном ацетонитриле выход тетралина составляет 30% и быстро падает до 4—5% с увеличением содержания воды в растворе. Выход 1,4-дигидронафталина, напротив, растет: от 5% в безводном ацетонитриле до 75% при содержании воды 25%. Выход 1,2-дигидронафталина во всех случаях остается на уровне 3—4%. Увеличению выхода 1,4-дигидронафталина благоприятствует повышение температуры (21,4% при 2 °С и 55% при 53 °С) и плотности тока (46,1% при 0,0008 А/см<sup>2</sup> и 86,4% при 0,0078 А/см<sup>2</sup>). Восстановление нафталина происходит также в диоксане, 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ), тетрагидрофуране (ТГФ) и диглиме [77]. Соотношение между отдельными продуктами восстановления меняется следующим образом:

| Растворитель . . . . . | Ацето-<br>нитрил | Диоксан | ТГФ  | ДМЭ  | Диглим |
|------------------------|------------------|---------|------|------|--------|
| Выход по току, %       |                  |         |      |      |        |
| 1,4-дигидронафталина . | 27,9             | 43,0    | 43,6 | 49,5 | 38,8   |
| 1,2-дигидронафталина . | 7,4              | 22,3    | 26,8 | 30,3 | 34,9   |
| тетралина . . . . .    | —                | —       | 6,1  | 4,3  | 2,9    |

Подобно производным бензола восстанавливаются не бензольные ароматические соединения с замкнутой системой  $\pi$ -электронов, число которых удовлетворяет правилу  $4n + 2$  [78].

### 3.5. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кратные углерод-углеродные связи в некоторых гетероциклических соединениях значительно более реакционны, чем в бензольном кольце, и относительно легко подвергаются катодному восстановлению. Наиболее легко восстанавливаются кратные связи, примыкающие к гетероатому, например в группировках  $C=C-N$ ,  $C=C-O$  и  $C=C-S$ . Кратные связи в этих группировках полярны и во многих случаях восстанавливаются на металлах с высоким перенапряжением водорода. Механизм электровосстановления полярнографически активных ненасыщенных гетероциклических соединений исследован достаточно подробно [79].

Простейшие гетероциклические соединения, содержащие атом азота, пиррол и пиридин полярнографически восстанавливаются только в виде солей. Процесс восстановления солей пиридиния начинается с перехода одного электрона. При этом происходит образование свободного радикала, имеющего хиноидную структуру. Эти



радикалы частично димеризуются, частично подвергаются дальнейшему восстановлению. Аналогично восстанавливаются кислород- и серосодержащие соединения. Процесс электровосстановления протекает ступенчато, благодаря чему для препаративного электролиза этого класса соединений наиболее эффективно проведение электролиза при контролируемом потенциале.

**Влияние условий электролиза.** Для электровосстановления ненасыщенных гетероциклических соединений используется почти исключительно ртутный катод, описаны также случаи восстановления на свинцовом катоде [80]. На этих электродных материалах выход продуктов электровосстановления нередко достигает 90%. Вместе с тем имеются отдельные примеры восстановления этих же соединений на металлах первой группы.

Интересный метод гидрирования ядра пиррола [81] заключается в том, что в раствор, подвергаемый электролизу, добавляют активный порошок никеля или платиновую чернь. В этом случае роль материала катода не имеет существенного значения и восстановление протекает достаточно интенсивно как на медном, так и на свинцовом катодах.

Левченко [82] показал, что при электровосстановлении хинальдина выход дигидрохинальдина резко снижается при повышении плотности тока выше  $0,14 \text{ А/см}^2$ ; при этом главным продуктом восстановления является тетрагидрохинальдин. Наилучший выход дигидролепидина из лепидина получен при плотности тока  $0,354 \text{ А/см}^2$ ; при дальнейшем увеличении плотности тока выход дигидролепидина падает, а выход тетрагидролепидина возрастает.

Электровосстановление рассматриваемого класса соединений целесообразно проводить в кислых растворах. Это связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, в кислых растворах в значительно меньшей степени протекают побочные химические реакции, приводящие к образованию смолообразных продуктов. Во-вторых, азотсодержащие соединения в кислых растворах образуют хорошо растворимые соли, что обеспечивает высокую концентрацию органического вещества в растворе без использования дополнительных растворителей.

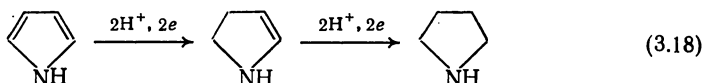
Во многих случаях существенное значение имеет концентрация кислоты. Например, установлено, что концентрация серной кислоты в электролите — один из решающих факторов, определяющих соотношение между образующимися при электровосстановлении пиридина пиперидином и дигидропиперидилами. Чем меньше концентрация серной кислоты, тем более интенсивно протекает образование дигидропиперидилов; для гладкого восстановления пиридина в пиперидин необходим избыток серной кислоты [81]. Как уже отмечалось, при электролизе кислых растворов нет необходимости в применении растворителей, несмотря на это ряд авторов рекомендует осуществлять электровосстановление пиррола и некоторых алкалоидов в спиртовых растворах [82].

В случаях, когда возможно ступенчатое восстановление вещества, повышение концентрации его в растворе и понижение температуры

способствуют образованию неполностью гидрированных соединений. При электровосстановлении лепидина большая концентрация его в растворе приводит к образованию дигидролепидина за счет снижения выхода тетрагидролепидина. Аналогичное влияние оказывает снижение температуры: по мере понижения температуры от 62 до 19 °С выход дигидролепидина растет, выход тетрагидролепидина уменьшается [82, 83].

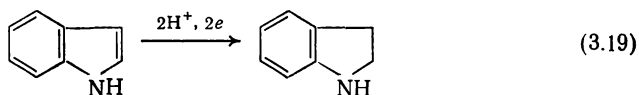
Напротив, если вещество восстанавливается практически в одну стадию, что характерно, например, для пиперидина, концентрация восстанавливаемого вещества и температура раствора (в пределах от 15 до 35 °С) практически не влияют на характер восстановительного процесса [80].

**Примеры электровосстановления гетероциклических соединений. Азотсодержащие соединения.** Простейшим представителем рассматриваемого класса соединений является пиррол. Восстановление пиррола протекает ступенчато:

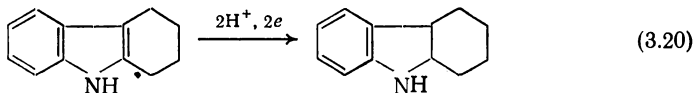


Первой ступенью восстановления является образование пирролина, который восстанавливается далее до пирролидина [84]. Введение различных заместителей ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  и т. д.) не оказывает существенного влияния на характер электродного процесса.

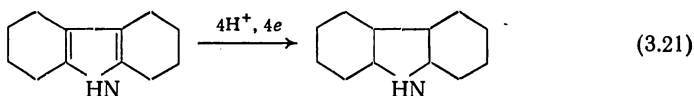
Аналогично пирролу восстанавливаются некоторые конденсированные системы, содержащие ядро пиррола. Например индол в спиртовом растворе на свинцовом катоде образует индолин [85]:



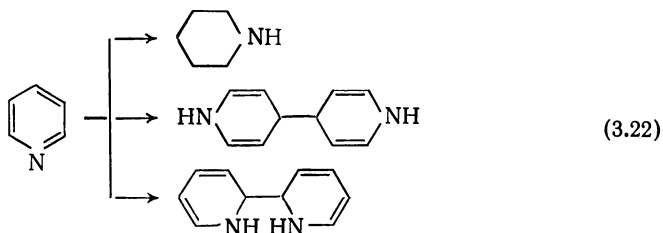
Тетрагидрокарбазол восстанавливается до гексагидрокарбазола [86]:



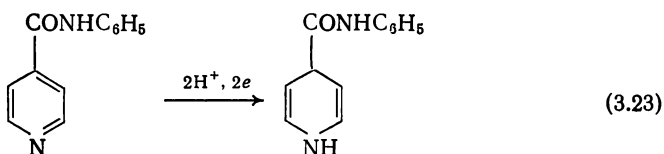
Октагидрокарбазол восстанавливается до додекагидрокарбазола [86]:



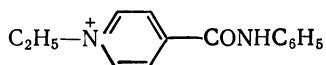
В зависимости от условий электролиза пиридин образует пиперидин и дигидродишперидилы [87]:



Анилид изоникотиновой кислоты в щелочной среде на ртутном катоде при контролируемом потенциале количественно образует дигидропроизводное [88]:

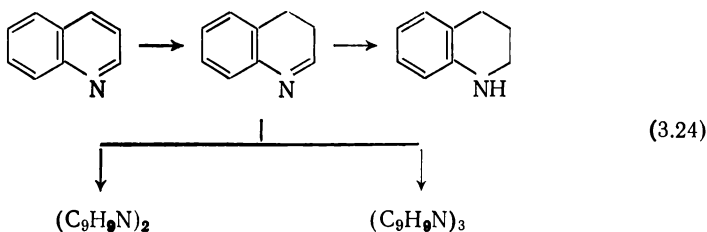


В то же время анилид *N*-этилизоникотиновой кислоты



образует после присоединения одного электрона устойчивый свободный радикал.

При электровосстановлении хинолина гидрированию подвергается ядро, содержащее атом азота [82, 89]:

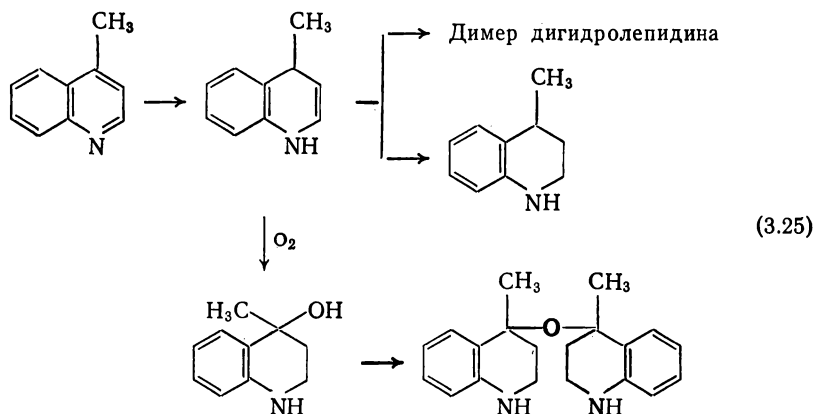


Первой ступенью восстановления является дигидрохинолин, который из-за высокой реакционной способности либо подвергается дальнейшему восстановлению в тетрагидрохинолин, либо образует ди- и тримеры. Строение этих продуктов не установлено. Наличие кислоты благоприятствует процессу полимеризации, поэтому в кислых растворах хинолин мономерных продуктов восстановления не образует.

Аналогично электровосстановлению хинолина протекает электровосстановление хинальдина (2-метилхинолина).

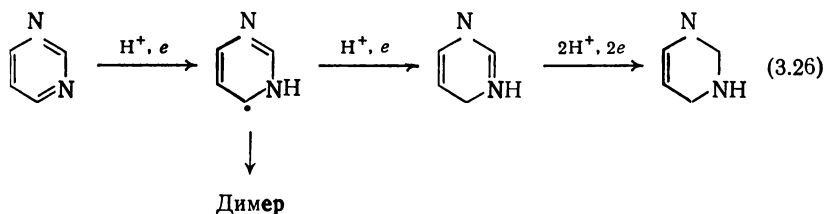
Электровосстановление лепидина (4-метилхинолина) осложняется тем, что накапливающийся в некоторой степени мономерный дигид-

ролепидин крайне неустойчив и легко окисляется кислородом воздуха [83]. Продукт окисления теряет воду с образованием окиси дигидролепидина. Общая схема протекающих процессов может быть изображена следующим образом:

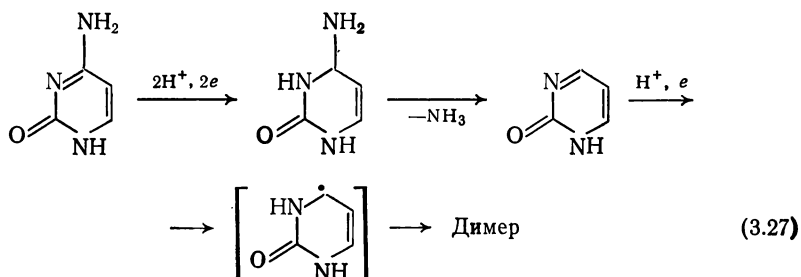


Аналогично хинолину восстанавливаются его некоторые производные: 8-метилхинолин [89], 8-гидроксихинолин [83], 8-хинолинкарбоновая кислота [90], 7-хинолинкарбоновая кислота [91], 6-хинолинкарбоновая кислота и 2-фенилхинолин-4-карбоновая кислота [81], а также некоторые алкалоиды.

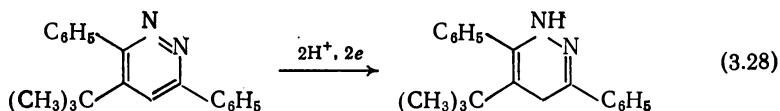
В общем виде восстановление пиридина и его производных протекает по схеме, близкой к восстановлению пиридина [92]:



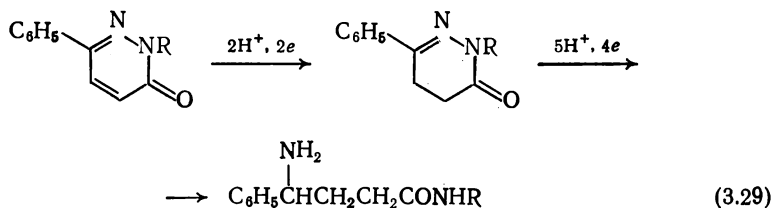
Восстановление аминопиридина завершается на стадии насыщения при одном атоме азота. В случае восстановления цитозина радикал образуется на последней стадии и последовательность отдельных ступеней восстановления выражается схемой:



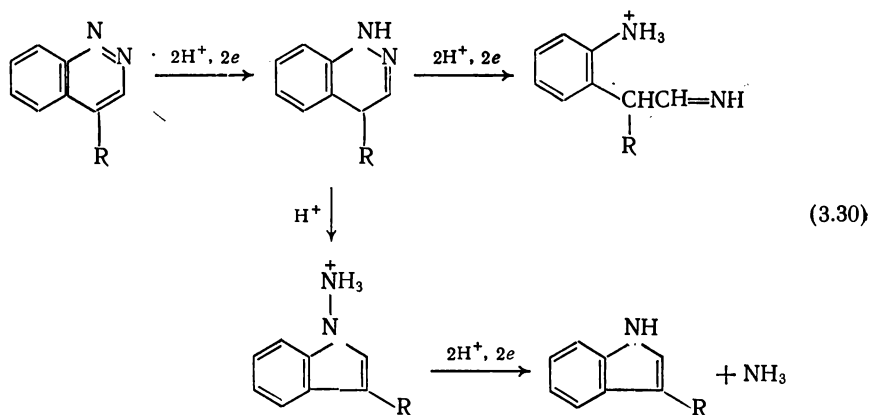
Пиразин в кислой среде восстанавливается до дигидропиразина [93]. Замещенные пиридазины в зависимости от природы заместителей восстанавливаются либо с насыщением кратных связей [79]



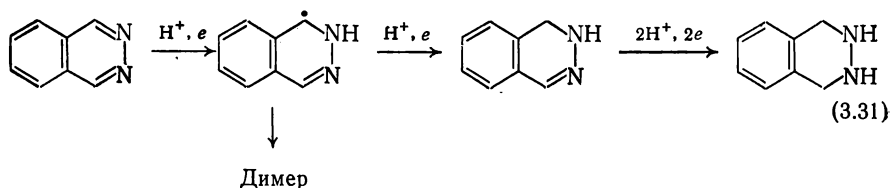
либо с разрывом связи N—N, приводящим к раскрытию цикла:



Общая схема восстановления циннолинов [79] может быть представлена в следующем виде:



Фталазин [79] в щелочном растворе ступенчато восстанавливается до тетрагидросоединения:



Значительно сложнее протекает восстановление 2,3-дигидро-1,4-фталазиндионов [93], причем продукты восстановления зависят от pH среды:

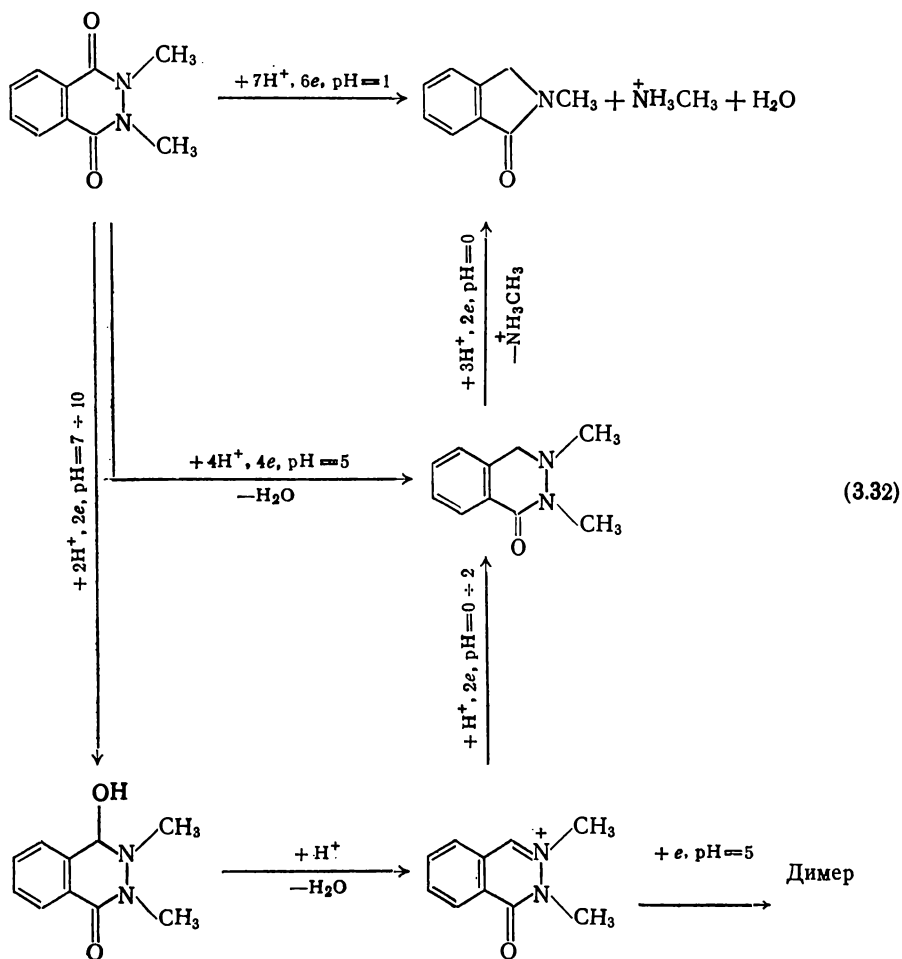
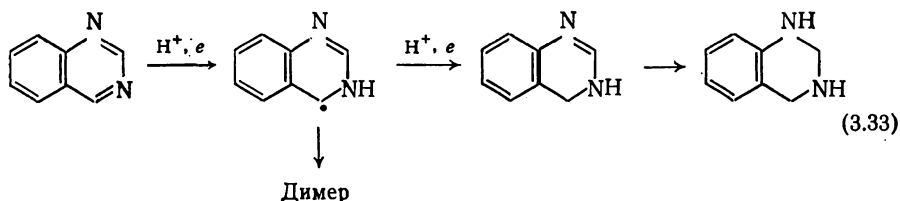
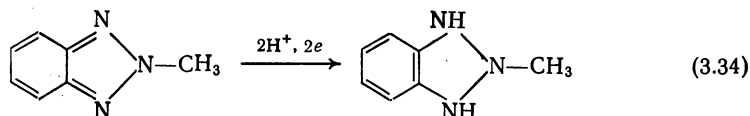


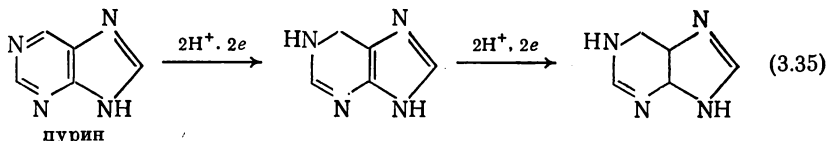
Схема восстановления хиназолина может быть представлена в следующем виде [94]:



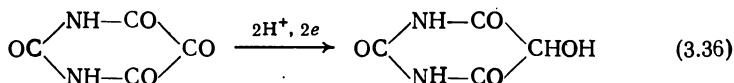
Электровосстановление 2-метилбензотриазола протекает с насыщением C=N-связей [95]:



Исследовано восстановление пурина, аденина и гипоксантина [96], имеющих в своем составе пуриновое кольцо:



Аллоксан [97] восстанавливается в диалуровую кислоту

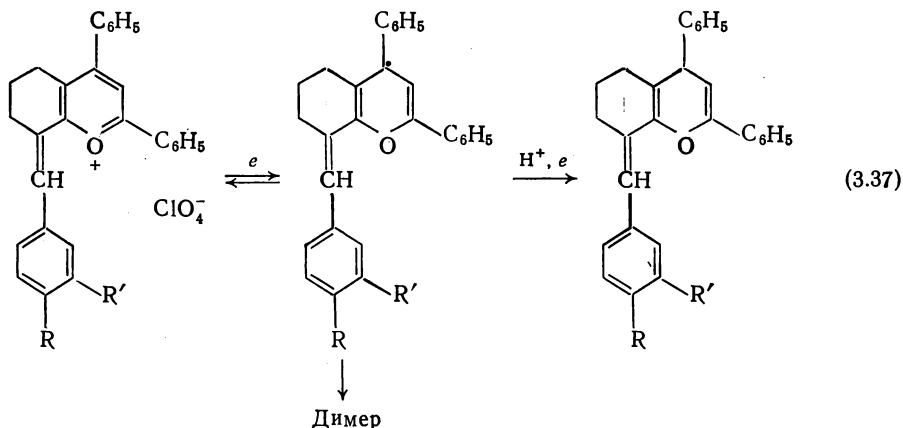


и оба эти соединения образуют обратимую окислительно-восстановительную систему.

Интересны данные по электровосстановлению при постоянном потенциале порфиринов [98]. Установлено, что для порфиринов характерны две полярографические двухэлектронные волны. Препаративные электролизы с контролируемым потенциалом показали, что при потенциале первой волны образуется флорин.

**Кислородсодержащие соединения.** Реакции электровосстановления кислородсодержащих соединений, имеющих группировку C=C—O, могут быть иллюстрированы лишь немногочисленными примерами.

Кумарон легко восстанавливается на ртутном капельном катоде [99] с присоединением одного электрона и образованием, вероятно, димерного продукта. Для пирилевых солей предложена следующая схема электровосстановления [100]:



$$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^+ \quad \text{C}^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O}^- \end{array} \xrightarrow{3\text{H}^+, 4e^-} \text{RN}(\text{NH}_2)\text{CHR}'\text{COO}^- \quad (3.38)$$
$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}=\text{C}-\text{R}' \\ | \quad \quad | \\ \text{N}^+-\text{C} \\ | \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{OH} \end{array} \xrightarrow{7\text{H}^+, 6\text{e}^-} \text{RNH}_2\text{CHR}'\text{COOH} + \text{NH}_4^+ \quad (3, 39)$$

## ЛИТЕРАТУРА

- 107



Кириллос И. В., Жук М. А. и др. Труды Химико-металлургического ин-та АН КазССР, 1969, т. 5, с. 112—116. — 28. Лебедева А. И., Мишина Г. А. ЖОХ, 1955, т. 25, № 8, с. 1507—1509. — 29. Шихиев И. А. ЖОХ, 1950, т. 20, № 5, с. 839—847. — 30. Лебедева А. И., Мишина Г. А. ЖОХ, 1951, т. 21, № 6, с. 1124—1132.

31. Головачанская А. П. ЖОХ, 1941, т. 11, № 7, с. 608—615. — 32. Лебедева А. И. ДАН СССР, 1944, т. 42, № 1, с. 71—73. — 33. Лебедева А. И. ЖОХ, 1951, т. 21, № 10, с. 1825—1830. — 34. Жук М. А., Батаков А. А., Филимонов В. И. Труды Химико-металлургического ин-та АН КазССР, 1972, т. 18, с. 138—143. — 35. Цинцевич В. М., Хомченко Г. П., Вовченко Г. Д. «Электрохимия», 1965, т. 1, № 8, с. 928—932. — 36. Sakuta M. J. Electrochem. Soc. Japan (Overseas Suppl. Ed.), 1960, v. 28, № 4—6, p. E77—E79. — 37. Burne M., Kuhn A. T. J. Chem. Soc. Ser. F, Faraday Trans., 1972, part I, v. 68, № 10, p. 1898—1907. — 38. Kuhn A. T. Electrochim. Acta, 1968, v. 13, № 3, p. 477—482. — 39. Fujikawa K., Kita H., Miyahara K. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1973, part I, v. 69, № 3, p. 481—499; 1974, part I, v. 70, № 1, p. 1—13. — 40. Langer S., Feiz I., Quinn C. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 5, p. 1092—1099.

41. Petersen J. Z. Elektrochem., 1951, Bd. 11, S. 549. — 42. Barger H. J. Org. Chem., 1969, v. 34, № 5, p. 1489—1490. — 43. Подвьякин Ю. А., Шлыгин А. И. ЖФХ, 1956, т. 30, № 7, с. 1521—1525. — 44. Манжелей М. Е. Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1960, т. 56, с. 229—231. — 45. Бобанова Ж. И., Богдановский Г. А., Вовченко Г. Д. «Электрохимия», 1970, т. 6, № 7, с. 909—915; Манжелей М. Е. ЖОрХ, 1962, т. 36, с. 1958—1962. — 46. Wiemann J., Raget M. Bull. Soc. chim. France, 1955, № 2, p. 285—287. — 47. Kanakam R., Pathy M., Udupa H. Electrochim. Acta, 1967, v. 12, p. 329—332; v. 16, p. 98—104. — 48. Томилов А. П., Климов В. А., Варшавский С. Л. Хим. пром., 1966, № 12, с. 892—896. — 49. Смирнов Ю. Д., Смирнов С. К., Томилов А. П. ЖОрХ, 1968, т. 4, № 2, с. 216—222. — 50. Karive E., Terni H., Gileadi E. Electrochim. Acta, 1973, v. 18, № 6, p. 433—441.

51. Dineen E., Shwann Sh., Wilson Ch. J. Electrochem. Soc., 1949, v. 95, p. 286. — 52. Woodruff E. J. Am. Chem. Soc., 1942, v. 64, p. 2859—62. — 53. Simonet I. Compt. rend., Ser. C, 1968, v. 267, p. 1548—1550. — 54. Wiemann J., Boncuerra M. Ann. chim., 1968, v. 3, № 3, p. 215—218. — 55. Rosenthal I., Hayes J., Martin A. a. o. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 3050—3055. — 56. Horner L., Roder H. Lieb. Ann. Chem., 1969, Bd. 723, S. 11—26. — 57. Gourby R., Crimshaw J., Millar P. Chem. Commun., 1967, p. 1278. — 58. Wawzonek S., Blaha E., Berkey R. a. o. J. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, p. 235—238. — 59. Dietz R., Peover M., Larcombe B. Discuss. Faraday Soc., 1968, v. 45, p. 161. — 60. Богдановский Г. А., Шлыгин А. И., Феоктистов Л. Г. Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технол., 1958, № 3, с. 443.

61. Севастьянова И. Г., Томилов А. П. «Электрохимия», 1967, т. 3, № 5, с. 563—570. — 62. Жданов С. И. «Успехи химии», 1969, т. 38, № 8, с. 1390—1422. — 63. Given P., Peover M. Coll. Czech. Chem. Comm., 1960, v. 25, № 12, p. 3195—3201. — 64. Sternberg H., Markby R., Wender I. a. o. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, № 5, p. 4191—4194. — 65. Benkeser R., Kaiser E. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 2858—2859; 1964, v. 86, p. 5272—5276. — 66. Пат. США 3682794, 1972. — 67. Benkeser R., Mels S. J. Org. Chem., 1969, v. 34, № 12, p. 3970—3974. — 68. Пат. США 3700572, 1972. — 69. Langer S., Yurchek S. J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, № 9, p. 1228—1229. — 70. Bancroft W., George A. Trans. Am. Electrochem. Soc., 1930, v. 57, p. 399.

71. Sitaraman M., Raman V. Current Sci., 1947, v. 16, p. 23. — 72. Ono S., Hayashi T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, v. 26, p. 2324. — 73. Mettler C. Ber., 1906, Bd. 39, S. 2934—2942. — 74. Левченко В. В., Мелещенко К. В. ЖОХ, 1950, т. 20, № 5, с. 831—838. — 75. Ono S., Nakaya J. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1953, v. 74, p. 907. — 76. Родионов В. М., Звoryкина В. К. Bull.

Soc. chim. France, 1938, v. 5, p. 840—847. — 77. *Misono A., Osa T., Yamagishi T.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, p. 427; 1968, v. 41, p. 2921—2927; *Asahara T., Seno M., Kaneko H.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 2985—2989. — 78. *Жданов С. И.* В кн.: Успехи электрохимии органических соединений. М., «Наука», 1966, с. 144—197. — 79. *Страдынь Я. П., Кадыш В. П., Гиллер С. А.* Химия гетероцикл. соед., 1973, № 12, с. 1587—1603; 1974, № 2, с. 147—162; *Lund H.* Chem. Z., 1967, Bd. 68, № 2, S. 43—53. — 80. *Дроздов Н.* ЖОХ, 1933, т. 3, с. 351—359.

81. *Sakurai B.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1936, v. 11, p. 374. — 82. *Левченко В. В.* ЖОХ, 1948, т. 18, № 7, с. 1245—1248; *Левченко В. В., Зац А. А.* ЖОХ, 1952, т. 22, № 7, с. 1253—1255. — 83. *Ono S., Nagaia J. J.* Electrochem. Soc. Japan, 1955, v. 23, p. 547; *Späth E., Gruber W.* Ber., 1937, Bd. 70, S. 1538—1540. — 84. *Elbs D., Silbermann F. Z.* Elektrochem., 1900, Bd. 7, S. 591. — 85. *Carrasco O.* Gazz. chim. ital., 1908, v. 38, p. 301—307. — 86. *Perkin W., Plant S. J.* Chem. Soc., 1926, v. 50, p. 349. — 87. *Щенникова М. К., Коршунов И. А.* ЖФХ, 1948, т. 22, с. 504—508. — 88. *Lund H.* Acta Chem. Scand., 1963, v. 17, p. 2325—2340. — 89. *Левченко В. В.* ЖОХ, 1948, т. 18, № 7, с. 1237—1244. — 90. *Stock J. J.* Chem. Soc., 1949, p. 763—769.

91. *Pinchin F., Stock J.* Chem. Eng., 1953, v. 60, p. 1204. — 92. *Smith D., Elving Ph. J.* Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 14, p. 2741—2747. — 93. *Lund H.* Coll. Czech. Chem. Comm., 1965, v. 30, p. 4237—4249. — 94. *Lund H.* Acta Chem. Scand., 1964, v. 18, p. 1984—2995. — 95. *Schindler R., Will H., Hollek L. Z.* Electrochem., 1959, Bd. 63, S. 596—603. — 96. *Smith D., Elving Ph. J.* Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 8, p. 1412—1420. — 97. *Strock W., Elving Ph. J.* Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 6, p. 1229—1235. — 98. *Inhoffen H., Jager P.* Tetrahedron Letters, 1964, № 21, p. 1317—1323; 1965, № 38, p. 3387; 3390. *Kakutani T., Senda M.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, № 12, p. 3720—3723. — 99. *Тимофеева З. Н., Петрова М. В., Гиршович М. З. и др.* ЖОХ, 1969, т. 39, № 1, с. 54—59. — 100. *Евстифеев М. М., Аминова Г. Х., Дорофеев Г. Н. и др.* ЖОХ, 1974, т. 44, № 3, с. 657—662.

101. *Zuman P. Z.* phys. Chem. Sonder, 1958, S. 243; *Zuman P., Voaden D.* Tetrahedron Letters, 1961, v. 1, p. 130—134; *Борисов Е. В., Яшунский В. Г.* ЖФХ, 1974, т. 48, № 2, с. 455—457. — 102. *Безуглый В. Д., Шиманская Н. П., Печеслени Е. М.* ЖОХ, 1964, т. 34, № 11, с. 3540—3545.

## ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Способность к восстановлению карбонильной группы  $C=O$  в значительной степени зависит от примыкающих к ней заместителей. Ароматические карбонильные соединения, как правило, восстанавливаются легче алифатических. Относительная реакционная способность различных карбонильных соединений общей формулы  $RR'C=O$  характеризуется следующими данными:

| $R'$<br>$E_{1/2}, B$ | . . . | H           | Ar          | Alk         | OH |                      |
|----------------------|-------|-------------|-------------|-------------|----|----------------------|
| Alk $R'C=O$          | . . . | $\geq -1,9$ | $\geq -1,4$ | $\geq -2,1$ |    | Не восстанавливаются |
| Ar $R'C=O$           | . . . | $-0,96$     | $-0,93$     | $-1,4$      |    | Не восстанавливаются |

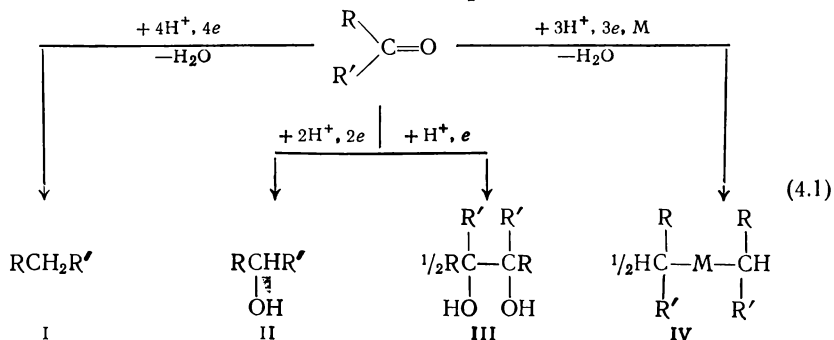
Ниже мы рассмотрим электровосстановление альдегидов и кетонов, карбоновых кислот, их лактонов и амидов.

### 4.1. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Карбонильная группа в альдегидах и кетонах обладает достаточно ясно выраженной полярностью благодаря смещению электронов в сторону атома кислорода  $\delta^+ \delta^-$  и углеродный атом несет

положительный заряд. Вследствие этого адсорбция соединений, содержащих карбонильную группу, на отрицательно заряженной поверхности катода протекает по этому углеродному атому, что определяет характер процесса электровосстановления альдегидов и кетонов.

В результате катодного восстановления альдегидов и кетонов возможно образование нескольких продуктов: углеводорода I, спирта II, бимолекулярного продукта восстановления — пинакона III и, наконец, металлорганического соединения IV, возникающего за счет взаимодействия кетона с материалом катода:



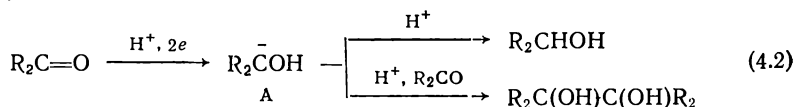
где M — металлы катода.

Преимущественное образование того или иного продукта в значительной степени зависит от условий процесса электролиза.

Ароматические альдегиды и кетоны восстанавливаются на ртутном капельном катоде [1, 2]. Характерной особенностью их электровосстановления является промежуточное образование относительно устойчивого радикала  $\text{ArC}(\text{OH})\text{R}$ , существование которого подтверждается спектрами ЯМР [3]. Общая схема процесса восстановления зависит от pH среды: в кислых средах восстановление протекает по схеме  $\text{H}^+$ ,  $e$ ,  $e$ ,  $\text{H}^+$ ; в интервале средних значений pH (для большинства кетонов pH 6–8) по схеме  $e$ ,  $\text{H}^+$ ,  $e$ ,  $\text{H}^+$ ; в сильнощелочных растворах становится возможным реакция  $e$ ,  $e$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^+$ . По последней схеме протекает процесс и в неводных растворах [4].

Методом вращающегося электрода с кольцом установлено, что возникающие при электролизе ароматических карбонильных соединений радикалы частично стабилизируются растворителем или молекулами исходного карбонильного соединения за счет образования комплекса с переносом заряда [5].

Алифатические альдегиды и кетоны образуют одну полярографическую волну, соответствующую переходу двух электронов [6]. В связи с этим наиболее вероятно предположить, что электровосстановление этих соединений протекает на первой стадии с присоединением двух электронов и одного протона (механизм  $e$ ,  $\text{H}^+$ ,  $e$ ) с образованием иона А, который в зависимости от условий электролиза либо протонируется, либо взаимодействует с другой молекулой карбонильного соединения, образуя димерный продукт:

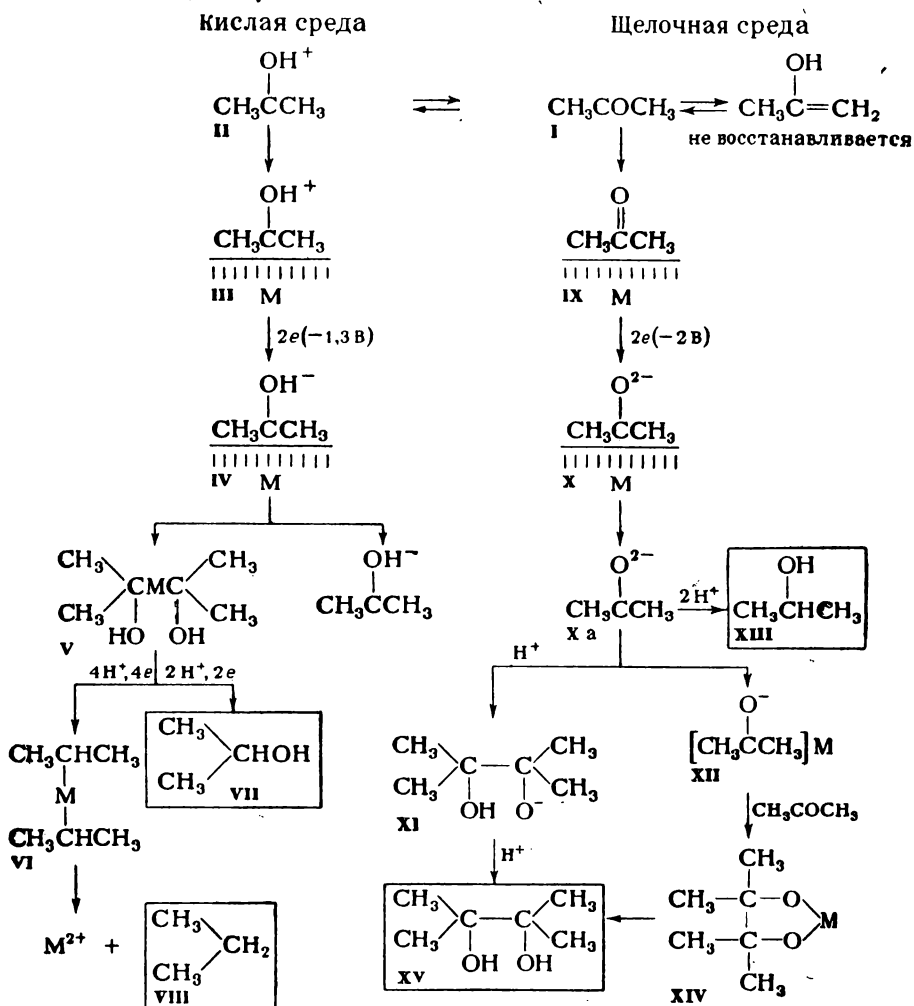


Высказывалось также предположение, что электровосстановление алифатических кетонов протекает через стадию хемисорбированного комплекса [7]. В свете этого допущения образование пропана при электровосстановлении ацетона на кадмии или свинце объясняется разложением промежуточного металлорганического соединения.

На основании анализа литературных данных предложен следующий механизм электровосстановления ацетона, справедливый, по-видимому, и для других алифатических кетонов [8] (см. схему на стр. 112).

Согласно этой схеме в нейтральных и щелочных растворах восстановлению подвергаются молекулы ацетона I, которые, хемисорбируясь на поверхности электрода IX, присоединяют два электрона и образуют бианион X. Последний, в силу электростатического отталкивания, десорбируется с катода в виде бианиона Ха. Бианион Ха может либо взаимодействовать с енольной формой ацетона, образуя анион-радикал XI, протонизация которого приводит к пинакону

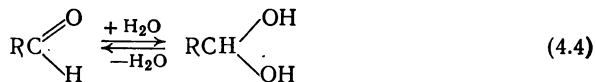
XV, либо протонироваться до изопропилового спирта XIII. Наконец, бианион Ха может реагировать с катионом металла, присутствующим в растворе. Промежуточное соединение XII взаимодействует с молекулой ацетона, образуя соответствующий пинаколят XIV. Последний гидролизуется до пинакона XV.



VI, VII, XIII, XV — конечные продукты

В кислом растворе процесс осложняется возможностью восстановления протонированной формы ацетона II, восстановление которой также протекает по двухэлектронному механизму III, IV, но приводит к нестойкому металлорганическому соединению V, которое восстанавливается либо до изопропилового спирта VII, либо до более устойчивого металлорганического соединения VI, распадающегося под действием света или других факторов до пропана VIII.

Процесс электровосстановления низших алифатических альдегидов в водных растворах затруднен их гидратацией:



Гидратированная форма полярографически неактивна. Наиболее легко алифатические альдегиды восстанавливаются в протонированной форме [9], причем низшие альдегиды восстанавливаются преимущественно до спиртов, а по мере удлинения углеводородной цепи эффективное число электронов, участвующих в процессе, снижается, что свидетельствует об образовании в процессе электролиза продуктов димеризации [10]:

|                        |   |   |  |  |   |
|------------------------|---|---|--|--|---|
| Альдегид . . . . .     | $\text{CH}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ | $\text{CH}_3\text{C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ | $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ |
| Число электронов . . . | 0,0008  | 1,87  | 1,53   | 0,83   | 0,80  |

В настоящем разделе мы рассмотрим два типа реакции восстановления карбонильных соединений: до углеводородов [реакция I схемы (4.1)] и до спиртов [реакция II, схемы 4.1)]. Реакции III и IV рассматриваются в соответствующих разделах глав 6 и 11.

#### 4.1.1. Восстановление до углеводородов

Реакция электровосстановления карбонильных соединений до углеводородов не имеет существенного препаративного значения, хотя она и изучена для многих соединений и в отдельных случаях протекает с высоким выходом по веществу и по току.

**Влияние условий электролиза.** Эта реакция протекает в основном на катодах из металлов с высоким перенапряжением водорода. Роль материала электрода хорошо можно проследить на примере электровосстановления ацетона (табл. 4.1).

Т а б л и ц а 4.1

Влияние материала катода на электровосстановление ацетона в 20%-ной серной кислоте при контролируемом потенциале катода [7]

| Показатели           | Hg     | Pb     | Cd     | Zn     | Al     | Ni     | Sn     | Cu  |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----|
| Потенциал катода, В  | -1,375 | -1,375 | -1,375 | -1,375 | -1,375 | -1,300 | -1,200 | -   |
| Выход по току, %     | 73     | 86     | 90     | 86     | 45     | 1      | 0      | 3   |
| Выход по веществу, % |        |        |        |        |        |        |        |     |
| пинакон              | 2,9    | 1,7    | —      | —      | —      | —      | —      | —   |
| изопропиловый спирт  | 7,9    | 6,5    | 0      | 0,2    | —      | —      | —      | —   |
| пропан               | 2,0    | 25,0   | 100,0  | 97,0   | 100    | 100    | —      | 100 |

Как видно из данных табл. 4.1, на катодах из кадмия, цинка и алюминия пропан является единственным продуктом электролиза. Выход пропана существенно зависит от потенциала катода (рис. 4.1). Пропан начинает образовываться при потенциале отрицательнее  $-1,0$  В, и его выход быстро растет, что сопровождается уменьшением выделения водорода. На никеле и меди выход пропана очень мал вследствие низкого перенапряжения водорода и образования пленок.

Недавно было установлено, что восстановление алифатических кетонов, например ацетона, до углеводов может быть осуществлено на платинированной платине в  $1,0$  н. растворе хлорной кислоты.

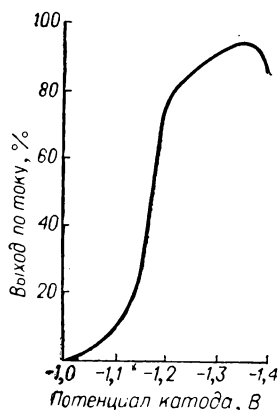
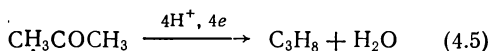


Рис. 4.1. Влияние потенциала кадмиевого катода на выход пропана при восстановлении ацетона.

Так как процесс протекает при потенциалах более положительных, чем это требуется для выделения водорода, предполагается, что гидрирование протекает электрохимически без участия атомарного водорода:



Наклеп на металле, повышающий перенапряжение водорода, способствует образованию углеводов. Для восстановления ароматических альдегидов до предельных углеводов может быть с успехом использован цинковый катод, а для соответствующего восстановления ароматических кетонов — амальгамированный цинк; алициклические кетоны типа ментона восстанавливаются до углеводов на амальгамированном свинце и олове, а еще лучше — на чистой ртути.

Образование углеводов при восстановлении карбонильных соединений наблюдается только в сильноокислых растворах. Природа кислоты, по-видимому, не имеет большого значения, так как в соляной, серной, хлорной, фосфорной кислотах были получены примерно одинаковые результаты.

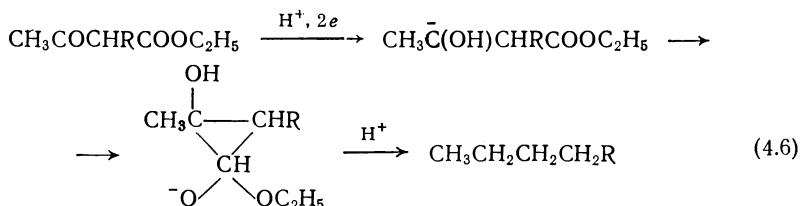
Некоторые альдегиды типа фурфурола с невысоким выходом дают углеводороды также и в слабощелочных растворах (рН 8,5) [41].

Для электровосстановления алифатических кетонов до углеводов желательно поддерживать относительно высокую температуру — порядка  $60^\circ\text{C}$ . Для электровосстановления ароматических кетонов до углеводов необходима более низкая температура, чтобы избежать образования побочных продуктов, в частности металлорганических соединений. Восстановление альдегидов может быть проведено при  $10\text{--}12^\circ\text{C}$ .

**Примеры электровосстановления карбонильных соединений до углеводов.** В табл. 4.2 представлены некоторые примеры электровосстановления карбонильных соединений до соответствующих

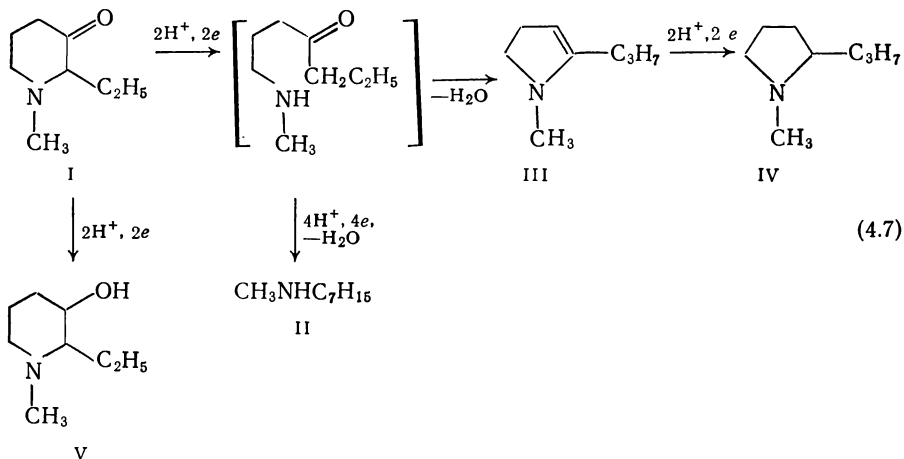
углеводородов. Этого типа реакция характерна как для алифатических, так и для ароматических альдегидов и кетонов. Относительно восстановления алкиларилкетонов сведения почти отсутствуют. Имеется указание, что в 5%-ной серной кислоте на кадмиевом катоде получено темное смолистое вещество, содержащее этилбензол, выход которого не указан [13].

Особенно интересно, что реакция данного типа дает удовлетворительные результаты также при электровосстановлении эфиров  $\beta$ -кетокислот, причем в этих соединениях восстанавливаются обе карбонильные группы. Например, ацетоуксусный эфир восстанавливается до бутана [14]:



Эта реакция дает удовлетворительные результаты для различных производных ацетоуксусного эфира [15].

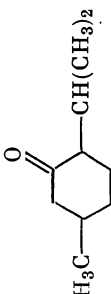
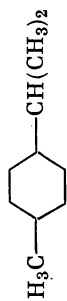
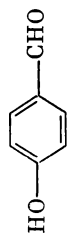
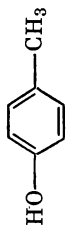
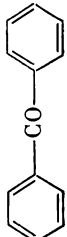

Аминокетоны также могут быть подвергнуты глубокому восстановлению [16]. Например, 1-метил-2-этил-3-пиперидон (I) в зависимости от материала катода и температуры реакции в водных растворах серной кислоты может быть превращен в *N*-метилгептиламин (II), 1-метил-2-пропил-2-пирролин (III), 1-метил-2-пропилпирролидин (IV) или, наконец, в 1-метил-2-этил-3-гидроксипиперидин (V):



На кадмиевом электроде при 20 °С было получено только соединение II, а при 60 °С соединения III и V. На свинцовом электроде при 20 °С получено также только соединение II, а при 60 °С соединения II и III. На медном электроде при 20 °С реакция не идет,



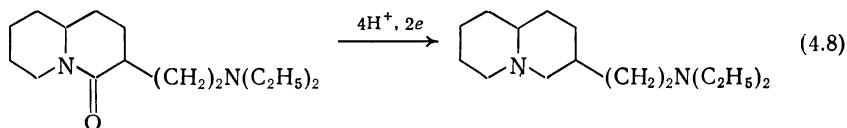
Электровосстановление карбонильных соединений до углеводородов [12]

| Исходное соединение   | Продукт восстановления   | Материал катода | Электролит, растворитель   | Выход по току (по веществу), % |
|---|--|-----------------|----------------------------|--------------------------------|
| $C_4H_9CHO$   | $C_5H_{12}$  | Cd              | 30% $H_2SO_4$ , $C_2H_5OH$ | 12,6                           |
| $CH_3COC_3H_7$  | $C_5H_{12}$  | Cd              | 30% $H_2SO_4$ , $C_2H_5OH$ | 70,0                           |
| $C_2H_5COC_2H_5$  | $C_5H_{12}$  | Cd              | 30% $H_2SO_4$ , $C_2H_5OH$ | (70,0)                         |
| $CH_3COC_2H_4CH(CH_3)_2$  | $CH_3(CH_2)_3CH(CH_3)_2$   | Cd              | 30% $H_2SO_4$ , $C_2H_5OH$ | (83,5)                         |
| $C_2H_5CH(CH_3)COC_2H_4COOH$  | $C_2H_5CH(CH_3)CH_2CH_2COOH$   | Pb              | 40% $H_2SO_4$              | 72                             |
| $CH_3COC_2H_4CH_2OH$  | $C_5H_{11}OH$  | Cd              | 30% $H_2SO_4$              | (50,0)                         |
|  |  | Cd              | $H_2SO_4$                  | 92,7                           |
|  |  | Zn(Hg)          | $H_2SO_4$                  | Высокий                        |
|  |  | Zn(Hg)          | $H_2SO_4$                  | (75)                           |

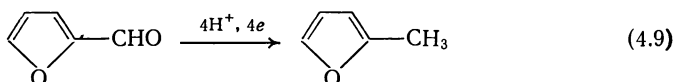
|  |   |        |                                |      |
|--|---|--------|--------------------------------|------|
|  |   | Zn(Hg) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | (70) |
|  |   | Zn(Hg) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | (50) |
|  |   | Zn(Hg) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | (90) |
|  |   | Zn(Hg) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | (88) |
| CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                   | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>  | Pb     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 31   |
| CH <sub>3</sub> COCH(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                 | Pb     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 54   |
| CH <sub>3</sub> COCH(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                 | Pb     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 51   |
| CH <sub>3</sub> COCH( <i>uao</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9-<i>uao</i></sub>      | Pb     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 60   |
| CH <sub>3</sub> COC(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CCCH <sub>3</sub>                                 | Pb     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 41   |
| CH <sub>3</sub> COCH(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | Pb     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 53   |

а при 60 °С образуются соединения III и IV. На оловянном электроде 1-метил-2-этил-3-пиперидон не восстанавливается. Таким образом, на направление процесса сильное влияние оказывает перенапряжение водорода и свойства катодного материала.

Из других гетероциклических соединений можно упомянуть 3-(*N*-диэтиламиноэтил)-4-оксохинолизин, который восстанавливается с выходом более 40% до 3-(*N*-диэтиламиноэтил)хинолизина [17]:



При восстановлении фурфурола на охлаждаемых цинковых катодах наряду с основным продуктом — фурфуриловым спиртом — был получен  $\alpha$ -метилфуран, правда, с выходом не выше 6% [11]:



Восстановление стероидных кетонов [18] с заменой карбонильной группы на метиленовую было использовано для введения в молекулу атомов дейтерия. Полученные препараты имеют высокую степень изотопной чистоты. Восстановление было осуществлено на ртутном катоде в сернокислом растворе при перемешивании с выходами продуктов, близкими к теоретическим.

#### 4.1.2. Восстановление до одноатомных спиртов

Восстановление карбонильной группы до гидроксильной является наиболее типичной реакцией для альдегидов и кетонов. Этот процесс в большинстве случаев протекает с удовлетворительным выходом.

**Влияние условий электролиза.** Наиболее благоприятные катодные материалы для восстановления карбонильных алифатических соединений до вторичных спиртов — ртуть и свинец в кислых растворах. Например, при восстановлении пропионового альдегида до пропилового спирта выход последнего находится в следующей зависимости от материала катода (при pH = 7) [19]:

|                  |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Материал катода  | Pb   | Cd   | Zn   | Hg   | Cu   | Ag   | Sn   | Al   |
| Выход по току, % | 95,5 | 62,2 | 61,6 | 41,4 | 29,6 | 27,8 | 29,9 | 11,0 |

Для селективного восстановления алифатических кетонов до спиртов можно использовать метод электрокаталитического гидрирования на слое скелетного никелевого катализатора, удерживаемого в магнитном поле [20]. В этих условиях с достаточно высокой скоростью восстанавливаются ацетон и метилэтилкетон. Удлинение углеводородной цепи значительно уменьшает скорость гидрирования. Так, скорость гидрирования метилбутилкетона в 5,7 раза

ниже, чем ацетона, и гидрирование прекращается после поглощения 8% водорода от теоретического количества.

Для восстановления ароматических карбонильных соединений можно использовать катоды из металлов с низким перенапряжением водорода, например из меди, хрома или молибдена, а также циркония и тантала [21]. Чтобы при электровосстановлении карбонильного соединения на катоде с высоким перенапряжением водорода свести до минимума образование димерных продуктов, электродный потенциал должен быть отрицательнее второй полярографической волны.

В большинстве случаев для электровосстановления карбонильных соединений до спиртов рекомендуют плотности тока порядка 0,06—0,10 А/см<sup>2</sup>. Снижение плотности тока облегчает образование гидродимеров из алифатических альдегидов и кетонов. Зависимость выхода пропилового спирта от плотности тока при электровосстановлении пропилового альдегида на ртутном и оловянном катодах приведена на рис. 4.2 [19].

Алифатические кетоны до соответствующих спиртов рекомендуется восстанавливать в разбавленных растворах серной или фосфорной кислоты. Ацетон на ртутном катоде восстанавливается в нейтральном растворе преимущественно до изопропилового спирта [22], причем выход последнего существенно зависит от природы электролита (табл. 4.3).

Алифатические альдегиды в щелочной и кислой средах легко подвергаются альдольной и кротоновой конденсации. Во избежание этого нежелательного явления целесообразно использовать растворы, близкие к нейтральным [23]. Отклонение значения рН от 7 иногда приводит к интересным изменениям в протекании реакции. Так,

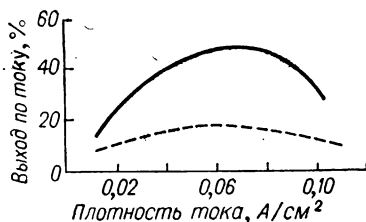


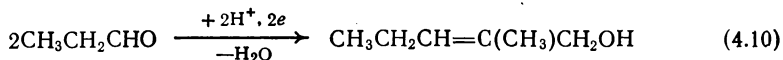
Рис. 4.2. Зависимость выхода пропилового спирта от плотности тока при восстановлении пропилового альдегида на ртутном (—) и оловянном (---) катодах.

Таблица 4.3

Влияние природы электролита на электровосстановление ацетона на ртутном катоде

| Потенциал катода,<br>В | Электролит                     | Выход по току, % |                          |                        |
|------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------|------------------------|
|                        |                                | пинакона         | изопропилового<br>спирта | диизопропили-<br>ртути |
| —2,08                  | NaCl                           | 2,26             | 35,8                     | —                      |
| —2,09                  | KCl                            | 3,08             | 69,2                     | —                      |
| —2,12                  | LiCl                           | 1,3              | 86,8                     | —                      |
| —1,38                  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2,5              | 51,8                     | 38,6                   |

в слабкокислой среде на цинковом катоде пропионовый альдегид восстанавливается с образованием 2-метил-2-пентен-1-ола [24]:



Непредельный спирт образуется в результате кротоновой конденсации с последующим восстановлением карбонильной группы.

При  $\text{pH} = 11 \div 12$  на свинцовом катоде протекает конденсация альдольного типа с последующим восстановлением образующегося гидроксильного альдегида [25]:

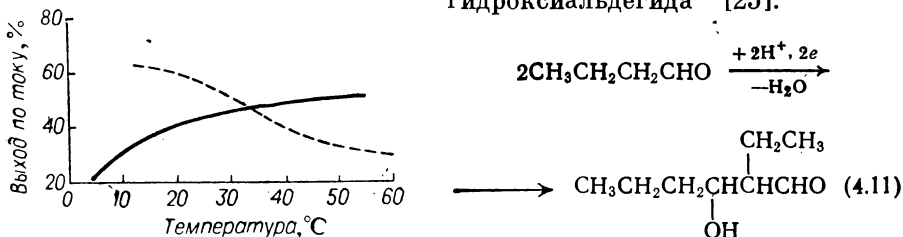


Рис. 4.3. Влияние температуры на выход пропилового спирта (—) и метилфенилкарбинола (---) при восстановлении пропилового альдегида и ацетофенона на цинковом катоде [27].

В процессе электровосстановления до спиртов важную роль играет концентрация исходного карбонильного соединения. Так как алифатические альдегиды, ароматические альдегиды и кетоны срав-

нительно легко образуют гидродимеры, для подавления этого процесса концентрация исходного карбонильного соединения должна быть низкой. Например, чтобы ацетофенон восстанавливался преимущественно до фенилметилкарбинола, предлагается кетон непрерывно добавлять в катодит с такой скоростью, чтобы его концентрация в растворе не превышала 0,01 моль/л [26]. Введение в раствор поверхностно-активных веществ уменьшает выход димерного продукта. Так, при употреблении в качестве поверхностно-активной добавки хинидина получены следующие данные:

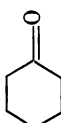
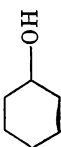
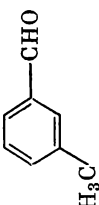
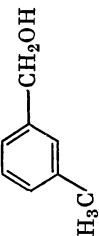
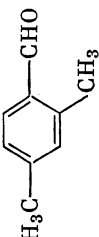
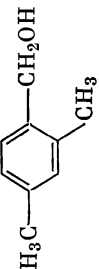
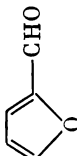
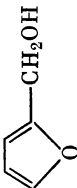
|                               |      |                     |                     |                     |      |
|-------------------------------|------|---------------------|---------------------|---------------------|------|
| Концентрация хинидина, моль/л | 0    | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | 0,23 |
| Отношение спирт/пинакон       | 0,19 | 0,24                | 0,55                | 0,43                | 0,32 |

Достаточно эффективным для электровосстановления бензофенона в бензгидрол оказалось использование в качестве электролита смеси натриевой и калиевой солей ксилиленсульфоната. В этом электролите выход бензгидрола на ртутном и кадмиевом катодах составляет соответственно 75 и 73%. Хорошие результаты также дает применение водно-спиртового раствора ацетата калия; на ртутном катоде в этой среде выход бензгидрола достигает 90%.

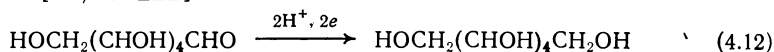
Повышение температуры до 30—50 °C благоприятно сказывается на процессе электровосстановления алифатических карбонильных соединений, но электровосстановление ароматических альдегидов и кетонов лучше вести при температуре не выше 20 °C (рис. 4.3).

Примеры электровосстановления карбонильных соединений до спиртов (табл. 4.4). Необходимо отметить особенность поведения

Электровосстановление карбонильных соединений до спиртов

| Исходное соединение   | Продукт восстановления   | Материал катода | Электролит, растворитель                                    | Выход по току (по весовому), % | Литература |
|---|--|-----------------|---|--------------------------------|------------|
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  | $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  | Pb              | $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 7                             | 93,5                           | 19         |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$                               | $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$            | Pb              | 20% $\text{H}_2\text{SO}_4$                                 | 62,5                           | 28         |
| $\text{CH}_3\text{COCCH}_3$   | $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$   | Pb, Hg          | 40% $\text{H}_2\text{SO}_4$                                 | (85—90)                        | 29         |
| $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$   | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$                              | Pb              | 1 н. NaOH   | 78,4                           | 30         |
|  |  | Pb              | 1 н. NaOH   | 69,0                           | 31         |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOCOC}_2\text{H}_5$                                    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COCOC}_2\text{H}_5$                 | Hg              | 5% $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$                               | Высокий                        | 32         |
|  |  | Ni, Cu          | 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$                                  | 70—75                          | 33         |
|  |  | Ni, Cu          | 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$                                  | 70—75                          | 33         |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$                     | Hg              | $\text{CH}_3\text{COONa}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 90                             | 26         |
| $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$                              | $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$                   | Pb              | $\text{Na}_2\text{SO}_4$                                    | 41 (98,0)                      | 23         |
| $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_5\text{CHO}$  | $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_5\text{CH}_2\text{OH}$                                 | Pb              | $\text{Na}_2\text{SO}_4$                                    | (95,0)                         | 24         |
|  |  | Cd              | $\text{H}_2\text{SO}_4$                                     | 55                             | 34         |

глицеринового альдегида. При его восстановлении возможно протекание дегидратации, сопровождающейся возникновением легко осмоляющихся продуктов. Добавление в раствор солей трехвалентного железа подавляет этот нежелательный процесс и в нейтральной среде. В этом случае восстановление глицеринового альдегида до глицерина [23] протекает с выходом, близким к теоретическому. Детально исследован процесс электровосстановления глюкозы и маннозы до соответствующих шестиатомных спиртов — сорбита и маннита [12, с. 222]:



Реакция протекает с хорошим выходом на амальгмированном свинцовом электроде в щелочной или нейтральной среде, а также на графитовом катоде в разбавленной серной кислоте. Такой процесс был осуществлен в промышленном масштабе.

Значительный интерес представляет восстановление алифатических циклических кетонов до соответствующих спиртов в связи с изучением стереохимии электродных процессов.

Циклические кетоны, имеющие заместители в кольце, в процессе восстановления образуют смесь *цис*- и *транс*-изомеров циклических спиртов. Хотя сведения по стереохимии циклических кетонов и невелики, все же интересно проследить стереоспецифичность электрохимического восстановления по сравнению с химическим (табл. 4.5). Из табл. 4.5 видно, что соотношение изомеров, получаемое на графитовом катоде в растворе изопропилового спирта, приблизительно соответствует их термодинамической стабильности, но употребление

Таблица 4.5

Сравнительная стереоспецифичность (соотношение *цис*-/*транс*-изомеров) химического и электрохимического восстановления циклических кетонов [35]

| Исходный кетон                     | Термодинамически устойчивое соотношение <i>транс</i> -/ <i>цис</i> -изомеров | Химическое восстановление |                    |                              | Электровосстановление                              |  |  |   |
|------------------------------------|--|---------------------------|--------------------|------------------------------|--|--|--|---|
|                                    |  | Li, NH <sub>3</sub>       | LiAlH <sub>4</sub> | диизопропилам-<br>фенилборан | Графит   |  | Pb   |   |
|                                    |  |                           |                    |                              | соль Манн,<br>изо-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ОН | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O,<br>СН <sub>3</sub> ОН | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr,<br>СН <sub>3</sub> ОН | CH <sub>3</sub> COONa,<br>CH <sub>3</sub> COOH,<br>СН <sub>3</sub> ОН |
| 3-Метилциклогексанон               | 22/78  | 6/94                      | 16/84              | 35/65                        | 22/78  | 52/48  | —  | —   |
| 4-Метилциклогексанон               | 70/30  | 99/1                      | 83/17              | 67/33                        | 78/22  | 38/62  | —  | —   |
| 4- <i>трет</i> -Бутилциклогексанон | 79/21  | 99/1                      | 92/8               | 63/37                        | 85/15  | 48/52  | 88/12  | 44/56   |
| 3,3,5-Триметилциклогексанон        | 6/94   | 1/99                      | 82/18              | —                            | 26/74  | 40/50  | 83/17  | 54/46   |
| 2-Метилциклопентанон               | —  | —                         | 82/18              | 6/94                         | 59/41  | 50/50  | —  | —   |
| 2-Изопропилциклопентанон           | —  | —                         | 43/57              | —                            | 58/42  | 42/50  | —  | —   |

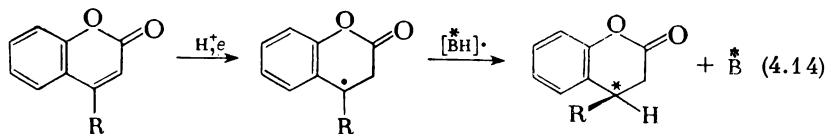
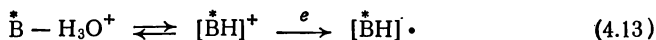
в качестве электролитической среды смеси метиловый спирт — серная кислота — вода приводит к преимущественному образованию нестабильного стереоизомера.

Восстановление несопряженных стероидных кетонов на ртутном катоде приводит преимущественно к экваториальным эписмерным спиртам [36]. В этом отношении электровосстановление сравнимо по стереоспецифичности с действием металлического натрия в спирте.

При восстановлении 4-*трет*-бутилциклогексанона и 3,3,5-триметилциклогексанона в растворе гексаметапола на платиновом электроде с использованием в качестве электролита хлорида лития, т. е. при электролизе в условиях генерации сольватированных электронов, получены *транс*-изомерные спирты со стереоселективностью соответственно 95 и 91% [37].

Еще более интересные результаты были получены при электровосстановлении ароматических кетонов в присутствии некоторых оптически активных соединений. В этом случае оказалось возможным получать оптически активные продукты электролиза. Например, при электровосстановлении кумарина [38] и ацетофенона [26] на ртутном катоде обычно образуются в эквивалентных количествах *d*- и *l*-мономерные спирты и димерный продукт восстановления — пинакон. При введении в раствор оптически активных алкалоидов эписмерные спирты образуются в неэквивалентных количествах, причем больше образуется спирта с конфигурацией, противоположной конфигурации добавленного алкалоида. Аналогичное действие оказывают некоторые оптически активные соли аммония [39].

Существуют две концепции, объясняющие индуцирование оптической активности в электрохимическом процессе. Первая [26] сводится к тому, что в присутствии алкалоидов, вызывающих каталитическое выделение водорода, восстановление протекает через промежуточный комплекс алкалоида с водородным радикалом. Если алкалоид обозначить  $\overset{*}{B}$ , то восстановление кумарина можно выразить следующей схемой:



Согласно другим представлениям [38] алкалоид с кетоном образует комплексы — «ионные пары», которые совместно адсорбируются на электроде и в таком виде восстанавливаются. Это подтверждается тем, что некоторые алкалоиды и четвертичные соли аммония, не вызывающие каталитического выделения водорода, индуцируют оптически активное восстановление. Оптическая чистота образующегося продукта зависит от многих факторов и прежде всего от природы алкалоида. Например, при восстановлении ацетофенона



в сравнимых условиях с различными оптическими добавками получена следующая оптическая чистота (в %) фенилметилкарбинола:

|   |      |
|---|------|
| Хинидин- $\alpha$ -метилюидид . . . . . | 2,0  |
| Хинхонидин . . . . .                    | 2,15 |
| Хинин . . . . .                         | 6,5  |
| Хинхонин . . . . .                      | 9,2  |
| Хинидин . . . . .                       | 14,7 |

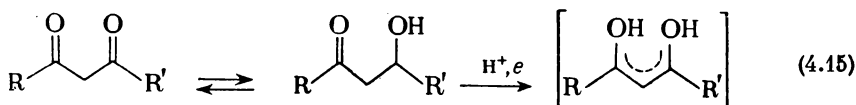
т. е. для данного процесса наилучшие результаты получены при добавлении хинидина. Хинидин индуцирует оптическую активность при вполне определенной концентрации. Зависимость оптической чистоты (в %) от строения кетона характеризуется следующими данными:

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| $C_6H_5COCH_3$ . . . . .       | 8,4 |
| $C_6H_5COC_2H_5$ . . . . .     | 8,2 |
| $C_6H_5COCH(CH_3)_2$ . . . . . | 5,9 |
| $C_6H_5COC(CH_3)_3$ . . . . .  | 2,6 |

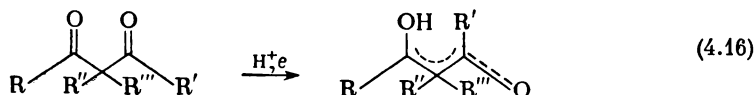
Разветвление углеводородной цепи снижает стереоселективность процесса.

Приведенные выше данные имеют пока лишь предварительный, ориентировочный характер. Можно полагать, что при более глубоком понимании процессов, вызывающих асимметрическое строение продуктов восстановления, этот метод найдет практическое использование для синтеза оптически активных веществ.

В заключение настоящего раздела рассмотрим электровосстановление дикетонов. 1,3-Дикетоны, не имеющие заместителей в положении 2, восстанавливаются значительно легче, чем насыщенные алифатические кетоны. Это объясняется существованием енольной формы, которая более реакционноспособна, чем кетонная:



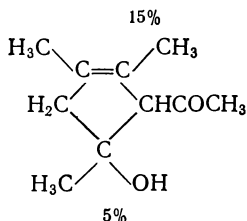
2,2-Дизамещенные 1,3-дикетоны восстанавливаются труднее незамещенных, поскольку в данном случае кетоенольная перегруппировка невозможна и, вероятно, присоединение первого электрона протекает по уравнению [40]:



Спектры ЯМР свидетельствуют о появлении относительно устойчивого радикала при электровосстановлении дибензоилметана [41].

Образование промежуточных сравнительно стабильных структур в процессе электровосстановления дикетонов приводит в ряде случаев к протеканию процесса восстановления в неожиданном направлении. Например, при электровосстановлении простейшего

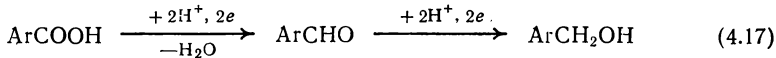
представителя  $\beta$ -дикетонов ацетилацетона в солянокислом растворе образуется смесь таких продуктов [42]:



Случаи возникновения циклических соединений при электро-восстановлении дикетонов рассмотрены в гл. 6.

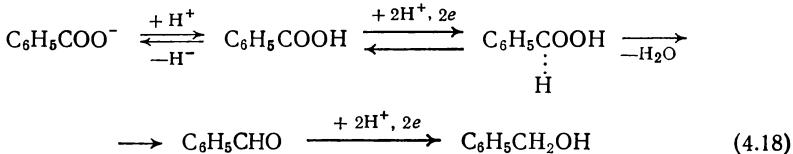
## 4.2. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоксильная группа приобретает способность к электролитическому восстановлению только в том случае, если она примыкает к бензольному ядру или сильно электроноакцепторным группам [43]. Наиболее подробно исследовано электровосстановление ароматических карбоновых кислот. В этих соединениях восстановление карбоксильной группы протекает ступенчато по уравнению:



Механизм электровосстановления карбоновых кислот исследован лишь недавно. Алифатические карбоновые кислоты в водных и неводных средах проявляют полярографическую волну, соответствующую восстановлению протонов до водорода.

Исследование кинетики процесса на вращающемся дисковом электроде [44] показывает, что восстановление ароматических кислот включает следующие стадии:



Реакцию можно провести с хорошим выходом альдегида [43], если а) карбоксильная группа активирована сильной электроноакцепторной группировкой; б) карбоксильная группа является наиболее легко восстанавливаемым участком молекулы; в) образующийся альдегид способен легко гидратироваться в трудно восстанавливаемую гидратную форму или взаимодействовать с компонентами раствора, образуя электрохимически неактивные вещества.

Карбоксильная группа активированных карбоновых кислот восстанавливается только на металлах с высоким перенапряжением водорода. Наиболее часто рекомендуется применение ртутного катода [45], возможно также использование катода из свинца и амальгамированной меди [44]. При электровосстановлении ароматических кислот на металлах с низким перенапряжением водорода протекает гидрирование бензольного ядра без изменения карбоксильной группы. Эта реакция рассматривается в гл. 3.

#### 4.2.1. Восстановление до альдегидов

**Влияние условий электролиза.** Для проведения процесса электровосстановления кислот преимущественно до альдегидов необходимо создать условия, исключающие возможность их дальнейшего вос-

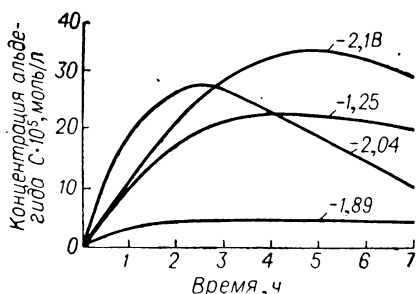


Рис. 4.4. Влияние потенциала ртутного катода на кинетику образования бензальдегида из бензойной кислоты.

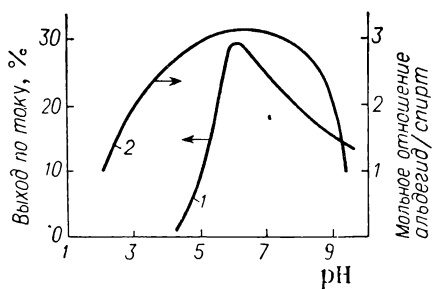


Рис. 4.5. Влияние pH на процесс электрохимического восстановления бензойной кислоты:

1 — выход по току; 2 — соотношение альдегид/спирт в продуктах восстановления.

становления. Одним из важных факторов является потенциал катода. По мере повышения потенциала общая скорость процесса восстановления увеличивается. Так, при электровосстановлении 0,1 М раствора бензойной кислоты наблюдается следующая зависимость относительной скорости восстановления от потенциала катода:

|   |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Потенциал катода, В . . . . .                   | -1,81 | -1,95 | -2,01 | -2,04 |
| Относительная скорость восстановления . . . . . | 1     | 3,7   | 4,5   | 9     |

Содержание бензальдегида в реакционной смеси по мере течения электролиза проходит через максимум, величина которого существенно зависит от потенциала катода (рис. 4.4). Максимальное содержание альдегида достигается в первые часы электролиза, когда конверсия бензойной кислоты невелика.

Существенное влияние на характер протекающего процесса электролиза оказывает значение pH (рис. 4.5). Как видно из рис. 4.5 оптимальные условия для восстановления кислоты до альдегида создаются при pH 5,5—6,5. Это значение pH необходимо строго под-

держивать в процессе электролиза. Благоприятное влияние на выход альдегида оказывают добавки небольших количеств этилового спирта, а также катионов тетраалкиламмония [44].

С целью повышения выхода альдегида полезно применять приемы, позволяющие снизить концентрацию образующегося альдегида в растворе. Так, для связывания альдегида рекомендуется, например, добавление в раствор бисульфита натрия, а также проведение процесса при непрерывной экстракции альдегида бензолом [44]. При восстановлении оксикислот положительное влияние на течение процесса оказывает добавление борной кислоты. Природа этого явления будет рассмотрена ниже на примере восстановления салициловой кислоты.

Процесс получения альдегида следует вести при 18—20 °С, повышение температуры катода до 50 °С приводит к резкому снижению выхода. Так, при восстановлении тиазолкарбоновой кислоты выход альдегида при 0 °С составляет 25%, а при 25 °С — 17%.

**Примеры электровосстановления карбоновых кислот до альдегидов (табл. 4.6).** Далеко не все ароматические кислоты восстанавливаются до альдегидов с удовлетворительным выходом.

Представляют интерес данные о влиянии заместителей в ядре на реакционную способность карбоксильной группы. Если условно принять выход по току продуктов восстановления бензойной кислоты за единицу, то активность замещенных кислот при pH 6 выражается следующими данными:

|                                    | Выход<br>по току | Содержание<br>альдегида, % |
|------------------------------------|------------------|----------------------------|
| <i>m</i> -Хлорбензойная . . . . .  | 1,3              | 66                         |
| Бензойная . . . . .                | 1                | 41                         |
| <i>n</i> -Метилбензойная . . . . . | 0,18             | —                          |
| <i>o</i> -Метилбензойная . . . . . | 0,15             | —                          |
| <i>o</i> -Хлорбензойная . . . . .  | 0,105            | 52                         |

Низкий выход для *o*-хлорбензойной кислоты при pH 6 объясняется тем, что в данном случае процесс контролируется скоростью реакции диссоциации кислоты, так как  $pK_a$  *o*-хлорбензойной кислоты 2,89. Это подтверждается тем, что при меньшем значении pH выход продуктов восстановления много выше [44].

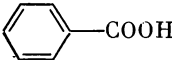
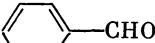
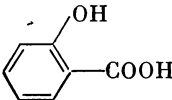
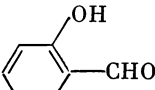
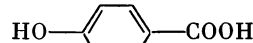
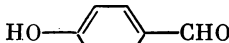
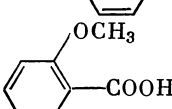
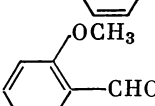

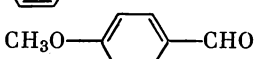
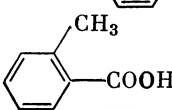
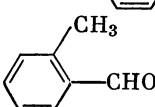
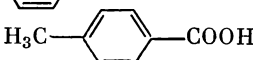
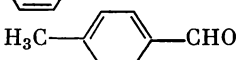
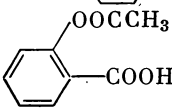
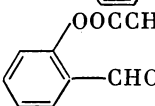
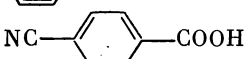
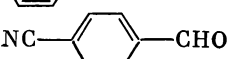
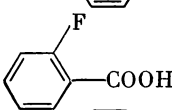
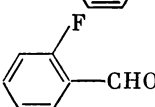
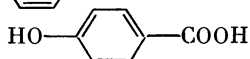
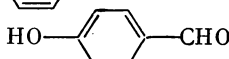
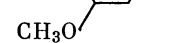
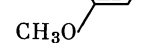
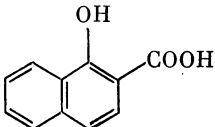
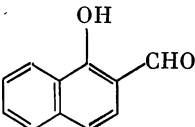
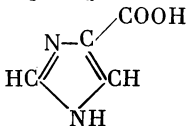
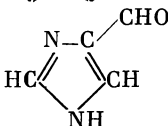
Среди алифатических кислот можно отметить только щавелевую кислоту, в которой карбоксильные группы активируются благодаря их пространственной близости. В сернокислом растворе на свинцовом катоде щавелевая кислота гладко восстанавливается до глиоксалевого [51].

Наибольшее практическое значение имеет электровосстановление салициловой кислоты до салицилового альдегида, используемого для синтеза ценного душистого вещества кумарина и красителей. Поэтому на процессе электровосстановления салициловой кислоты следует остановиться подробнее.

В отличие от других ароматических кислот салициловая кислота в свободном состоянии электролитически не восстанавливается вследствие возникновения водородной связи, приводящей к увели-

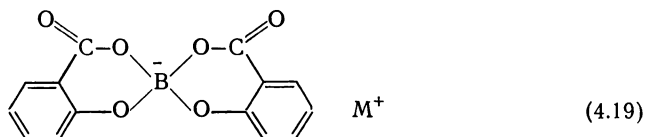
Таблица 4.6

**Восстановление карбоновых кислот до альдегидов**

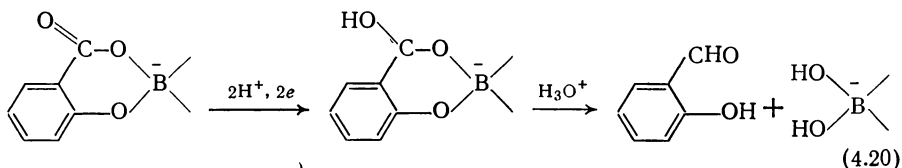
| Кислота  | Продукт восстановления  | Материал катода | Электролит, растворитель   | Выход по току (по расчету), % | Литература |
|--|---|-----------------|--|-------------------------------|------------|
|    |    | Hg              | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                   | 55                            | 45         |
|    |    | Hg              | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                   | 73 (80)                       | 45         |
|    |    | Hg              | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                   | 3                             | 45         |
|    |    | Hg              | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                   | 55                            | 45         |
|    |    | Hg              | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                   | 1,7                           | 45         |
|    |    | Hg              | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                   | 3,0                           | 43         |
|    |    | Hg              | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                   | 15,0                          | 45         |
|    |    | Hg              | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                   | 41,0                          | 45         |
|   |   | Hg              | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                   | 37,0                          | 45         |
|  |  | Hg              | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                   | 3,3                           | 45         |
|  |  | Hg              | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                   | 5,0                           | 45         |
|  |  |                 |  |                               |            |
|  |  | Hg              | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | (62,0)                        | 47         |
|  |  | Hg              | 0,8 н. HCl   | 63                            | 50         |

| Кислота | Продукт восстановления | Материал катода | Электролит, растворитель | Выход по току (по веществу), % | Литература |
|---------|------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------------|------------|
|         |                        | Hg              | 0,8 н. HCl               | 25                             | 43         |
|         |                        | Hg              | 0,3M лимонная кислота    | 69                             | 49         |
|         |                        | Hg              | То же (рН 4)             | 75                             | 49         |

чению дипольного момента карбоксильной группы. На ртутном капельном электроде салициловая кислота дает лишь волну, соответствующую разряду ионов водорода. Полярографическую активность проявляют только эфиры салициловой кислоты и ее комплекс с борной кислотой [52]



при образовании которого происходит разрушение водородных связей. В протонодонорной среде протекает процесс, потребляющий четыре электрона и два протона:



Полярографические исследования показали, что образование комплекса существенно ускоряется в присутствии амальгамы натрия [53].

Значительный выход салицилового альдегида 50—52% в сравнимых условиях был получен только на ртутном катоде [54]. Концентрация салициловой кислоты в растворе должна быть не более 40 г/л, так как повышение концентрации кислоты существенно снижает выход альдегида; оптимальная плотность тока 0,08—0,12 А/см<sup>2</sup>.

Наибольший выход альдегида достигается в том случае, когда количество электричества составляет около 120% от теоретического.

С учетом изложенных особенностей процесса разработана технологическая схема получения салициловой кислоты, проверенная

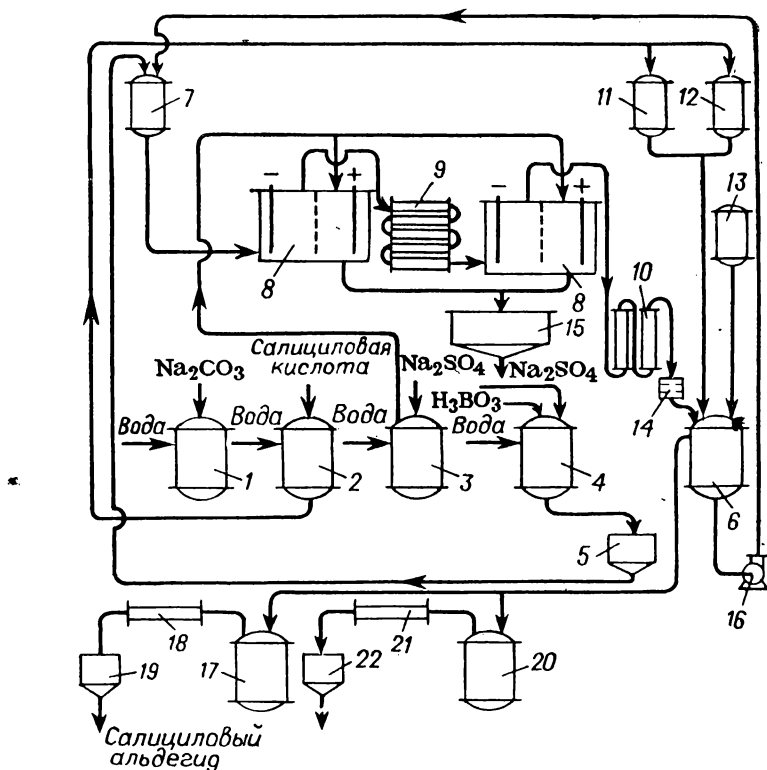


Рис. 4.6. Принципиальная технологическая схема производства салицилового альдегида электрохимическим восстановлением салициловой кислоты: 1—4 — реакторы для приготовления электролита; 5 — нутч-фильтр; 6 — промежуточный сборник; 7, 11—13 — мерники; 8 — электролизеры; 9, 10, 18, 21 — холодильники; 14 — корб; 15 — сборник анолита; 16 — насос; 17, 20 — перегонные кубы; 19, 22 — приемники салицилового альдегида.

в укрупненном масштабе, причем электрохимический синтез салициловой кислоты в катодной камере можно успешно сочетать с одновременным получением персульфата калия в анодной камере электролизера [55].

Принципиальная технологическая схема опытной установки для синтеза салицилового альдегида представлена на рис. 4.6.

В реакторе 4 при нагревании и перемешивании готовят водный раствор сульфата натрия (120 г/л) и борной кислоты (120 г/л), в реакторе 1 — 15%-ный раствор кальцинированной соды, который передается в реактор 2. В этот же реактор небольшими порциями дозируется салициловая кислота. Полученный раствор салицилата натрия поступает в мерники 11 и 12. В реакторе 3 готовят 20%-ный водный раствор сульфата натрия.

После приготовления католита и анолита проводят заполнение системы. Для этого раствор католита из реактора 4 перекачивают на нутч-фильтр 5, а из него передают в мерник 7, откуда раствор самотеком поступает в катодное пространство первого электролизера 8. Одновременно в анодное пространство этой ванны из реактора 3 подают раствор анолита. Уровень анолита при заполнении анодного пространства контролируется поплавковым указателем. Аналогично заполняется второй электролизер 8, но католит подается в него через первый электролизер и холодильник 9.

Цилиндрический корпус электролизера изготовлен из винипласта. Катодом служит налитая на дно ртуть (толщина слоя 30 мм, поверхность катода 0,5 м<sup>2</sup>). Диафрагма изготовлена из керамики. Охлаждение католита достигается с помощью помещенного внутри катодного пространства змеевика.

Раствор католита из мерника 7 через электролизеры, холодильники 9 и 10 и винипластовый короб 14, в который помещен хлоринный мешок с борной кислотой, поступает в сборник 6, откуда центробежным насосом 16 перекачивается в мерник 7. Во время электролиза сборник 6, мерник 7, холодильники 9 и 10 и анодное пространство электролизеров непрерывно охлаждаются рассолом. При циркуляции католита из мерника 11, 12 и 13 в сборник 6 небольшими порциями (по 0,5 л) дозируют растворы салицилата натрия и бисульфита натрия. После добавления очередных порций через электролизеры начинают пропускать ток; плотность тока поддерживают в пределах 0,08—0,1 А/см<sup>2</sup>. В процессе электролиза рН католита в сборнике 6 поддерживают на уровне 5,5—6,5 путем добавления 50%-ной серной кислоты. За время электролиза через ванны пропускают 120% электричества от теоретического количества, причем дважды снижают нагрузку и перемешивают ртуть.

По окончании электролиза католит сливают в сборник 6, откуда раствор направляют в перегонные кубы 17 и 20. Перегонку ведут острым паром; перед перегонкой католит подкисляют 50%-ной серной кислотой. Салициловый альдегид собирают на дне приемников и сливают в тару, водный слой подвергают повторной разгонке.

#### 4.2.2. Восстановление до спиртов

Восстановление карбоновых кислот до спиртов осуществить значительно проще, так как не надо останавливать процесс на неустойчивой промежуточной стадии.

Как и в случае восстановления до альдегидов, процесс ведут на свинцовом или ртутном катоде, но при высокой плотности тока и при значительном избытке электричества. В качестве электропроводящей среды используют 15—30%-ную серную кислоту. Если исходная кислота нерастворима в водном растворе, употребляют смеси этиловый спирт — серная кислота.

Желательно поддерживать более высокую температуру, чем при получении альдегидов, но если это не вызовет осмоления.

Эта реакция дает хорошие результаты в препаративных электролизах (табл. 4.7).

В качестве примера приведем методику электровосстановления *о*-аминобензойной (антраниловой) кислоты в *о*-аминобензиловый спирт [56]. 25 г антраниловой кислоты растворяют в 400 мл 15%-ной серной кислоты и восстанавливают на свинцовом катоде при плотности тока 0,1 А/см<sup>2</sup> и температуре 20—30 °С. Количество электричества 70 А·ч. По окончании электролиза катодную жидкость нейтрализуют концентрированным аммиаком и экстрагируют хлороформом. Выход *о*-аминобензинового спирта 69—78%.

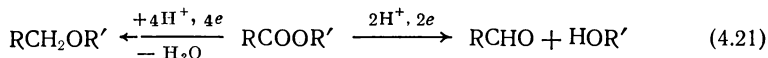
Аналогично свободным кислотам до соответствующих спиртов восстанавливаются сложные эфиры. В результате восстановления



Восстановление карбоновых кислот до спиртов на свинцовом катоде

| Исходная кислота | Продукт восстановления — спирт | Электролит, растворитель  | Выход по току (по веществу), % | Дата |
|------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|------|
|                  |                                | 30 г H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +<br>+ 70 г C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                              | (85)                           | 57   |
|                  |                                | 15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | (69—78)                        | 56   |
|                  |                                | 25 г H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +<br>+ 25 г H <sub>2</sub> O +<br>+ 50 г C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | (84)                           | 57   |
|                  |                                | 30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | (53)                           | 57   |
|                  |                                | 15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | (42)                           | 57   |
|                  |                                | 30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +<br>+ 120 г C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                              | Не указан                      | 57   |
|                  |                                | 30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | То же                          | 57   |
|                  |                                |   |                                |      |

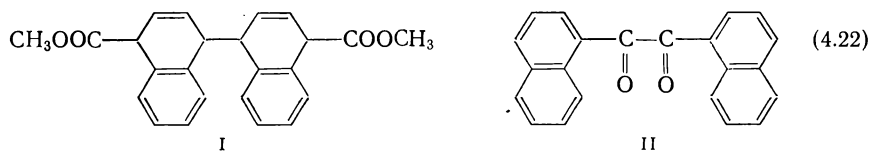
сложных эфиров образуются альдегиды или простые эфиры [57]:



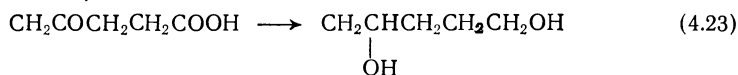
Восстановление эфиров изучено значительно меньше, чем восстановление карбоновых кислот. Неактивированные эфиры не восстанавливаются совсем или только в сернокислой среде на кадмиевом катоде, в то время как эфиры бензойной кислоты легко образуют смесь бензилового спирта и фенилового эфира. Фенил- и бензилбензоаты образуют преимущественно эфиры, так же как этил-*о*-хлорбензоат и этил-*м*-бромбензоат.

Катодное восстановление диэтилтерефталата, диэтилфуран- и тиофен-2,5-дикарбоксилата [58] в буферном растворе при pH 4,2 и потенциале катода  $-1,50 \div -1,65$  приводит к эфиральдегидам. Диэтилглиоксидат на ртутном катоде образует ацеталь этилглиоксидата с выходом 38—50%, ди- и моноэтилфталат при тех же условиях образует фталид [59].

2-Метил-2-нафтоат восстанавливается в присутствии борной кислоты в метанольном растворе на ртутном катоде до 2-нафталинметанола с выходом 19% и смеси диастереоизомерных пинаконов, которые при восстановлении образуют промежуточный альдегид с выходом 19% и смесь 1,2- и 1,4-дигидро-2-нафтоатов с выходом 42%. Тенденция к гидрированию кольца еще больше увеличивается в случае 1-метил-1-нафтоата, который при тех же условиях [60] образует 20% 1-метил-1,4-дигидро-1-нафтоата, 20% димера I, 5% димера II и 5% 1-нафталинметанола:



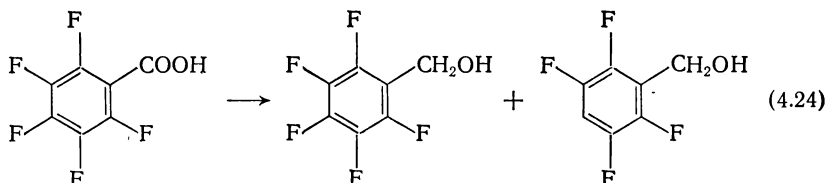
Алифатические карбоновые кислоты, хотя и с незначительным выходом, но восстанавливаются электролитически до соответствующих спиртов. Например, масляная кислота на свинцовом катоде в сернокислом растворе при 10 °С и плотности тока 0,2 А/см<sup>2</sup> восстанавливается до бутилового спирта с выходом 6,8%, а в щелочной среде выход спирта достигает 17,0% [61]. Левулиновая кислота на ртутном катоде с выходом по току 65% и по веществу 88% восстанавливается в γ-пентаметиленгликоль [62]:



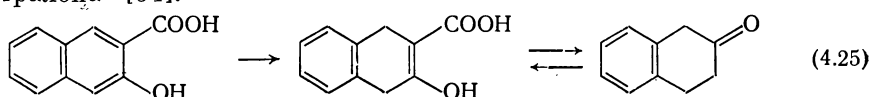
#### 4.2.3. Прочие случаи восстановления карбоновых кислот

Часто восстановление карбоновых кислот осложняется протеканием различных химических реакций, приводящих к образованию дополнительных продуктов. Например, при электровосстановлении

пентафторбензойной кислоты в 20%-ной серной кислоте при потенциале —1,3 В кроме восстановления карбоксильной группы частично протекает дегалогенирование с отщеплением одного атома фтора [63]

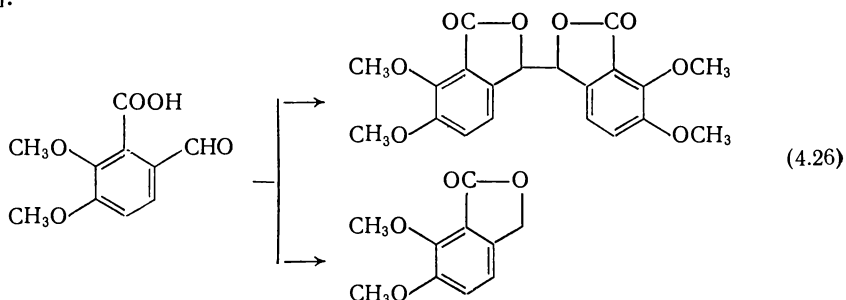


Первой ступенью восстановления 2,3-нафтолкарбоновой кислоты амальгамой натрия в кислых средах (рН 5—7) является образование тетралонкарбоновой кислоты, которая легко дегидратируется до тетралона [64]:

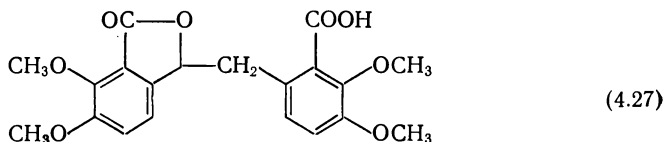


Тетралон также образуется в качестве побочного продукта и при восстановлении 2,1-нафтолкарбоновой кислоты.

Своеобразно протекает электровосстановление опиановой кислоты. В результате электролиза образуются димеконин и меконин [65]:



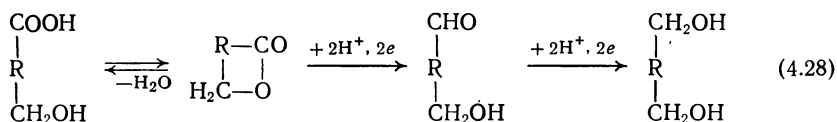
При этом меконин не является продуктом электровосстановления димеконина, который при электровосстановлении образует меконилвератроилкарбоновую кислоту:



### 4.3. ЛАКТОНЫ

Оксикислоты при нагревании и под действием водоотнимающих средств легко образуют циклические продукты — лактоны, которые проявляют весьма своеобразную электрохимическую активность [66].

Продуктами электровосстановления лактонов являются соответствующие альдоспирты и диолы:



**Влияние условий электролиза.** Главные трудности, возникающие при выборе оптимальных условий электролиза, при электровосстановлении лактонов связаны с их легкой гидролизуемостью до невосстанавливаемых оксикислот.

Лактоны на капельном ртутном катоде восстанавливаются при потенциалах  $-2,4 \div -2,7$  В. Из изученных лактонов наиболее легко восстанавливается *D*-глюконо- $\gamma$ -лактон, который на фоне тетраэтиламмония восстанавливается при потенциале  $-2,2$  В. Добавление в раствор борной кислоты снижает потенциал восстановления лактонов на  $0,3 \div 0,5$  В. Потенциал полуволны не зависит от pH в интервале pH от 3 до 8. Так как борная кислота снижает только потенциал первой ступени восстановления, то в присутствии борной кислоты возможно осуществить синтез альдоспиртов.

Лактоны практически не восстанавливаются на твердых металлах как с высоким, так и с низким перенапряжением водорода (свинец, олово, цинк, никель, медь). Имеются указания об электровосстановлении лактонов на амальгамированных оловянном, цинковом, медном и никелевом катодах, но активность этих катодов быстро падает с течением времени. Возможно использование также катода из амальгамированного серебра.

Стабильные и достаточно высокие выходы до настоящего времени достигнуты лишь на ртутном катоде. Необходимым условием для восстановления лактонов является образование на поверхности катода амальгамы натрия. Так, *D*-рибоно- $\gamma$ -лактон практически не восстанавливается на быстро обновляемом ртутном катоде в условиях, когда амальгама натрия не успевает образовываться. В связи с этим предложено проводить предварительный электролиз с целью накопления амальгамы с последующим введением в электролизер лактона, однако предварительное накопление амальгамы позволяет повысить выход не более чем на 8%.

Рекомендуется интенсивное перемешивание ртутного катода, по-видимому, для улучшения контакта образующейся при электролизе амальгамы с лактоном, находящимся в растворе.

Плотность тока должна соответствовать потенциалу  $-1,9$  В; при более отрицательном потенциале начинается процесс восстановления до спирта, поэтому для восстановления, например, *D*-рибоно- $\gamma$ -лактона до *D*-рибозы катодная плотность тока не должна превышать  $0,15-0,20$  А/см<sup>2</sup>.

Наиболее целесообразно применение растворов с максимальной электропроводностью. Обычно процесс восстановления лактонов проводят в водном растворе сульфата натрия с концентрацией  $50-150$  г/л. Однако при употреблении сульфата натрия, благодаря

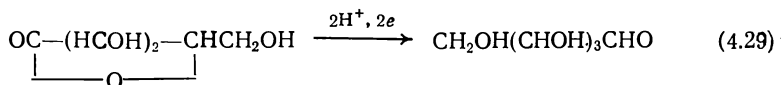
сильному подщелачиванию прикатодного слоя, происходит частичное раскрытие лактонного кольца, приводящее к снижению выхода. Для устранения этой нежелательной реакции рекомендуется использовать в качестве электролита сульфат аммония или органические аминсоединения — бензиламин, гексиламин, гептиламин и т. д. При употреблении последних выход *D*-рибозы по веществу приближается к теоретическому (94—100%).

Важным фактором является pH среды. Максимальный выход *D*-рибозы достигается при pH 3—7. Для стабилизации значения pH в процессе электролиза в раствор добавляется борная кислота (50—60 г/л), которая не только стабилизирует значение pH, но и затрудняет дальнейшее восстановление *D*-рибозы, по-видимому, вследствие образования комплекса. При концентрации лактона 150 г/л оптимальная концентрация борной кислоты лежит в пределах 40—80 г/л.

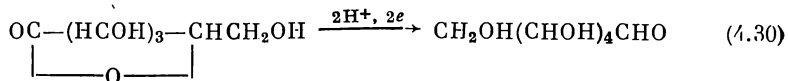
Так как *D*-рибозо- $\gamma$ -лактон растворим в воде, электролиз ведут без использования дополнительных растворителей.

Повышение температуры отрицательно сказывается на выходе *D*-рибозы, поэтому в большинстве работ процесс ведется при 10—20 °C, а иногда и при более низкой температуре.

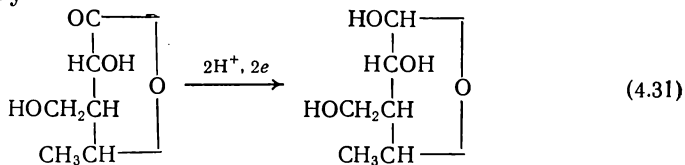
**Примеры электровосстановления лактонов.** Кроме рассмотренного выше случая электровосстановления *D*-рибозо- $\gamma$ -лактона в аналогичных условиях осуществлено восстановление *D*-арабино- $\gamma$ -лактона в *D*-арабинозу с выходом 75%



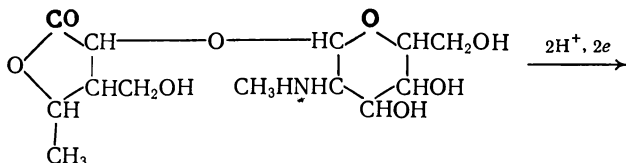
и *D*-манно- $\gamma$ -лактона в *D*-маннозу с выходом 83%:

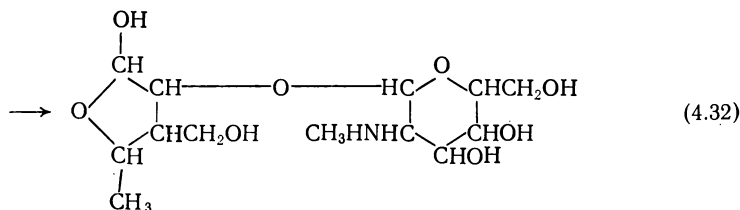


Имеются сообщения об электровосстановлении 3-*C*-оксиметил-3,5-дидезокси-*L*-лихсоно- $\gamma$ -лактона в 3-*C*-оксиметил-3,5-дидезокси-*L*-лихсофуранозу



и лактона дигидродезоксистрептобиоаминовой кислоты в дигидродезоксистрептобиозамин:





Получаемые этим методом альдозы используются в синтезе антибиотиков, например дигидродезоксистерптомицина.

#### 4.4. АМИДЫ КИСЛОТ

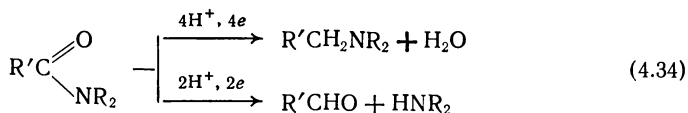
Распределение электронной плотности в амидной группировке определяется конкуренцией атомов O и N в соответствии с их отношением к электрону:



Смещение неподеленной пары электронов атома азота к углероду, с одной стороны, приводит к снижению основности аминной группы, а с другой, является причиной понижения электрофильной реакционной способности карбонильной группы. Особенности строения амидной группировки придают ей большую устойчивость. Алифатические незамещенные и *N, N'*-замещенные амиды с алифатическими остатками электрохимически не восстанавливаются. На большой электрохимической пассивности амидов основано, например, широкое использование *NN'*-диметилформамида в качестве апротонного растворителя для исследования различных электрохимических реакций. Возможности использования амидов в качестве инертных растворителей в электрохимических исследованиях подробно рассмотрены в работе [64].

Амидная группировка в целом проявляет отчетливые электроноакцепторные свойства, благодаря чему активизирует примыкающие к ней кратные углерод-углеродные связи. Реакции восстановления ненасыщенных соединений, активированных амидными группами рассмотрены в гл. 3 и 6.

Способность к относительно легкому электрохимическому восстановлению амидная группировка приобретает только в ароматических амидах, при этом в зависимости от условий эксперимента можно провести восстановление амидной группы по связи C=O с получением амина или расщеплением связи C—N с получением альдегида (или спирта) и амина:



#### 4.4.1. Восстановление по карбонильной группе

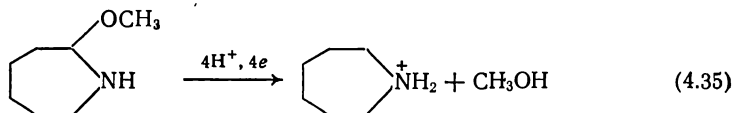
Восстановление по карбонильной группе осуществляется в водных или водно-спиртовых сильноокислых растворах на металлах с высоким перенапряжением водорода. Наилучшим катодным материалом является свинец, приготовленный по Тафелю. Восстановление ведется в водно-спиртовом растворе серной кислоты. В этих условиях восстанавливаются только амиды ароматических кислот. При удалении фенильного остатка от карбонильной группы хотя бы на один углеродный атом восстановительная активность резко падает.

Амиды алифатических кислот, как правило, не восстанавливаются, однако замена водорода при азоте метильными и фенильными группами облегчает восстановление [68]. Амиды ароматических кислот восстанавливаются легко и поглощают практически теоретическое количество водорода, необходимое для восстановления до амина.

На свинцовом катоде в водно-спиртовом растворе серной кислоты следующие амиды восстановлены до соответствующих аминов:

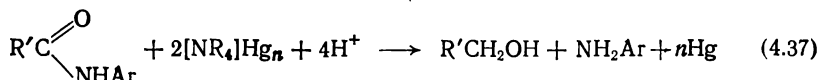
| Амид  | Амин  | Выход, % |
|---|---|----------|
| $C_6H_5CONH_2$  | $C_6H_5CH_2NH_2$  | 77       |
| $C_6H_5CONH(CH_3)$  | $C_6H_5CH_2NHCH_3$  | 99       |
| $C_6H_5CON(CH_3)_2$   | $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$   | 100      |
| $C_6H_5CON(C_6H_5)_2$   | $C_6H_5CH_2N(C_6H_5)_2$   | 100      |
| $C_6H_5CON(C_6H_{10})_2$  | $C_6H_5CH_2N(C_6H_{10})_2$  | 100      |
| $NH \begin{array}{c} \diagup CO - CH_2 \\ \diagdown CH_2 - CO \end{array} NH$ | $NH \begin{array}{c} \diagup CH_2 - CH_2 \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \end{array} NH$ | 95       |

Восстановлением *o*-метилового эфира энантолактама на свинцовом катоде при 20 °C и плотности тока 0,08 А/см<sup>2</sup> с выходом около 36% приготовлен гептаметиленимин [69]:



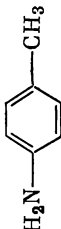
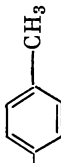
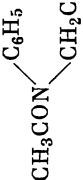
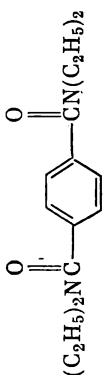
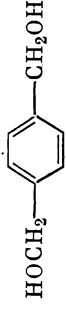
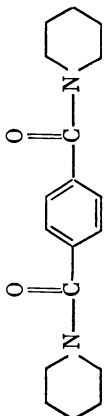
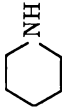
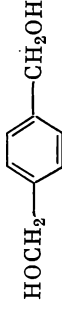
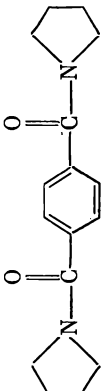

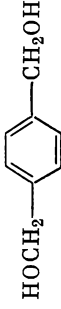
#### 4.4.2. Расщепление по связи C—N

Расщепление по связи C—N ароматических амидов протекает в метанольных растворах тетраэтиламмония на ртутном катоде. Аномальное протекание реакции в этих условиях объясняется тем, что в данном растворе на катоде разряжаются ионы тетраалкиламмония:



Эта реакция является удобным препаративным способом расщепления амидов. Процесс осуществляют в диафрагменном электролизере

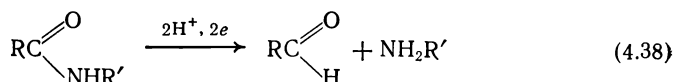
Катодное расщепление амидов ароматических кислот [70]

| Амид  | Амин  |          | Спирт   |          |
|---|---|----------|---|----------|
|   | формула   | выход, % | формула   | выход, % |
| $C_6H_5CONHC_6H_{13}$   | $C_6H_5NH_2$<br>$C_6H_{11}CH_2NH_2$<br>$C_6H_3CH_2NH_2$<br>$C_6H_5NH_2$<br><br>$C_6H_{11}NH_2$<br>$(C_6H_5)_2NH$<br>$C_6H_5NH_2$<br>$(C_6H_5)_2NH$<br>$C_6H_5NHCH_2C_6H_5$ | 66       | $C_6H_5CH_2OH$  | 69       |
| $C_6H_5CONHCH_2C_6H_{11}$   |   | 71       | $C_6H_5CH_2OH$  | 67       |
| $C_6H_5CONHCH_2C_6H_5$  |   | 70       | $C_6H_5CH_2OH$  | 67       |
| $C_6H_5CONHC_6H_5$  |   | 94       | $C_6H_5CH_2OH$  | 57       |
| $C_6H_5CONH-$  |   | 62       | $C_6H_5CH_2OH$  | 52       |
| $C_6H_5CONHC_6H_{11}$   |   | 78       | $C_6H_5CH_2OH$  | 76       |
| $C_6H_5CON(C_6H_5)_2$   |   | 94       | $C_6H_5CH_2OH$  | —        |
| $CH_3CONHC_6H_5$  |   | 94       | $C_2H_5OH$  | —        |
| $CH_3CON(C_6H_5)_2$   |   | 93       | $C_2H_5OH$  | —        |
| $CH_3CON-$     |   | 95       | $C_2H_5OH$  | —        |
|                | $(C_2H_5)_2NH$  | —        |  | 51       |
|                |    | —        |  | 83       |
|                |    | —        |  | 71       |

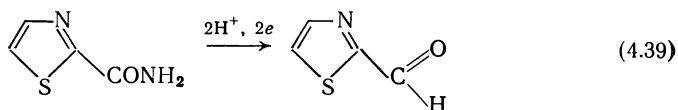


с ртутным катодом. Средой для восстановления служит 10%-ный раствор хлорида тетраметиламмония в безводном метиловом спирте. В этот раствор добавляют амид и ведут электролиз до достижения теоретического выделения водорода [70]. Некоторые примеры катодного расщепления амидов представлены в табл. 4.8.

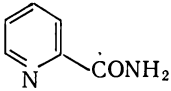
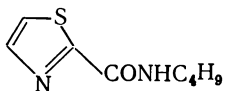
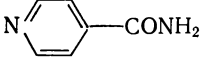
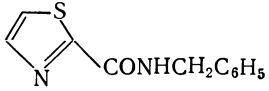
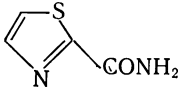
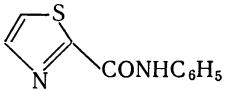
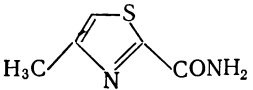
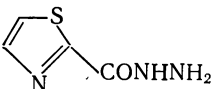
По-видимому, первой стадией катодного расщепления амидов является образование альдегида:



В пользу такого предположения может быть приведен тот факт, что в некоторых случаях, например если альдегиды образуют достаточно устойчивые гидраты, последние могут быть извлечены из продуктов электролиза с высокими выходами. Примером такой реакции является восстановление 2-тиазолкарбоксамиды [71]:

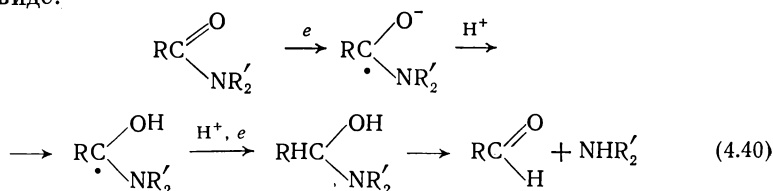


Эту реакцию проводят на ртутном катоде в 2 н. растворе соляной кислоты. Ниже указан выход альдегида (в %) при электровосстановлении некоторых гетероциклических амидов [71]:

|   |      |   |    |
|---|------|---|----|
|    | 72,5 |    | 58 |
|    | 67,0 |   | 60 |
|   | 81,5 |  | 6  |
|  | 62,0 |  | 0  |

Алифатические амиды подвергаются расщеплению только сольватированным электроном. Показана, например, возможность осуществления такого расщепления в метиламине, содержащем в качестве электролита хлорид лития [72]. Процесс осуществляют в бездиафрагменном электролизере, в котором располагаются два платиновых электрода. В отсутствие донора протонов основным продуктом реакции является альдегид, а при добавлении донора протонов, например этилового спирта, образуется первичный спирт. По-види-

мому, процесс протекает через промежуточную стадию сольватированного электрона. Общую схему процесса можно представить в следующем виде:



В присутствии донора протонов образующийся альдегид подвергается дальнейшему восстановлению до спирта. Ниже приведены выходы спиртов и альдегидов при электролизе алифатических амидов:

|   | Выход<br>спирта, % | Выход<br>альдегида, % |
|---|--------------------|-----------------------|
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CONH}_2$             | 58                 | —                     |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CONHCH}_3$           | 51                 | 50                    |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CONH}_2$             | —                  | 22                    |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CONH}_2$             | 59                 | 28                    |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CONHCH}_3$           | 24                 | 58                    |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ | 93                 | 45                    |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CONH}_2$          | 92                 | —                     |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CONH}_2$          | 86                 | —                     |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONH}_2$          | 79                 | —                     |

Удлинение углеродной цепи амида и введение алкильных заместителей при атоме азота не приводит к снижению выхода образующегося спирта.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Zuman P. Coll. Czech. Chem. Comm., 1968, v. 33, № 8, p. 2548—2559; Zuman P., Turcsanyi B. Coll. Czech. Chem. Comm., 1968, v. 33, № 10, p. 3090—3096; 3205—3212. — 2. Аеруцкая И. А., Фиошин М. Я. В кн.: Итоги науки. Электрохимия 1968. Под ред. М. М. Мельниковой. М., ВИНТИ, 1970, с. 278—325. — 3. Umemoto K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, № 5, p. 1058—1065. — 4. Demortier A., Allen B. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, № 11, p. 3495—3500. — 5. Некрасов Л. Н., Корсун А. Д. «Электрохимия», 1968, т. 4, № 8, с. 996—999; № 12, с. 1501—1505; 1970, т. 6, № 11, с. 1753—1756. — 6. Albisson A., Mousset G. Compt. rend., 1971, v. 272, № 7, p. 646—649. — 7. Sekine T., Yamura A., Sugino K. J. Electrochem. Soc., 1965, v. 112, № 4, p. 439—443. — 8. Томилов А. П., Ключев Б. Л. В кн.: Итоги науки. Электрохимия 1967. Под ред. М. М. Мельниковой. М., ВИНТИ, 1969, с. 200—234. — 9. Томилов А. П., Хомяков В. Г., Солдатов Б. Г. Журн. ВХО им. Менделеева, 1969, т. 14, № 2, с. 230—231. — 10. Солдатов Б. Г., Хомяков В. Г., Томилов А. П. Труды МХТИ им. Менделеева, 1968, вып. 58, с. 131—134.
11. Рейхсфельд В. О., Кудрина С. К. Труды ЛТИ им. Ленсовета Л., Госхимиздат, 1956, с. 100—108. — 12. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. Электрохимия органических соединений. Л., «Химия», 1968. 591 с. — 13. Venkashubramanian N. Sci. a. Cult., 1963, v. 29, № 7, p. 361—362. — 14. Ebersson L. In: Organic Electrochemistry. Ed. M. Baizer. N. Y., M. Dekker, 1973, p. 420. — 15. Wawzonek S., Wearnins D. J. Am. Chem. Soc., 1942, v. 64, № 8, p. 1765—1768. — 16. Ohki S., Swann D. J. Am. Chem. Soc., № 11, 1952, v. 74, p. 2871—2875. — 17. Ohki S., Noike J. J. Pharm. Soc. Japan, 1952, v. 72, p. 490—496. — 18. Throop L., Tokes L. J. Am. Chem.

Сос., 1967, v. 89, № 18, p. 4789—4790. — 19. *Хомяков В. Г., Томилов А. П., Солдатов В. Г.* «Электрохимия», 1969, т. 5, № 7, с. 850—851; 1970, т. 6, № 8, с. 1094—1098. — 20. *Силкина Р. П., Кирилос И. В., Сокольский Д. В.* Труды Химико-металлургического ин-та АН КазССР. Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1972, т. 8, с. 117—120.

21. *Артемова В. М., Белоусова М. В., Деркульская В. С.* «Электрохимия», 1971, т. 7, № 8, с. 1167—1169. — 22. *Томилов А. П., Смирнов Ю. Д.* В кн.: Электрохимические процессы с участием органических веществ. Под ред. А. Н. Фрумкина. М., «Наука», 1970, с. 56—60. — 23. *Томилов А. П., Серго А. А., Варшавский С. Л.* «Электрохимия», 1965, т. 1, № 9, с. 1126—1129. — 24. *Томилов А. П., Кляев Б. Л., Нечепурной В. Д.* ЖОХ, 1972, т. 42, № 11, с. 2576. — 25. *Томилов А. П., Кляев Б. Л., Нечепурной В. Д.* ЖОХ, 1973, т. 43, № 12, с. 2792—2793. — 26. *Kariv E., Ternt H., Greadi E.* Electroanal. Acta, 1972, v. 18, p. 433—441. — 27. *Крюкова Е. В., Томилов А. П.* ЖПХ, 1972, т. 45, № 4, с. 861—865. — 28. *Kyrides L. J.* Am. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 3431—3439. — 29. *Мюллер Э.* Электрохимический практикум. Пер. с нем. под ред. В. П. Ильинского. М.—Л., Госиздат, 1927. 272 с. — 30. *Томилов А. П., Калитина М. И.* ЖПХ, 1965, т. 38, № 7, с. 1574—1579.

31. *Томилов А. П., Игнатъева Л. А.* ЖПХ, 1965, т. 38, № 12, с. 2715—2719. — 32. *Томилов А. П., Мордвинцева Е. А., Крюкова Е. В.* ЖПХ, 1968, т. 41, № 11, с. 2524—2528. — 33. *Law H. J.* Chem. Soc., 1907, v. 91, № 4—6, p. 748—776; *Creighton J.* Trans. Electrochem. Soc., 1939, v. 75, p. 298; 1952, v. 99, p. 127. — 34. Пат. США 2462301, 1949; С. А., 1949, v. 43, p. 3300. — 35. *Shomo T., Mitani M.* Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 4747—4750; *Coleman J., Kobylecki R., Utley J. J.* Chem. Soc., 1971, Ser. D, Chem. Comm., № 2, p. 104—105. — 36. *Kabasakalian P., McGlotten J., Basch A. a. o J.* Org. Chem., 1961, v. 26, p. 1738—1744. — 37. *Colleman J., Kobulecki R., Utley J. J.* Chem. Soc., 1971, Ser. D, Chem. Comm., № 2, p. 104—106. — 38. *Gourelly R., Grimshaw J., Millar P. J.* Chem. Soc., Ser. C, 1970, v. 17, p. 2318. — 39. *Horner L., Degner D., Skaletz D.* Chem. Ing. Techn., 1972, Bd. 44, № 4, S. 209—211. — 40. *Kariv E., Hermolin J., Rubinstein I. a. o.* Tetrahedron, 1971, v. 27, № 6, p. 1303—1308.

41. *Buchta R., Evans D. J.* Org. Chem., 1970, v. 35, № 8, p. 2844—2846. — 42. *Thomson A., Lund H.* Acta Chem. Scand., 1971, v. 25, № 5, p. 1576—1582. — 43. *Iversen P., Lund H.* Acta Chem. Scand., 1967, v. 21, p. 389—396. — 44. *Harrison J., Shoesmith D. J.* Electroanal. Chem., 1971, v. 32, № 1, p. 125—135. — 45. *Wagenknecht J. J.* Org. Chem., 1972, v. 37, № 10, p. 1513—1516; *Mettler C. Ber.*, 1908, Bd. 41, S. 4148—4150. — 46. *Ono Sh., Hayashi T.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, v. 26, № 5, p. 232—234. — 47. *Лаврищева Л. Н., Пржиялговская Н. М., Войткевич С. А. и др.* ЖОХ, 1957, т. 27, с. 1264—1266. — 48. *Whitnack G., Reinhart J., Clair E.* Anal. Chem., 1955, v. 27, p. 359—362. — 49. *Lund H.* Acta Chem. Scand., 1963, v. 17, p. 972—978. — 50. *Iversen P., Lund H.* Acta Chem. Scand., 1967, v. 21, p. 279—285.

51. *Nakaya J., Kinoshita H., Ono S.* Nippon Kagaku Zasshi, 1957, v. 78, p. 335; С. А., 1959, v. 53, p. 21276—21279. — 52. *Hofmann J., Robertson P.* Tetrahedron Letters, 1972, № 33, p. 3433—3436. — 53. *Экель В. А., Рамакеева Р. Ф., Пржиялговская Н. М. и др.* ЖОХ, 1971, т. 41, № 9, с. 1908—1911. — 54. *Безуглый В. Д., Экель В. А., Фиошин М. Я. и др.* Хим. пром., 1970, № 11, с. 822—825. — 55. *Безуглый В. Д., Экель В. А., Фиошин М. Я. и др.* «Электрохимия», 1970, т. 6, № 11, с. 1778. — 56. *Coleman G., Johnson H.* Org. Synthesis. N. Y. — London, Chapman and Hall, 1941, v. 21, p. 10—12. — 57. *Mettler C. Ber.*, 1905, Bd. 38, S. 1745—1753; 1906, Bd. 39, S. 2933—2942. — 58. *Nakaya J., Ono S. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1953, v. 74, p. 907; С. А., 1954, v. 48, p. 8082. — 59. *Ono S.* Nippon Kagaku Zasshi, 1954, v. 75, p. 1195—1199; *Rodionov V. M., Zvorikina V. K.* Bull. Soc. Chem. France, 1937, v. (5) 4, p. 473—477. — 60. *Мондодоев Ж. Т., Пржиялговская Н. М., Белов В. Н.* ЖОРХ, 1965, т. 1, с. 2008—2011.

61. *Masuno M., Asahara T., Kuroiwa S. a. o. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 1949, v. 52, p. 151—154; *C. A.*, 1951, v. 45, p. 1884. — 62. *Беркенгейм А. М., Данков Т. Д. ЖОХ*, 1939, т. 9, с. 925—928. — 63. *Carrahor P., Drakesmith F. J. Chem. Soc., Ser. D, Chem. Comm.*, 1968, № 14, p. 1562. — 64. *Пржиялговская Н. М., Лаврищева Л. Н., Мондодоев Ж. Т. и др. ЖОХ*, 1961, т. 31, с. 2321—2325. — 65. *Родионов В. М., Зворыкина В. К. ЖОХ*, 1937, т. 7, с. 2633—2636. — 66. *Фиошин М. Я., Аверуцкая И. А., Громова Е. В. В кн.: Итоги науки. Электрохимия 1968. М., ВИНТИ, 1970, с. 326—345.* — 67. *Dauids R., Vencent A. J. Electroanal. Chem.*, 1968, v. 18, № 4, p. 427—432. — 68. *Гасрилов Н. И., Коперина А. В. ЖОХ*, 1939, т. 9, № 15, с. 1394. — 69. *Porubszky I., Redey L. Period. Polytechn. Chem. Eng.*, 1971, v. 15, № 1, p. 93. — 70. *Horner L., Weißbach R. Lieb. Ann. Chem.*, 1972, Bd. 757, S. 69—74.

71. *Iversen P., Lund H. Acta Chem. Scand.*, 1967, v. 21, p. 389—396; *Iversen P. Ibid.*, 1970, v. 24, p. 2459—2464. — 72. *Keser R., Watanabe H., Melly Sh. a. o. J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, № 4, p. 1210—1211.

## ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ АЗОТ, СЕРУ, МЫШЬЯК, ФОСФОР

### 5.1. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Реакционная способность нитросоединений обусловлена наличием нитрогруппы, обладающей вследствие смещения электронов к одному из кислородных атомов значительным дипольным моментом:



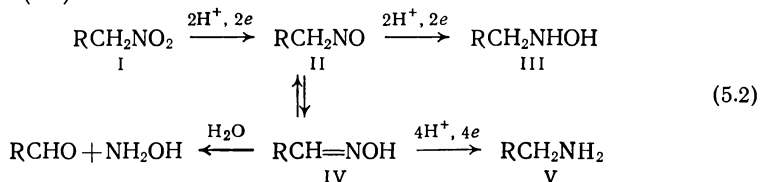
Азот нитрогруппы несет частичный положительный заряд, что и обуславливает легкость ее электровосстановления.

Легкость восстановления нитрогруппы сыграла важную роль в начальный период развития «классической» электрохимии органических соединений. В алифатических и ароматических соединениях нитрогруппа восстанавливается на металлах как с высоким, так и с низким перенапряжением водорода, причем установлено, что восстановление на металлах с высоким перенапряжением протекает преимущественно по электронному механизму, а на металлах с низким перенапряжением — под действием атомарного водорода.

#### 5.1.1. Алифатические и алициклические нитросоединения

Алифатические первичные и вторичные нитросоединения восстанавливаются полярографически в кислых растворах с образованием одной волны, соответствующей переходу четырех электронов. Этот процесс приводит к образованию алкилгидроксиламина. При более высоких pH появляется вторая двухэлектронная волна, соответствующая восстановлению алкилгидроксиламина до алкиламина, и, наконец, в сильнощелочных растворах образуется ациформа, восстанавливаемая с трудом. Процесс электровосстановления нитросоединений в кислых растворах протекает с предшествующей протонизацией.

Электровосстановление алифатических нитросоединений в кислой среде начинается с присоединения двух электронов и двух протонов, что приводит к образованию нитрозосоединений (II). Если при  $\alpha$ -углеродном атоме имеется хотя бы один атом водорода, образующееся нитрозосоединение (II) перегруппировывается в изомерный оксим (IV):



Оксим с присоединением четырех электронов и четырех протонов восстанавливается до соответствующего амина (V). Оксимы, как правило, нестойки в воде и частично гидролизуются на альдегид (или кетон) и гидроксиламин. Эта побочная реакция приводит к снижению выхода амина. Нитрозосоединения обычно легко восстанавливаются при потенциале восстановления нитросоединений до алкилгидроксиламинов (III); последние устойчивы и не восстанавливаются дальше. Таким образом, от скорости реакции перегруппировки нитрозосоединения в оксим зависит соотношение между амином и алкилгидроксиламином, образующимися в результате электровосстановления.

**Влияние условий электролиза.** Материал катода оказывает сравнительно малое влияние на выход алкилгидроксиламина. Почти одинаковые выходы его получены при электровосстановлении нитрометана на никеле и платине [1], нитроциклогексана [2] на никеле, ртути и свинце. Однако наиболее подходящим электродным материалом для получения алкилгидроксиламинов следует признать никель, так как на металлах с высоким перенапряжением (свинец, ртуть) образующийся алкилгидроксиламин восстанавливается, хотя и с малой скоростью, до соответствующего амина. Так, при электровосстановлении нитроциклогексана на свинцовом катоде была найдена следующая зависимость выхода циклогексилгидроксиламина и циклогексиламина от количества прошедшего электричества:

|   |     |     |     |
|---|-----|-----|-----|
| Количество электричества, % от теоретического . . . | 110 | 192 | 375 |
| Выход по веществу, %                                |     |     |     |
| циклогексилгидроксиламин . . . . .                  | 95  | 85  | 77  |
| циклогексиламин . . . . .                           | —   | 10  | 12  |

Интересны наблюдения о влиянии подготовки электрода на выход алкилгидроксиламинов. Покрытие свинцового электрода слоем губчатого свинца практически полностью устраняет образование циклогексиламина при электровосстановлении нитроциклогексана [2]. Наоборот, употребление в качестве электрода губчатого никеля способствует увеличению выхода амина при электровосстановлении нитрометана.

По мере повышения плотности тока растет потенциал катода, и при определенном значении потенциала выход алкилгидроксиламина начинает падать в результате дальнейшего его восстановления в амин. Катодная плотность тока, при которой падает выход алкилгидроксиламинов, существенно зависит от природы катода, исходного нитросоединения, температуры и других условий электролиза. При электровосстановлении нитрометана до метилгидроксиламина оптимальная плотность тока на катоде в водной среде составляет 0,03 А/см<sup>2</sup>, в водно-спиртовой 0,01 А/см<sup>2</sup> [1]. Метиламин с оптимальным выходом образуется в тех же средах соответственно при 0,05 и 0,02 А/см<sup>2</sup>. Выходы циклогексилгидроксиламина при электровосстановлении на никеле и ртути составляет 80—90% по веществу и 65—75% по току и начинают незначительно понижаться лишь при плотности тока выше 0,2 А/см<sup>2</sup> [2, 3].

В щелочных растворах алифатические и алициклические нитро-соединения обычно на катоде восстанавливаются плохо вследствие перехода в *аци*-форму. Полярографическое изучение нитроциклогексана, например, показало, что восстановление прекращается при рН 11–12 [4].

В качестве электролитов обычно применяют минеральные кислоты, а в некоторых случаях вводят добавки уксусной кислоты. Влияние концентрации кислот на выход циклогексилгидроксиламина и циклогексиламина при электрохимическом восстановлении нитроциклогексана представлено на рис. 5.1. Характерно, что выход алкилгидроксиламина в солянокислых растворах выше, чем в сернокислых. Употребление солянокислых растворов имеет еще

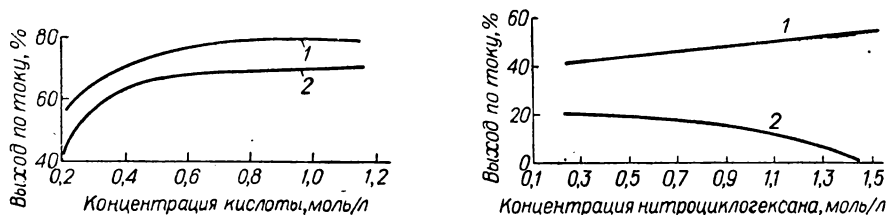


Рис. 5.1. Зависимость выхода циклогексилгидроксиламина от концентрации кислоты:

1 — соляная кислота; 2 — серная кислота.

Рис. 5.2. Зависимость выхода продуктов восстановления на никеле нитроциклогексана от его концентрации в растворе:

1 — циклогексилгидроксиламин; 2 — циклогексиламин.

и то преимущество, что при их выпаривании получают сухие хлористоводородные соли алкилгидроксиламина и амина, не загрязненные электролитом [5].

При электровосстановлении 2-нитропропана увеличение концентрации кислоты повышает долю тока, расходующую на образование изопропилгидроксиламина [1]:

|                                       |      |      |      |      |
|---------------------------------------|------|------|------|------|
| Концентрация серной кислоты . . . . . | 0,1  | 1    | 2    | 3    |
| Выход по току, %                      |      |      |      |      |
| изопропилгидроксиламин . . . . .      | 55,1 | 62,9 | 69,5 | 80,2 |
| изопропиламин . . . . .               | 18,3 | 20,2 | 3,3  | 2,6  |

Как правило, суммарный выход продуктов электровосстановления и по току, и по веществу мало зависит от концентрации нитро-соединения в исходном растворе. Однако соотношение между выходами двух продуктов электролиза — гидроксиламина и амина — существенно меняется в зависимости от содержания исходного нитро-соединения в электролите (рис. 5.2) [2].

Большинство нитросоединений плохо растворяется в воде, поэтому создание достаточно высоких концентраций нитросоединения требует применения органических растворителей, чаще всего спиртов (метилового или этилового). Введение в раствор этилового спирта неблагоприятно сказывается на электровосстановлении нитрометана

[1], но существенно улучшает показатели процесса электровосстановления нитроциклогексана [2].

Повышение температуры ускоряет протекание химической реакции гидролиза промежуточно образующегося оксима, поэтому для достижения удовлетворительных выходов алкилгидроксиламинов процесс необходимо вести при температуре, не превышающей 20 °C [1, 5].

**Примеры электровосстановления алифатических нитросоединений.** В кислых растворах первичные, вторичные и третичные алифатические нитросоединения восстанавливаются преимущественно до алкилгидроксиламинов (табл. 5.1). Третичные нитросоединения восстанавливаются в алкилгидроксиламины с особенно высоким выходом, так как практически полностью исключаются побочные реакции.

Т а б л и ц а 5.1

**Электровосстановление алифатических нитросоединений**

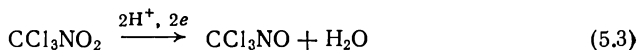
| Исходное нитросоединение  | Продукт восстановления  | Материал катода | Электролит, растворитель                                     | Выход по току (по веществу), % | Литература |
|---|---|-----------------|--|--------------------------------|------------|
| $\text{CH}_3\text{NO}_2$  | $\text{CH}_3\text{NHOH}$  | Sn              | 9,5% HCl   | 84,9                           | 1          |
|   |   | Hg              | HCl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                         | 92,6 (77,0)                    | 5          |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$   | $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHOH}$   | Hg              | HCl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                         | 92,9 (59,6)                    | 5          |
|   |   |                 | HCl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                         | 91,6 (62,0)                    |            |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$   | $\text{C}_3\text{H}_7\text{NHOH}$   | Hg              | HCl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                         | 81,5 (71,5)                    | 1          |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$  | $(\text{CH}_3)_2\text{CHNHOH}$  | Pb(Hg)          | 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 77,0 (94,0)                    | 2          |
| $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$  | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHOH}$  | Ni              | 1 н. HCl, $\text{CH}_3\text{OH}$                             | 81,0 (97,0)                    | 6          |
|   |   | Pt              | 1 н. HCl, $\text{CH}_3\text{OH}$                             | 85,9 (78,5)                    |            |
|   |   | Sn              | 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$                                   |                                |            |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{CNO}_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{CNHOH} \end{array}$ |                 |  |                                | 7          |

Восстановление до аминов не характерно для незамещенных алифатических нитросоединений. Единственным исключением является, по-видимому, нитрометан, который в солянокислом растворе на свинцовом катоде был восстановлен в метиламин с выходом по току 61,4% [1].

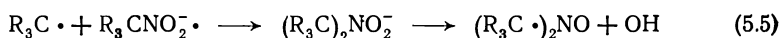
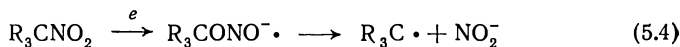
Особенностью электровосстановления третичных алифатических нитросоединений является то, что промежуточно образующееся нитрозосоединение относительно стабильно и в некоторых случаях может быть изолировано из продуктов электролиза. Об образовании нитрозосоединения можно судить визуально по появлению желто-зеленой или синей окраски в приэлектродном пространстве. Нитрозосоединение в виде сине-зеленого масла было изолировано с выходом



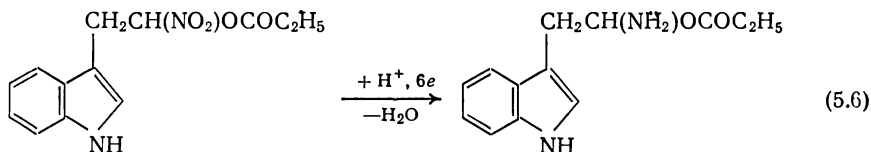
по току около 30% при электровосстановлении трихлорнитрометана [4] на оловянном катоде:



В неводных апротонных растворителях, таких, как диметоксигетан и ацетонитрил [3], третичные амины образуют нестабильные анион-радикалы. Этот процесс достаточно подробно исследован на примере электровосстановления нитроизобутана [10]. Возникающий первоначально анион-радикал нитро-*трет*-бутил имеет период жизни  $\tau_{1/2} = 0,66$  с и разлагается на нитрит-ион и *трет*-бутильный радикал, который, взаимодействуя с анион-радикалом, образует нитроксидный радикал:

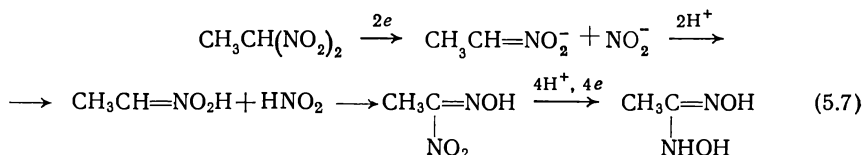


Существенное влияние на реакционную способность алифатических нитросоединений оказывает наличие заместителей в  $\alpha$ -положении и по отношению к нитрогруппе. Некоторые электроноакцепторные заместители, например эфирные и сульфамидные группы [11], увеличивают подвижность атома водорода в  $\alpha$ -положении, благодаря чему перегруппировка промежуточного нитрозосоединения в оксим становится настолько быстрой, что в результате восстановления образуются только амины. Так,  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -индолилпропионат на ртутном катоде восстанавливается с потреблением шести электронов до соответствующего амина:

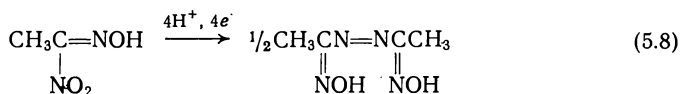


Другие группы сами отщепляются в процессе электровосстановления раньше, чем начнется восстановление нитрогруппы. К таким заместителям относятся галогены и нитрогруппа. В случае катодного отщепления нитрогруппы она образует нитрит-ион в виде азотистой кислоты, взаимодействие которой с исходным веществом приводит к побочным реакциям.

Особенности электровосстановления *гем*-динитроалканов можно проследить на примере электровосстановления 1,1-динитроэтана [12]. Это соединение в кислом растворе образует полярографическую волну, соответствующую переходу 5—6 электронов. Предложен следующий механизм:

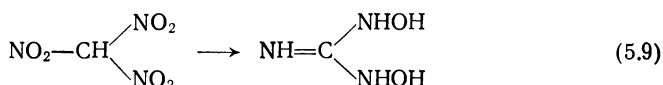


Этинитроловая кислота электролитически восстанавливается в кислом растворе до ацетилгидроксиламидоксима [13], а в щелочном растворе [15] с небольшим выходом образует азопроизводное:

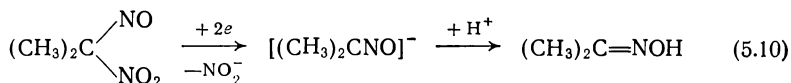


2,2-Динитропропан в щелочной среде восстанавливается до анионов 2-нитропропана, в слабокислой — до ацетоноксима [14].

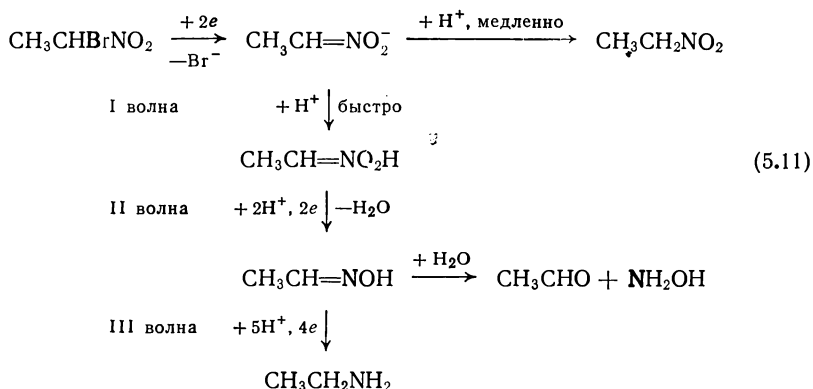
Полярографически установлено, что тетранитрометан восстанавливается электролитически до тринитрометана [15]. Механизм этого процесса не может считаться точно установленным. Возможно, что тринитрометан образуется в результате химической реакции тетранитрометана с водой, которая катализируется материалом электрода [16]. Образующийся тринитрометан, как это показали опыты с контролируемым потенциалом, восстанавливается далее до дигидроксигуанидина [14]:



Аналогично, с потерей нитрогруппы восстанавливаются псевдонитролы [12]. Так, на первой ступени восстановления 2-нитро-2-нитрозопропан отщепляет нитрогруппу в виде нитрит-иона и переходит в оксим:

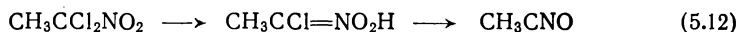


Также неоднозначно протекает электровосстановление галогенинитроалканов. 1-Бром-1-нитроэтан при полярографическом восстановлении проявляет три волны. Препаративный электролиз при потенциале второй волны дал смесь, содержащую 60% ацетальдоксима и 30% ацетальдегида. Предложена следующая схема протекающих процессов [12]:

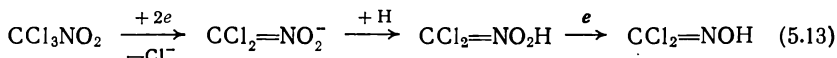


Третья волна соответствует электровосстановлению ацетальдоксима до этиламина.

Аналогично протекает электровосстановление дигалогеннитроалканов [12]. Так, 1,1-дихлор-1-нитроэтан дает на полярограмме две двухэлектронные волны. Наиболее вероятный путь восстановления заключается в том, что вначале образуется хлорнитроновая кислота, которая при дальнейшем восстановлении переходит в ацетонитрилоксид:

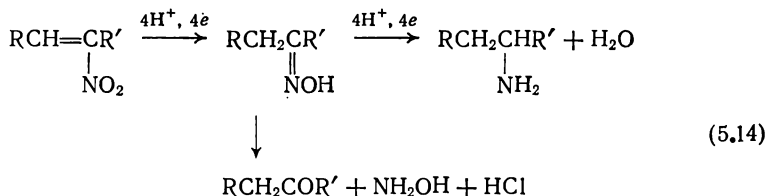


Полярографическое исследование трихлорнитрометана показывает, что удаление хлора на ртутном катоде протекает перед восстановлением нитрогруппы [12]. По-видимому, процесс протекает по схеме:

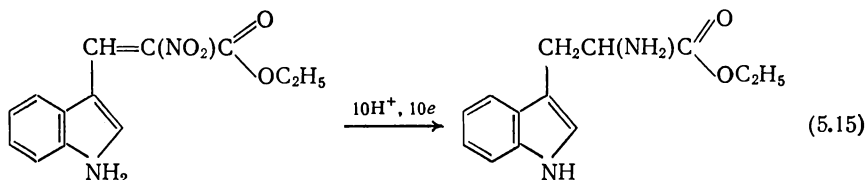


При использовании охлаждаемого оловянного катода и температуре не выше 5 °С в 35%-ной серной кислоте дихлорформоксим является главным продуктом восстановления [8]. При удобном методе экстракции электролиз можно использовать для препаративного приготвления этого продукта [17].

У  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных алифатических соединений в процессе электролиза кратная углерод-углеродная связь насыщается одновременно с восстановлением нитрогруппы [18]; в результате образуется насыщенный амин:



Наиболее детально исследовано электровосстановление этилового эфира  $\beta$ -индолилнитроакриловой кислоты [19] с целью разработки препаративного метода получения триптофана:

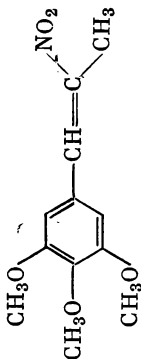
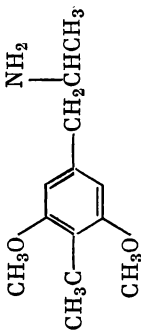
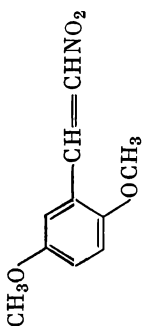
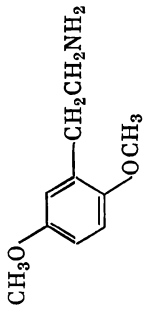




В оптимальных условиях (свинцовый электрод, слабокислый раствор, плотность тока 0,02 А/см<sup>2</sup>) выход триптофана по веществу не превышает 55%.

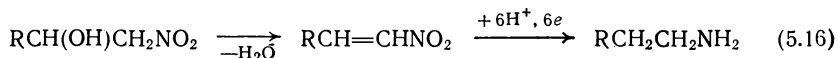
Некоторые другие примеры электровосстановления  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных нитросоединений приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Электровосстановление  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных алифатических нитросоединений

| Исходное нитросоединение  | Продукт восстановления  | Материал катода | Электролит, растворитель              | Выход по току (по расчету), % | Литература |
|---|---|-----------------|---------------------------------------|-------------------------------|------------|
|  |  | Pb              | HCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 47<br>(40)                    | 20         |
|  |  | Pb              | HCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | (52)                          | 21         |
|  |  | Hg              | HCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | —                             | 18         |

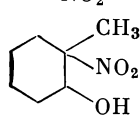
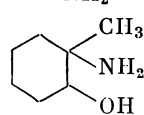
Интересно отметить, что восстановление некоторых нитросоединений протекает через промежуточное образование нитроалкенов. К таким реакциям следует отнести восстановление дибромнитроалканов или  $\beta$ -гидроксинитроалканов [22]. Последние при 65—85 °С в концентрированных растворах кислот легко дегидратируются, и образующийся нитроалкен подвергается восстановлению:



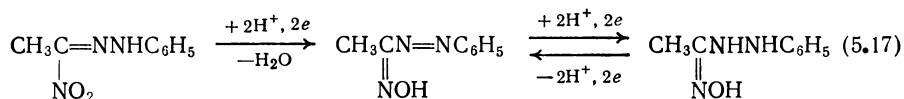
Однако в разбавленных растворах кислот эти соединения с высоким выходом восстанавливаются до аминоспиртов. Некоторые реакции этого типа приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

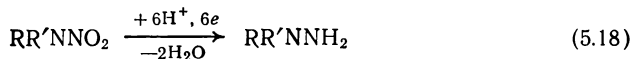
Электровосстановление  $\beta$ -гидроксинитроалканов на свинцовом катоде в 10%-ной соляной кислоте

| Исходное нитросоединение   | Продукт восстановления  | Выход по току (по веществу), % | Литература |
|--|---|--------------------------------|------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{OH}$<br> <br>$\text{NO}_2$                       | $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{OH}$<br> <br>$\text{NH}_2$                        | 63<br>(94)                     | 23         |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$<br> <br>$\text{NO}_2$                | $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$<br> <br>$\text{NH}_2$                 | 65<br>(88)                     | 23         |
| $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNO}_2$  | $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$   | 51<br>(94)                     | 23         |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$<br> <br>$\text{NO}_2$       | $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$<br> <br>$\text{NH}_2$        | 41<br>(84)                     | 23         |
|  |  | (83)                           | 24         |

В противоположность нитроалкенам нитрогидразоны восстанавливаются до нитрооксимов. Например, фенилгидразон нитроацетальдегида, образующий нечетко выраженную волну в кислых растворах с pH 2,9—3,5, восстанавливается на ртутном катоде до альдоксима [25]:



**Примеры электровосстановления *N*-нитро- и нитрозосоединений.**  
 Протонированные *N*-н и т р о а м и н ы восстанавливаются в одну стадию с потреблением шести электронов, при этом образуются несимметричные гидразины [26]:



В щелочном растворе большинство *N*-нитропроизводных первичных аминов образуют невосстанавливаемые анионы  $[\text{RNNO}_2]^-$ , в то время как *N*-нитропроизводные вторичных аминов восстанавливаются в две стадии. Первая стадия восстановления сопровождается потреблением двух электронов и приводит к образованию *N*-нитрозоаминов. Последние в щелочных растворах восстанавливаются труднее, чем соответствующие *N*-нитроамины. По-видимому, это единственный класс нитросоединений, в которых нитрогруппа восстанавливается труднее, чем нитрогруппа.

При восстановлении нитрогуанидина в 2 *M* растворе сульфата аммония на ртутном катоде при потенциале  $-1,0$  В образуется

Т а б л и ц а 5.4

Электровосстановление *N*-нитроаминов

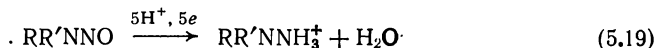
| Исходное соединение                | Продукт восстановления             | Материал катода      | Электролит, растворитель                                   | Выход по току (по веществу), % | Литература |
|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|--|--------------------------------|------------|
| $\text{NH}_2\text{CNHNO}_2$<br>    | $\text{NH}_2\text{CNHNO}$<br>      | Hg/HgCl <sub>2</sub> | 2 <i>M</i> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | (20)                           | 27         |
|                                    | $\text{NH}_2\text{CNHNH}_2$<br>    | Hg                   | 8% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                          | 40<br>(56,8)                   | 27         |
|                                    |                                    | Pb                   | 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                          | 70                             | 3          |
| $\text{H}_2\text{NCONHNO}_2$       | $\text{H}_2\text{NCONHNH}_2$       | Hg                   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                             | (70)                           | 28         |
| $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$      | $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$      | Sn *                 | 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                          | (69)                           | 29         |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNO}_2$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNH}_2$ | Sn *                 | 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                          | (54)                           | 29         |
|                                    |                                    | Sn *                 | 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                          | (40)                           | 29         |
|                                    |                                    | Sn *                 | 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                          | (88)                           | 29         |
|                                    |                                    | Sn *                 | 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                          | (26)                           | 29         |
|                                    |                                    | Hg                   | 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         | (45)                           | 30         |

\* Медный катод покрыт оловом.

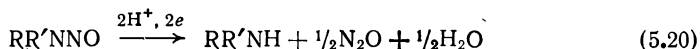
нитрозогуанидин, выпадающий в осадок; введение ионов никеля увеличивает выход [27]. Некоторые примеры электровосстановления *N*-нитроаминов приведены в табл. 5.4.

*N*- Н и т р о з о а м и н ы восстанавливаются как в кислых, так и в щелочных растворах. Полярографические данные показывают [31], что протонированная форма восстанавливается с присоединением четырех электронов, в то время как непротонированные нитрозоамины потребляют два электрона. Электролизом при контролируемом потенциале установлено протекание следующих реакций:

в кислом растворе



в щелочном растворе



Электрохимическое восстановление *N*-нитрозоаминов в кислом растворе является общим методом получения несимметричных диалкилгидразинов (табл. 5.5).

Т а б л и ц а 5.5

Электровосстановление *N*-нитрозоаминов на ртутном катоде  
в 4 н. этанольном растворе соляной кислоты

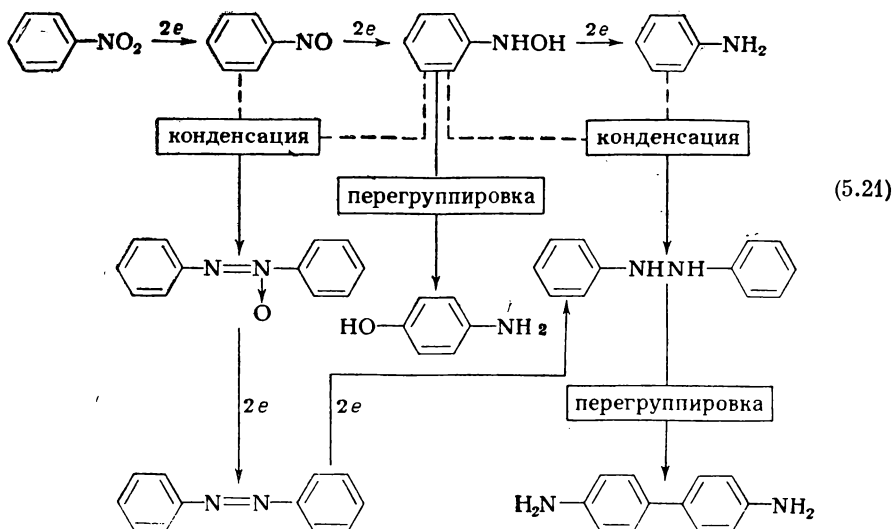
| Исходное соединение  | Продукт восстановления | Выход по току<br>(по веществу), % | Литература |
|----------------------|------------------------|-----------------------------------|------------|
| $(CH_3)_2NNO$        | $(CH_3)_2NNH_2$        | 85 (76)                           | 31, 32     |
| $(C_2H_5)_2NNO$      | $(C_2H_5)_2NNH_2$      | 93 (82)                           | 31         |
| $(iso-C_3H_7)_2NNO$  | $(iso-C_3H_7)_2NNH_2$  | 94 (90)                           | 31         |
| $(C_4H_9)_2NNO$      | $(C_4H_9)_2NNH_2$      | 96 (95)                           | 31         |
| $(C_6H_{11})_2NNO$   | $(C_6H_{11})_2NNH_2$   | 92 (86)                           | 31         |
| $(C_6H_5)_2NNO$      | $(C_6H_5)_2NNH_2$      | 91 (93)                           | 31         |
| $(CH_2=CHCH_2)_2NNO$ | $(CH_2=CHCH_2)_2NNH_2$ | 78 (67)                           | 31         |

### 5.1.2. Ароматические нитросоединения

Восстановление ароматических нитросоединений в отличие от алифатических осложняется разнообразными химическими превращениями промежуточно образующихся продуктов восстановления. Природа протекающих химических реакций существенно зависит от pH среды.

Ниже на примере электровосстановления нитробензола представлена общая схема электрохимических и химических реакций, протекающих при электровосстановлении ароматических нитросоедине-

ний, впервые предложенная Габером (сплошными линиями показаны электрохимические реакции, пунктирными — химические):

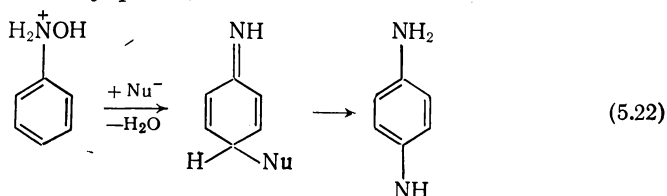


Полярографические исследования показывают, что независимо от pH среды первой ступенью восстановления является присоединение к молекуле нитросоединения четырех электронов и четырех протонов, приводящее к образованию производного фенилгидроксиламина или его протонированной формы [34]. Образованием этих соединений и их дальнейшими превращениями можно объяснить возникновение всех других продуктов, обнаруженных при электровосстановлении нитробензола.

#### 5.1.2.1. Электровосстановление в кислой среде

В слабокислой среде при pH 3—4 фенилгидроксиламин является основным продуктом катодного процесса при потенциале, недостаточном для его дальнейшего восстановления. При достаточно отрицательном потенциале фенилгидроксиламин в этих условиях подвергается дальнейшему восстановлению до анилина.

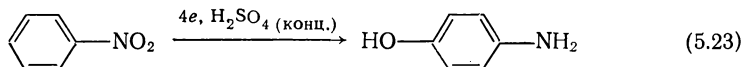
При употреблении в качестве электролита концентрированных растворов минеральных кислот начинают протекать процессы замещения в бензольном ядре, сопровождающиеся потерей воды и присоединением нуклеофильного реагента Nu, присутствующего в растворе. В общем виде эту реакцию можно записать так:





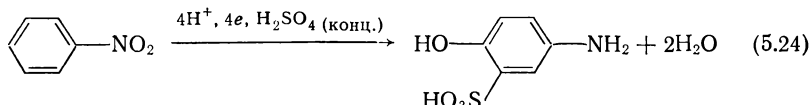
Известно, что фенилгидроксиламин сам подвергается подобной перегруппировке, но ее скорость значительно ниже, чем при электролитическом восстановлении.

Примером реакции нуклеофильного замещения в ядре может служить хорошо известная реакция Гаттермана. В частности, такой важный продукт, как *p*-аминофенол, образуется при электровосстановлении нитробензола в концентрированной серной кислоте [35]:



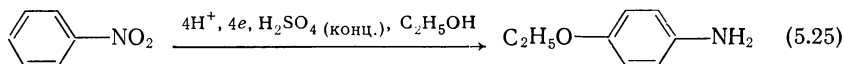
При электролизе нитробензола в 4 н. соляной кислоте образуется смесь *p*- и *o*-хлоранилина и *p*-аминофенола в соотношении 3 : 1 : 1. Аналогичные продукты можно получить при электровосстановлении aromatic нитросоединений в крепкой бромистоводородной кислоте.

Использование в качестве электролита 100%-ной серной кислоты приводит к образованию соответствующих сульфокислот, причем сульфогруппа становится в мета-положение по отношению к аминогруппе:



Однако небольшие добавки воды, всего лишь 2,7%, подавляют реакцию сульфирования, способствуя образованию одного лишь *p*-аминофенола.

Если восстановление нитробензола ведется в среде, содержащей этиловый спирт, то наряду с *p*-аминофенолом образуется фенетидин:



**Влияние условий электролиза.** Выбор условий электролиза определяется желаемым продуктом восстановления. Для получения производного гидроксиламина роль материала электрода не имеет принципиального значения. В этом процессе важен электродный потенциал [36]. При проведении электролиза с контролируемым потенциалом одинаково высокие выходы арилгидроксиламина можно получать на катодах из никеля, графита, угля, ртути и других электродных материалов. В ряде работ отдается предпочтение ртутному электроду. Для приготовления арилгидроксиламинов потенциал катода должен быть  $-0,15 \div -0,35$  В в зависимости от природы заместителей в ядре. Так как потенциал катода является определяющим фактором в процессе получения арилгидроксиламинов, то желательно применение электродов с низким перенапряжением водорода, чтобы можно было вести процесс с большими плотностями тока.

Электролитическая среда должна иметь pH 3—9 и не содержать сильных нуклеофильных агентов. Наиболее подходящими средами являются смеси хлорида аммония и аммиака или ацетатный буфер.

Во избежание нежелательных побочных процессов электролиз ведется при пониженной температуре (не выше 5 °С).

При получении амина необходим более отрицательный потенциал катода  $-0,75 \div -1,0$  В. Большое влияние оказывает состояние электродной поверхности. В ряде случаев специальная предварительная обработка катодов с низким перенапряжением водорода (нанесение губки, создание шероховатости) способствует электровосстановлению исходного нитросоединения до амина [37]. Следует отметить, что этот эффект проявляется заметнее с ростом температуры электролита [38].

На примере электровосстановления метилового эфира *o*-нитробензойной кислоты было показано, что при сравнимых условиях (температура 40 °С, плотность тока 0,2 А/см<sup>2</sup>) наилучший выход метилантранилата достигается на оловянном катоде [39]:

| Катод                   | Sn   | Pb (гл.) | Pb (губ.) | Cu (гл.) | Cu (губ.) | Cu—Hg |
|-------------------------|------|----------|-----------|----------|-----------|-------|
| Выход, %                |      |          |           |          |           |       |
| метилантранилат         | 95,3 | 51,7     | 66,2      | 40       | 43,7      | 41,2  |
| <i>o</i> -фенилендиамин | —    | 83,0     | —         | 74,5     | 80,5      | —     |

При повышении плотности тока наблюдается снижение выхода амина [40]. Однако такое снижение, по-видимому, обусловлено концентрационным ограничением, поэтому в условиях интенсивного перемешивания [39] выход метилантранилата, например, при электровосстановлении метилового эфира *o*-нитробензойной кислоты почти не зависит от плотности тока:

|                                   |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|
| Плотность тока, А/см <sup>2</sup> | 0,02 | 0,12 | 0,20 | 0,30 | 0,40 |
| Выход метилантранилата, %         | 98,5 | 97,7 | 96,8 | 96,0 | 96,5 |

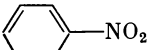
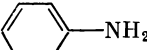
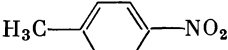

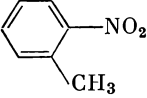
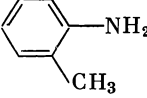
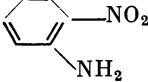
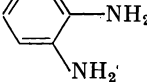
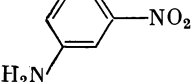
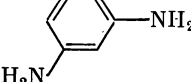


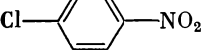
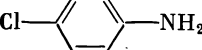
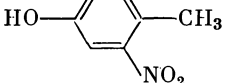
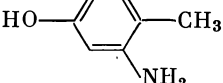
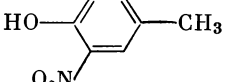
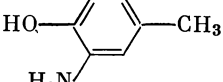
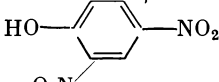
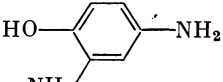
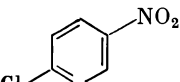
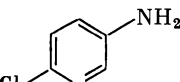
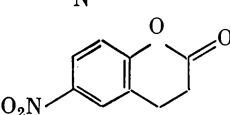
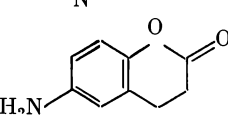
При восстановлении нитросоединения до амина в качестве электролита обычно используется разбавленная серная кислота; амин выделяют из реакционной смеси в виде его соли [37]. Процесс рекомендуется вести при температуре 40—50 °С. Дальнейшее повышение температуры может привести к снижению выхода амина вследствие протекания нежелательных побочных реакций.

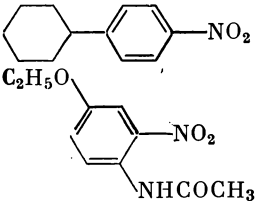
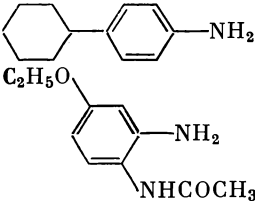
Получение аминифенолов с использованием перегруппировки Гаттермана наиболее эффективно протекает на амальгамированном медном катоде [41]. Для того чтобы катод поддерживался в амальгамированном состоянии, в раствор добавляют небольшие количества сульфата ртути. Оптимальная концентрация серной кислоты составляет около 20%. Повышение концентрации кислоты приводит к значительному осмолению. В условиях интенсивного перемешивания повышение плотности тока до 0,2 А/см<sup>2</sup> не вызывает существенного снижения выхода продукта реакции. Процесс ведется при повышенной температуре, предпочтительно 75—80 °С. Влияние температуры на процесс образования *n*-аминофенола характеризуется следующими данными:

|                                |    |    |    |
|--------------------------------|----|----|----|
| Температура, °С                | 36 | 52 | 66 |
| Выход <i>n</i> -аминофенола, % | 72 | 85 | 98 |

Таблица 5.6

## Электровосстановление ароматических нитросоединений до аминов

| Исходное нитросоединение   | Продукт восстановления  | Материал катода | Электролит, растворитель  | Выход по току (по весу), % | Литература |
|--|---|-----------------|---|----------------------------|------------|
|    |    | Ni              | 18% HCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                         | 94,5 (96)                  | 37         |
|    |    | Pb              | HCl   | 100                        | 37         |
|    |    | Sn              | 5% HCl  | 85 (87%)                   | 41         |
|   |    | Pb              | 4% NaOH, 50% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                     | 90                         | 37         |
|    |    | Ni              | 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | 99                         | 37         |
|    |    | Уголь           | 15% HCl   | 84 (95)                    | 37         |
|    |    | Cu              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 90                         | 37         |
|   |   | Sn              | 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | 95                         | 42         |
|  |  | Ni              | 2—2,5% NaOH   | 94                         | 37         |
|  |  | Pb              | 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | 81                         | 37         |
|  |  | Cu              | 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                 | (53)                       | 37         |
|  |  | Cu              | 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                 | 65                         | 37         |

| Исходное соединение  | Продукт восстановления  | Материал катода | Электролит, растворитель          | Выход по току (по весовому), % | Литература |
|--|---|-----------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------|
|  |  | Cu              | 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 100                            | 37         |
|  |   | Cu              | 5% HCl<br>SnCl <sub>2</sub>       | 90                             | 37         |

**Примеры электровосстановления ароматических нитросоединений в кислой среде.** Восстановление до арилгидроксиламинов проведено для нитробензола и многочисленных его производных в сернокислом растворе на ртутном катоде при потенциале первой полярографической волны [36]. В этих условиях арилгидроксиламины являются единственными продуктами электровосстановления.

Введение электроотрицательных заместителей в мета-положение существенно облегчает восстановление нитрогруппы.

Большинство работ посвящено электровосстановлению нитросоединений до аминов. Некоторые из изученных реакций приведены в табл. 5.6. Из этих процессов наиболее обстоятельно изучено электровосстановление *o*-нитротолуола [41]. Процесс ведется на медном луженом катоде, вращающемся с частотой 1000—1200 об/мин. В таком режиме даже при плотностях тока 0,1 А/см<sup>2</sup> выход амина по току достигает 90% и на катоде не наблюдается образование смолистых продуктов, препятствующих длительному ведению процесса, как это имеет место в случае электровосстановления на стационарном катоде.

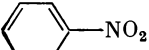
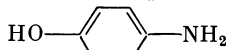
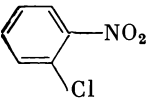
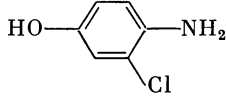
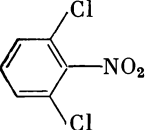
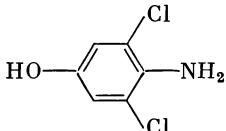
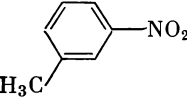
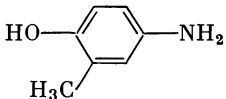
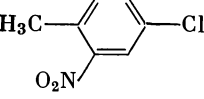
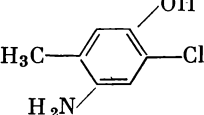
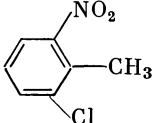
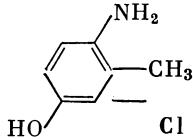
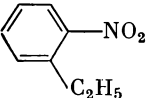
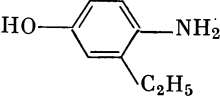
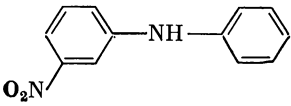
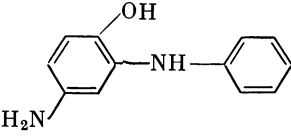
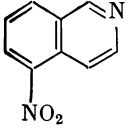
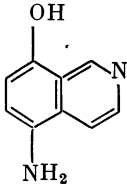
Аналогично протекает процесс электровосстановления 3-нитро-*p*-крезола. Оптимальная концентрация серной кислоты составляет 10%, температура 60—70 °С [42].

Восстановление динитропроизводных осложняется тем, что в зависимости от взаимного расположения нитрогрупп и наличия других заместителей возможно первоначальное восстановление той или иной нитрогруппы. Так, в разбавленном растворе кислоты *o*-динитробензол первоначально восстанавливается до *o*-нитрофенилгидроксиламина и далее до *o*-фенилендиамина [43].

Введение в бензольное кольцо динитробензолов различных заместителей приводит к тому, что одна из двух нитрогрупп становится более реакционноспособной и начинает восстанавливаться раньше

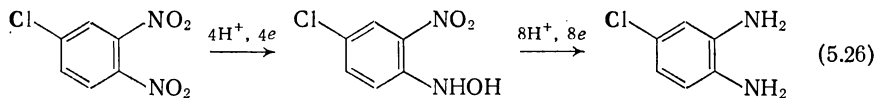
Таблица 5.7

**Электровосстановление ароматических нитросоединений  
до аминофенолов [37, с. 371]**

| Исходное<br>нитросоединение  | Продукт<br>восстановления   | Материал<br>катода | Электролит   | Выход по<br>току (по ве-<br>ществу), % |
|--|---|--------------------|--|--|
|   |    | Cu                 | 75% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                           | (73,9)                                 |
|   |    | Cu                 | 75% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>CH <sub>3</sub> COOH | (76)                                   |
|   |    | Cu<br>(Hg)         | 75% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>CH <sub>3</sub> COOH | (72)                                   |
|   |    | Cu<br>(Hg)         | 20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                           | (55,2)                                 |
|   |    | Cu<br>(Hg)         | 75% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                           | (84)                                   |
|  |   | Cu<br>(Hg)         | 20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                           | (72)                                   |
|  |  | Cu                 | 75% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>CH <sub>3</sub> COOH | (74)                                   |
|  |  | Pt                 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                               | (65)                                   |
|  |  | Pt                 | 80% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                           | (83)                                   |

| Исходное<br>нитросоединение | Продукт<br>восстановления | Материал<br>катода | Электролит                         | Выход по<br>току (по ве-<br>ществу), % |
|-----------------------------|---------------------------|--------------------|------------------------------------|--|
|                             |                           | Pt                 | 89% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | (54)                                   |
|                             |                           | Pt                 | 75% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | (68—<br>78%)                           |
|                             |                           | Pt                 | 89% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Высо-<br>кий                           |
|                             |                           | Cu<br>(Hg)         | 20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | (74)                                   |

другой. Например, восстановление 2-хлор-3,4-динитробензола протекает по схеме



тогда как в молекуле 3,4-динитробензойной кислоты восстановление начинается с нитрогруппы, находящейся в мета-положении по отношению к карбоксильной группе. Подобное направляющее действие заместителей наблюдалось при восстановлении *m*- и *n*-динитробензолов [44].

В сильноокислых растворах в результате перегруппировки Гаттермана образуются аминифенолы (табл. 5.7).

Из перечисленных в табл. 5.7 процессов наибольший практический интерес представляет электрохимический способ получения *n*-аминофенола, испытанный на укрупненной промышленной установке [45]. Технологическая схема

производства представлена на рис. 5.3. Восстановление нитробензола осуществляется в диафрагменном электролизере на катоде из монель-металла. Католитом служит серная кислота ( $\rho = 1,2$ ) с добавкой каталитических количеств сульфата церия. При катодной плотности тока  $0,02 \text{ А/см}^2$  и температуре  $25^\circ\text{С}$  выход *n*-аминофенола достигает 73%. Для выделения последнего катодит подвергают перегонке с паром с целью отделения непрореагировавшего нитробензола. Оставшуюся жидкость нейтрализуют концентрированным раствором соды до слабощелочной реакции. Нейтрализованный раствор вновь подвергают перегонке с водяным паром для удаления анилина, образующегося в качестве побочного продукта. Жидкость из перегонного аппарата выливают в отстойник, где при охлаждении большая часть *n*-аминофенола кристаллизуется. Кристаллы отфильтровывают, а маточный раствор упаривают в трехкорпусном выпарном аппарате для полного извлечения *n*-аминофенола. Выделенные кристаллы сушат под вакуумом.

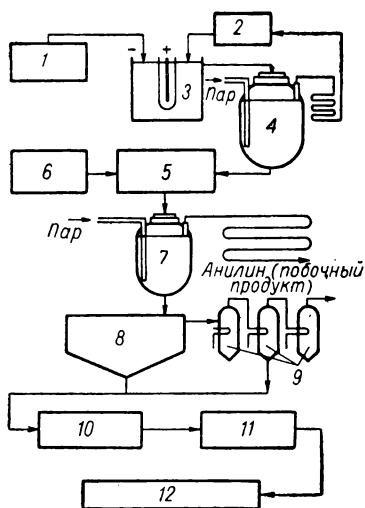


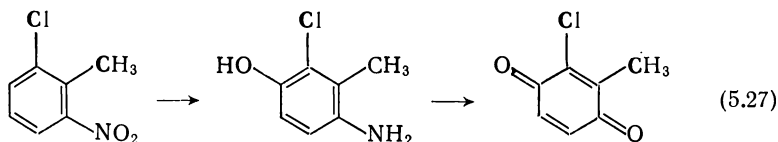
Рис. 5.3. Технологическая схема электрохимического производства *n*-аминофенола:

1 — мерник серной кислоты; 2 — мерник нитробензола; 3 — электролизер; 4, 7 — аппараты для перегонки с паром; 5 — нейтрализатор; 6 — мерник раствора карбоната натрия; 8 — отстойник; 9 — трехкорпусный выпарной аппарат; 10 — фильтр; 11 — вакуум-сушилка; 12 — сборник *n*-аминофенола.

Отмечается, что в процессе электровосстановления нитробензола до *n*-аминофенола наиболее целесообразно использовать диафрагму из голубого асбеста, которая достаточно устойчива в сернокислых растворах [46].

Предложен метод получения различных бензохинонов, в основе которого также лежит перегруппировка Гаттермана [47]. Например, 6-хлор-2-нитротолуол электролитически восстанавливают до соответствующего *n*-аминофенола и без выделения из реакционной смеси окисляют бихроматом в соответствующий хинон:

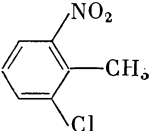
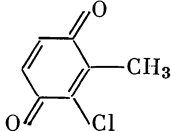
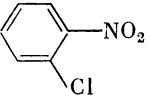
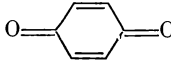
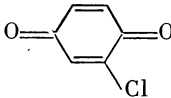
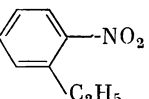
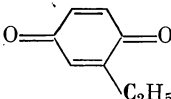
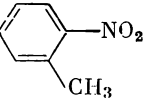
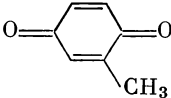
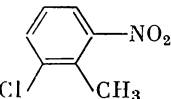
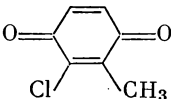
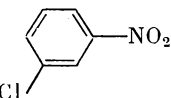
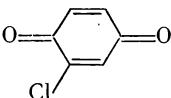
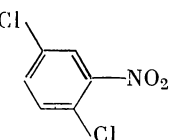
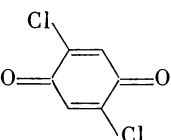
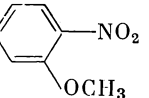
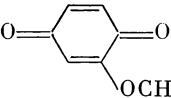
Продолжение текста отсутствует в данном фрагменте.



Катод платиновый или медный, катодная плотность тока  $0,005 \text{ А/см}^2$ , температура  $50\text{—}70^\circ\text{С}$ . Анодом служит свинцовая пластина, погруженная в 75%-ную серную кислоту. Полученные таким путем хиноны приведены в табл. 5.8.

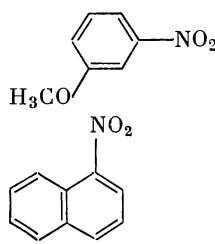
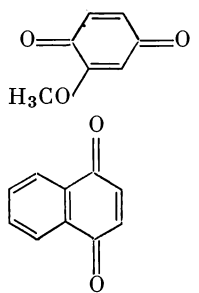
При восстановлении замещенных нитробензола оксигруппа обычно идет в пара-положение, если же заместитель находится в пара-положении, то возможно протекание других реакций. Например,

**Получение бензохинонов из aromatic нитросоединений  
в 75%-ной серной кислоте [47]**

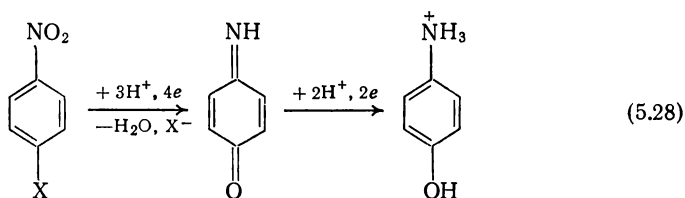
| Исходное<br>соединение  | Продукт<br>восстановления   | Материал<br>катода | Выход по<br>току (по ве-<br>ществу), % |
|---|---|--------------------|--|
|    |    | Pt                 | (67—78)                                |
|    |    | Cu                 | 74 *                                   |
|   |    | Cu                 | 54                                     |
|    |    | Cu                 | 68                                     |
|    |    | Cu                 | 72                                     |
|   |   | Cu                 | 65                                     |
|  |  | Cu                 | 54                                     |
|  |  | Cu                 | 50                                     |
|  |  | Cu                 | 24                                     |

\* Электровосстановление в растворе кислот: 70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 22% CH<sub>3</sub>COOH.

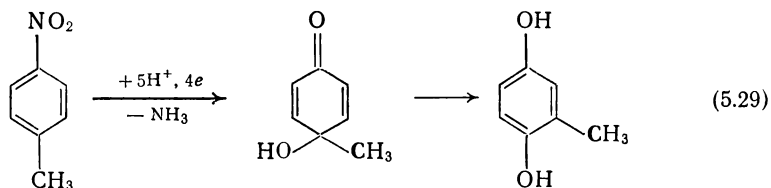


| Исходное соединение  | Продукт восстановления  | Материал катода | Выход по току (по весовому), % |
|--|---|-----------------|--------------------------------|
|  |  | Cu              | 24                             |
|  |   | Cu              | 44                             |

если заместитель  $X = \text{Cl}$  [48],  $\text{OCH}_3$  [49] или  $\text{COOH}$  [43], то возможна потеря заместителя:



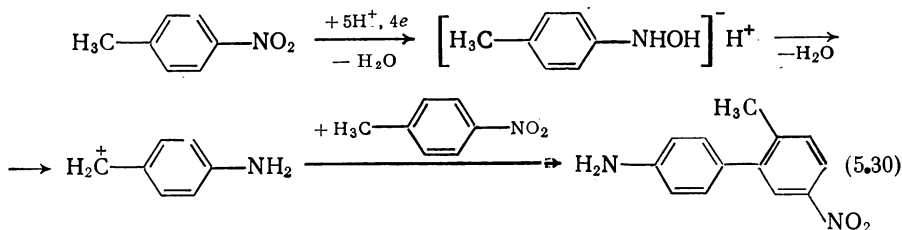
Различные продукты образуются при восстановлении *p*-нитротолуола. В 25%-ной серной кислоте при 90 °С *p*-нитротолуол восстанавливается с присоединением четырех электронов; в результате реакции образуется 2,5-дигидрокситолуол [48]:



Подобная реакция протекает при восстановлении 2-метил-5-нитробензойной кислоты. *p*-Метилтионитробензол восстанавливается до гидросиламина, который перегруппировывается в *p*-аминофенилметилсульфоксид [49].

В концентрированной серной кислоте *p*-нитротолуол образует 4-амино-2-метил-5-нитродифенилметан [50]. По-видимому, реакция протекает через промежуточное образование *p*-толилгидросиламина,

который перегруппировывается в электрофильный реагент, взаимодействующий с непрореагировавшим *p*-нитротолуолом:



#### 5.1.2.2. Электровосстановление в щелочной среде

Электровосстановление ароматических нитросоединений в щелочных растворах осложняется процессами конденсации образующегося арилгидроксиламина с нитрозо- или исходным нитросоединением (см. стр. 155). В результате этой конденсации образуется азоксисоединение, которое подвергается дальнейшему восстановлению. Обычно азоксисоединение легко восстанавливается до гидразосоединения.

Учитывая, что конечные продукты являются следствием как химических, так и электрохимических превращений, выбор оптимальных условий для получения того или иного вещества иногда очень сложен.

**Влияние условий электролиза.** Для приготовления азокси- и гидразосоединений очень важную роль играет потенциал катода. Электролиз необходимо вести в условиях, при которых должна сводиться до минимума реакция промежуточно образующегося арилгидроксиламина. Эти условия легче всего создаются при использовании катодного материала с низким перенапряжением водорода — платины, никеля, угля, серебра. Металлы с высоким перенапряжением водорода можно применять в виде губчатых осадков [51] или еще лучше при проведении электролиза с контролируемым потенциалом [52].

Процесс необходимо вести с невысокой скоростью так, чтобы образующийся арилгидроксиламин успевал вступать в реакцию конденсации. По этой причине приходится применять относительно низкие плотности тока порядка 0,02—0,05 А/см<sup>2</sup> даже при работе с металлами с низким перенапряжением водорода.

Скорость реакции конденсации катализируется щелочью и существенно повышается с увеличением температуры, поэтому процесс электролиза ведут при 50—90 °С [53] в растворе едкой щелочи или ацетата натрия концентрации не ниже 10% [54].

Для приготовления азоксисоединений электролиз лучше вести без растворителя. Электролизу подвергают эмульсию нитросоединения в водном растворе щелочи. Образующееся азоксисоединение обычно нерастворимо, выпадает в виде осадка и тем самым предохраняется от дальнейшего восстановления.

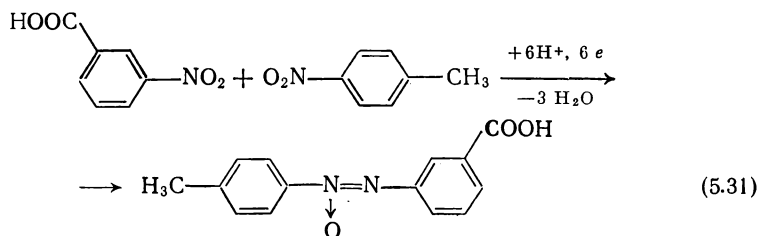
В случае приготовления гидразосоединений необходимо применять растворитель. Наиболее эффективными растворителями являются бензол и толуол, которые вводят в католит в количестве 10—15% от его общего объема [53].

Остановить процесс восстановления на стадии образования азосоединения обычно весьма затруднительно. Поэтому целесообразно вести электролиз до получения гидразосоединения и раствор последнего в бензоле окислять до азосоединения продуванием через него воздуха.

**Примеры электровосстановления ароматических нитросоединений в щелочной среде.** В табл. 5.9 приведены примеры получения азокси-, азо- и гидразосоединений при электровосстановлении ароматических нитросоединений. Эти реакции изучены достаточно подробно в начале нынешнего столетия, и исчерпывающие сведения по ним можно найти в более ранних монографиях по электрохимии органических соединений.

Образование азокси- и азосоединений протекает, как правило, с высоким выходом. Исключение составляют *о*- и *п*-нитрофенолы и нитроанилины и некоторые другие амины с пространственными затруднениями, восстановление которых будет рассмотрено ниже.

При электролизе смеси двух нитросоединений образуются смешанные азосоединения [55]. Например, электролизом смеси равных количеств *п*-нитробензойной кислоты и *п*-нитротолуола в щелочном растворе получена с выходом около 50% *п*-толилазо-*м*-бензойная кислота:



Замещенные нитросоединения восстанавливаются в общем таким же образом, как и незамещенные. Однако иногда введение заместителей может нарушать обычный ход восстановления. Например, некоторые нитросоединения и в щелочных растворах могут образовывать значительные количества аминов. Это вызывается понижением скорости конденсации нитрозосоединения с производным гидроксиламина из-за пространственных затруднений. В качестве примера можно привести восстановление нитротолуинолинов.

*ана*-Нитро-*о*-толухинолин в щелочном растворе восстанавливается обычным образом с образованием азоксисоединения. Однако если в орто-положении находится заместитель Cl или CH<sub>3</sub>, то вследствие пространственных трудностей образование азоксисоединения полностью исключается.

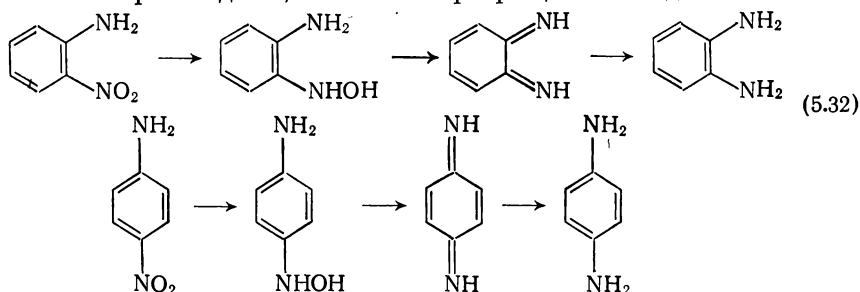
В отдельных случаях преимущественное образование амина обусловлено структурными особенностями восстанавливаемого соеди-

Т а б л и ц а 5.9

Электровосстановление ароматических нитросоединений [37, с. 375—382]

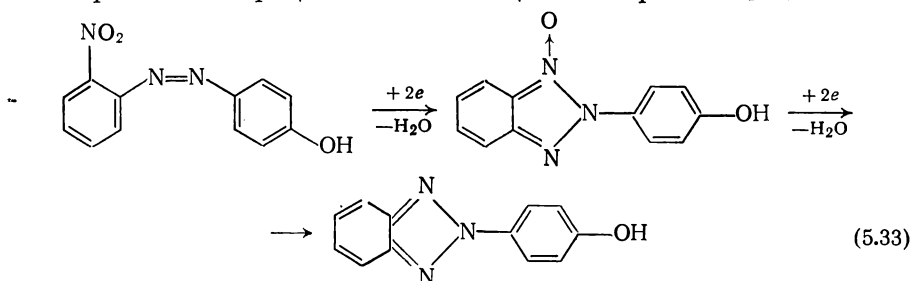
| Исходное нитросоединение | Продукт восстановления | Материал катода    | Электролит, растворитель                                | Выход по току (по весу), % |
|--------------------------|------------------------|--------------------|---|----------------------------|
|                          |                        | Hg                 | CH <sub>3</sub> COONa, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 90                         |
|                          |                        | Ni                 | CH <sub>3</sub> COONa, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | (85)                       |
|                          |                        | Hg                 | CH <sub>3</sub> COONa, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | (95)                       |
|                          |                        | Ni                 | CH <sub>3</sub> COONa, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | (50—80)                    |
|                          |                        | Pb губ.<br>Zn губ. | 10% NaOH<br>NaOH, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>         | 92<br>82 (96)              |
|                          |                        | Pb губ.            | 10% NaOH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH              | (85,8)                     |
|                          |                        | Pb губ.            | 10% NaOH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH              | 92 (84)                    |

нения. Например, по схеме Габера подобно нитробензолу восстанавливается только *м*-нитроанилин. В тех же условиях *о*- и *п*-нитроанилины восстанавливаются до соответствующих *о*- и *п*-фенилендиаминов. Это различие можно объяснить тем, что *о*- и *п*-динитроанилины первоначально восстанавливаются в соответствующие *о*- и *п*-аминофенилгидроксиламины, превращающиеся по мере образования в соединения хиноидного типа, которые не способны образовывать азоксипроизводные, но легко превращаются в диамины:

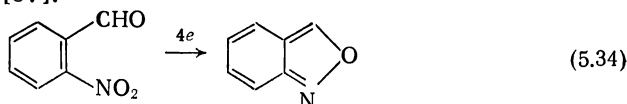


Как уже отмечалось ранее, промежуточную стадию образования нитрозосоединения при восстановлении ароматических соединений удастся доказать благодаря высокой реакционной способности нитрозогруппы. Если в молекуле исходного нитросоединения имеется в пространственной близости функциональная группа, способная реагировать с нитрозогруппой, то при электровосстановлении таких соединений обычно происходит внутренняя конденсация с образованием гетероцикла. К таким функциональным группам относятся  $\text{N}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CNS}$ , активированная  $\text{C}=\text{C}$ -связь,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{NHCOCH}_3$  и некоторые другие.

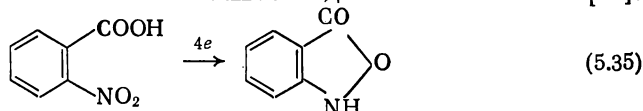
Например, при электровосстановлении *о*-нитродиазосоединений на первой стадии восстановления образуется окись триазола, а затем при более отрицательном потенциале — триазол [56]:



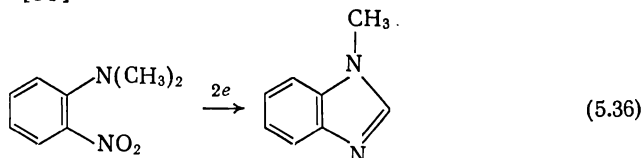
При электровосстановлении *о*-нитробензофенона, *о*-нитробензальдегида и других *о*-нитрокарбонильных соединений образуются производные оксазола [57]:



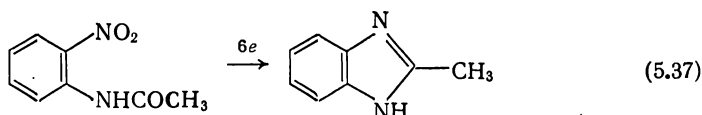
*o*-Нитробензойная кислота восстанавливается до бензизоксазолонa [58]:



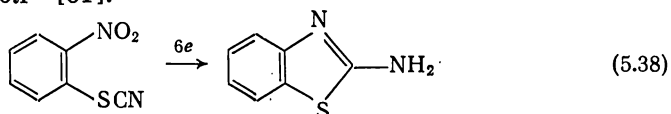
При восстановлении *o*-нитро-*N*-диметилаанилина образуется *N*-метилбензимидазол [59]



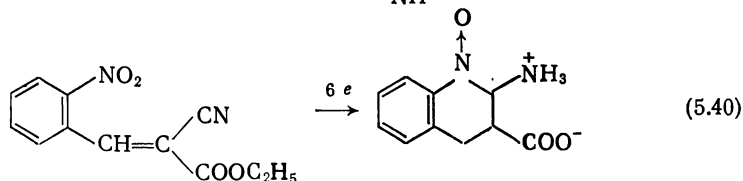
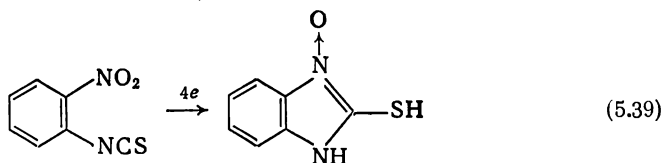
а при восстановлении *o*-нитроацетанилида — 2-метилбензимидазол [60]:



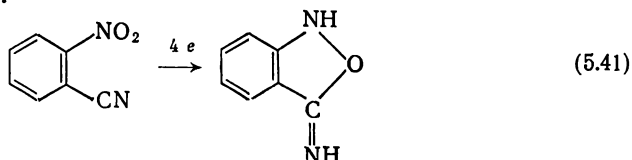
В случае восстановления *o*-нитрофенилтиоцианата образуется 2-аминобензотиазол [61]:



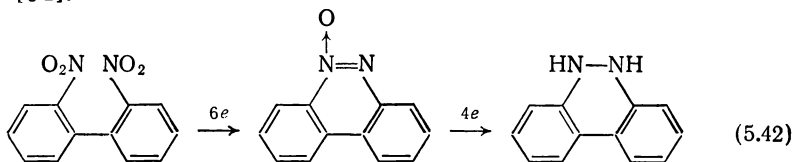
Восстановление некоторых соединений протекает через промежуточное образование *N*-окиси, которая может быть получена при электролизе с контролируемым потенциалом [62]:



*o*-Нитронитрилы при электрохимическом восстановлении образуют оксазолы [63]:



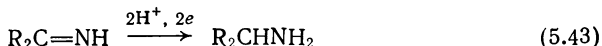
Наконец, следует отметить возможность «внутреннего» азосочетания динитросоединений. Например, известно получение соединений ряда бензохинолина электровосстановлением 2,2-динитробифенила [64]:



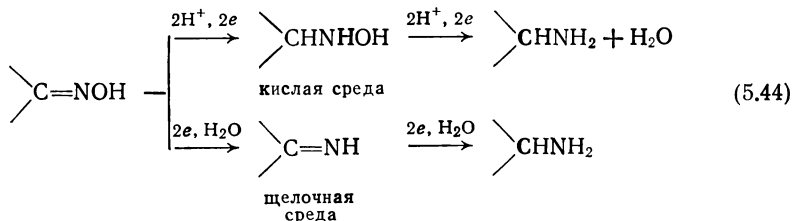
## 5.2. АЗОМЕТИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Азометиновые соединения содержат в молекуле фрагмент  $>\text{C}=\text{N}-$ . В эту группу входит большое число веществ, среди которых наиболее распространенными являются основания Шиффа (альдимины и кетимины  $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$ ), оксимы  $\text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$ , гидразоны  $\text{RCH}=\text{NNH}_2$ , семикарбазоны  $\text{RCH}=\text{NNHCONH}_2$ , тиосемикарбазоны  $\text{RCH}=\text{NNHCSNH}_2$  и др. Все эти соединения полярографически активны, и их восстановление на капельном ртутном катоде изучено достаточно обстоятельно [65].

По электрохимическому поведению эти соединения можно разделить на вещества, содержащие и не содержащие связь  $\text{N}-\text{N}$ . К первой группе следует отнести альдимины, кетимины, амидины и оксимы. Основания Шиффа на капельном ртутном катоде восстанавливаются с образованием одной двухэлектронной волны, соответствующей насыщению кратной связи  $\text{C}=\text{N}$  с образованием соответствующего амина:



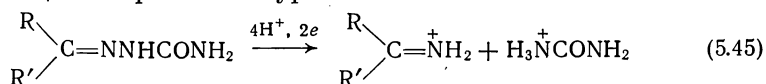
Оксимы восстанавливаются с потреблением четырех электронов, в определенных условиях четырехэлектронная волна расщепляется на две двухэлектронные, причем значение потенциалов полуволн этих соединений существенно зависит от pH. Такое смещение можно объяснить тем, что природа электродной реакции меняется при переходе от кислых растворов к щелочным [66]



т. е. в кислых растворах процесс протекает через промежуточную стадию производного гидросиламина, а в щелочной среде — через стадию имина.

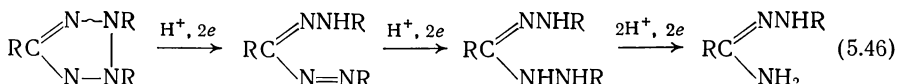
В соединениях, содержащих  $\text{N}-\text{N}$ -связь, последняя расщепляется на первой стадии восстановления с образованием альдимины,

который восстанавливается по рассмотренной выше схеме. Например, при восстановлении семикарбазона первая двухэлектронная стадия реакции выражается уравнением:



Дальнейшее восстановление образовавшегося имина протекает при том же потенциале, что и расщепление N—N-связи, вследствие чего на полярограмме проявляется, как правило, только одна четырехэлектронная волна.

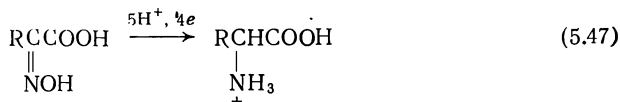
С расщеплением N—N-связи восстанавливаются соли тетразолия:



Во всех рассмотренных выше случаях азометиновая группировка восстанавливается до аминогруппы, поэтому восстановление азометиновых соединений следует рассматривать как общий метод приготвления аминов. Препаративное значение имеют процессы электровосстановления оксимо и оснований Шиффа.

Оксимы восстанавливаются до аминов на ртутном [67] и свинцовом [68] катодах в сильнокислых растворах. В качестве электролита рекомендуется применять 10—50%-ную серную кислоту. Для предотвращения побочных реакций электролиз целесообразно проводить при пониженных температурах (3—5 °C). В этих условиях выход амина по току составляет 55—60%. Более высокий выход амина можно получить при использовании в качестве электролита концентрированного водного раствора ацетата натрия (слабокислая среда), к которому для поддержания pH 5—6 добавляется немного уксусной кислоты [69]. Можно использовать также фосфатные буферные растворы. Примеры синтеза аминов из соответствующих оксимов приведены в табл. 5.10.

Оксимы  $\alpha$ -кетокислот при потенциале  $-1,15$  В в 0,1 н. растворе серной кислоты на свинцовом и ртутном катодах восстанавливаются в соответствующие аминокислоты с выходом 92—98% [70]:



Интересно отметить, что восстановление оксимов камфоры и норкамфоры на ртутном катоде в 80%-ном метиловом спирте с хлоридом лития при 0 °С протекает стереоселективно до *экзо*- и *эндо*-аминов [71]:

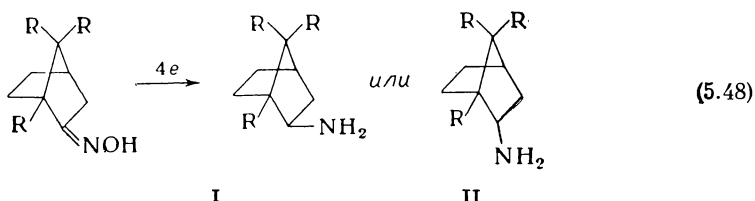
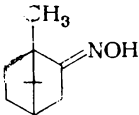
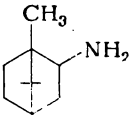




Таблица 5.10

Электровосстановление оксимов на свинцовом катоде в этанольном  
растворе серной кислоты [37, с. 404]

| Исходный оксим   | Продукт восстановления   | Выход по току, % |
|--|--|------------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$   | $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$   | 66               |
| $\text{CH}_3\text{CCOOH}$  | $\text{CH}_3\text{CHCOOH}$   | 95               |
| $\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$   | $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$   | 50—80            |
| $\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  | $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  | 50—80            |
| $\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  | $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  | 50—80            |
| $\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NOH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}_3 \end{array}$                               | $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3 \end{array}$                             | 67<br>58<br>90 * |
| $\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CC}_6\text{H}_5 \end{array}$  | $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CHC}_6\text{H}_5 \end{array}$  | 70               |
| $\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}=\text{NOH} \end{array}$                             | $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$                            | 63               |
|    |    | 72               |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}-\text{CCH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HON} \quad \text{NOH} \end{array}$  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{NH}_2 \end{array}$   | Высокий          |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O} \\ \parallel \quad \diagdown \\ \text{NOH} \quad \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O} \\   \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ | —                |
| $\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CCOOH} \\ \parallel \\ \text{NOH} \end{array}$                                     | $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$  | 85%              |

\* В этанольном растворе ацетата натрия, подкисленном уксусной кислотой.

Если  $R = CH_3$ , получается 99% I и 1% II; если  $R = H$ , получается 100% II.

Независимо от потенциала катода выходы соответствующих аминов составляли 50—70%. Такое же соотношение пространственных изомеров получается при восстановлении оксимов литийалюминийгидридом. При восстановлении натрием в этаноле соотношение стереоизомеров — обратное.

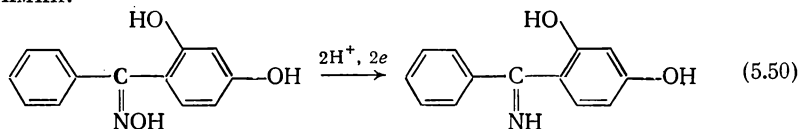
В щелочном растворе оксимы селективно восстанавливаются до производных гидроксилamina. В растворе фосфатного буфера при pH 12,2—12,4 на ртутном катоде при потенциале  $-1,75 \div -1,80$  В бензальдегидоксим с выходом 42% восстановлен до бензилгидроксилamina:



Для температуры 25 °C найдена следующая зависимость выхода фенолгидроксилamina от pH:

|                              |         |           |           |           |
|------------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|
| pH . . . . .                 | 9,2—9,5 | 10,1—10,3 | 12,2—12,4 | 12,6—12,8 |
| Выход фенолгидроксилamina, % | 6       | 8         | 27        | 28        |

Некоторые ароматические оксимы в слабoкислых растворах (pH 1—4) образуют две двухэлектронные волны. Электролизом при контролируемом потенциале, соответствующем первой волне, установлено, что после присоединения двух электронов образуется имин [72]. В качестве растворителя в этом процессе используется спирт. Хорошее разделение волн достигается только при концентрации спирта менее 5%; по мере повышения концентрации спирта четкость разделения волн уменьшается. В описанных условиях восстановлением 2,4-дигидроксibenзофеноноксима получен соответствующий имин:



Основания Ш и ф ф а (альдимины и кетимины) в свободном состоянии малоустойчивы (особенно соединения алифатического ряда), поэтому обычно их готовят в растворе смешением карбонильного соединения и амина и полученную смесь восстанавливают каталитически или электрохимически. Эта процедура известна под названием «восстановительного аминирования».

Несмотря на то что процесс восстановительного аминирования электрохимическим путем осуществлен еще в начале этого столетия, до сих пор эта реакция подробно не изучена.

В соответствии с патентом [73] предварительно при охлаждении смешивают альдегид с аммиаком; образующееся основание Шиффа смешивают с охлажденной до  $-12$  °C 50%-ной серной кислотой, и полученный раствор подвергают восстановлению на свинцовом катоде.

### 5.3. НИТРИЛЫ

Нитрилы восстанавливаются электролитически до аминов. Электрохимический метод пока не нашел заметного препаративного применения, но тем не менее он имеет определенные достоинства, особенно в отношении чистоты получаемых продуктов [74].

Электрохимическое восстановление как алифатических, так и ароматических нитрилов протекает следующим образом:



**Влияние условий электролиза.** Алифатические насыщенные нитрилы не восстанавливаются на металлах с высоким перенапряжением; весьма эффективными электродными материалами для восстановления этих соединений являются губчатые палладий, медь и никель. На гладких катодах из меди и никеля нитрилы восстанавливаются с низким выходом.

Активность губчатых катодов сравнительно быстро снижается при непрерывном электролизе. В случае электровосстановления цианамидов падение активности никелевого катода наступает при контакте катода с раствором и не зависит от электролиза. По-видимому, потеря активности обусловлена адсорбцией примесей, содержащихся в цианамиде.

Для поддержания высокой восстановительной активности катода требуется обновление губчатого покрытия, которое достигается введением в раствор солей меди или никеля. Эффективно также введение в катодит тонкодисперсного никеля Ренея. Восстановление адиподинитрила с высоким выходом осуществлено на скелетном никелевом катализаторе, удерживаемом в магнитном поле [74 а].

Ароматические нитрилы, кроме металлов с низким перенапряжением водорода, восстанавливаются также на свинце, приготовленном по Тафелю.

Для электровосстановления нитрилов используются обычно невысокие плотности тока, порядка 0,01—0,05 А/см<sup>2</sup>. При электровосстановлении адиподинитрила низкая плотность тока благоприятствует образованию аминокaproнитрила, гексаметилендиамин является основным продуктом восстановления при плотности тока выше 0,1 А/см<sup>2</sup>.

Повышение концентрации нитрила в растворе оказывает благоприятное влияние на скорость электровосстановления. С целью повышения растворимости в качестве растворителей рекомендуется применять этиловый или метиловый спирт.

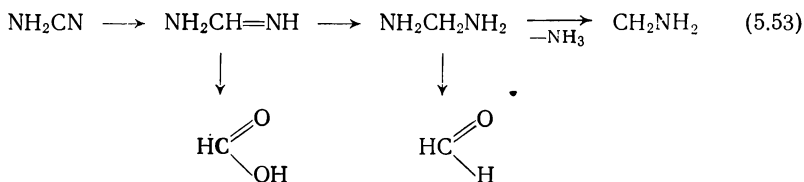
Значение рН раствора, по-видимому, не имеет существенного значения, так как описаны препаративные процессы электровосстановления нитрилов в кислых, нейтральных и щелочных средах. Поскольку нитрилы легко омыляются растворами кислот и щелочей, то электролиз в этих средах проводят при температуре не выше 25—30 °С.

При правильном выборе условий электролиза как алифатические, так и ароматические нитрилы могут быть восстановлены с выходом более 80%.

**Примеры электровосстановления нитрилов.** В табл. 5.11 приведены примеры электролитического восстановления соединений, содержащих нитрильную группу. Характерно, что электровосстановление нитрилов протекает с незначительным образованием побочных продуктов — вторичных и третичных аминов, которые обычно образуются при каталитическом гидрировании.

Разработан промышленный процесс электровосстановления адипонитрила до гексаметилендиамина [75].

Отдельно следует рассмотреть случаи электровосстановления цианамида и  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных нитрилов, например акрилонитрила. В этих соединениях реакционная способность нитрильной группы существенно отличается. Нитрильная группа цианамида [74] восстанавливается ступенчато. На первой стадии реакции образуется формамидин, который легко омыляется до муравьиной кислоты. Второй стадией восстановления является образование метилендиамина. Метилендиамин нестойк и быстро омыляется в формальдегид. На последней стадии образуется метиламин. Общая схема химических и электрохимических реакций, протекающих при электровосстановлении цианамида, может быть представлена следующим образом:

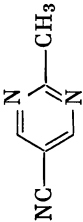
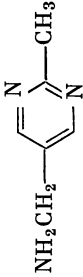
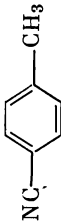
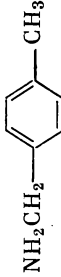
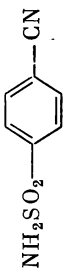
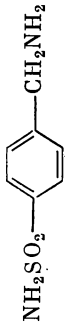


Первая стадия (образование формамидина) легче протекает на металлах с низким перенапряжением водорода, в то время как для проведения второй стадии необходим более отрицательный потенциал катода, достигаемый на ртути, свинце и олове. Варьируя условия электролиза, можно получить различные продукты. Так, на катоде из палладированной платины в слабокислой среде основным продуктом восстановления является формамидин (выход 52%), в растворе фосфатного буфера при pH 6,0—6,5 на губчатом никелевом катоде с выходом 80—90% образуется муравьиная кислота, а на ртути, олове и свинце в растворе сульфата аммония среди продуктов восстановления обнаружен метиламин (выход 7—9%).

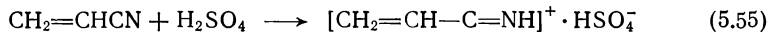
Аномальное поведение проявляют  $\alpha, \beta$ -ненасыщенные нитрилы в концентрированных растворах минеральных кислот. В этой среде на свинцовом катоде наблюдается селективное восстановление нитрильной группы без затрагивания кратной углерод-углеродной связи. Например, акрилонитрил восстанавливается до аллил-амина [76]:



Электровосстановление нитрилов [74]

| Исходный нитрил   | Продукт восстановления   | Материал катода  | Электролит                      | Выход по току, % |
|---|--|------------------|---------------------------------|------------------|
| $\text{CH}_3\text{CN}$  | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  | Ni—Pd            | 10% HCl                         | 96               |
|  |  | Ni—Pd            | 10% HCl                         | 98               |
| $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$   | $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  | Ni—губ.<br>Ni—Pd | 10% HCl<br>3% NaOH              | 60<br>42         |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$   | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$                                       | Ni—Pd            | 10% HCl                         | 96,5             |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$                            | Pb               | 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 13,0             |
|  |  | Pb               | 4% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 57               |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CN}$<br>( $n = 10, 14, 16$ )                       | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n+1}\text{NH}_2$  | Cu—Ni<br>Реней   | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$    | До 80%           |
|  |  | Ni               | HCl                             |                  |

Такое поведение обусловлено, по-видимому, образованием нитрильных солей



катионы которых и восстанавливаются до соответствующих ненасыщенных аминов.

Для осуществления этой реакции электровосстановление проводят в 8—9 н. серной или еще лучше фосфорной кислоте на свинцовом катоде (табл. 5.12).

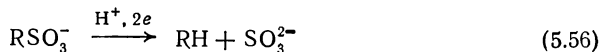
Таблица 5.12

Электровосстановление  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных нитрилов на свинцовом катоде в 9 н. фосфорной кислоте [76]

| Исходный нитрил   | Продукт восстановления   | Выход по току, % |
|---|--|------------------|
| $\text{CH}_2=\text{CHCN}$   | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$   | 60               |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCN}$  | $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$  | 50               |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$  | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$  | 40               |
| $\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCN}$   | $\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$   | 68,4             |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$   | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2\text{NH}_2$  | 26,7             |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$ | 52,1             |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$ | 40,9             |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$ | 12,5             |
| $\begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{array} \text{—} \text{Cyclopentyl}$   | $\begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array} \text{—} \text{Cyclopentyl}$   | 46,0             |

#### 5.4. СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

**Сульфокислоты и сульфоны.** Сульфокислоты и сульфоны устойчивы к электролитическому восстановлению, и только при значительных отрицательных потенциалах они восстанавливаются с расщеплением связи углерод — сера с образованием сульфит-иона [77]:



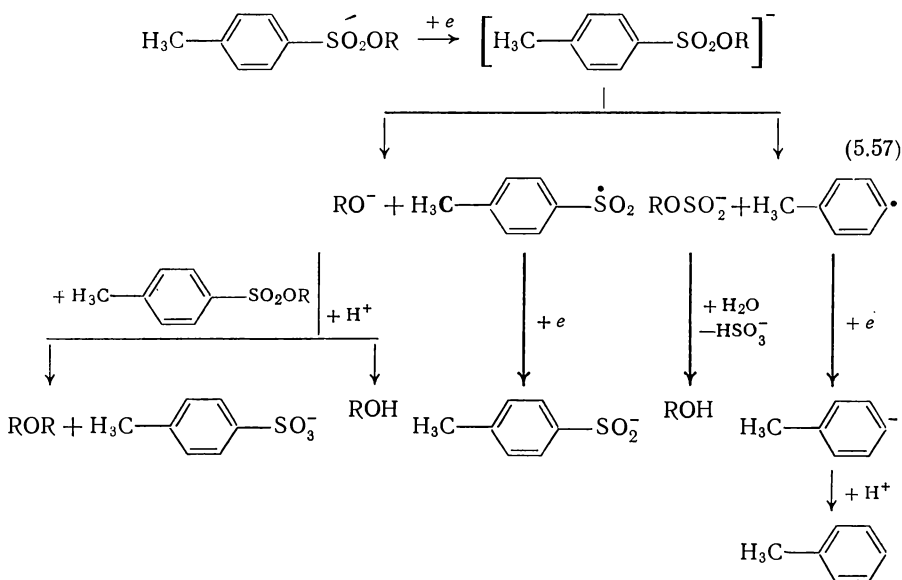
Реакцию десульфирования ароматических соединений проводят в водных нейтральных или щелочных растворах на ртутном или свинцовом катоде. Осуществлено десульфирование на никелевом катоде в процессе осаждения никеля. Катодное расщепление  $\alpha$ -кетосульфоксидов протекает в растворе диметилформамида.

Некоторые примеры препаративного десульфирования приведены в табл. 5.13. Введение в бензольное кольцо электроноакцепторных групп, например карбоксильной группы, облегчает реакцию десульфирования, в то время как электронодонорные группы, например аминные и гидроксильные, наоборот, затрудняют этот процесс. У нафталина отщепление сульфогруппы протекает наиболее легко в  $\alpha$ -положении.

Электролитическое восстановление  $\beta$ -кетосульфоксидов является удобным методом синтеза как алифатических, так и ароматических кетонов.

При десульфировании аллилсульфоната натрия помимо реакции, указанной в табл. 5.13, протекает еще ряд побочных процессов, приводящих к образованию пропана,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{S}$ . Соотношение между пропаном и пропиленом определяется активностью поверхности электрода.

Реакция десульфирования с успехом используется в органическом синтезе для снятия тозильной защиты, применяемой для сохранения гидроксильных групп [79]. Снятие тозильной защиты рекомендуется осуществлять на ртутном катоде в апротонной среде (см. стр. 261). Предлагается следующий механизм процесса:



Первая стадия восстановления соответствует переходу одного электрона, причем ароматические эфиры восстанавливаются при более отрицательных потенциалах, чем алифатические.

**Сульфохлориды.** Вещества, имеющие в молекуле сульфохлоридную группировку  $\text{SO}_2\text{Cl}$ , восстанавливаются на катоде, причем легкость восстановления группы  $\text{SO}_2\text{Cl}$  в ароматических сульфохлоридах в значительной степени зависит от природы заместителей в ядре. Потенциалы восстановления замещенных сульфохлоридов

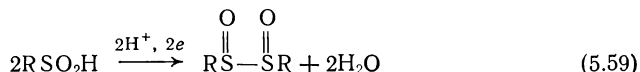
смещаются в более отрицательную область в следующем ряду заместителей:



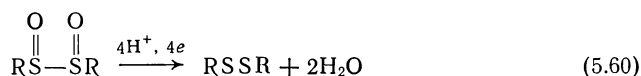
Процесс восстановления сульфохлоридной группы протекает ступенчато [80]. Первой стадией восстановления является образование сульфиновой кислоты



которая при более отрицательном потенциале восстанавливается до сульфоксида



Сульфоксид восстанавливается до дисульфида



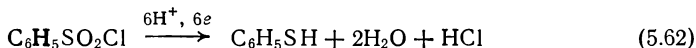
а дисульфид восстанавливается в меркаптан:



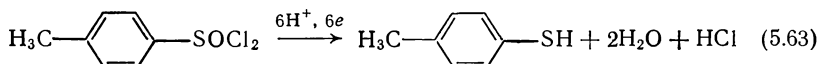
Ниже показана зависимость состава продуктов электровосстановления *n*-толуолсульфохлорида от потенциала катода (ртутный катод, буферный раствор, рН 5):

|                          |      |      |      |
|--------------------------|------|------|------|
| Потенциал катода, В      | —1,0 | —1,3 | —1,7 |
| Относительное содержание |      |      |      |
| RSO <sub>2</sub> H       | 0,1  | 0,1  | 0,2  |
| RSO <sub>2</sub> SR      | 0,1  | 0,9  | 0,7  |
| RSSR                     | Нет  | Нет  | 0,2  |

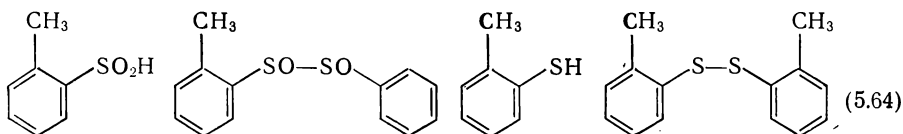
Препаративные электролизы по восстановлению сульфохлоридов проводят в водных слабокислых растворах на свинцовом или ртутном катоде. В качестве растворителя можно применять этиловый спирт. В этих условиях бензосульфохлорид с высоким выходом восстанавливается до тиофенола:



а *n*-толуолсульфохлорид образует *n*-тиокрезол:

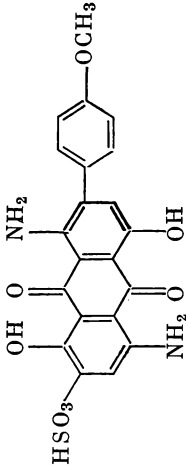
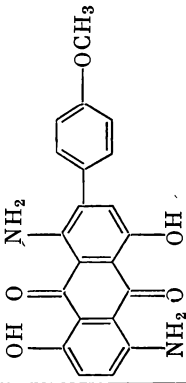
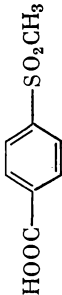
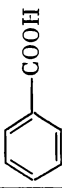
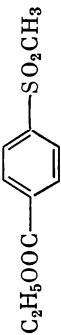
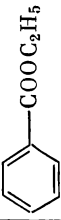
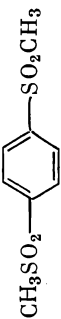





В тех же условиях *o*-толуолсульфохлорид образует смесь продуктов:





Электрохимическое десульфирование сульфонов [78]

| Исходное соединение   | Продукт десульфирования   | Материал катода | Электролит, растворитель                 | Выход по току, % |
|---|---|-----------------|--|------------------|
|  |  | Hg (Cu)         | 25% NH <sub>4</sub> OH                   | Высокий          |
|  |  | Hg<br>-1,75 В   | Боратный буфер рН 9,3                    | 70               |
|  |  | Hg<br>-1,50 В   | То же                                    | 60               |
|  |  | Hg<br>-1,56 В   | 10% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH     | 60               |
|  |  | Hg<br>-1,50 В   | Лигий- <i>n</i> -толуол-сульфонат в ДМФА | 57               |

|   |                                       |               |                    |    |
|---|---------------------------------------|---------------|--------------------|----|
| <chem>c1ccccc1C(=O)OCCOS(=O)(=O)C(C)C</chem>                | <chem>c1ccccc1C(=O)C</chem>           | Hg<br>—1,50 В | То же              | 71 |
| <chem>c1ccccc1C(=O)OCCOS(=O)(=O)c2ccc(cc2)S(=O)(=O)C</chem> | <chem>c1ccccc1C(=O)C</chem>           | Hg<br>—1,50 В | Сульфонат<br>ДМФА  | 75 |
| <chem>COc1ccc(cc1)C(=O)OCCOS(=O)(=O)C</chem>                | <chem>COc1ccc(cc1)C(=O)C</chem>       | Hg<br>—1,50 В | То же              | 57 |
| <chem>COc1ccc(cc1)C(=O)OCCOS(=O)(=O)CC</chem>               | <chem>COc1ccc(cc1)C(=O)C</chem>       | Hg<br>—1,50 В | »                  | 92 |
| <chem>c1ccccc1C(=O)C(C)C(=O)OCCOS(=O)(=O)c2ccccc2</chem>    | <chem>c1ccccc1C(=O)CC(C)C</chem>      | Hg<br>—1,50 В | »                  | 81 |
| <chem>c1ccccc1C(=O)OCCOS(=O)(=O)CC(C)C(=O)c2ccccc2</chem>   | <chem>c1ccccc1C(=O)CC(C)C(=O)C</chem> | Hg<br>—1,65 В | »                  | 88 |
| <chem>CC(C)(C)C(=O)OCCOS(=O)(=O)c1ccccc1</chem>             | <chem>CC(C)(C)C(=O)C</chem>           | Hg<br>—1,75 В | »                  | 87 |
| <chem>C=C(C)C(=O)OCCOS(=O)(=O)[O-]</chem>                   | <chem>C=C(C)C</chem>                  | Ni            | Фосфатный<br>буфер | —  |

Получить дисульфиды при электровосстановлении сульфохлоридов, как правило, не удается, что связано с легкостью их восстановления до меркаптанов.

Изучение электровосстановления дисульфидов на ртутном капельном катоде показывает, что механизм их катодного восстановления может быть выражен следующими уравнениями:



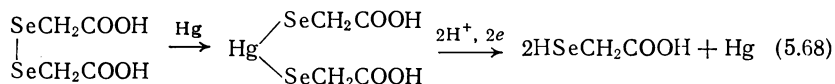
**Дисульфиды.** Алкилдисульфиды в 85%-ном спиртовом растворе восстанавливаются на ртутном капельном катоде при потенциалах от  $-1,15$  до  $-1,52$  В; арилдисульфиды восстанавливаются при значительно более положительных потенциалах: например, дифенилдисульфид восстанавливается в тех же условиях при  $-0,5$  В. Реакция катодного восстановления дисульфидов с успехом может быть использована для препаративных целей. В сернокислом растворе на свинцовом катоде дисульфиды восстанавливаются с высоким выходом как по веществу, так и по току (табл. 5.14).

Интересно отметить, что при восстановлении дисульфидов в присутствии диметилсульфата вместо меркаптанов образуются метилсульфиды и электродный процесс начинает протекать по уравнению:

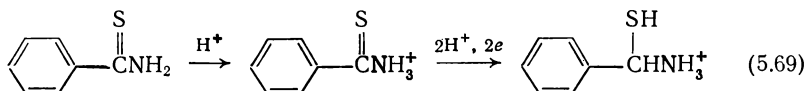


Восстановление алкилдисульфидов протекает более трудно, т. е. при более отрицательных потенциалах, чем восстановление арилдисульфидов.

Аналогично дисульфидам восстанавливаются диселениды. Например, диселендиуксусная кислота восстанавливается на ртутном капельном катоде при потенциале около  $0,5$  В [81]. Предполагается, что процессу восстановления предшествует образование ртутьорганического соединения, поэтому катодный процесс может быть выражен уравнением:

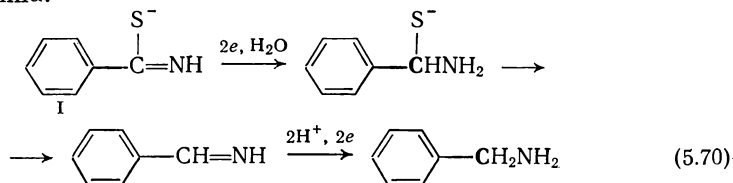


**Тиоамиды.** Тиоамиды восстанавливаются значительно легче, чем соответствующие им кислородные аналоги. Продукты их восстановления существенно зависят от pH электролитической среды [82]. Например, в сильноокислой среде тиобензамид восстанавливается до иона  $\alpha$ -сульфогидрилбензилламмония:



В preparативных электролизах этот первоначально образующийся продукт подвергается дальнейшему восстановлению до гидробензоина, изобензоина и бензильового спирта.

В сильнощелочной среде вначале образуется сульфогидриламин, который подвергается гидролизу и дальнейшему восстановлению до бензиламина:



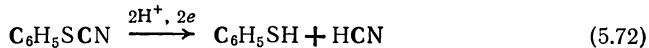
Следует отметить, что восстановление азометиновой группы в соединении I протекает более легко, чем восстановительное расщепление связи C—S.

**Роданиды.** Органические роданиды восстанавливаются на капельном катоде с присоединением двух электронов [83]:



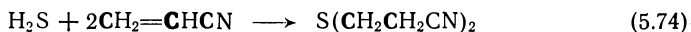
Эти реакции могут быть использованы для приготовления меркаптанов из соответствующих производных родана.

Роданбензол на свинцовом катоде при 20 °C и плотности тока 0,2 A/cm<sup>2</sup> в спиртовом растворе серной кислоты восстанавливается с выходом 57% до тиафенола [82]:

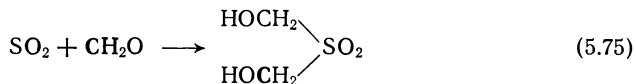


**Прочие соединения.** Несколько интересных реакций проведено с участием неорганических соединений серы.

Свободная сера легко восстанавливается до сероводорода. Если восстановление ведется в присутствии акрилонитрила, то последний реагирует с сероводородом, образуя дициандиэтилсульфид [82]:



При электровосстановлении формальдегида, насыщенного сернистым газом [84], на платиновом катоде при 20 °C и плотности тока 0,001 A/cm<sup>2</sup> основным продуктом катодного процесса является бисоксиметилсульфон:

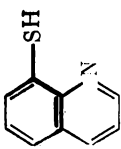
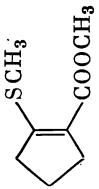
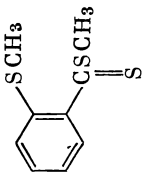
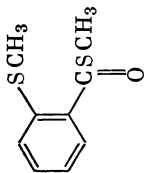
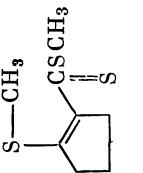
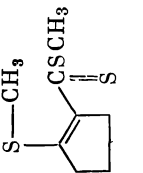


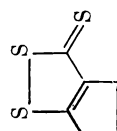
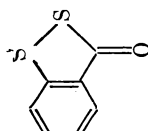
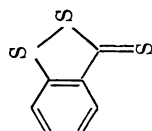
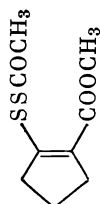
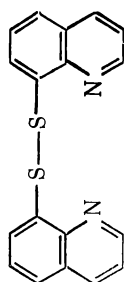
В случае электровосстановления насыщенного раствора антрацена в диметилформамиде в присутствии 0,15 M раствора (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr, 1% H<sub>2</sub>O и серного ангидрида образуется 9,10-дигидроантрацен и 9,10-биссульфовая кислота. Эта реакция объясняется восстановлением ароматического углеводорода до свободного радикала, который реагирует с серным ангидридом [85].

Электровосстановление дисульфидов [79]

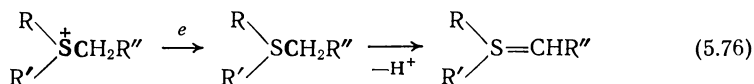
Таблица 5.44

| Исходное соединение   | Продукт восстановления        | Материал катода       | Электродный раствор                           | Выход по тону (по весу), % |
|---|-------------------------------|-----------------------|---|----------------------------|
| $C_6H_5SSC_6H_5$  | $C_6H_5SH$                    | Hg, —0,60 В           | Фосфатный буфер, $изо-C_3H_7OH$               | Высокий                    |
| $C_6H_5SSC_4H_9$  | $C_6H_5SH + C_4H_9SH$         | Hg, —0,93 В           | То же   | »                          |
| $C_6H_5CH_2SSCH_2C_6H_5$  | $C_6H_5CH_2SH$                | Hg, —1,21 В           | »   | »                          |
| $HOOCCHCH_2SSCH_2CHCOOH$<br>                     <br>$NH_2$ $NH_2$                  | $HSCH_2CHCOOH$<br> <br>$NH_2$ | $Sn, Pb$<br>Hg, —1,79 | HCl<br>1,25 н. $H_2SO_4$<br>1,25 н. $H_2SO_4$ | »<br>»<br>100 (52,5)       |
| $HOOCCH_2SSCH_2COOH$  | $HSCH_2COOH$                  | Pt                    | 2 н. $H_2SO_4$                                | 70—80                      |
| $CH_3CHCOOH$<br> <br>S<br>/    \<br>S      S<br>      <br>$CH_3CHCOOH$ $CH_3CHCOOH$ | $CH_3CH_2COOH$                | Pb                    | 2 н. $H_2SO_4$                                | Высокий                    |

|  |  |             |  |         |
|--|--|-------------|--|---------|
|  | $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{N} \quad \text{C}(\text{NH}_2)_2$ | Hg, —1,00 В | $\text{CH}_3\text{COONa},$<br>$\text{CH}_3\text{OH}$ | Высокий |
|  |  | Hg          | Боратный буфер                                       | —       |
|  |  | Hg, —0,60 В | Фосфатный буфер<br>$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$      | 89      |
|  |  | Hg, —0,63 В | То же  | 83      |
|  |  | Hg, —0,64 В | »  | 92      |
|  |  | Hg, —0,72 В | »  | 91      |

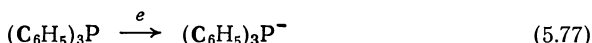


При электровосстановлении солей сульфония в апротонных растворителях образуются имиды [86]. Вероятный механизм этого процесса следующий:

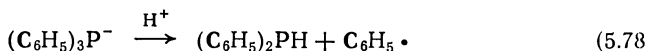


### 5.5. ФОСФОР- И МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Некоторые фосфорорганические соединения претерпевают изменения на катоде. Ароматические фосфины на первой стадии присоединяют один электрон с образованием нестабильного иона [87]:

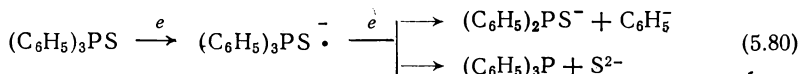


Дальнейшие процессы приводят к разрыву связи P—C с отщеплением фенильных радикалов, димеризующихся в бифенил:



Бифенил в условиях электролиза подвергается дальнейшему восстановлению. Аналогично протекает восстановление других ароматических фосфинов.

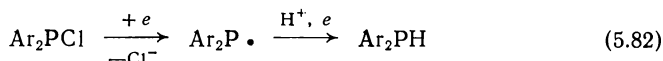
Электровосстановление фосфинсульфидов осложняется тем, что образующийся на первой стадии анион-радикал частично подвергается дальнейшему восстановлению, благодаря чему на полярограмме помимо основной волны наблюдается еще невысокая постволна:



Фосфинселениды восстанавливаются с присоединением двух электронов и образованием фосфинов:

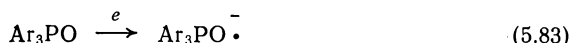


Первой стадией электровосстановления арилгалогенфосфинов  $\text{Ar}_2\text{PNaI}$  и  $\text{ArPNaI}_2$  является образование радикала, который отщепляет протон растворителя [88]:



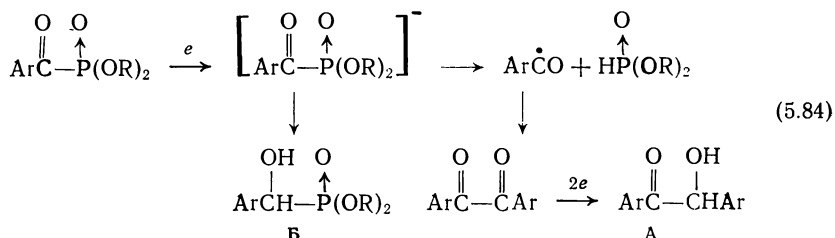
Методом циклической вольт-амперометрии установлено, что радикал  $\text{Ar}_2\text{P} \cdot$  живет менее 10 с.

Ароматические фосфиноксиды восстанавливаются до анион-радикалов [89]:



Образование анион-радикалов зафиксировано также при электровосстановлении фосфазоренов [90, 91]. Эфиры фосфорной кислоты восстанавливаются с разрывом связи углерод — кислород [91].

Диалкилароилфосфонаты в ацетонитриле восстанавливаются с расщеплением связи C—P и образованием гидробензоинов (путь А):



В присутствии донора протонов (бензойной кислоты) в катодном процессе участвует два электрона и продуктом восстановления является  $\alpha$ -гидроксиарилдиалкилфосфонат (путь Б) [91].

В некоторых случаях при электролизе четвертичных солей фосфония образуются соответствующие илиды (табл. 5.15) [92]:



Для приготовления илидов в качестве растворителей рекомендуется использовать альдегиды или кетоны (бензальдегид, циклогексанон).

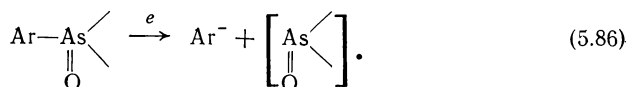
Т а б л и ц а 5.15

Получение илидов из солей фосфония [92]

| Соль фосфония   | Илид  | Растворитель  | Выход по току, % |
|---|---|---------------|------------------|
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{CNl}$                    | $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCN}$            | —             | —                |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{I}$                      | $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$            | Бензальдегид  | 84               |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_2\text{H}_5\text{I}$             | $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3$          | То же         | 95               |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ | $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ | Циклогексанон | 95               |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{COOCH}_3\text{Cl}$       | $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOOCH}_3$       | Бензальдегид  | 75               |


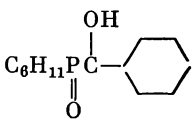
Фосфорорганические соединения приготовлены при электровосстановлении желтого фосфора в присутствии стирола [93], альдегидов [94] или кетонов [95], а также спиртовой суспензии фосфора в присутствии галогеналкилов [96]; при электролизе в апротонных средах кроме фосфинов образуются также соединения, содержащие P—P-связь (табл. 5.16) [97].

Катодное восстановление соединений, содержащих связь As—Ar, приводит к разрыву этой связи. Первой ступенью восстановления оксидов арсинов с арильными заместителями является процесс [98]:

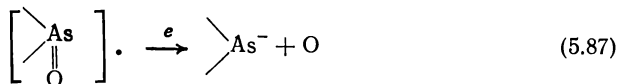




**Электрохимический синтез фосфорорганических соединений  
из фосфора и органического вещества**

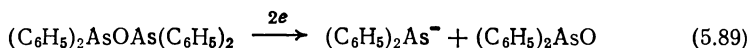
| Исходное<br>соединение  | Продукты реакции   | Материал<br>катода | Электролит,<br>растворитель              | Выход<br>по фосфору,<br>% | Литература |
|---|--|--------------------|--|---------------------------|------------|
| $C_6H_5CH=CH_2$   | $C_6H_5CH_2CH_2PH_2$   | Pb                 | $CH_3COOH$ ,<br>$CH_3COOK$ ,<br>вода     | 26,7                      | 93         |
|   | $(C_6H_5CH_2CH_2)_3P$  | Pb                 | То же                                    | 1,7                       | 93         |
|   | $(C_6H_5CH_2CH_2)_2PH$   | Pb                 | »  | 4,0                       | 93         |
| $C_9H_{19}I$  | $(C_9H_{19})_3P$   | Графит             | $CH_3OH$ ,<br>KOH                        | 5,1                       | 96         |
| $C_4H_9I$   | $C_4H_9PH_2$   | То же              | ДМФА                                     | 6,3                       | 97         |
|   | $(C_4H_9)_2PH$   | »                  | ДМФА                                     | 1,9                       |            |
|   | $(C_4H_9)_3P$  | »                  | ДМФА                                     | 6,3                       |            |
|   | $(C_4H_9)_2P-P(C_4H_9)_2$  | »                  | ДМФА                                     | —                         |            |
|   | $(C_4H_9)_4PI$   | »                  | ДМФА                                     | 9,0                       |            |
| $HC \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$                               | $OP(CH_2OH)_3$   | Pb                 | $H_3PO_4$ ,<br>вода                      | 64                        | 94         |
| $CH_3C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$                            | $OP(CH_3CHOH)_3$   | Pb                 | $H_3PO_4$ ,<br>вода                      | 42                        | 94         |
| $C_6H_{10}O$ ,  |  | Pb                 | $CH_3COOH$ ,<br>$HCl$ ,<br>$(CH_3COO)_2$ | 21                        | 95         |

Процесс завершается переносом второго электрона с последующей протонизацией:

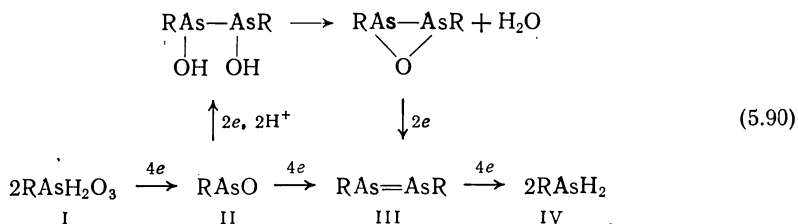


Галогенарсины при катодном восстановлении образуют диариларсины, дальнейшее восстановление которых сопровождается образованием анионов [99].

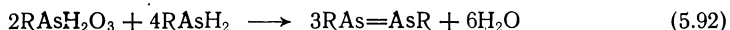
Восстановление бис(дифениларсин)оксида описывается уравнением:



Электровосстановление органических производных арсиновой кислоты протекает по следующей схеме [100]:



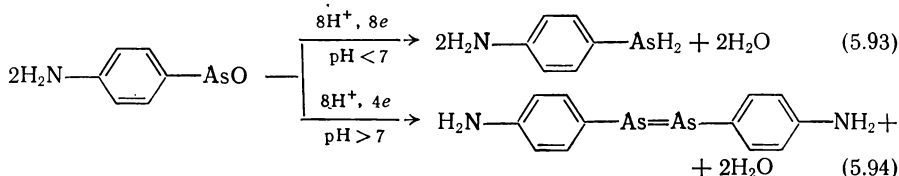
При этом возможны следующие химические реакции:



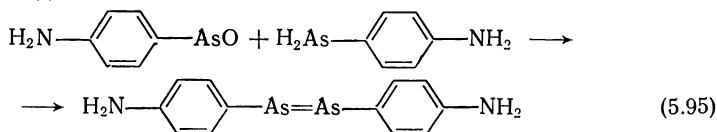
Так как для восстановления алкиларсиновых кислот (I) требуются достаточно отрицательные потенциалы, электролиз необходимо вести на катодах с высоким перенапряжением водорода. Для осуществления этого процесса чаще других катодных материалов применяют амальгамированный цинк или свинец. При электролизе в слабокислых растворах основными продуктами восстановления являются арсины (IV); в щелочных или сильнокислых растворах восстановление заканчивается на стадии арсенового соединения (III). Во избежание образования побочных продуктов электролиз проводят при пониженной температуре без доступа воздуха.

Какодиловая кислота на амальгамированном цинковом катоде в 2 н. серной кислоте восстанавливается до дикакодила и диметиларсина [101]. В тех же условиях этилкакодиловая кислота образует окись этилкакодила [102]. Фениларсиновая кислота в водно-спиртовом растворе восстанавливается до фениларсина, а 2-нитрофениларсиновая кислота с выходом 82,5% образует 2-аминофениларсин [101].

Разработан электрохимический способ получения арсиниловой кислоты [103]. 4-Окси- и 4-окси-2-нитрофениларсиновая кислота восстанавливается в концентрированной соляной кислоте до производных арсенбензола, а в разбавленной (1 н.) кислоте [104] образуется соответствующий фениларсин. 6-Хлорпиридил-3-арсеновая кислота в сернокислом растворе на свинцовом катоде восстанавливается до 3,3-арсенпиридина и пиридин-3-арсина [105]. *n*-Аминофениларсиноксид в солянокислом растворе на ртутном катоде образует исключительно *n*-аминофениларсин, а в щелочном растворе — только *n*-арсенанилин [106]:



Предполагается, что *n*-арсенанилин образуется в результате взаимодействия возникающего на катоде арсина с имеющимся в растворе арсеноксидом:



## ЛИТЕРАТУРА

1. Изгарышев Н. А., Петрова А. А. ЖФХ, 1950, т. 24, № 6, с. 745—759; Leeds M., Smith G. J. Electrochem. Soc., 1951, v. 98, № 1, p. 129—131. — 2. Аеруцкая И. А., Хомяков В. Г., Фиошин М. Я., Шу-Чжи Е. Труды МХТИ им. Менделеева, 1961, вып. 32, с. 165—172. — 3. Хомяков В. Г., Фиошин М. Я., Аеруцкая И. А., Шу-Чжи Е. ЖПХ, 1961, т. 34, № 12, с. 2788—2791. — 4. Аеруцкая И. А., Хомяков В. Г., Фиошин М. Я. ЖФХ, 1960, т. 34, № 3, с. 691—692. — 5. Iversen P., Lund H. Acta Chem. Scand., 1965, v. 19, № 10, p. 2303—2308. — 6. Богдановский Г. А., Хомченко Г. П., Шлыгин А. И. В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, 1963, с. 276. — 7. Пат. США 2589635, 1952; С. А., 1952, v. 46, p. 4937. — 8. Brintzinger H., Ziegler H., Shindler E. Z. Elektrochem., 1949, Bd. 53, S. 109—113. — 9. Schafer H. Chem. Ing. Techn., 1969, Bd. 41, № 4, S. 179—185. — 10. Sayo H., Tsukitani Y., Masui M. Tetrahedron, 1968, v. 24, № 3, p. 1717—1726; № 13, p. 5075—5080.
11. Loev B., Dowolo F. Tetrahedron Letters, 1969, № 10, p. 781—784. — 12. Armand J. Bull. Soc. chim. France, 1966, v. 2, p. 543—546. — 13. Armand J., Souchy P. Chim. anal., 1962, v. 44, p. 239—241. — 14. Masui M., Sayo H. J. Chem. Soc., 1962, № 5, p. 1733—1741. — 15. Майрановский С. Г., Петросян В. А. «Электрохимия», 1966, т. 2, № 2, с. 115—117. — 16. Курочкин Н. А., Федринский И. А. ЖПХ, 1970, т. 41, № 2, с. 341—347. — 17. Пат. США 2918418, 1959; С. А., 1960, v. 54, p. 1174. — 18. Masui M., Sayo H. Chem. a. Pharm. Bull. Japan, 1956, v. 4, p. 332—336; 337—340. — 19. Аеруцкая И. А., Бабиевский К. К., Беликов В. М. и др. «Электрохимия», 1973, т. 9, № 9, с. 1363—1368 и предыдущие сообщения. — 20. Hey P. Quart. J. Pharm., 1947, v. 20, p. 129—131.
21. Sugawara S., Shigehara H. Ber., 1944, Bd. 74, S. 459—469. — 22. Лабунтский И. Ю., Зайцев П. М., Зайцева З. В. «Электрохимия», 1965, т. 1, № 8, с. 990—992; Deswarte S. Bull. Soc. chim. France, 1969, № 2, p. 522—533. — 23. Пат. США 2485982, 1949; С. А., 1950, v. 44, p. 1836. — 24. Blicke F., Doorenbos N., Cox R. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 11, p. 2924—2925. — 25. Armand J., Furth B., Kossanyi J. Bull. Soc. chim. France, 1968, v. 6, p. 2499—2504. — 26. Lavinon E., Fournari P., Grensard M. Bull. Soc. chim. France, 1969, № 3, p. 1024—1027. — 27. Пат. США 2835631, 1958; С. А., 1958, v. 52, p. 14394; Balakrishnan T., Duraiswamy I., Udupa K. a. o. Ind. Eng. Chem., Process Res. a. Developm., 1971, v. 10, № 4, p. 495—497. — 28. Bruckner B., Kovács Y., Kovács K. Acta Univ. Szeged., 1948, v. 2, p. 18—26. — 29. Backer H. Rec. trav. chim., 1912, v. 31, p. 142—146. — 30. Geven G., O'Keefe Ch., Drake G. a. o. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 8, p. 2277—2281.
31. Lund H. Acta Chem. Scand., 1957, v. 11, № 5, p. 990—996. — 32. Iversen P. Acta Chem. Scand., 1971, v. 25, № 6, p. 2337—2340. — 33. Пат. США 2916426, 1959; С. А., 1960, v. 54, p. 6370. — 34. M. Heyrovsky, S. Vavříčka, Holleck L. Coll. Czech. Chem. Comm., 1971, v. 36, p. 971—974; Krygowski T., Stencel M. J. Electroanal. Chem., 1972, v. 39, p. 395. — 35. Брокман К. Электрохимия органических соединений. Пер. с англ. под ред. В. В. Стендера. Л., Химтеорет, 1937. — 36. Фиошин М. Я. В кн.: Итоги науки. Электрохимия 1967. М., ВИНТИ, 1969, с. 158—170. — 37. III. Свен. В кн.: Каталитические

фотохимические и электрохимические реакции». Пер. с англ. под ред. Я. М. Варшавского. М., ИЛ, 1960, с. 312—424. — 38. *Изгарышев Н. А., Фиошин М. Я.* ЖОХ, 1954, т. 24, № 4, с. 766—775. — 39. *Фиошин М. Я., Бабиевский Р. К., Изгарышев Н. А.* ДАН СССР, 1955, т. 104, № 5, с. 744—745. — 40. *Хомутов Н. Е., Скорнякова Т. Н.* ЖПХ, 1963, т. 36, № 7, с. 1521—1526.

41. *Chidombaram S., Pathy M., Udupa H.* Bull. Acad. Pol. sci. Ser. sci. chim., 1972, v. 20, № 1, p. 39—42. — 42. *Anantharaman P., Subramanian G., Udupa H.* Bull. Acad. Pol. sci., Ser. sci. chim., 1970, v. 18, № 10, p. 629—632. — 43. *Holleck L., Schmidt H. Z.* Elektrochem., 1955, Bd. 59, S. 56. — 44. *Talleg A.* Ann. chim., 1969, v. 4, p. 67. — 45. *Dey B., Govindachari T., Rajagopalan. J.* Sci. Ind. Res. (India), 1946, v. 4, № 9, p. 574—583. — 46. *Balakrishnan T., Udupa K., Subramanian G., Udupa H.* Chem. Ing. Techn., 1972, Bd. 44, № 9, S. 626—631. — 47. *Harman R., Cason J. J.* Org. Chem., 1952, v. 17, p. 1047—1062. — 48. *Le Guyader M.* Bull. Soc. chim. France, 1966, v. 6, p. 1848—1857. — 49. *Le Guyader M.* Bull. Soc. chim. France, 1966, v. 6, p. 1858—1866; 1968, v. 267, p. 1352—1355. — 50. *Lund H.* In: Organic Electrochemistry. Ed. M. Baizer, Marcel Dekker, New York, 1973, p. 329—330; *Gattermann L., Koppert K.* Ber., 1893, Bd. 26, S. 2810—2812.

51. *Sugino K., Sekine T. J.* Electrochem. Soc. Japan, 1953, v. 21, № 8, p. 383. — 52. *Sekine T., Seki H. J.* Electrochem. Soc. Japan, 1959, v. 27, № 4—6, p. E134. — 53. *Sugino K., Sekine T. J.* Electrochem. Soc., 1957, v. 104, № 8, p. 497—504. — 54. *Sekine T. J.* Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1957, v. 60, № 7, p. 918—921. — 55. *Löb W.* Ber., 1898, Bd. 31 S. 2201—2205. — 56. *Lund H., Kwee S.* Acta chem. scand., 1968, v. 22, № 11, p. 2879—2882. — 57. *Le Guyader M.* Compt. rend., Ser. C, 1966, v. 262, № 18, p. 1383—1386. — 58. *Glen K., Pfannstiel K. J.* prakt. Chem., 1936, v. 146, p. 129. — 59. *Le Guyader M., Peltier D.* Bull. Soc. chim. France, 1966, v. 8, p. 2695—2698. — 60. *Le Guyader M.* Bull. Soc. chim. France, 1966, v. 6, p. 1867—1872.

61. *Fichter F., Beck T.* Ber., 1911, Bd. 44, S. 3636—3648. — 62. *Lund H., Feoktistov L. G.* Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, № 10, p. 3482—3492. — 63. *Julault M., Peltier D.* Bull. Soc. chim. France, 1972, № 6, p. 2365—2372. — 64. *Lund H.* Acta Chem. Scand., 1967, v. 21, № 9, p. 2525—2543. — 65. *Кутяев Ю. П., Тропопольская Т. В.* В кн.: Прогресс электрохимии органических соединений. М., «Наука», 1969, с. 41—75; *Lund H.* Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, № 2, p. 249—267. — 66. *Calzolari G., Furlani C.* Bull. Sci. fac. chim. ing. (Bologna), 1954, v. 12, p. 50—55; C. A., 1955, v. 49, p. 5157. — 67. *Lund H.* Tetrahedron Letters, 1968, № 33, p. 3651—3654. — 68. *Tokura K., Masui M.* Jakugaku Zasshi, 1960, v. 80, p. 1256—1259. — 69. *Spritzer M., Meites L.* Analyt. Chim. Acta, 1962, v. 26, № 1, p. 58—65. — 70. *Taxiura K., Masui M., Soyo H. J.* Pharm. Soc. Japan, 1960, v. 80, № 9, p. 1256—1259.

71. *Fry A., Newberg J. J.* Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 24, p. 6374. — 72. *Lund H.* Acta Chem. Scand., 1964, v. 18, p. 563—565. — 73. Герм. пат. 143197, 1902; *Friedlaender P.* Fortschritte der teerfarbenfabrikation, Berlin, 1906, Bd. 7, S. 24. — 74. *Томилов А. П., Каабак Л. В., Варшавский С. Л.* Хим. пром., 1962, № 8, с. 562—565. — 74 а. Томилов А. П., Кирилус И. В., Андриянова И. П. «Электрохимия», 1972, т. 8, № 7, с. 1050—1052. — 75. *Монастырский Л. М., Армянская Л. В., Смолян З. С. и др.* Вестн. техн. и экон. инф., 1963, № 12, с. 19—24. — 76. *Томилов А. П., Смирнов С. К., Смирнов Ю. Д.* В кн.: Прогресс электрохимии органических соединений. М., «Наука», 1975. — 77. *Левин Э. С., Осипова Н. А.* ЖОХ, 1962, т. 32, № 7, с. 2084—2091; *Левин Э. С.* ДАН СССР, 1962, т. 44, № 1, с. 159—162. — 78. *Khodair A. I., Swelim A., Sheikh F. J.* Int. Sulfur Chem., B, 1971, v. 6, № 3, p. 213—235. — 79. *Майрановский В. Г.* В кн.: Прогресс электрохимии органических соединений. М., «Наука», 1975. — 80. *Urabe N., Yasukochi J. J.* Electrochem. Soc. Japan, 1959, v. 27, p. 526—530.

81. *Nygaard B.* Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 1039—1040. — 82. *Lund H.* Coll. Czech. Chem. Comm., 1960, v. 25, № 12, p. 3313—3320. — 83. *Schwabe K., Voigt J.* Z. Electrochem., 1952, Bd. 56, S. 44—48. — 84. Герм. пат. 403193, 1923. — 85. Пат. США 3214356, 1963; С. А., 1966, v. 64, p. 671. — 86. *Shono T., Akazawa T., Mitani M.* Tetrahedron, 1973, v. 29, № 6, p. 817—821. — 87. *Santhonnann K., Bard A. J.* Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 5, p. 1118—1122; *Matschiner H., Tachach A., Steinert A.* Z. anorg. allg. Chem., 1970, Bd. 373, S. 237—244. — 88. *Dessy R., Kitching W. J.* Am. Chem. Soc., 1962, v. 88, № 3, p. 467—470. — 89. *Ильясов А. В., Каргин Ю. М., Левин Я. А.* и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 4, с. 770—775. — 90. *Пеньковский В. В., Егоров Ю. П., Шаповал Г. С.* ЖОХ, 1971, т. 41, № 3, с. 738—742.

91. *Berlin K., Pulison D., Arthur P.* Anal. Chem., 1969, v. 41, № 12, p. 1554—1559. — 92. *Wagenecht J., Baiser M. J.* Org. Chem., 1966, v. 31, № 12, p. 3885—3890; *Shono T., Mitani M. J.* Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 10, p. 2728—2729. — 93. *Каабак Л. В., Шандринов Н. Я., Томилов А. П.* ЖОХ, 1970, т. 40, № 3, с. 584—588. — 94. *Осадченко И. М., Томилов А. П.* ЖОХ, 1970, т. 40, № 3, с. 698—699. — 95. *Осадченко И. М., Томилов А. П.* ЖОХ, 1969, т. 39, № 2, с. 469. — 96. *Филимонова Л. Ф., Каабак Л. В., Томилов А. П.* ЖОХ, 1969, т. 39, № 10, с. 2174—2177. — 97. *Каабак Л. В., Кабачник М. И., Томилов А. П. и др.* ЖОХ, 1966, т. 36, № 11, с. 2060—2063. — 98. *Каргин Ю. М., Семезина Н. П., Чернопольский Б. А. и др.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 11, с. 2488—2493. — 99. *Dessy R., Chivers T., Kitching W. J.* Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 467—470. — 100. *Васильев С. А., Вовченко Г. В.* Вестн. МГУ, 1950, т. 3, с. 73—78.

101. *Fichter F., Elkind E.* Ber., 1916, Bd. 49, S. 239—250. — 102. *Kla-son P.* Ber., 1914, Bd. 47, S. 2634—2642. — 103. *Яеукоути К., Муро Х.* Денки Кагаку, 1967, т. 35, № 6, с. 420—423 (РЖХим, 1968, 35944); № 12, с. 890—894 (РЖХим, 1968, 21Б129). — 104. *Matsumija K., Nakata H.* Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 1927, v. 10A, p. 199; 1929, v. 12A, p. 63. — 105. *Bizz A., Schickh O.* Ber., 1935, Bd. 68, S. 315—324. — 106. *Fichter F., Elkind E.* Ber., 1916, Bd. 49, № 2/3, S. 239—251.

# КАТОДНАЯ ГИДРОДИМЕРИЗАЦИЯ

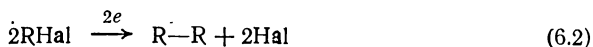
Восстановление органических веществ на катоде часто приводит к образованию соединений с удвоенной молекулярной массой. Эти процессы объединяются под общим термином «реакции катодной гидродимеризации»; они имеют самостоятельное препаративное значение для синтеза бифункциональных соединений [1, 2].

Образование димерных продуктов на катоде возможно в результате различных процессов, среди которых можно выделить следующие:

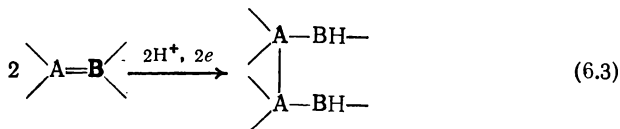
- 1) разряд органических катионов



- 2) катодное отщепление галогена



- 3) восстановление соединений, имеющих в молекуле кратные связи



Реакции этого типа протекают при электровосстановлении карбонильных соединений (альдегидов, кетонов) и ненасыщенных соединений, содержащих кратные углерод-углеродные связи, у которых вблизи кратной связи расположены сильные электроноакцепторные группы (CN, COOR, CONH<sub>2</sub> и т. п.).

Реакция гидродимеризации, как и всякий сложный процесс, протекает через ряд промежуточных стадий, которые состоят в последовательном переносе электронов E и протонов H<sup>+</sup>, одной из стадий этого процесса является образование новой углерод-углеродной связи D. Возможные пути образования димерных продуктов при электровосстановлении можно представить в следующем виде [2].

Пути (I)—(IV) заключаются в том, что димеризация протекает в результате объединения двух свободных радикалов или с участием свободного радикала (радикальная димеризация), пути (V), (VI) допускают воздействие заряженных частиц с молекулами исходного вещества (ионная димеризация). Эти пути существенно различаются по кинетике.



где  $k$  — константа пропорциональности между предельным током и концентрацией.

Из уравнений (6.4) и (6.5) следует, что по мере увеличения концентрации вещества в растворе потенциал первой волны будет смещаться в область более положительных потенциалов, а потенциал второй волны — в область более отрицательных потенциалов, т. е. по мере увеличения концентрации вещества в растворе потенциалы полуволны  $E'_{1/2}$  обеих волн расходятся.

Соответствие  $E'_{1/2}$  и  $E''_{1/2}$  уравнениям (6.4) и (6.5) может служить критерием того, что изучаемое вещество восстанавливается по радикальному механизму [4]. Описанным методом установлено, что по радикальному механизму димеризуются фурфурол, бензальдегид, тропон,  $\alpha$ -ацетилтиофен, а также ионы тропилия, пиридиния и азуленя. По-видимому, по радикальному механизму протекает димеризация ароматических и  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных альдегидов и кетонов.

Рассмотрим влияние условий электролиза на выход димерного продукта при протекании процесса по радикальному механизму. Скорость реакции взаимодействия радикалов пропорциональна квадрату концентрации радикалов в приэлектродном слое. Из этого следует, что для достижения максимального выхода необходимо обеспечить условия, при которых скорость образования радикалов была бы велика, а возможность их дальнейшего восстановления сведена к минимуму. Такие условия создаются при высокой концентрации органического вещества в растворе и потенциале катода ниже, чем это требуется для дальнейшего восстановления образующегося свободного радикала.

Влияние отдельных параметров на процесс гидродимеризации удобно проследить на примере простейшего ароматического кетона — ацетофенона [5]. Основная особенность рассматриваемой реакции состоит в том, что выход гидродимерного продукта мало зависит от материала катода. Так, практически одинаковые выходы соответствующего пинакона получены как на цинковом, так и на медном катоде (рис. 6.1). Определяющим фактором является потенциал катода. Максимальный выход димера наблюдается в области потенциалов, близких к  $E'_{1/2}$  первой полярографической волны восстановления ацетофенона.

$E'_{1/2}$  первой волны для цинкового катода достигается при плотности тока примерно  $0,01 \text{ А/см}^2$ ; по мере дальнейшего увеличения плотности тока выход пинакона уменьшается и в то же время увеличивается выход водорода и метилфенилкарбинола.

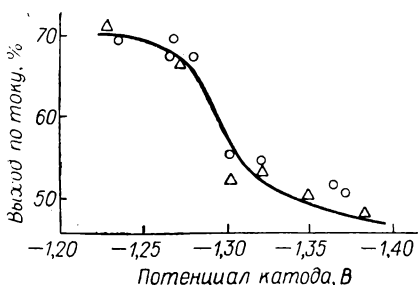


Рис. 6.1. Зависимость выхода пинакона при восстановлении ацетофенона от потенциала цинкового ( $\Delta$ ) и медного ( $\circ$ ) катодов.



Важным условием является правильный выбор рН среды. Установлено, что чем выше рН среды, тем больше выход пинакона. Такая закономерность справедлива, по-видимому, только для кетонов, так как альдегиды в щелочных растворах заметно осмоляются. Таким образом, для осуществления гидродимеризации кетонов целесообразно использовать щелочные растворы.

Интересны данные, касающиеся влияния электролита на процесс гидродимеризации ацетофенона (цинковый катод, 1 н. раствор электролита):

|  |                 |      |      |     |
|--|-----------------|------|------|-----|
| Электролит . . . . .                   | $(C_2H_5)_4NOH$ | LiOH | NaOH | KOH |
| Выход гидродимера по току, % . . . . . | 45              | 52   | 61   | 53  |

Самый высокий выход гидродимера получен в растворах едкого натра, самый низкий — в растворах гидроокиси тетраэтиламмония. Если в этом ряду исключить ионы лития, проявляющие во многих случаях аномальное поведение, можно заметить, что увеличение радиуса ионов и, следовательно, уменьшение их гидратации затрудняют образование гидродимера. Это явление служит косвенным доказательством того, что в данном процессе димеризуются именно свободные радикалы, которые возникают в результате предшествующей протонизации частиц, участвующих в электродном процессе.

Добавление в раствор спирта и диметилформамида повышает выход димерного продукта, что, по-видимому, обусловлено повышением растворимости как самого ацетофенона, так и продуктов его восстановления.

Повышение температуры существенно повышает выход димерного продукта.

Таким образом, для случая радикальной димеризации процесс электролиза следует проводить при потенциале катода менее отрицательном, чем начало подъема второй полярографической волны исходного вещества в водном растворе разбавленной (примерно 1 н.) щелочи при 60—70 °С. Целесообразно добавление органического растворителя — этилового спирта, диметилформамида или ацетонитрила в соотношении с водной фазой 1 : 1.

### 6.1.2. Ионная гидродимеризация

Основным критерием, по которому можно судить о ионном механизме димеризации, является отсутствие стадии одноэлектронного перехода. Вещество на капельном ртутном катоде восстанавливается в одну стадию, причем число электронов  $n$ , участвующих в процессе, рассчитанное по уравнению Ильковича, по мере увеличения концентрации вещества в растворе постепенно снижается от  $n = 2$  при малых концентрациях до  $n = 1$  (рис. 6.2) [6]. Другим критерием является определенная зависимость между отношением предельного тока  $I_{пр}$  к диффузионному  $I_d$  и отношением концентрации

восстанавливаемого вещества  $C_B$  к концентрации в растворе доноров протонов  $C_{H^+}$  [7]:

$$\frac{I_{np}}{I_d} = K \left( \frac{C_B}{C_{H^+}} \right)^{2/3} \quad (6.6)$$

На основании этих критериев можно утверждать, что по ионному механизму протекает гидродимеризация алифатических альдегидов и кетонов и большинства ненасыщенных соединений, имеющих активированную двойную связь, т. е. кратную углерод-углеродную связь, примыкающую к сильно электроноакцепторным группам ( $C \equiv N$ ,  $CONH$ ,  $COOR$ ,  $PO$  и т. п.).

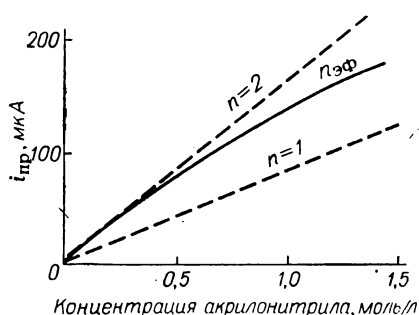


Рис. 6.2. Зависимость эффективного числа электронов  $n_{эф}$ , участвующих в процессе электрохимического восстановления акрилонитрила, от его концентрации [ртутный катод, 0,1 М раствор  $(C_2H_5)_4NBr$ ].

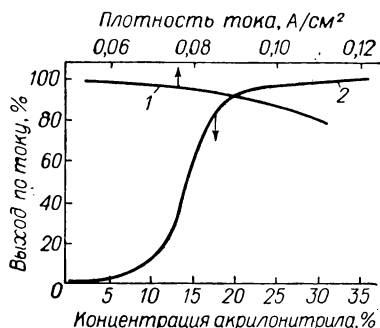


Рис. 6.3. Влияние плотности тока (1) и концентрации акрилонитрила (2) в растворе на выход адиподинитрила.

В случае ионной димеризации потенциал катода не имеет существенного значения. При проведении процесса важно только достигнуть потенциала, при котором начинается восстановление органического вещества. Дальнейшее повышение потенциала не вызывает никаких конкурирующих электрохимических процессов. Несмотря на это, в некоторых случаях материал электрода играет существенную роль. Например, в процессе электровосстановления ацетона и других алифатических кетонов применяется цинковый электрод [8—10]. Высокий выход пинакона при электровосстановлении ацетона получен также на графитовом катоде, покрытом ртутью [11], при электровосстановлении алифатических альдегидов наилучший выход димера достигается на оловянном катоде [12]. Замечено, что цинковый катод в присутствии кетонов и оловянный в присутствии альдегидов подвергаются существенному разрушению. Высказано предположение, что роль материала катода сводится к тому, что анионы образуют с металлом нестойкие металлоорганические соединения, которые как бы стабилизируют органические ионы, что позволяет им диффундировать в глубину раствора, где они могут реагировать с молекулами исходного вещества [13].

Ввиду того что выход димерного продукта определяется как концентрацией органических ионов, образующихся в результате электрохимической реакции, так и концентрацией исходного вещества в приэлектродном слое, процесс должен зависеть как от концентрации исходного вещества в растворе, так и от плотности тока. С увеличением плотности тока выход димерного продукта, как правило, немного снижается. Повышение концентрации вещества существенно повышает выход димерного продукта, однако при слишком

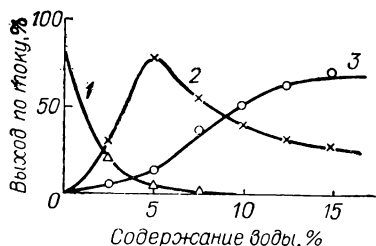


Рис. 6.4. Зависимость выхода продуктов при электрохимическом восстановлении акрилонитрила в системе диметилформамид — вода от концентрации воды: 1 — полиакрилонитрил; 2 — адиподинитрил; 3 — пропионитрил.

на выход димерного продукта онов тетраалкиламмония. Их влияние акрилонитрила:

|                                 |                 |   |  |  |
|---------------------------------|-----------------|---|--|--|
| Катион электролита              | Li <sup>+</sup> | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> |
| Выход адиподинитрила по току, % | 6               | 16  | 55   | 90   |

Следует оговориться, что катионы тетраэтиламмония оказывают положительное влияние почти исключительно на процессы гидродимеризации нитрилов, в других случаях их использование малоэффективно [14].

Изучение адсорбируемости нитрилов в присутствии четвертичных солей аммония показывает, что последние адсорбируются совместно с молекулами нитрила, благодаря чему концентрация нитрила в двойном электрическом слое возрастает [15]. Такая совместная адсорбция, по-видимому, и оказывает благоприятное влияние на выход димерного продукта.

Отдельно должен быть рассмотрен вопрос о роли растворителя. Уменьшение концентрации донора протонов должно благоприятствовать образованию димера. Конечно, уменьшение концентрации донора протонов должно ограничиваться некоторыми пределами, так как в отсутствие донора протонов основным продуктом электролиза будет полимер. Именно такая зависимость была найдена в случае электровосстановления акрилонитрила в смешанном электролите диметилформамид — вода [16] (рис. 6.4). Максимальный выход

высоких концентрациях активированных олефинов могут образовываться олигомеры, вследствие чего выход димерного продукта снижается. Типичная зависимость [2] выхода адиподинитрила от плотности тока и концентрации в растворе акрилонитрила представлена на рис. 6.3.

Выход гидродимера существенно зависит от природы электролита. К сожалению, здесь трудно дать какие-либо общие рекомендации. В большинстве случаев димеризация протекает лучше в щелочных или нейтральных растворах, чем в кислых. Иногда благоприятное влияние

оказывает введение в раствор катионов. Влияние можно проследить на при-

гидродимера получен при содержании воды в диметилформамиде около 5%.

Использование различных растворителей с ограниченной протонодонорной способностью запатентовано для препаративного приготовления адиподинитрила из акрилонитрила [17].

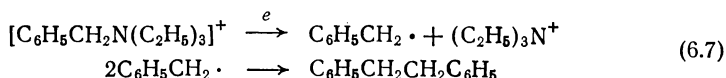
Понижение температуры, как правило, благоприятно сказывается на выходе димерного продукта. Об этом свидетельствуют, например, данные по электровосстановлению акрилонитрила в нейтральном растворе:

|                           |      |       |       |
|---------------------------|------|-------|-------|
| Температура, °С . . . . . | 8—10 | 18—20 | 34—42 |
| Выход по веществу, %      |      |       |       |
| адиподинитрил . . . . .   | 74,2 | 76,4  | 61,2  |
| пропионитрил . . . . .    | 25,8 | 25,6  | 38,8  |

## 6.2. ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ ГИДРОДИМЕРИЗАЦИИ

### 6.2.1. Димеризация при разряде катионов

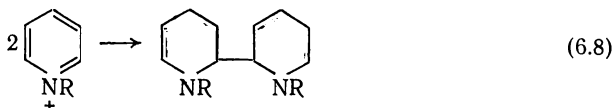
Работами Финкельштейна с сотрудниками [18] показано, что при электролизе четвертичных солей аммония, содержащих в молекуле один ароматический заместитель, происходит образование ароматических радикалов, которые димеризуются:



Этот процесс протекает в среде диметилформамида, в качестве катода рекомендуется использовать алюминий.

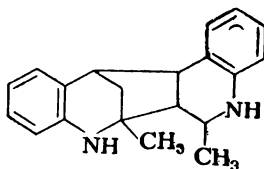
Некоторые реакции этого типа, осуществленные электрохимическим путем, приведены в табл. 6.1.

Димеры образуются также при электролизе солей пиридиния:



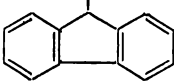
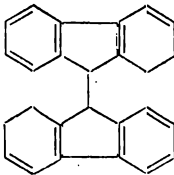
В результате гидродимеризации образуется смесь преимущественно  $\alpha$ ,  $\alpha'$ - и  $\gamma$ ,  $\gamma'$ -дипиридилов [20]. Наилучший выход дипиридилов (48—50%) получен на свинцовом катоде в 20%-ной серной кислоте.

Установлено образование гидродимеров при электролизе кислых растворов хинолина [21], хиназолина [22], хиноксалина [23], лепидина и хинальдина [24]. В последнем случае димер имеет строение:



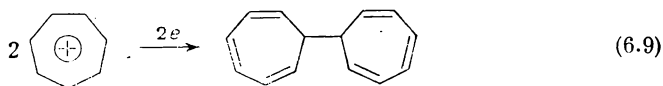
## Димеризация при расщеплении четвертичных солей аммония

Алюминиевый катод, диметилформамид, плотность тока 0,001 А/см<sup>2</sup>.

| Исходное соединение $RR'R''N^+A^-$  |          |              |           | Продукт электролиза   | Выход по току, % | Литература |
|---|----------|--------------|-----------|---|------------------|------------|
| R   | R'       | R''          | A         |   |                  |            |
| $CH_3OC_6H_4CH_2$   | $CH_3$   | $(CH_3)_2$   | $CF_3COO$ | $CH_3OC_6H_4CH_2CH_2C_6H_4OCH_3$  | 15               | 18         |
| $C_6H_5CH(CH_3)$  | $CH_3$   | $(CH_3)_2$   | $NO_3$    | $C_6H_5CH(CH_3)CH(CH_3)C_6H_5$  | 30               | 18         |
| $C_6H_5CH_2$  | $C_2H_5$ | $(C_2H_5)_2$ | $NO_3$    | $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$  | 31,9             | 18         |
| $C_6H_5CH_3$  | $C_2H_5$ | $(CH_3)_2$   | $CF_3COO$ | $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$  | 14,0             | 19         |
| $C_6H_5CH_2$  | $C_6H_5$ | $(CH_3)_2$   | $NO_3$    | $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$  | 35,0             | 18         |
|  | $CH_3$   | $(CH_3)_2$   | $NO_3$    |  | 26,1             | 18         |
| $C_6H_5CH=CHCH_2$   | $C_6H_5$ | $(CH_3)_2$   | $NO_3$    | $C_6H_5CH=CHCH_2CH_2CH=CHC_6H_5$  | 6,0              | 18         |

Механизм образования такого соединения не установлен.

Небензозидные ароматические соединения при полярографическом восстановлении дают одну одноэлектронную волну. Предполагается, что такой процесс приводит к образованию димеров. Например, из тропилия образуется дитропилий [25]:



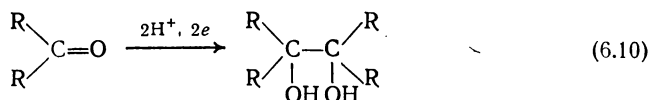
Аналогичный процесс протекает при электровосстановлении трополена [26], циклопентадиенилид пиридиния [27], азулена [28] и трифенилциклопропана [29].

### 6.2.2. Димеризация при катодном удалении галогена

В некоторых случаях при катодном отщеплении галогена протекает реакция, аналогичная известному синтезу Вюрца [см. уравнение (6.2)]. Ввиду отрывочности сведений по данной реакции затруднительно дать какие-либо рекомендации, касающиеся условий проведения процесса. Примеры реакций этого типа приведены в табл. 6.2.

### 6.2.3. Гидродимеризация карбонильных соединений

Гидродимеризация насыщенных карбонильных соединений в общем виде выражается уравнением:



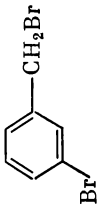

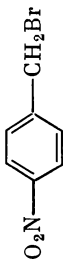

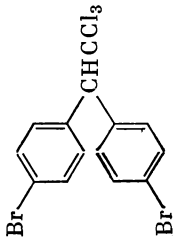
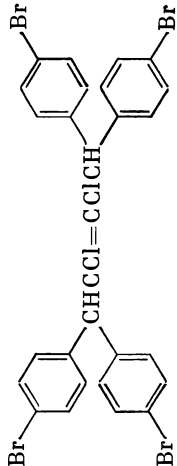
Реакция этого типа известна для алифатических и ароматических альдегидов и кетонов, но нет ни одного примера реакции подобного типа для карбоновых кислот и их производных, содержащих карбонильную группу, таких, как амиды, галогенангидриды и т. п.

Гидродимеризация алифатических альдегидов с высоким выходом по веществу протекает на оловянном и графитовом катодах [12] в растворах фосфатного буфера. Оптимальное значение pH около 9. В более щелочной среде начинаются процессы, связанные с конденсацией альдегида.

По мере удлинения углеродной цепи альдегида существенно снижается общая скорость электрохимического процесса, но выход димерного продукта по вступившему в реакцию альдегиду продолжает оставаться высоким (табл. 6.3) [40, 41].

Из табл. 6.3 ясно, что с увеличением отрицательного индуктивного эффекта заместителя  $\sigma^*$ , связанного с альдегидной группой, а следовательно, с ростом электронной плотности при  $\alpha$ -углеродном атоме скорость восстановления альдегида резко снижается, но выход гидродимера по веществу сохраняется практически постоянным.

Димеризация при катодном удалении галогена

| Исходное соединение   | Продукт электролиза  | Материал катода | Электролит, растворитель                                   | Выход по току, % | Литература |
|---|--|-----------------|--|------------------|------------|
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  | Hg              | KOH, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                       | 27,0             | 30         |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  | $\text{C}_4\text{H}_{10}$  | Cu              | 2 н. NaOH  | 14,5             | 31         |
| $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{I}$  | $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$  | Pb              | 0,5 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$                             | (50,0)<br>3,9    | 31         |
| $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$   | $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$  | Na (Hg)         | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$                               | (50,0)<br>80     | 32         |
|  |  | Hg              | 2 н. LiBr, $\text{CH}_3\text{OH}$                          | (2,5)            | 33         |
|  |  | Hg              | 2 н. LiBr, $\text{CH}_3\text{OH}$                          | (74,0)           | 33         |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCCl}_3$  | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}\equiv\text{CCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$       | Pb              | HCl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                       | 35,0             | 34         |
|  |  | Pb              | $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{CH}_3\text{OH}$ , диоксан | (18,0)           | 35         |

|  |  |                |  |        |    |
|--|--|----------------|--|--------|----|
|  |  | <b>Hg</b>      | 0,4M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> ,<br>CH <sub>3</sub> CN | (96,3) | 36 |
|  |  | <b>Pb</b>      | HCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  | —      | 38 |
|  |  | <b>Na (Hg)</b> | —  | —      | 37 |
|  |  | <b>Hg</b>      | LiCl, CH <sub>3</sub> OH   | —      | 39 |



Таблица 6.3

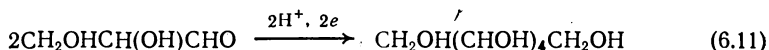
## Гидродимеризация алифатических альдегидов

Оловянный катод, концентрация альдегида 25% (об.), pH 9, температура 3—7 °С.

| Альдегид              | $\sigma^*$ | Выход по току, % |         | Выход по веществу гидродимера, % |
|-----------------------|------------|------------------|---------|----------------------------------|
|                       |            | спирт            | гликоль |                                  |
| Пропионовый . . . . . | —0,100     | 6,8              | 69,4    | 90                               |
| Масляный . . . . .    | —0,115     | 0,6              | 54,5    | 90                               |
| Гептиловый . . . . .  | —0,162     | 0,0              | 9,8     | 90                               |

Попытки осуществить гидродимеризацию формальдегида в водном растворе долгое время не приводили к положительным результатам. Это объясняется, по-видимому, почти количественной гидратацией формальдегида, в результате которой концентрация свободного альдегида в водном растворе очень низка [42, 43]. Димеризацию формальдегида удалось осуществить лишь на графитовом катоде при регулировании pH в пределах 2—5 [44].

Из других алифатических альдегидов следует отметить гидродимеризацию глицеринового альдегида [45]:



На цинковом катоде в 0,5 н. растворе сульфата натрия при pH 4—6, плотности тока 0,04 А/см<sup>2</sup>, концентрации глицеринового альдегида 10% и температуре 20 °С выход гексита по веществу достигает 75—80% при выходе по току 55—70%.

При электровосстановлении алифатических кетонов значительный выход димерного продукта удалось получить только для ацетона [46]. На цинковом катоде в 1 н. растворе едкого натра при плотности тока 0,06 А/см<sup>2</sup> и температуре 15—18 °С ацетон восстанавливается до пинакона с выходом по току 36—42% [8].

В аналогичных условиях высшие алифатические кетоны образуют гидродимеры с более низким выходом, причем выходы быстро падают по мере удлинения углеродной цепи (табл. 6.4) [9, 10].

Таблица 6.4

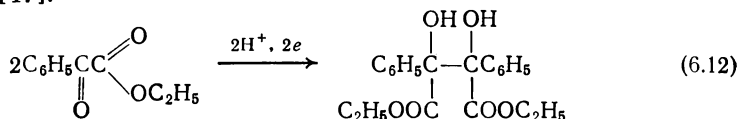
## Гидродимеризация ароматических кетонов

Цинковый катод, 0,5 н. NaOH, 0,011 А/см<sup>2</sup>.

| Кетон                      | $\Sigma\sigma^*$ | Выход по току, % |         | Выход гидродимера по веществу, % |
|----------------------------|------------------|------------------|---------|----------------------------------|
|                            |                  | спирт            | гликоль |                                  |
| Ацетон . . . . .           | 0,00             | 33               | 49,0    | 60,0                             |
| Метилэтилкетон . . . . .   | —0,10            | 58               | 10,5    | 15,3                             |
| Циклогексанон . . . . .    | —0,18            | 59               | 9,0     | 13,6                             |
| Диэтилкетон . . . . .      | —0,20            | 16               | 0,2     | 1,3                              |
| Пинаколи . . . . .         | —0,30            | 11               | —       | 0,0                              |
| Метилгексилкетон . . . . . | —0,20            | 23               | —       | 0,0                              |

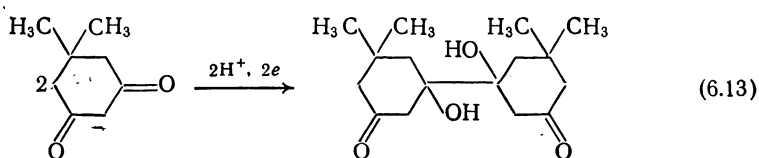
Из табл. 6.4 следует, что одним из основных факторов, определяющих выход димерного продукта, является электронная плотность при углеродном атоме карбонильной группы. По мере увеличения отрицательного индуктивного эффекта заместителей  $\Sigma\sigma^*$  выход димерного продукта резко снижается, и уже диэтилкетон и пинаколин образуют димерные продукты с незначительным выходом. Отсюда можно сделать вывод, что метод катодной димеризации неприменим для высших незамещенных алифатических кетонов.

Эфир фенилглиоксиловой кислоты образует гидродимер только при восстановлении однозарядным магнием, генерируемым электролитически [47]:



В обычных условиях электролитического восстановления это соединение не образует димерных продуктов.

Несколько особо ведут себя diketоны: они более склонны к реакциям гидродимеризации. Например, описана реакция гидродимеризации димедона [48]:



Ароматические альдегиды и кетоны (табл. 6.5) обладают значительно большей склонностью к образованию гидродимерных продуктов [49]. Лучшие выходы гидродимеров получают, как правило, в щелочных растворах.

При восстановлении ацетофенона [5] в 1 н. растворе едкого натра, содержащего 30% этилового спирта, на медном катоде при плотности тока 0,02 А/см<sup>2</sup> и температуре 50 °С выход 1,2-дифенил-1,2-диметилгликоля по току составляет около 75%.

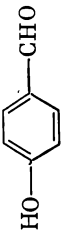


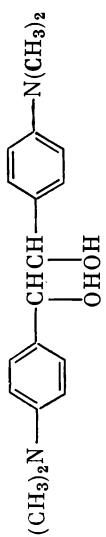


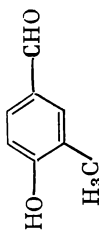
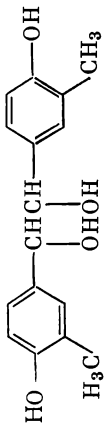
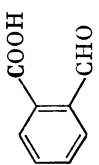
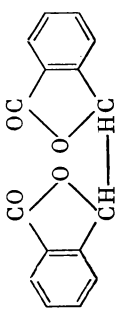
Как видно из табл. 6.5, выход димерного продукта существенно зависит от природы заместителей в ароматическом ядре. Например, заместители, находящиеся в пара-положении в молекуле ацетофенона, так влияют на выход гидродимера [60]:

|                              |      |      |                 |                  |                     |
|------------------------------|------|------|-----------------|------------------|---------------------|
| Заместитель . . . . .        | H    | OH   | NH <sub>2</sub> | OCH <sub>3</sub> | NHCOCH <sub>3</sub> |
| Выход гидродимера по току, % | 73,0 | 77,0 | 62,6            | 11,4             | 6,7                 |

В данном случае при введении электроотрицательных заместителей в результате эффекта сопряжения повышается электронная плотность в орто- и пара-положениях. Это приводит к росту потенциала восстановления карбонильной группы и соответственно к уменьшению выхода димерного продукта.

Таблица 6.5

## Гидродимеризация ароматических альдегидов и кетонов

| Исходное соединение  | Продукт электролиза  | Материал катода | Электролит    | Выход по току, (по веществу), % | Литература |
|--|--|-----------------|---------------|---------------------------------|------------|
| $C_6H_5CHO$<br>     | $C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5$<br>         | Cu              | $CH_3COONa$   | 50—60                           | 50         |
| $(CH_3)_2N-CHO$<br> | $(CH_3)_2N-CH(OH)CH(OH)N(CH_3)_2$<br>  | Hg              | $CH_3COOK$    | 95,0                            | 51         |
| $CH_3COHN-CHO$<br>  | $CH_3COHN-CH(OH)CH(OH)NHC(=O)CH_3$<br> | Hg              | KOH           | 97,0                            | 52         |
|                     |                                        | Ni              | $CH_3COOK$    | 79,0                            | 53         |
|                     |                                        | Hg              | KOH           | 80,0                            | 54         |
|  |  |                 | Калиевая соль | (79,0)                          | 55         |



Продолжение табл. 6.5

| Исходное соединение      | Продукт электролиза | Материал катода | Электролит   | Выход по току (по веществу), % | Литература |
|--------------------------|---------------------|-----------------|--|--------------------------------|------------|
|                          |                     | Cu              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   | 40—36                          | 61         |
| $C_6H_5COC_6H_5$         |                     | Pt              | CH <sub>3</sub> COOK   | 73                             | 50         |
|                          |                     | Cu (Hg)         | CH <sub>3</sub> COOK   | 60—65                          | 58         |
|                          |                     | Sn              | NaOH   | 14,0 (77,0)                    | 62—63      |
| $C_6H_5CCH_2CC_6H_5$<br> |                     | Hg              | 0,2 н.<br>(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCIO <sub>4</sub> ,<br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> | —                              | 64—66      |
|                          |                     | Hg              | KOH  | 74,2                           | 67         |

|  |  |    |  |           |    |
|--|--|----|--|-----------|----|
|  |  | Hg | CH <sub>3</sub> COOK                     | 80,3      | 67 |
|  |  | Hg | KOH                                      | 97,0      | 67 |
|  |  | Hg | KOH                                      | 19,8      | 60 |
|  |  | Hg | KOH                                      | 28,3      | 66 |
|  |  | Sn | CH <sub>3</sub> COOK                     | 28,3 (56) | 68 |
|  |  | Hg | Фосфатный<br>буфер, тетра-<br>гидрофуран | —         | 69 |

## 6.2.4. Гидродимеризация активированных ненасыщенных соединений

$\alpha$ ,  $\beta$ -Ненасыщенные карбоновые кислоты и их производные. Наиболее хорошо изученным случаем катодной гидродимеризации активированных олефинов являются реакции, происходящие при электролизе карбоновых кислот и их производных. Особенно подробно исследована гидродимеризация акрилонитрила. Внимание исследователей было сосредоточено на этой реакции благодаря тому, что она открывает наиболее короткий путь синтеза адиподинитрила. Этот процесс осуществлен в промышленном масштабе [17, 70]. При электровосстановлении акрилонитрила на металлах с высоким перенапряжением водорода в средах, обладающих ограниченной протонодонорной способностью, или в присутствии поверхностно-активных катионов [2, 17], преимущественно тетраалкиламмониевых солей, адиподинитрил может быть получен с выходом, близким к теоретическому. В аналогичных условиях проведен электролиз многочисленных  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кислот и их производных (табл. 6.6).

Как видно из табл. 6.6, удлинение углеродной цепи алифатического остатка, находящегося в  $\beta$ -положении, снижает выход димерного продукта. Так, при электролизе в сравнимых условиях выход димерных продуктов из ненасыщенных нитрилов структуры  $R'CH=CR''CN$  изменяется следующим образом [71, 72]:

|                      |       |      |        |        |           |
|----------------------|-------|------|--------|--------|-----------|
| $R'$                 | ..... | H    | H      | $CH_3$ | H         |
| $R''$                | ..... | H    | $CH_3$ | H      | $CH_2=CH$ |
| Выход гидродимера, % | ..... | 70,1 | 12,8   | 56,8   | 52,0      |

В случае сложных эфиров  $CH_2=CHCOOR$  удлинение углеродной цепи эфирного остатка также снижает выход димерного продукта. Например, в ряду эфиров акриловой кислоты [72]:

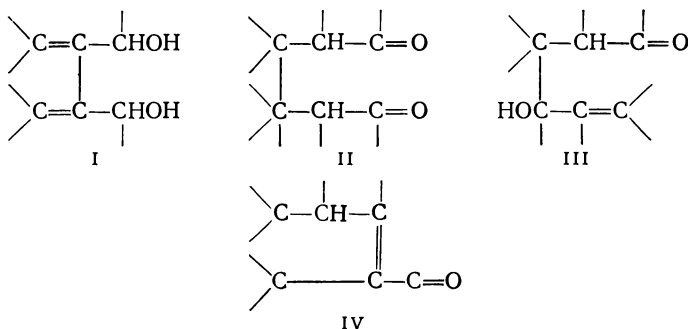
|                      |       |     |        |          |          |
|----------------------|-------|-----|--------|----------|----------|
| R                    | ..... | H   | $CH_3$ | $C_2H_5$ | $C_4H_9$ |
| Выход гидродимера, % | ..... | нет | 13,8   | 4,3      | 0,6      |

Сама акриловая кислота, как недавно показано, образует гидродимер лишь в апротонном растворителе, например диметилсульфоксиде [73].

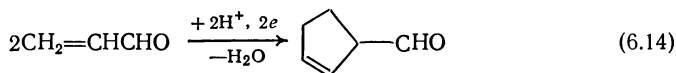
Как правило, наличие в молекуле ароматического ядра или сопряженной системы углерод-углеродных связей облегчает образование димерного продукта.

$\alpha$ ,  $\beta$ -Ненасыщенные альдегиды и кетоны. В  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединениях двойная связь восстанавливается раньше, чем карбонильная группа. В результате восстановления этих соединений возможно образование гидродимеров нескольких типов. Если углеродный скелет ненасыщенного карбонильного соединения

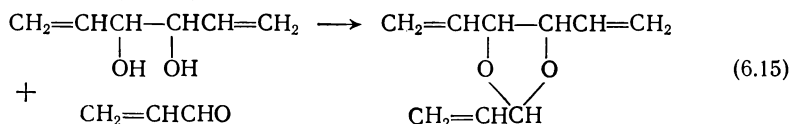
представить как  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ , то в результате гидродимеризации могут образоваться гликоль (I), дикетон (II) и  $\gamma$ -гидроксикетон (III):



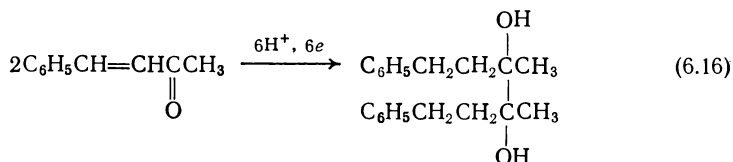
Иногда образующиеся продукты подвергаются дальнейшим химическим превращениям. Так, дикетон II легко циклизуется, и циклический третичный спирт подвергается дегидратации до  $\alpha, \beta$ -ненасыщенного карбонильного соединения IV. Например, акролеин при электровосстановлении образует цикlopентеновый альдегид [82]



который при более отрицательном потенциале может подвергаться дальнейшему восстановлению. Вследствие одновременного протекания нескольких реакций катодная гидродимеризация ненасыщенных альдегидов и кетонов протекает неселективно и приводит к образованию смеси продуктов. Кроме того, образующийся при восстановлении акролеина дивинилгликоль вступает в реакцию с присутствующим в растворе акролеином, образуя соответствующий ацеталь:



В противоположность алифатическим ненасыщенным альдегидам и кетонам соответствующие ароматические аналоги образуют димеры обычного пинаконового восстановления. Например, гидродимеризация бензальдегидона выражается уравнением [83]:



Аналогично протекает димеризация некоторых стероидных кетонов [84–86] и циклогексадиенона [87]. Интересно отметить, что



Гидродимеризация ненасыщенных карбоновых кислот и их производных

| Исходное соединение | Продукт электролиза | Материал катоды | Электролит | Выход по току (по веществу), % | Литература |
|---------------------|---------------------|-----------------|------------|--------------------------------|------------|
|---------------------|---------------------|-----------------|------------|--------------------------------|------------|

## Ненасыщенные кислоты

|   |   |        |  |      |    |
|---|---|--------|--|------|----|
| $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$                                 | $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$   | Na(Hg) | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ ,<br>10% $\text{H}_2\text{O}$ | (70) | 73 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$                     | $\text{CH}_2=\text{CHCHCH}_2\text{COOH}$<br> <br>$\text{CH}_2=\text{CHCHCH}_2\text{COOH}$   | Hg     | $\text{H}_2\text{SO}_4$                                    | 70   | 74 |
| $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH}$           | $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{COOH}$<br> <br>$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{COOH}$                     | Hg     | $\text{H}_2\text{SO}_4$                                    | 23,3 | 75 |
| $\mu\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH}$         | $\mu\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{COOH}$<br> <br>$\mu\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{COOH}$                 | Hg     | $\text{H}_2\text{SO}_4$                                    | 6,6  | 75 |
| $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH}$ | $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{COOH}$<br> <br>$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{COOH}$ | Hg     | $\text{H}_2\text{SO}_4$                                    | 55,5 | 75 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$               | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{COOH}$<br> <br>$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{COOH}$                             | Hg     | $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,<br>$\text{HCl}$                | 75   | 76 |

α, β-Ненасыщенные сложные эфиры

|   |  |    |            |  |    |
|---|--|----|------------|--|----|
| $\text{CH}_3=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$                               | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOC}_2\text{H}_5$   | Hg | Соль Макки | 74—84                                    | 77 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$                      | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{CHCH}_3$                        | Hg | То же      | 100<br>(23,4)                            | 78 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$                   | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{CHCH}_3$                        | Hg | »          | 66,2                                     | 78 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$              | Hg | »          | 57,0                                     | 78 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$                      | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$   | Hg | »          | 61,5 (цис-изомер)<br>80,0 (транс-изомер) | 78 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$             | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ | Hg | »          | 90,0                                     | 77 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$                      | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ | Hg | »          | 28,0                                     | 77 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$                      | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ | Hg | »          | 70,0                                     | 78 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$                      | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ | Hg | »          | 45,0                                     | 78 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$                      | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ | Hg | »          | 66,0                                     | 78 |

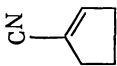
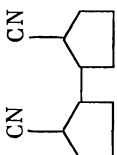
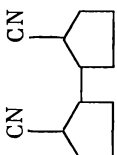
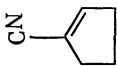
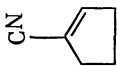
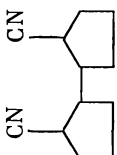
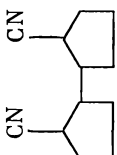
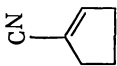
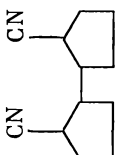
| Исходное соединение | Продукт электролиза | Материал катода | Электролит | Выход по току (по веществу), % | Литература |
|---------------------|---------------------|-----------------|------------|--------------------------------|------------|
|---------------------|---------------------|-----------------|------------|--------------------------------|------------|

Амиды  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кислот

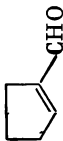

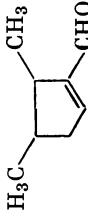
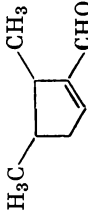
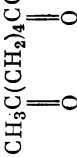
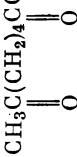
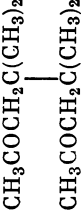
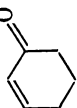
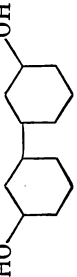
|   |   |    |            |      |    |
|---|---|----|------------|------|----|
| $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$                               | $\text{H}_2\text{NOC}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}_2$                                    | Hg | Соль Макки | 39,6 | 77 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$          | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOC}(\text{CH}_2)_4\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | Hg | То же      | 73,3 | 77 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$                          | Hg | »          | 61,4 | 77 |
|   | $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$                          |    |            |      |    |

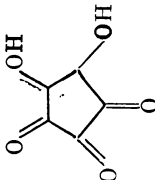
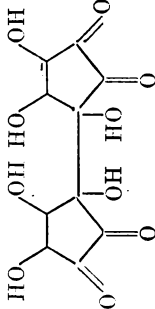
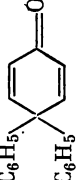
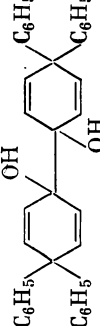
 $\alpha$ ,  $\beta$ -Ненасыщенные нитрилы

|  |   |    |   |       |    |
|--|---|----|---|-------|----|
| $\text{CH}_2=\text{CHCN}$                      | $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$   | Pb | » | 100   | 79 |
| $\text{CH}_2=\text{CCN}$<br> <br>$\text{CH}_3$ | $\text{NCCH}(\text{CH}_2)_2\text{CHCN}$<br> <br>$\text{CH}_3$                         | Hg | » | 75,3  | 77 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCN}$             | $\text{NCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$       | Hg | » | 87    | 77 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2\text{CN}$ | $\text{CH}_2=\text{CHCHCH}_2\text{CN}$<br> <br>$\text{CH}_2=\text{CHCHCH}_2\text{CN}$ | Hg | » | 88    | 77 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCN}$          | $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{CN}$<br> <br>$(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{CN}$ | Hg | » | 87—93 | 77 |

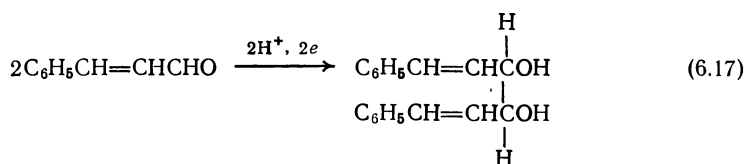
|   |   |  |    |            |      |    |
|---|---|--|----|------------|------|----|
| $C_2H_5CH=CHCN$   |  | $NCCH_2CHCHCH_2CN$<br>$\begin{array}{c}   \quad   \\ H_5C_2 \quad C_2H_5 \end{array}$<br> | Hg | »          | 58   | 77 |
| $CH_2=C(CH_2)_2CN$  |    | $NC(CH_2)_2CH(CH_2)_2CH(CH_2)_2CN$   | Hg | »          | 29   | 77 |
| $CH=CHCN$<br>$ $<br>$CH_2CH_2CN$  |  | $NCCH_2CH=CHCH_2CN$<br>$NCCH_2CH_2CH_2CH_2CN$  | Zn | $K_3HPO_4$ | 10,2 | 81 |
|                      |    |   | Hg | Соль Макки | 66,4 | 77 |
| $CH=CHCN$<br>$ $<br> |    |  | Hg | То же      | 60,3 | 77 |

Гидродимеризация ненасыщенных альдегидов и кетонов

| Исходное соединение   | Продукт электролиза  | Материал катода | Электролит, растворитель   | Выход (по веществу), % | Литература |
|---|--|-----------------|--|------------------------|------------|
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$  | <br> | Hg              | Соль Макки, вода   | (16)                   | 82         |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$   |    | Hg              | $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,<br>$\text{CH}_3\text{COOH}$ ,<br>$\text{CH}_3\text{CN}$ | более 90               | 89         |
| $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$   | <br> | Hg              | Соль Макки   | —                      | 90         |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$   | <br> | Hg              | $\text{CH}_3\text{COOK}$   | 80                     | 91         |
|  |    | Hg              | $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,<br>$\text{CH}_3\text{CN}$                               | до 90                  | 92         |
|   |  | Hg              | 1 н. $\text{NaOH}$ ,<br>1 н. $\text{KCl}$  | (80)                   | 93         |

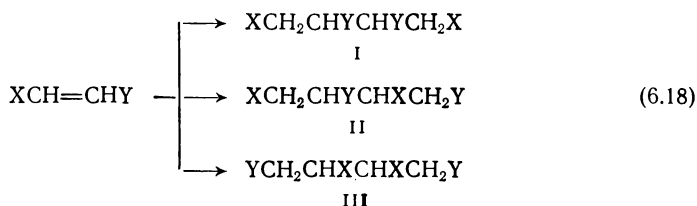
|   |   |    |   |      |    |
|---|---|----|---|------|----|
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCH}=\text{CH}_2$                                     | $\text{CH}_2=\text{CHCO}(\text{CH}_2)_1\text{COCH}=\text{CH}_2$                                       | Zn | $\text{CH}_3\text{COOK}$                                      | 45   | 94 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$                          | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ | Hg | Соль Макки,<br>ДМФА   | 44   | 83 |
|  |                     | Hg | 0,5 M HCl   | —    | 83 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$                            | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$   | Hg | $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ ,<br>ДМФА                 | (8)  | 95 |
|  |                     | Hg | —   | (96) | 87 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHOH}$   | Cu | $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,<br>$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 60   | 88 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$                | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$                                 | Hg | LiCl,<br>HCl  | 88   | 96 |

коричный альдегид подвергается гидродимеризации даже без восстановления кратных связей с образованием дистирилгликоля [89]:



Примеры бимолекулярного восстановления  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов и кетонов приведены в табл. 6.7.

$\alpha, \beta$ -Диактивированные олефины. Если соединение имеет электроакцепторные группы как при  $\alpha$ -, так и при  $\beta$ -углеродном атоме, могут образовываться гидродимеры нескольких структур:



При  $\text{X} = \text{Y}$  димеры, как правило, образуются с небольшим выходом. Примером может служить нитрил малеиновой кислоты [77]. Если  $\text{X}$  и  $\text{Y}$  различны, то выходы димеров существенно возрастают, причем тип димера определяется природой заместителей (табл. 6.8).

Т а б л и ц а 6.8

Влияние заместителей на выход димеров при гидродимеризации диактивированных олефинов  $\text{XCH}=\text{CHY}$  [97]

| X                               | Y                               | Выход димеров, % |                         |    |     |
|---------------------------------|---------------------------------|------------------|-------------------------|----|-----|
|                                 |                                 | общий            | I                       | II | III |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ | 44               | Симметричный гидродимер |    |     |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ | CN                              | 55               | 100                     | —  | —   |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ | $\text{COOC}_2\text{H}_5$       | 96               | 77                      | 23 | —   |
| $\text{COOC}_2\text{H}_5$       | $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$     | 96               | 66                      | 31 | 2   |
| CN                              | $\text{COOC}_2\text{H}_5$       | 84               | —                       | 5  | 95  |

$\alpha, \beta$ -Ненасыщенные углеводороды. Ненасыщенные алифатические углеводороды, имеющие сопряженную систему кратных углерод-углеродных связей, и некоторые ароматические углеводороды способны при катодном восстановлении образовывать гидродимеры (табл. 6.9).

## Гидродимеризация углеводородов

Ртутный катод, электролит — соль Макки.

| Исходное соединение   | Продукт электролиза   | Выход по току, % | Литература |
|---|---|------------------|------------|
|   |   | 69               | 99         |
|   |   | 82               | 99         |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}_2$<br> | $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{CHCH}_3$<br> | —                | 100        |
|   |   | 66               | 100        |

Поздеева и Волкова [98] при исследовании полярографического восстановления индена наблюдали одноэлектронную волну и высказали предположение, что в результате восстановления образуется гидродимер, однако выделить его не удалось. И только Байзером, который употреблял для электролиза концентрированные растворы соли Макки, хорошо растворяющие углеводороды, были изолированы продукты бимолекулярного восстановления 9-бензальфлуорена, дивинилбензола и винилпиридина [99, 100].

**Прочие соединения, содержащие активированную кратную связь.** Имеются сообщения о катодной димеризации олефинов, в молекулах которых имеются фосфорсодержащие функциональные группы, — фосфонатов, фосфонитов и окисей фосфинов [101]. В общем виде реакция, например, в случае окиси фосфина может быть выражена уравнением:

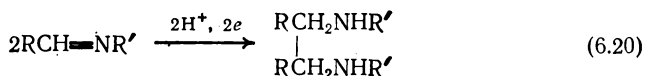


Отмечается образование гидродимеров при электровосстановлении ненасыщенных соединений, содержащих сульфоксидную группу [102].

Интересны сведения, касающиеся гидродимеризации азометиновых соединений. Кононенко, Безуглый и Дмитриев [103] показали,



что азометиновые соединения ароматического ряда в диметилформамиде проявляют одноэлектронную волну, и высказали предположение, что восстановление этих соединений протекает по уравнению:

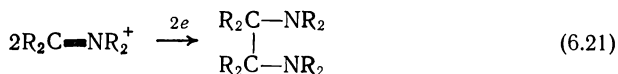


Препаративные электролизы по гидродимеризации оснований Шиффа проведены с использованием свинцового [104] и ртутного [105] катодов. В последнем случае в качестве растворителя применяли смесь этилового спирта, метилацетата и воды в соотношении 5 : 3 : 1, в качестве электролита — бромид тетраэтиламмония. В этих условиях получены следующие выходы димерных продуктов [106]:

| R   | R'  | Выход димера, % | R  | R'  | Выход димера, % |
|---|---|-----------------|--|---|-----------------|
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 47,4            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                  | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                | 63,8            |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | 45,0            | CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 25,2            |
| CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | 36,0            | CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                | 62,0            |
| CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 66,5            | ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | 22,6            |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 36,6            | ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | 31,6            |

Восстановление *N*-( $\alpha$ -метилбензильден)бензиламина на ртутном катоде в присутствии оптически активных четвертичных солей аммония приводит к образованию оптически активного продукта димеризации [107].

Соли аммония на ртутном катоде подвергаются одноэлектронному восстановлению с образованием свободных радикалов (обнаружены методом ЭПР), которые димеризуются [108]:



### 6.3. ГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ

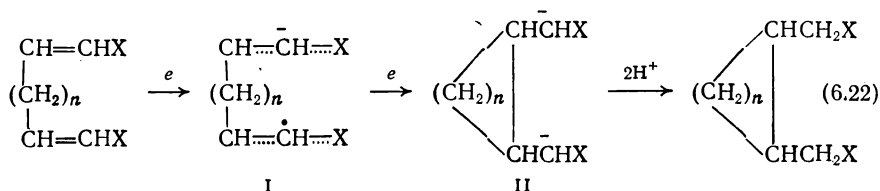
Если в молекуле органического вещества имеются две функциональные группы, каждая из которых способна вступать в реакцию гидродимеризации, то в некоторых случаях в процессе восстановления может образовываться цикл. Впервые это было показано на примере образования дициандициклобензила в результате электровосстановления нитрила винилакриловой кислоты [109, 110]. В дальнейшем таким образом были получены разнообразные циклические соединения, содержащие пяти- и шестичленные циклы (табл. 6.10). Условия, необходимые для проведения гидроциклизации, практически не отличаются от применяемых для гидродимеризации ненасыщенных соединений.

Большое влияние на процесс гидродимеризации оказывает потенциал катода [111]. Например, выход циклического продукта при

электрoлизe диэтил-2,6-октадиендиoата-1,8 ( $E_{1/2} = -1,61$  В) по мере уменьшения потенциала катода резко снижается [112]:

|   |       |       |       |      |
|---|-------|-------|-------|------|
| Потенциал катода, В . . . . .               | -1,85 | -1,95 | -2,05 | -2,5 |
| Выход циклического продукта,<br>% . . . . . | 98,0  | 38,3  | 17,1  | 1,7  |

Наблюдаемую зависимость можно объяснить тем, что после присоединения молекулой органического вещества первого электрона возникает переходное состояние, включающее электролитическое восстановление обеих связей:



С такой точки зрения обе активирующие группы стабилизируют переходное состояние в большей или меньшей степени в зависимости от легкости образования кольца. Образующийся на поверхности ртутного электрода анион-радикал  $\dot{\text{I}}$  восстанавливается дальше до бианиона  $\text{II}$ , который, реагируя с водой или другим донором протонов, образует конечный продукт восстановления.

Реакция гидроциклизации выгодно отличается от реакции гидродимеризации тем, что поскольку обе группы, по которым протекает образование новой углерод-углеродной связи, находятся в одной молекуле, концентрация исходного вещества не влияет на соотношение между линейными и циклическими продуктами восстановления.

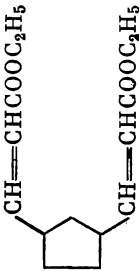
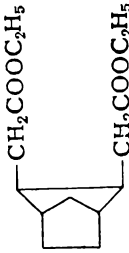
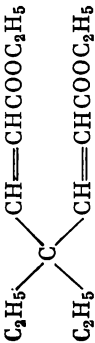
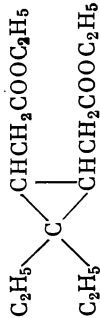
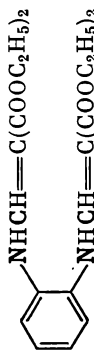
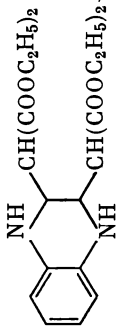
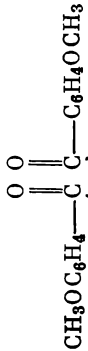
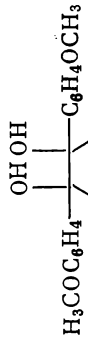
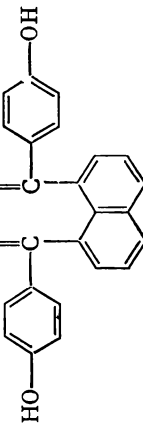
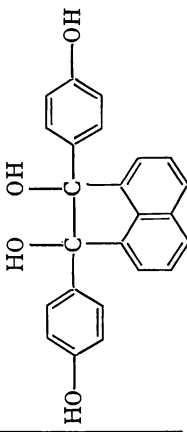
Образование циклов наблюдалось также при электровосстановлении diketонов с близко расположенными карбонильными группами [113], а также при дегалогенировании некоторых соединений [см. гл. 7].

#### 6.4. ПЕРЕКРЕСТНОЕ СОЧЕТАНИЕ

Как уже сказано в первом разделе, процесс электровосстановления  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных нитрилов по существу является способом генерации ионов, которые реагируют с присутствующим в растворе нитрилом. Если в раствор, содержащий нитрил А, добавить второй более трудно восстанавливаемый компонент В, способный к реакциям нуклеофильного присоединения, то при электролизе такого раствора возможно образование продукта перекрестного сочетания НАВН, причем для получения высокого выхода этого продукта электролиз нужно вести в присутствии значительного избытка вещества В.

Гидроциклизация активированных олефинов и дицианов на ртутном катоде

| Исходное соединение                              | Продукт электролиза  | Электролит, растворитель | Выход по току (по весовому), % | Литература |
|--|--|--------------------------|--------------------------------|------------|
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCN}^*$          | $  \begin{array}{c}  \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \\    \qquad \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2, \text{CN}  \end{array}  $ | NaOH                     | 8,0                            | 109        |
| $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCN}$               | $  \begin{array}{c}  \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \\    \qquad \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2, \text{CN}  \end{array}  $ | Соль Макки               | 15                             | 111        |
| $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCN}$               | $  \begin{array}{c}  \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \\    \qquad \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2, \text{CN}  \end{array}  $ | То же                    | 41                             | 111        |
| $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ | $  \begin{array}{c}  \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \\    \qquad \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2, \text{CN}  \end{array}  $ | »                        | 89                             | 111        |
| $\text{OCH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$           | $  \begin{array}{c}  \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \\    \qquad \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2, \text{CN}  \end{array}  $ | »                        | 100                            | 111        |
| $\text{OCH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$           | $  \begin{array}{c}  \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \\    \qquad \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2, \text{CN}  \end{array}  $ | »                        | 100                            | 111        |
| $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ | $  \begin{array}{c}  \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \\    \qquad \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2, \text{CN}  \end{array}  $ | »                        | 100                            | 111        |
| $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ | $  \begin{array}{c}  \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \\    \qquad \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2, \text{CN}  \end{array}  $ | »                        | 100                            | 111        |

|   |  |   |      |     |
|---|--|---|------|-----|
|  |  | »   | 37   | 111 |
|  |  | »   | 98   | 111 |
|  |  | »   | 86   | 111 |
|  |   | 2 н. KOH,<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                 | (50) | 113 |
|  |  | 2 н. NaOH,<br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 10   | 113 |

\* Электролиз на графитовом катоде.

Нужно иметь в виду, что  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные нитрилы сами по себе являются веществами, хорошо вступающими в реакции нуклеофильного присоединения, поэтому продукты перекрестного сочетания можно также получать при электролизе легковосстанавливающихся веществ, способных образовывать ионы в присутствии избытка  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных нитрилов.

Рассмотрим основные закономерности реакции перекрестного сочетания на примере электролиза смеси акрилонитрила и метилакрилата [129]. На фоне хлорида лития наблюдаются две волны: первая ( $E_{1/2} = -1,93$  В) соответствует восстановлению метилакрилата,

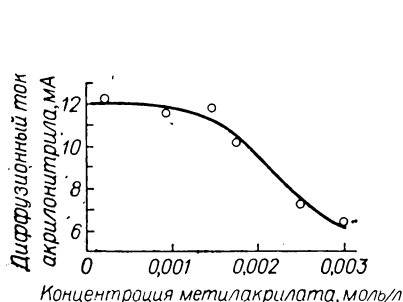


Рис. 6.5. Влияние добавок метилакрилата на диффузионный ток акрилонитрила (концентрация акрилонитрила 0,005 моль/л).

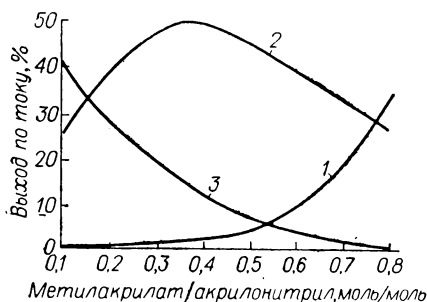
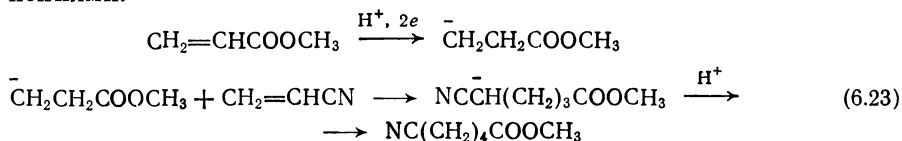


Рис. 6.6. Зависимость выхода эфира  $\omega$ -цианвалериановой кислоты от мольного соотношения метилакрилат/акрилонитрил:

1 — диметиладипинат; 2 — эфир  $\omega$ -цианвалериановой кислоты; 3 — адиподипнитрил.

вторая ( $E_{1/2} = -2,16$  В) — восстановлению акрилонитрила. Присутствие в растворе акрилонитрила не влияет на высоту волны восстановления метилакрилата, в то время как по мере увеличения концентрации метилакрилата в растворе наблюдается отчетливое уменьшение волны акрилонитрила (рис. 6.5). Такая закономерность объясняется тем, что анионы метилакрилата, образующиеся при потенциале  $-1,93$  В, реагируют с нейтральными молекулами акрилонитрила, снижая их концентрацию в приэлектродном слое, т. е. образование продукта перекрестного сочетания эфира  $\omega$ -цианвалериановой кислоты выражается двумя последовательными уравнениями:



Таким образом, в данной реакции акрилонитрил выступает в роли акцептора анионов.

Очень характерная зависимость влияния мольного отношения акрилонитрил : метилакрилат на образование эфира  $\omega$ -цианвалериановой кислоты представлена на рис. 6.6. При десятикратном моль-

ном избытке акрилонитрила по отношению к метилакрилату наблюдается заметное образование адиподинитрила. По мере уменьшения избытка акрилонитрила выход эфира  $\omega$ -цианвалериановой кислоты возрастает и проходит через максимум при мольном отношении 5 : 2. Интересно отметить, что выход продукта перекрестного сочетания существенно зависит от материала электрода. Так, при проведении процесса в 1 н. растворе фосфата калия при мольном отношении акрилонитрил: метилакрилат = 9 : 2 на различных электродных материалах получены следующие данные:

|   |        |      |      |      |      |     |
|---|--------|------|------|------|------|-----|
| Материал катода . . . . .                                 | Графит | Sn   | Pb   | Cd   | Hg   | Al  |
| Выход эфира $\omega$ -цианвалериановой кислоты по току, % | 50,4   | 31,0 | 25,5 | 22,5 | 17,3 | 1,0 |

Наилучший выход продукта перекрестного сочетания получен на графитовом катоде. Введение в раствор четвертичных солей аммония практически не влияет на выход эфира  $\omega$ -цианвалериановой кислоты, но заметно повышает выход адиподинитрила, и при определенных условиях только эти два вещества становятся продуктами электролиза. Вероятно, катионы тетраэтиламмония влияют на адсорбцию акрилонитрила, но не влияют на адсорбцию метилакрилата.

Другим примером реакции этого типа может служить перекрестное сочетание акрилонитрила и ацетона [126]. И в этом процессе одним из основных факторов, определяющих выход димерного продукта, является соотношение исходных компонентов. Максимальный выход  $\gamma$ -метил- $\gamma$ -гидроксивалеронитрила получен при мольном соотношении ацетон : акрилонитрил = 10. Как показали поляризационные измерения, ацетон восстанавливается легче акрилонитрила, который и в данном процессе выполняет роль акцептора катодно генерируемых ионов.

Интересны данные по перекрестному сочетанию ацетона и акрилонитрила на ртутном катоде при контролируемом потенциале  $-1,2$  В, достаточном для восстановления только ацетона [130]. При изменении соотношения между ацетоном и акрилонитрилом в этих условиях наблюдается два отчетливых максимума (рис. 6.7). Первый максимум, при мольном избытке ацетона 2,8, соответствует выходу продукта перекрестного сочетания около 70%, второй, более пологий максимум, возникает при мольном избытке ацетона 12. По кривым дифференциальной емкости и электрокапиллярным кривым установлено, что первый максимум выхода  $\gamma$ -метил- $\gamma$ -гидроксивалеронитрила лежит в области преимущественной адсорбции на поверхности ртутного катода акрилонитрила. Так как в кислых растворах ацетон является более легко восстанавливаемым соединением,

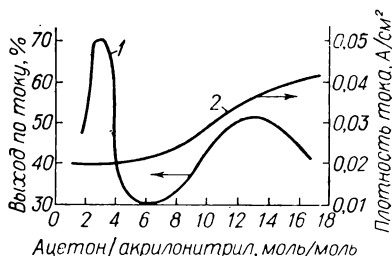
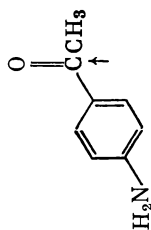


Рис. 6.7. Влияние мольного соотношения ацетон/акрилонитрил на выход  $\gamma$ -метил- $\gamma$ -гидроксивалеронитрила (1) и плотность тока (2) при постоянном потенциале  $-1,2$  В на ртутном катоде.

## Перекрестное сочетание

CN(C)c1ccc(cc1)C(=O)C



118

23,1

CH<sub>3</sub>COOK

Hg

## Нитрил—углеводород



119

(33,4)

Соль Макки,  
ДМФА

Hg



120

61,2

Соль Макки

Hg



120

76,4

Соль Макки,  
ДМФА

Hg



120

То же

Hg

## Нитрил—сложный эфир



121

—

Соль Макки,  
ДМФА

Hg



122

—

То же

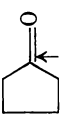
Hg



Продолжение табл. 6.11

| Вещество А   | Вещество В   | Катод  | Электролит,<br>растворитель | Выход по<br>тону (по ве-<br>ществу), % | Литература |
|--|--|--------|-----------------------------|--|------------|
| $\downarrow$ $\text{CH}_2=\text{CHCN}$   | $\downarrow$ $\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_3$<br> <br>$\text{NHCOCH}_3$                             | Hg     | Соль Макки                  | 24,1                                   | 121        |
| $\downarrow$ $\text{CH}_2=\text{CHCN}$   | $\downarrow$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCCH}=\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ | Hg     | То же                       | —                                      | 123        |
| $\downarrow$ $\text{CH}_2=\text{CHCN}$   | $\downarrow$ $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$<br>$\parallel$<br>$\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$           | Hg     | »                           | —                                      | 122        |
| $\downarrow$ $\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCN}$   | $\downarrow$ $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$  | Графит | $\text{K}_2\text{HPO}_4$    | 29,0                                   | 124        |
| $\downarrow$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCN}$   | $\downarrow$ $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$   | Hg     | Соль Макки                  | 71,8                                   | 121        |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CN} \end{array}$ | $\downarrow$ $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$  | Pb     | $\text{K}_2\text{HPO}_4$    | 18,9                                   | 125        |

# Нитрил-кетон

|   |  |        |                                 |       |     |
|---|--|--------|---------------------------------|-------|-----|
| $\downarrow$<br>$\text{CH}_2=\text{CHCN}$                       | $\downarrow$<br>$\text{CH}_3\text{COCH}_3$   | Hg     | 20%                             | 70    | 126 |
| $\downarrow$<br>$\text{CH}_2=\text{CHCN}$                       | $\downarrow$<br>$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$                                | Графит | 1,0 н. $\text{K}_2\text{HPO}_4$ | 35    | 127 |
| $\downarrow$<br>$\text{CH}_2=\text{CHCN}$                       | $\downarrow$<br>$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$                       | »      | То же                           | 28    | 127 |
| $\downarrow$<br>$\text{CH}_2=\text{CHCN}$                       | $\downarrow$<br>$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_3$                                    | »      | »                               | 11,7  | 127 |
| $\downarrow$<br>$\text{CH}_2=\text{CHCN}$                       |  | »      | »                               | 13,3  | 127 |
| $\downarrow$<br>$\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCN}$ | $\downarrow$<br>$\text{CH}_3\text{COCH}_3$   | »      | »                               | 30    | 127 |
| $\downarrow$<br>$\text{CH}_2=\text{CHCN}$                       | $\downarrow$<br>$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$                       | Hg     | Соль Макки,<br>ДМФА             | (6,3) | 119 |

# Нитрил-альдегид

|   |  |        |                                 |             |     |
|---|--|--------|---------------------------------|-------------|-----|
| $\downarrow$<br>$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ | $\downarrow$<br>$\text{CH}_3\text{CHO}$            | Графит | 0,5 н. $\text{KH}_2\text{PO}_4$ | 79,9 (26,6) | 128 |
| $\downarrow$<br>$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ | $\downarrow$<br>$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ | »      | 0,5 н. $\text{KH}_2\text{PO}_4$ | 63,3 (25,8) | 128 |
| $\downarrow$<br>$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ | $\downarrow$<br>$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$   | Hg     | Соль Макки                      | (27,0)      | 119 |

чем акрилонитрил, то можно допустить, что в условиях первого максимума все ионы ацетона, образующиеся при его катодном восстановлении, реагируют с молекулами акрилонитрила, адсорбированными в двойном электрическом слое, что и обеспечивает высокий выход продукта перекрестного сочетания. По мере увеличения в растворе концентрации ацетона последний вытесняет акрилонитрил с поверхности электрода и процесс перекрестной димеризации начинает протекать за пределами двойного электрического слоя в объеме электролита. Наблюдаемый второй максимум соответствует оптимальным условиям перекрестной гидродимеризации в этих измененных условиях.

Реакция перекрестного сочетания с успехом использована при совместном восстановлении смеси двух  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных нитрилов,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных нитрилов и эфиров  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот, акрилонитрила и алифатических кетонов, акрилонитрила и алифатических альдегидов (табл. 6.11).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Томилов А. П. В кн.: Итоги науки. Электрохимия 1968. М., ВИНТИ, 1970, с. 166—277; «Успехи химии», 1963, т. 32, № 1, с. 60—92. — 2. Beck F. Angew. Chem., 1972, Bd. 84, № 17, S. 798—819. — 3. Koutesky I., Hanus V. Coll. Czech. Chem. Comm., 1955, v. 20, № 1, p. 124—130. — 4. Майрановский С. Г. Каталитические и кинетические волны в полярографии. М., «Наука», 1966. 287 с. — 5. Крюкова Е. В., Томилов А. П. ЖПХ, 1972, т. 45, № 4, с. 861—865. — 6. Жданов С. И., Феоктистов Л. Г. Изв. АН СССР, 1963, № 1, с. 53—57. — 7. Хайкин Б. М., Феоктистов Л. Г. ЖФХ, 1964, т. 38, № 4, с. 547—550. — 8. Хомяков В. Г., Томилов А. П. ЖПХ, 1963, т. 36, № 2, с. 373—378; Авт. свид. 85561, 1949; Бюлл. изобр., 1950, № 12; Пат. США 3497430, 1970. — 9. Томилов А. П., Калитина М. И. ЖПХ, 1965, т. 38, № 7, с. 1574—1579. — 10. Томилов А. П., Игнатъева Л. А. ЖПХ, 1965, т. 38, № 11, с. 2715—2719.
11. Смирнов В. А., Смирнова М. Г., Демчук Л. А. и др. В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, 1963, с. 314. — 12. Хомяков В. Г., Томилов А. П., Солдатов Б. Г. «Электрохимия», 1969, т. 5, № 7, с. 850—853. — 13. Фиошин М. Я., Томилов А. П. Хим. пром., 1964, № 9, с. 649—657. — 14. Томилов А. П., Крюкова Е. В., Климов В. А. и др. «Электрохимия», 1967, т. 3, № 12, с. 1501—1502. — 15. Томилов А. П., Федорова Л. А., Климов В. А. и др. «Электрохимия», 1968, т. 7, № 7, с. 976. — 16. Феоктистов Л. Г., Томилов А. П., Севастьянова И. Г. «Электрохимия», 1965, т. 1, № 10, с. 1300—1303. — 17. Томилов А. П., Смирнов С. К. Адипондинитрил и гексаметилендиамин. М., «Химия», 1974. 279 с.; франц. пат. 1516564, 1968; С. А., 1969, v. 70, p. 87083. — 18. Finkelstein M., Petersen R., Ross S. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 8, p. 1582—1585. — 19. Finkelstein M., Petersen R., Ross S. J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 10, p. 2361—2364. — 20. Ochiai E., Kataoka H. J. Pharm. Soc. Japan, 1942, v. 6, p. 241—244.
21. Хомутюв Н. Е., Цодиков В. В. Журн. ВХО им. Менделеева, 1969, т. 14, № 2, с. 223—225. — 22. Lund H. Acta Chem. Scand., 1964, v. 18, № 8, p. 1984—1995. — 23. Pffegel P., Wagner G. Z. Chem., 1968, Bd. 8, № 2, S. 179—180. — 24. Левченко В. В. ЖОХ, 1948, т. 18, № 6, с. 1245—1248; Elliott T., McCaskill E., Robertson M. a. o. Tetrahedron Letters, 1962, № 7, p. 291—294. — 25. Вольпин М. Е., Жданов С. И., Курсанов Д. Н. ДАН СССР, 1957, т. 112, № 1—3, с. 264—266. — 26. Жданов С. И., Фрумкин А. Н. ДАН СССР, 1958, т. 122, с. 412—414. — 27. Zhdanov S., Mirkind L. Coll. Czech. Chem. Comm., 1961, v. 26, № 2, p. 370—379. — 28. Choporod L., Heilramer L. Helv. Chim. Acta, 1953, v. 36, № 1—2, p. 144—160. — 29. Breslow R., Bahary W.,

Reinmuth W. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 7, p. 1763—1764. — 30. Андрюченко Ф. К., Орехова В. В. Укр. хим. ж., 1962, т. 28, № 2, с. 269—270.

31. Феоктистов Л. Г., Томилов А. П., Смирнов Ю. Д. и др. «Электрохимия», 1965, т. 1, № 8, с. 887—893. — 32. Пат. США 3475298, 1966. — 33. Grimshaw J., Ramsey J. J. Chem. Soc., 1968, Ser. B, № 1, p. 60—62. — 34. Brand K., Horn O., Bausch W. J. prakt. Chem., 1930, v. 127, p. 240—247. — 35. Brand K., Kriche-Amelung D. Ber., 1939, Bd. 72, № 5, S. 1029—1035. — 36. Lawless I., Bartak D., Hewtey M. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, № 25, S. 7121—7127. — 37. Mogto I., Rossany I., Wiemen I. Comp. rend., 1968, v. 267, № 13, p. 779—781. — 38. Brand K., Metsui M. Ber., 1913, Bd. 46, S. 2979. — 39. Marple L., Rogers L. J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, p. 437—440. — 40. Хомяков В. Г., Томилов А. П., Солдатов Б. Г. и др. «Электрохимия», 1970, т. 6, № 8, с. 1094—1098.

41. Хомяков В. Г., Томилов А. П., Солдатов Б. Г. «Электрохимия», 1969, т. 5, № 7, с. 853—856. — 42. Vesely K., Brdicka R. Coll. Czech. Chem. Comm., 1947, v. 12, p. 343—345. — 43. Локишарев М. А., Черников А. И. ЖФХ, 1953, т. 27, № 11, с. 1728—1734. — 44. Томилов А. П., Ключев Б. Л., Нечепурной В. Д. ЖОХ, 1973, т. 43, № 12, с. 2792—2793. — 45. Томилов А. П., Серго А. А., Варшавский С. Л. «Электрохимия», 1965, т. 1, № 9, с. 1126—1129. — 46. Томилов А. П., Ключев Б. Л. В кн.: Итоги науки. Электрохимия 1967. М., ВИНТИ, 1969, с. 200—234. — 47. Томилов А. П., Мордвинцева Е. А., Крюкова Е. В. ЖПХ, 1968, т. 41, № 11, с. 2524—2528. — 48. Kariv E., Hermolin I., Gilead E. J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, № 3, p. 342—343. — 49. Азруцкая И. А., Фиошин М. Я. В кн.: Итоги науки. Электрохимия 1968. М., ВИНТИ, 1970, с. 278—325. — 50. Kauffmann M. Z. Elektrochem., 1898, Bd. 4, S. 461—469.

51. Allen M. J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 8, p. 3797—3798. — 52. Allen M. J. Org. Chem., 1950, v. 15, № 2, p. 435—437. — 53. Allen M., Fearn J., Levin H. J. Chem. Soc., 1952, № 6, p. 2220—2223. — 54. Law H. J. Chem. Soc., 1906, № 11, p. 1512—1519. — 55. Родионов В. М., Левченко В. В. ЖОХ, 1936, т. 6, № 10, с. 1563—1566. — 56. Родионов В. М., Левченко В. В. ЖОХ, 1935, т. 5, № 9, с. 1817—1829. — 57. Lund H. Acta Chem. Scand., 1963, v. 17, p. 1081—1086. — 58. Swann Sh., Ambrogo P., Dale H. Trans. Electrochem. Soc., 1944, v. 85, p. 231—235. — 59. Allen M. J. Org. Chem., 1950, v. 72, № 21, p. 114—117. — 60. Allen M., Cohen M., Pierson W. J. Chem. Soc., 1961, № 2, p. 757—759.

61. Judu R., Sullivan W. J. Org. Chem., 1955, v. 20, № 5, p. 617—622. — 62. Азруцкая И. А., Фиошин М. Я., Кабанова С. Д. и др. «Электрохимия», 1969, т. 5, № 7, с. 951—955. — 63. Нуген Ван Тхань, Азруцкая И. А., Фиошин М. Я. «Электрохимия», 1968, т. 4, № 12, с. 1508—1512. — 64. Buchta R., Evans D. J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, p. 1494—1500. — 65. Buchta R., Evans D. Anal. Chem., 1968, v. 40, № 14, p. 2181—2186. — 66. Evans D., Woodbury E. J. Org. Chem., 1967, v. 32, № 7, p. 2158—2162. — 67. Allen M., Cohen H. J. Electrochem. Soc., 1959, v. 106, № 5, p. 451—452. — 68. Крюкова Е. В., Томилов А. П. «Электрохимия», 1969, т. 5, № 7, с. 342—343. — 69. Canllét C. Bull. Soc. chim. France, 1965, v. 32, p. 3532—3534. — 70. Nitrogen, 1963, v. 26, p. 35—66; Chem. Week, 1963, v. 93, № 14.

71. Томилов А. П., Каабак Л. В., Варшавский С. Л. ЖОХ, 1963, т. 33, № 10, с. 2811—2815. — 72. Фиошин М. Я., Томилов А. П. Хим. пром., 1964, № 9, с. 649—657. — 73. Arad J., Levy M., Versi D. J. Org. Chem., 1969, v. 34, № 11, p. 3709—3711. — 74. Isaacs E., Wilson C. J. Chem. Soc., 1936, № 5—8, p. 810—812. — 75. Wilson C., Wilson K. Trans. Electrochem. Soc., 1943, v. 84, p. 153. — 76. Ono S. Nippon Kagaku Zasshi, 1957, v. 76, p. 631. — 77. Baizer M., Anderson J. J. Electrochem. Soc., 1964, v. 111, № 2, p. 223—226. — 78. Ort M., Baizer M. J. Org. Chem., 1966, v. 31, № 5, p. 1646—1648. — 79. Baizer M. J. Electrochem. Soc., 1964, v. 111, № 2, p. 215—222. — 80. Baizer M., Anderson J. J. Org. Chem., 1965, v. 30, № 5, p. 1357—1360.

81. Томилов А. П., Смирнов Ю. Д., Смирнов С. К. и др. ЖОрХ, 1967, т. 3, № 5—6, с. 954; 1968, т. 4, № 1—2, с. 216—222. — 82. Misono A., Osa T., Yamagishi T. Kogyo Kagaku Zasshi, 1966, v. 69, p. 945—950; C. A., 1967, v. 66, № 17, p. 754822e. — 83. Fleury M., Gouzerh M. a. o. Bull. Soc. chim. France, 1968, № 6, p. 2562—2572. — 84. Misono A., Osa T., Ueno T. Nippon Kagaku Zasshi, 1967, v. 88, p. 1184—1187. — 85. Bladon P., Cornforth J., Jaeger R. J. Chem. Soc., 1958, № 2, p. 863—871. — 86. Bladon P., Redpath J. J. Chem. Soc., 1962, № 6, p. 2352—2356. — 87. Mazrnaga A., Lommitz D., Villagas J. a. o. Tetrahedron Letters, 1969, № 21, p. 1665—1668. — 88. Law H. J. Chem. Soc., 1912, v. 101, № 4—6, p. 1016—1032. — 89. Франц, пат. 1591372, 1970; C. A., 1971, v. 74, № 14, p. 70990. — 90. Misono A., Osa T., Ueno T. Nippon Kagaku Zasshi, 1967, v. 88, p. 1184—1192; C. A., 1968, v. 69, № 15, p. 58794.

91. Wiemann I., Bonguerre M. Ann. chim. (Paris), 1967, v. 3, p. 215; Simonet I. Compt. rend., Ser. C, 1968, v. 267, № 23, p. 1548—1550. — 92. Wiemann I., Bonguerre M. Ann. chim. (Paris), 1967, v. 2, № 1, p. 35—44. — 93. Touboul E., Weisbuch F., Wiemann I. Compt. rend., Ser. C, 1969, v. 268, p. 1170—1173. — 94. Wieman J., Bouyer M. Compt. rend., Ser. C, 1966, v. 262, № 16, p. 1271—1273; Taylor H. J. Chem. Soc., 1961, p. 1345. — 95. Wawzonek S., Gunderesen A. J. Electrochem. Soc., 1964, v. 111, p. 324. — 96. Коршунов И., Водзинский Ю. ЖФХ, 1953, т. 27, № 8, с. 1152—1156. — 97. Petrovich I., Baizer M., Ort M. J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, № 6, p. 743—756. — 98. Поздеева А. Г., Волкова А. Г. ЖПХ, 1952, т. 25, № 10, с. 1058—1065. — 99. Anderson I., Baizer M. J. Org. Chem., 1965, v. 30, № 5, p. 1645—1647. — 100. Пат. США 3193479, 1965.

101. Пат. США 3249521, 1966. — 102. Baizer M., Anderson I. Electrochem. Acta, 1967, v. 12, № 9, p. 137. — 103. Кононенко Л. В., Безуглый В. Д., Дмитриев В. Н. Тезисы докладов на VI совещании по электрохимии органических соединений. М., «Наука», 1968, с. 57. — 104. Matsuoka M., Imaki M., Shirakura T. Denki Kagaku, 1968, v. 36, p. 369. — 105. Пат. США 3410769, 1965. — 106. Horner L., Scaletz D. Tetrahedron Letters, 1970, № 13, p. 1103—1106. — 107. Horner L., Scaletz D. Tetrahedron Letters, 1970, № 42, p. 3679—3681. — 108. Andrieux C., Savant J. Bull. Soc. chim. France, 1968, № 11, p. 4671—4673. — 109. Каабак Л. В., Томилов А. П., Варшавский С. Л. ЖОХ, 1964, т. 3, № 7, с. 2107—2111. — 110. Севастьянова И. Г., Томилов А. П. «Электрохимия», 1967, т. 3, № 5, с. 563—570.

111. Anderson J., Baizer M., Petrovich J. J. Org. Chem., 1966, v. 31, № 12, p. 3890—3897. — 112. Petrovich J., Anderson J., Baizer M. J. Org. Chem., 1966, v. 31, № 12, p. 3897—3903. — 113. Gourley R., Grimshaw I. J. Chem. Soc., Ser. C, 1968, № 18, p. 2388—2393. — 114. Baizer M. J. Org. Chem., 1964, v. 29, № 7, p. 1670—1673. — 115. Томилов А. П., Смирнов Ю. Д., Смирнов С. К. и др. ЖОрХ, 1967, т. 3, № 5, с. 954. — 116. Смирнов Ю. Д., Смирнов С. К., Томилов А. П. ЖОрХ, 1974, т. 10, № 8, с. 1597—1603. — 117. Levin H., Allen M. J. Chem. Soc., 1952, № 1, p. 254—255. — 118. Allen M., Siragusa I., Pierson W. J. Chem. Soc., 1960, № 3, p. 1045—1048. — 119. Baizer M., Chruta J. J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, № 3, p. 450—453. — 120. Baizer M., Anderson I. J. Org. Chem., 1965, v. 30, № 5, p. 1348—1351.

121. Baizer M. J. Org. Chem., 1964, v. 29, № 7, p. 1670—1673. — 122. Petrovich J., Baizer M., Tyssie D. J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, № 2, p. 173—177. — 123. Petrovich J., Baizer M. J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, № 5, p. 447—450. — 124. Смирнов Ю. Д., Смирнов С. К., Томилов А. П. ЖОрХ, 1968, т. 4, № 2, с. 217—222. — 125. Смирнов Ю. Д., Смирнов С. К., Томилов А. П. ЖОрХ, 1974, т. 10, № 8, с. 1597—1603. — 126. Sugino K., Нонака Т. J. Electrochem. Soc., 1965, v. 112, № 12, p. 1241—1242. — 127. Макаровичина С. М., Томилов А. П. ЖОХ, 1974, т. 44, с. 2566—2569. — 128. Нечепурной В. Д., Ключев Б. Л., Томилов А. П. ЖОрХ, 1975, т. 11, № 9, с. 1988—1989. — 129. Макаровичина С. М., Томилов А. П. ЖОХ, 1970, т. 40, с. 676—680. — 130. Томилов А. П., Макаровичина С. М., Федорова Л. А. и др. «Электрохимия», 1973, т. 9, № 4, с. 525—529.

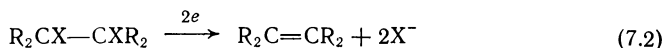
## КАТОДНОЕ УДАЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

### 7.1. ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

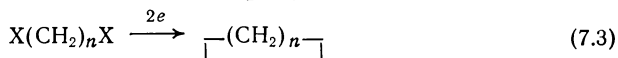
При электровосстановлении галогенсодержащих органических соединений в большинстве случаев наблюдаются различные реакции, связанные с отщеплением атома галогена. Эти процессы можно классифицировать следующим образом. Наиболее часто в процессе катодного восстановления происходит замена атомов галогена на водород. В общем виде эта реакция, характерная для полигалогензамещенных соединений, имеющих атомы галогена при одном углеродном атоме, и моногалогензамещенных, может быть выражена уравнением:



Для вицинальных галогенсодержащих соединений характерно одновременное отщепление двух атомов галогена и образование ненасыщенного производного:



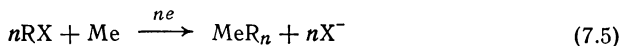
В случае восстановления  $\alpha,\omega$ -дигалогенированных соединений возможно образование циклических продуктов:



Иногда при катодном восстановлении галогена наблюдается образование димерного продукта



или разрушение материала катода с образованием металлорганического соединения:



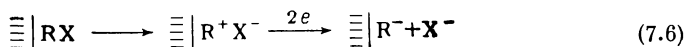
Две последние реакции рассмотрены в разделах 6.2.2 и 11.1.

Многочисленные исследования посвящены изучению механизма катодного расщепления связи углерод-галоген.

Из полярографических данных известно, что разрыв связи углерод-галоген протекает без предшествующей протонизации, причем медленной стадией является присоединение первого электрона [1].

Эльвингом [2] было высказано предположение, что катодное восстановление галогенорганических соединений протекает как процесс нуклеофильного замещения по механизму  $S_N1$  или  $S_N2$ .

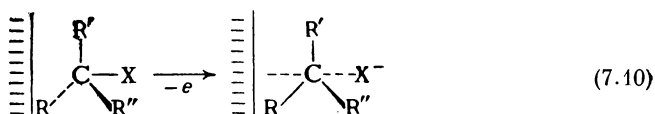
В первом случае органическое вещество, попадая в сильное электрическое поле около электрода, подвергается диссоциации по связи углерод-галоген с образованием иона карбония:



Затем на ион карбония быстро переходят два электрона и образующийся органический анион протонируется или вступает в другие реакции, которые в общем виде могут быть выражены следующим образом:

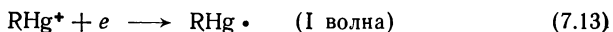
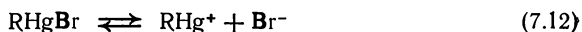


Во втором случае молекула галогенида, приближаясь к поверхности электрода, ориентируется таким образом, что диполь углерод-галоген располагается перпендикулярно электродной поверхности, причем углеродный атом будет наиболее близко расположен к электроду благодаря частичному положительному заряду. При этом возникает переходное состояние, аналогичное таковому при протекании реакции по механизму  $S_N2$ , но электродная поверхность выполняет роль нуклеофила:

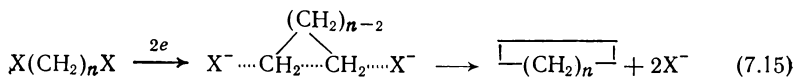


$S_N2$ -Механизм справедлив для электровосстановления большинства галогенорганических соединений. Изучение влияния заместителей на потенциалы полуволн заставляет предположить [3], что катодное расщепление связи углерод-галоген ближе к механизму  $S_N2$ .

Однако совершенно очевидно, что процесс отщепления галогена от различных органических соединений не может быть охвачен единой схемой. Например, несколько особняком стоят некоторые аллилгалогениды с подвижным атомом галогена, такие, как, например, бромистый аллил [4] и 1,1-дифенил-3-бромпропен-2 [5]. Эти соединения при контакте с ртутным катодом образуют ртутьорганическое соединение, которое подвергается электрохимическому восстановлению:

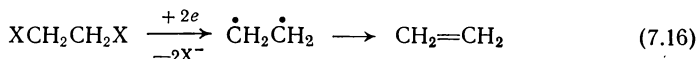


Для объяснения образования циклических продуктов при восстановлении  $\alpha, \omega$ -дигалогенидов предложена следующая схема процесса, предполагающая переходное состояние [6]:

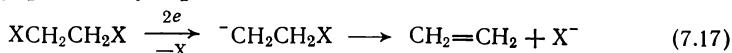


Своеобразно протекают реакции восстановления вицинальных атомов галогена. Образование ненасыщенных соединений в этом

процессе можно представить либо как стабилизацию первоначально образующегося бирадикала [7]



либо как внутримолекулярное замещение [8]:



Данные о том, что *транс*-изомеры восстанавливаются легче, чем *цис*-изомеры, свидетельствуют в пользу второго механизма [9].

Реакционная способность органических галогенидов зависит как от природы атома галогена, так и от строения органической молекулы. Наиболее легко отщепляются атомы иода, затем следуют бром и хлор. Термодинамические расчеты показывают, что нормальные потенциалы разрыва связи углерод-галоген в замещенных галогенметанах должны быть равны для Cl, Br и I соответственно  $-0,77$ ,  $-0,74$  и  $-0,70$  В [10]. Результаты этих расчетов согласуются с экспериментально найденными значениями потенциалов полуволн восстановления (В) галогенсодержащих соединений, которые убывают от Cl к I:

| R                                    | RCl     | RBr      | RI      |
|--------------------------------------|---------|----------|---------|
| $\text{CH}_3$ . . . . .              | $-2,49$ | $-1,59$  | $-1,60$ |
| $\text{C}_2\text{H}_5$ . . . . .     | —       | $-2,04$  | $-1,63$ |
| $\text{C}_3\text{H}_7$ . . . . .     | $-1,87$ | $-1,406$ | $-1,49$ |
| $\text{CH}_2\text{COCH}_3$ . . . . . | $-1,09$ | $-0,26$  | $-0,10$ |

Различие в потенциалах восстановления связи углерод-галоген позволяет анализировать полярографическим методом смеси органических веществ, например смесь хлор-, бром- и иодацетонов (рис. 7.1).

Фтор, как правило, электрохимически не восстанавливается, и катодное расщепление связи углерод-фтор наблюдается в относительно редких случаях.

Легкость расщепления связи углерод-галоген в значительной степени определяется структурой углеродного скелета и наличием функциональных групп в непосредственной близости к атому галогена. При восстановлении *гем*-замещенных органических соединений легкость восстановления повышается по мере увеличения числа атомов галогена при одном атоме углерода. Это подтверждается сравнением потенциалов восстановления (В) полигалогензамещенных метанов:

|                                   | Br      | Cl      | I       |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|
| $\text{CH}_3\text{X}$ . . . . .   | $-1,59$ | $-2,19$ | $-1,6$  |
| $\text{CH}_2\text{X}_2$ . . . . . | $-1,44$ | $-2,29$ | $-1,05$ |
| $\text{CHX}_3$ . . . . .          | $-0,60$ | $-1,68$ | $-0,45$ |

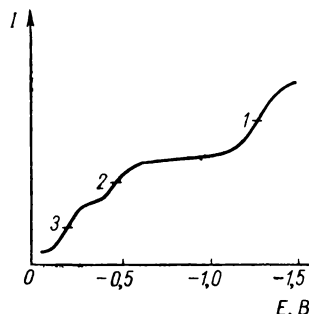
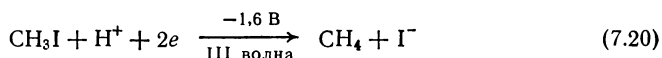
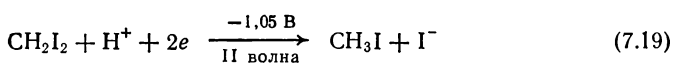
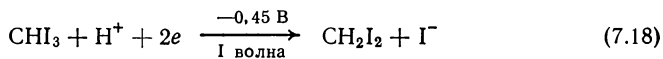


Рис. 7.1. Полярограмма восстановления смеси хлорацетона (1), бромацетона (2) и иодацетона (3).

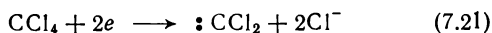


Поляррографическое изучение восстановления иодоформа [7] показывает, что процесс протекает в три стадии, причем каждая стадия восстановления соответствует переходу двух электронов. Можно сделать вывод, что восстановление происходит ступенчато с последовательным отщеплением атомов иода и протонизацией. Следовательно, электродный процесс можно представить таким образом:



Подобное ступенчатое восстановление характерно и для трибромуксусной кислоты (рис. 7.2). Эти данные показывают, что проводя электролиз при контролируемом потенциале, можно остановить процесс на желаемой стадии восстановления.

При электролизе в апротонных средах, например в ацетонитриле или диметилформамиде, может протекать отрыв сразу двух атомов галогена с образованием дигалогенкарбенов [11]:



При проведении электролиза в присутствии тетраметилэтилена образуется 1,1-дихлор-2,2,3,3-тетраметилциклопропан:

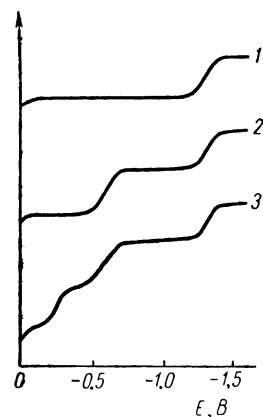
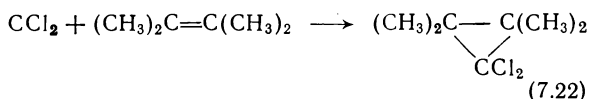


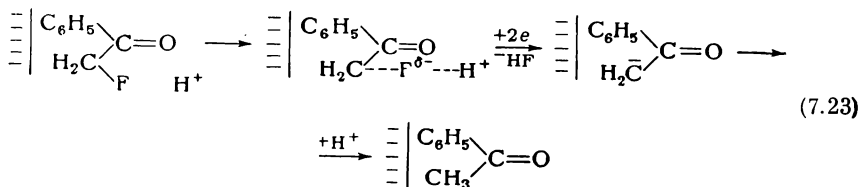
Рис. 7.2. Полярграммы восстановления монобромуксусной (1), дибромуксусной (2) и трибромуксусной (3) кислот.

Отмеченное выше уменьшение потенциала восстановления *гем*-замещенных соединений обусловлено накоплением электроотрицательных атомов галогена при одном атоме углерода. Аналогично облегчается разрыв связи углерод-галоген также при введении других групп, имеющих электроотрицательный характер. Так, сдвиг потенциала при введении кислородсодержащих групп в  $\alpha$ -положение к связи  $\text{C}-\text{Br}$  растёт в такой последовательности:  $\text{CHON} < \text{CHO} < \text{COOH}$ .

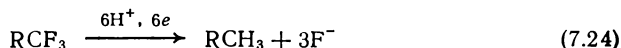
Введение нитрогрупп наиболее сильно облегчает катодное расщепление связи углерод-галоген, поэтому восстановление галогена в галогеннитрометанах иногда начинается при более положительных потенциалах, чем восстановление нитрогруппы [12].

Присутствие электроотрицательных групп может в такой степени облегчить расщепление связи углерод-галоген, что в некоторых случаях становится возможным электрохимическое расщепление

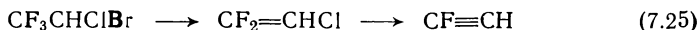
связи С—F. Так, электрохимическое дефторирование фторацетона протекает достаточно легко [13]. Предполагается, что процесс расщепления связи С—F в этом соединении может быть выражен следующей схемой:



Введение двух сульфамидных групп в молекулу трифторметиланилина делает атомы фтора настолько подвижными, что они отщепляются на ртутном капельном катоде [14]:



Очень интересно отметить, что отщепление вицинальных атомов галогена всегда протекает при потенциалах более положительных, чем это требуется для восстановления одного атома галогена. Например, бромистый этил восстанавливается при потенциале  $-2,04$  В, а 1,2-дибромэтан требует для своего восстановления  $-1,48$  В, т. е. присутствие второго атома галогена существенно облегчает отщепление первого. Точно такое же явление наблюдается и при восстановлении вицинальных дигалогенпроизводных, содержащих различные галогены. Такое сопряженное отщепление также дает возможность провести электровосстановление атомов фтора в молекуле органического вещества. При электролизе трифторхлорбромэтана наблюдается образование дифторхлорэтилена и следов фторацетилена в результате восстановления трифторметильной группы [15]:



#### 7.1.1. Выбор условий электролиза

**Материал катода.** В препаративных синтезах для осуществления катодного отщепления галогена выбор материала катода определяется целями эксперимента. В тех случаях, когда необходимо полное удаление всех имеющихся атомов галогена, применяют катодный материал, обладающий наиболее высоким перенапряжением водорода, — чаще всего свинец [16], кадмий или ртуть [14, 17—19].

Для осуществления частичного дегалогенирования желательнее употреблять металлы с более низким перенапряжением водорода. Так, четыреххлористый углерод на медном катоде восстанавливается до хлороформа, в то время как на свинцовом катоде основной продукт восстановления — хлористый метилен. Для восстановления трихлоруксусной кислоты до хлоруксусной предпочтителен никелевый или медный катод.

Дегалогенирование на металлах с низким перенапряжением водорода, например на платине или палладии, либо вовсе не протекает, либо происходит с незначительной скоростью [16].

Наконец, при выборе материала катода необходимо всегда учитывать возможность образования металлорганических соединений (см. гл. 11). С этой точки зрения применение свинцового или ртутного катода не всегда целесообразно. По-видимому, более универсальным следует признать применение катодов из цинка и никеля, хотя эффективность использования этих материалов изучена далеко не достаточно.

**Плотность тока.** При частичном отщеплении галогена очень важную роль играет потенциал катода; этим обстоятельством обычно и определяется используемая плотность тока. Для проведения таких реакций эффективно использование электролиза с контролируемым потенциалом. Так, при восстановлении 8-хлортеофиллина на ртутном катоде при потенциале  $-0,98$  В можно количественно отщепить хлор без восстановления двойных связей в молекуле [20]. С другой стороны [21], электролизом при контролируемом потенциале можно селективно восстановить одну двойную связь 9-(*о*-иодфенил)акридина без отщепления иода. Отщепление иода начинается только при более отрицательных потенциалах.

Три- и дихлоруксусные кислоты на свинцовом и ртутном катодах восстанавливаются с большей скоростью, чем монохлоруксусная кислота [22]. При плотности тока ниже  $0,6$  А/см<sup>2</sup> разница в скоростях восстановления становится настолько существенной, что электролиз в этих условиях может быть использован для количественного перевода полихлоруксусных кислот в монохлоруксусную кислоту [23].

**Электролит и растворитель.** Катодное отщепление галогена протекает, как правило, более эффективно в щелочных растворах [16, 24], причем повышение концентрации щелочи увеличивает выход дегалогенированного продукта [25]. Однако многие галогенсодержащие соединения омыляются водными растворами щелочей, поэтому в большинстве случаев катодное отщепление галогена проводят в кислых растворах, особенно часто используя растворы серной и соляной кислот.

Для повышения растворимости галогенсодержащих соединений электролиз обычно проводят в присутствии растворителей, в качестве которых наиболее широко применяют спирты, особенно метиловый и этиловый. Использование высших спиртов дает несколько худшие результаты [20]. Дегалогенирование бромбензола лучше протекает в среде метилового спирта, чем этилового [25].

Для дегалогенирования хлортетрациклина в качестве электролита используют 40%-ную муравьиную кислоту [26], которая, очевидно, одновременно является и растворителем дегалогенируемого продукта.

Циклические продукты могут быть получены только в апротонных растворителях — диметилформамиде и гексаметаполе [17, 18]. В этих растворителях в качестве электролита используются почти исключительно соли четвертичных аммониевых оснований.

**Концентрация восстанавливаемого вещества.** Судя по тому, что почти все описанные реакции препаративного отщепления галогена осуществлены исключительно с применением растворителя, повышение концентрации вещества, по-видимому, благоприятно влияет на скорость катодного восстановления и, следовательно, на выход по току продуктов дегалогенирования.

**Температура.** Если органическое вещество достаточно устойчиво в растворе электролита, то процесс дегалогенирования целесообразно проводить при повышенных температурах. Так, дегалогенирование бромбензола рекомендуется проводить в кислых растворах при 70 °С [25], дегалогенирование трихлоруксусной кислоты — при 60 °С [22], отщепление хлора из хлортетрациклина [26] — при 30 °С, восстановление 2-амино-4-хлорпиримидина — при 72–73 °С [27], и только в редких случаях, когда подвергнутое восстановлению вещество неустойчиво при повышенных температурах, как это, например, наблюдалось при электровосстановлении трихлорнитрометана до дихлорформоксима, необходимо дополнительное охлаждение электролизера для поддержания температуры раствора не выше 5 °С.

### 7.1.2 Замена галогена на водород

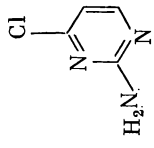
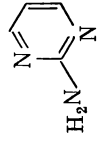
Некоторые реакции катодного замещения галогена на водород представлены в табл. 7.1.

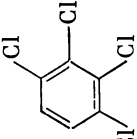
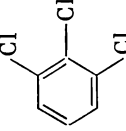
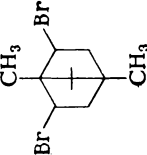


Реакция получения хлороформа из четыреххлористого углерода [11, 24] имеет только историческое значение.

Достаточно подробно изучено дегалогенирование ди- и трихлоруксусных кислот до монохлоруксусной кислоты. Исследования в этом направлении связаны с тем, что при химическом хлорировании обычно получается смесь хлоруксусных кислот, которые затем необходимо разделить. Так как монохлоруксусная кислота восстанавливается значительно труднее ди- и трихлоруксусных кислот [28], весьма успешно было проведено селективное отщепление хлора от ди- и трихлорзамещенных [23]. Монохлоруксусная кислота восстанавливается на свинце [22], ввиду чего этот электродный материал мало пригоден для осуществления селективного дегалогенирования. Для получения монохлоруксусной кислоты достаточно эффективен электролиз на катоде из меди [22]. На губчатой меди и никеле при температуре соответственно около 60 и 25 °С протекает селективное восстановление трихлоруксусной кислоты до дихлоруксусной с выходом по току, близким к теоретическому, и выходом по веществу выше 80%. Процесс осуществляется в электролизере без диафрагмы и вполне может быть использован для препаративных целей. Совершенно аналогично протекает процесс отщепления хлора от хлоральгидрата [22], а также ступенчатое восстановление 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана на свинцовом катоде [29] и 2-(1,1,1-трихлор-2-гидроксипропил)пиридина.

Дегалогенирование телемеров предложено использовать для получения  $\alpha, \omega$ -дихлоралканов [30]. На ртутном катоде в 90%-ном

Замена галогена на водород

| Исходное<br>соединение   | Продукт<br>электролиза  | Материал<br>катода   | Электролит,<br>растворитель  | Выход<br>по току,<br>%  | Литера-<br>тура      |
|--|---|----------------------|--|-------------------------|----------------------|
| C <sub>1</sub><br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub><br>CHCl <sub>3</sub><br>CCl <sub>4</sub><br>CH <sub>3</sub> CClBrNO <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> Cl<br>CH <sub>3</sub> Cl<br>CHCl <sub>3</sub><br>CH <sub>3</sub> CHNO <sub>2</sub>                                  | Hg<br>Hg<br>Hg<br>Hg | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr, ДМФА<br>(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr, ДМФА<br>(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr, ДМФА<br>—     | —<br>—<br>—<br>—        | 11<br>11<br>11<br>33 |
| C <sub>2</sub><br>CCl <sub>3</sub> COOH<br>CF <sub>3</sub> CHClBr  | CHCl <sub>2</sub> COOH<br>CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl  | Ag<br>Hg<br>Cu<br>Hg | pH 5—12<br>NH <sub>4</sub> Cl, вода<br>LiClO <sub>4</sub> , вода   | 100<br>80<br>49         | 33<br>34<br>35       |
| C <sub>3</sub><br>                              |   | Cd                   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , вода,<br>pH 7,2—7,4  | 100                     | 27                   |
| C <sub>4</sub><br><i>trans</i> -HOOCSSBr=CHCOOH<br><i>cis</i> -HOOCSSBr=CHCOOH   | <i>trans</i> -HOOCSSH=CHCOOH<br><i>cis</i> -HOOCSSH=CHCOOH<br><i>trans</i> -HOOCSSH=CHCOOH  | Hg<br>Hg<br>Hg       | Буферный раствор,<br>pH 1—10, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH,<br>вода<br>То же<br>»  | 84—100<br>5—37<br>21—95 | 36<br>36<br>36       |
| C <sub>5</sub><br>Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CCl <sub>3</sub><br>HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CCl <sub>3</sub>         | Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CHCl <sub>2</sub><br>Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Cl<br>HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Cl | Hg<br>Hg<br>Hg       | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 10% CH <sub>3</sub> OH<br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 10% CH <sub>3</sub> OH<br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 10% CH <sub>3</sub> OH | 92<br>90<br>93          | 30<br>30<br>30       |

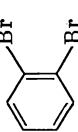
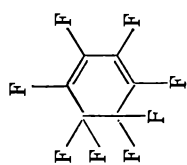
|                 |   |  |  |  |   |   |
|-----------------|---|--|--|--|---|---|
| C <sub>6</sub>  | $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CCl}_3$<br>$\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CCl}_3$<br><br>$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CCl}_3$<br>$\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CCl}_3$ | $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$<br>$\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$<br>$\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$<br><br>$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CHCl}_2$<br>$\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CHCl}_2$<br>$\text{CN}(\text{CH}_2)_5\text{Cl}$<br>$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$<br><i>trans</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOCCH=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Hg<br>Hg<br>Hg<br><br>Hg<br>(Pb)<br><br>Hg<br>Hg<br>Hg<br>Hg<br>Hg<br><br>Hg<br>Hg<br><br>Hg<br><br>Hg | $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , $\text{CH}_3\text{OH}$<br>$\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 10% $\text{CH}_3\text{OH}$<br>$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ , 10% $\text{CH}_3\text{OH}$<br><br>$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ,<br>ТГФ, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$<br><br>$\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 10% $\text{CH}_3\text{OH}$<br>$\text{LiNO}_3$ , 10% $\text{CH}_3\text{OH}$<br>$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ , 10% $\text{CH}_3\text{OH}$<br>$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ , ДМФА<br>Буферный раствор,<br>рН 4—10,<br>$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , вода<br>То же<br>Ацетатный буфер, рН 6<br><br>$0,1 \text{ M } (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ ,<br>ДМФА<br><br>$0,1 \text{ M } (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ ,<br>ДМФА | 64<br>94<br>91<br><br>71<br><br>93<br>91<br>92<br>75<br>92—97<br><br>89—100<br>14<br><br>51<br><br>42 | 30<br>30<br>30<br><br>37<br><br>30<br>30<br>4<br>36<br><br>36<br>13<br><br>6<br><br>6 |
| C <sub>7</sub>  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$<br><i>cis</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOCBr=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  |  |  |  |   |   |
| C <sub>8</sub>  | <i>trans</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOCBr=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br>$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCF}_3$   | <i>trans</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOCCH=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br>$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$  |  |  |   |   |
| C <sub>10</sub> | <br><br>                                 |  |  |  |   |   |

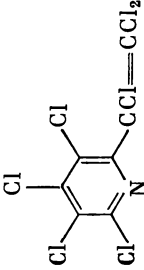
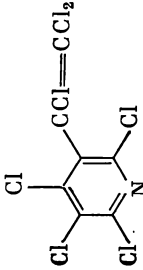
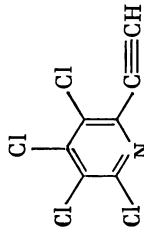
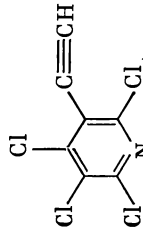
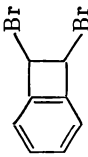
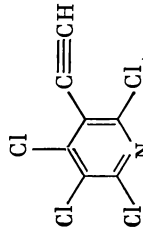
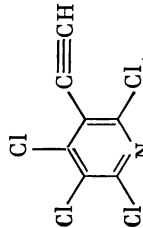
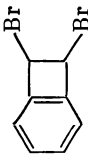

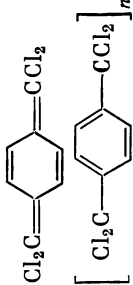
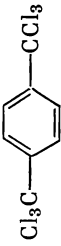
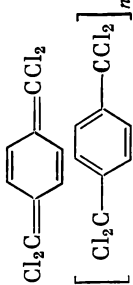
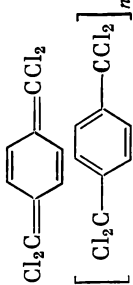
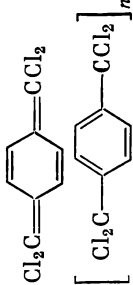
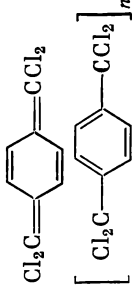
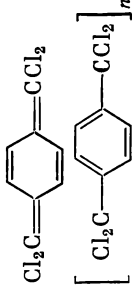
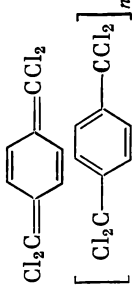
| Исходное<br>соединение   | Продукт<br>электролиза  | Материал<br>катода | Электролит,<br>растворитель   | Выход<br>по току,<br>% | Интер-<br>вала-<br>типa |
|--|---|--------------------|---|------------------------|-------------------------|
| $  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{C} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{C} \\  \parallel \\  \text{O}  \end{array}  \text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2  $ | $  \begin{array}{c}  \text{Cl} \quad \text{Cl} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2  \end{array}  $ | Pb                 | 5,7% $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50 °C  | —                      | 24                      |
| $  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5 \\  \diagup \\  \text{C}_6\text{H}_5 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_3 \quad \text{Br}  \end{array}  $   | $  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5 \\  \diagup \\  \text{C}_6\text{H}_5 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_3 \quad \text{H}  \end{array}  $   | Hg                 | 1,0 н. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ ,<br>$\text{CH}_3\text{CN}$       | 93                     | 39                      |
| $  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5 \\  \diagup \\  \text{C}_6\text{H}_5 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{COOCH}_3 \quad \text{Br}  \end{array}  $  | $  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5 \\  \diagup \\  \text{C}_6\text{H}_5 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{COOCH}_3 \quad \text{H}  \end{array}  $  | Hg                 | $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ ,<br>95% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 73—95                  | 40                      |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CBrC}_6\text{H}_5$   | $  \begin{array}{c}  (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\  (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5  \end{array}  $  | Hg                 | 0,06 M $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ ,<br>ДМФА                      | 35<br>35.              | 41                      |



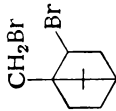
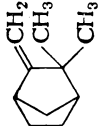
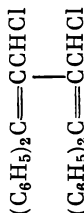
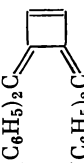
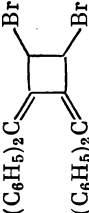
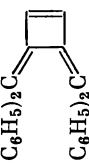


Отщепление винциальных галогенов

| Исходное соединение                                 | Продукт электролиза  | Материал катода | Электролит, растворитель  | Выход по току, % | Литература |
|---|--|-----------------|---|------------------|------------|
| C <sub>2</sub> BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br | CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>   | Hg              | 0,05 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr, 75% диоксан | —                | 7          |
| ICH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I                  | CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>   | Hg              | 0,05 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr, 75% диоксан | —                | 7          |
| CF <sub>2</sub> ClCFCl <sub>2</sub>                 | CF <sub>2</sub> =CHCl  | Hg              | LiClO <sub>4</sub> , 50% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH             | —                | 35         |
| CF <sub>3</sub> CHClBr                              | F <sub>2</sub> C=CHCl  | Pb              | KOH, вода   | 70               | 15         |
|   | FC≡CH  | Pb              | KOH, вода   | Следы            | 15         |
| CFBr <sub>2</sub> CHBr                              | FC≡CH  | Hg              | 0,5 M HCl, H <sub>2</sub> O   | 28 (67)          | 38         |
| CHBr <sub>2</sub> CHBr <sub>2</sub>                 | CHBr=CHBr  | Hg              | (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | —                | 42         |
| CH <sub>2</sub> BrCHBrCN                            | CH <sub>2</sub> =CHCN  | Hg              | LiCl, вода  | —                | 43         |
| CH <sub>3</sub> CHClCCl(CH <sub>3</sub> )CHO        | CH <sub>3</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CHO  | Hg              | Буферные растворы, 50% диоксан  | —                | 44         |
| C <sub>6</sub>                                      |  (нестабильн) | Hg              | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> Nl, ДМФА                | —                | 45         |
|   |               | Hg              | LiCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                                | 50               | 46         |

|                |   |   |  |    |  |      |    |
|----------------|---|---|--|----|--|------|----|
| C <sub>7</sub> | $\text{BrC}(\text{CH}_3)_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$                       |  | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH=CH}_2$                         | Hg | 0,2 M (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> ,<br>ДМФА       | —    | 47 |
|                |  |   |  | Pb | CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> +NH <sub>3</sub>                                  | 63   | 16 |
|                |  |   |  | Pb | CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> +NH <sub>3</sub>                                  | 69   | 16 |
| C <sub>8</sub> |  |   |  | Hg | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CN | —    | 48 |
|                |  |   |  | Hg | HCl, диоксан,<br>10% вода  | 95   | 49 |
|                | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\text{CBr}=\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\text{CBr}$ |   |  | Hg | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 4% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH               | —    | 50 |
|                | $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{CCl}=\text{CCl}_2$                                      |   |  | Pb | NH <sub>4</sub> Cl, CH <sub>3</sub> OH,<br>диметоксиметан, вода                      | 80,2 | 16 |

Продолжение табл. 7.2

| Исходное соединение   | Продукт электролиза  | Материал катода | Электролит, растворитель                       | Выход по току, % | Интервал |
|---|--|-----------------|--|------------------|----------|
| $C_{10}$<br> |  | Hg              | $(CH_3)_4NBr$ , ДМФА                           | 68               | 38       |
| $C_{14}$<br>$(C_6H_5)_2CClCCl_3$  | $(C_6H_5)_2C=CH_2$   | Hg              | $Na_2HPO_4$ , 4% диоксан                       | —                | 51       |
| $C_{28}$<br>$(C_6H_5)_2CH(CBr_2)_2CH(C_6H_5)_2$   | $(C_6H_5)_2CHC\equiv CCH(C_6H_5)_2$  | Pb              | $H_2SO_4$ , $C_2H_5OH$                         | Высокий          | 29       |
| $C_{30}$<br> |  | Hg              | $(C_4H_9)_4NClO_4$ или 0,25 M $LiClO_4$ , ДМФА | 50               | 52       |
|              |  | Hg              | $(C_4H_9)_4NClO_4$ , ДМФА                      | —                | 52       |

в ацетатной среде с выходами 50—60% по веществу образуют гексафторбензол. В этих же условиях с отщеплением двух вицинальных атомов фтора от соответствующих полифторциклогексadiens с высокими выходами получены 1,2,3,4-, 1,2,4,5- и 1,2,3,5-тетрафторбензолы и пентафторметилбензол [46]. Реакция сопряженного отщепления фтора с успехом использована для получения метилового эфира 3,3-дифтораллилового спирта из метилового эфира 2-хлормеркур-3,3,3-трифторпропанола.

Интересно отметить, что, в отличие от эфиров дихлормалеиновой и дихлорфумаровой кислот, дибром-, диiod- и иодхлорпроизводные при катодном восстановлении образуют эфиры ацетилендикарбоновой кислоты, причем отщепление галогенов происходит легче в *транс*-положении, чем в *цис*-положении [50]. Аналогичная закономерность наблюдалась при электровосстановлении изомерных дибромэтиленов [54]. Образованию двойных связей благоприятствует *транс*-расположение заместителей, в то время как *цис*-изомеры легче образуют продукты замещения одного галогена на водород:

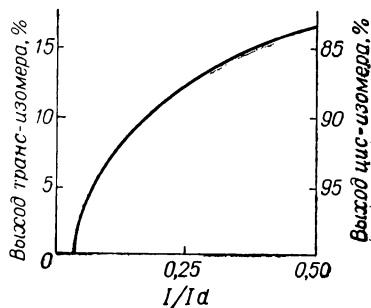
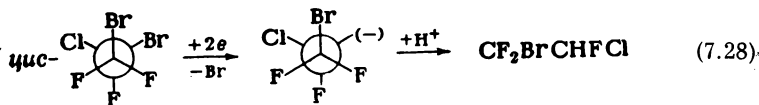
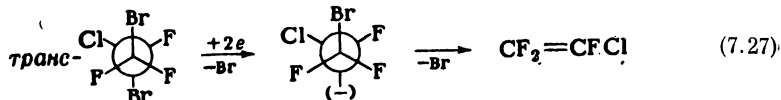


Рис. 7.4. Зависимость выходов *цис*- и *транс*-дибромэтиленов от отношения тока восстановления тетрабромэтана к предельному диффузионному току.



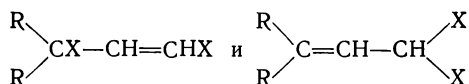
В условиях диффузионного ограничения скорости процессов электровосстановления состав продуктов отвечает конформационному составу исходного соединения. Однако когда лимитирующей стадией процесса является замедленная электродная реакция, конформационный состав продуктов электролиза может отличаться от конформационного состава исходных веществ, поскольку реакционная способность конформеров неодинакова и возможно полное или частичное превращение менее реакционноспособного конформера в более реакционноспособный. В некоторых случаях это может быть использовано в целях стереоспецифического синтеза [42]. Так, по мере уменьшения скорости восстановления содержание *транс*-изомера в продуктах восстановления тетрабромэтана резко снижается (рис. 7.4).

#### 7.1.4. Образование циклических соединений

Если катодному восстановлению подвергаются дигалогенсодержащие соединения, у которых атомы галогена находятся в пространственной близости один к другому, то в процессе электролиза возможно образование циклов (табл. 7.3).

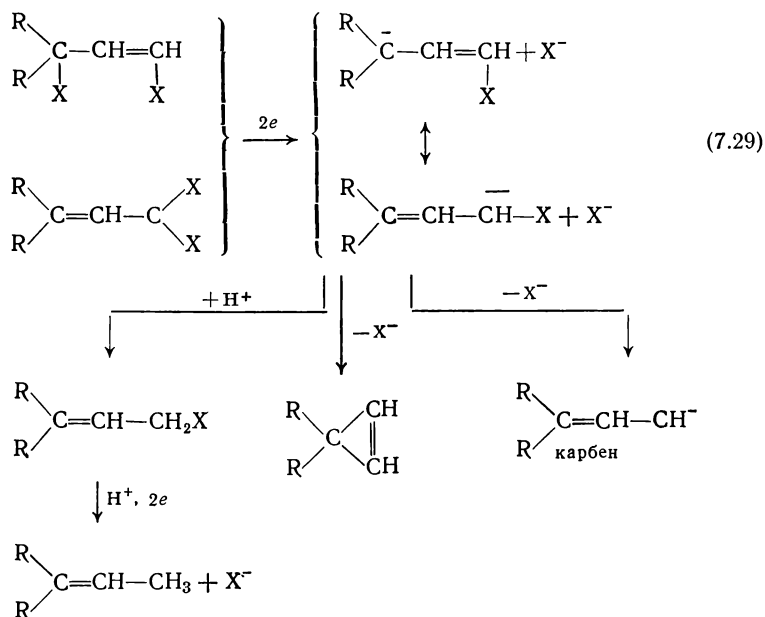
Электрохимическим путем получены циклопропан, циклобутан и бициклобутан [17]. Необходимо отметить, что циклические продукты образуются только при электролизе в апротонном растворителе (диметилформамиде, гексаметаполе) с использованием в качестве электролита четвертичных солей аммония. Попытка получения циклопентана дегалогенированием 1,5-дибромпентана не дала положительных результатов [18].

Интересный вид циклизации наблюдается при электровосстановлении таких соединений:



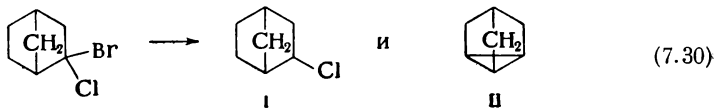
где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ .

Общая схема протекающих при электролизе процессов для соединения  $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHX}_2$  выражается следующим образом [59]:



Если  $\text{R}$  — ароматический заместитель, в апротонном растворителе основным продуктом восстановления является циклический

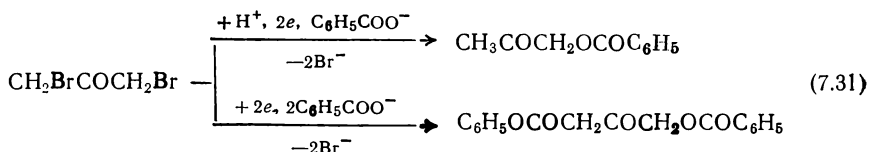
продукт. В процессе восстановления дигалогеннорборнанов образуются два продукта [58]



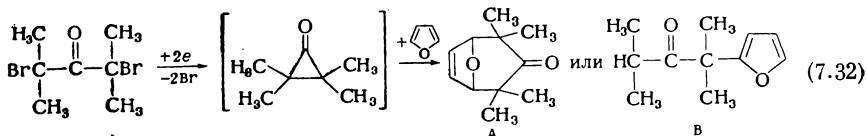
количественное соотношение между которыми зависит от концентрации донора протонов (воды) в катодите:

|  |    |    |    |    |     |      |
|--|----|----|----|----|-----|------|
| Концентрация воды, ммоль/л . . . . .                 | 10 | 13 | 26 | 65 | 500 | 2000 |
| Содержание I в продуктах восстановления, % . . . . . | 42 | 38 | 43 | 52 | 73  | 80   |

Получить циклические продукты при восстановлении  $\alpha, \alpha'$ -дигалогенкетон $\bar{o}$ в не удалось из-за высокой реакционной способности образующихся промежуточных продуктов [47], которые легко присоединяются к различным нуклеофильным реагентам. Например, при электровосстановлении  $\alpha, \alpha'$ -дибромацетона в присутствии бензойной кислоты получена смесь моно- и дибензоинов:



В случае электролиза 2,4-дибром-2,4-диметил-3-пентанона в присутствии фурана протекают следующие реакции:



Продукты А и В получены в мольном отношении 1 : 2 при проведении электролиза в ацетонитриле, содержащем в качестве фонового электролита фторборат тетрабутиламмония (0,2 М раствор).

### 7.1.5. Стереохимия расщепления связи углерод-галоген

За последнее время выполнено значительное число исследований по стереохимии расщепления связи углерод-галоген, основной целью которых являлось уточнение механизма катодного процесса.

Показано, что восстановление оптически активного (+)-*S*-1-бром-1-метил-2,2-дифенилциклопропана [39] в смеси ацетонитрил — вода приводит к 1-метил-2,2-дифенилциклопропану с сохранением конфигурации на 63%. Изменение тока во времени при электролизе

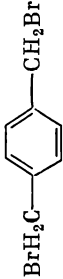
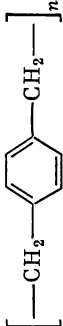


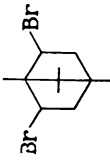

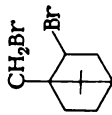

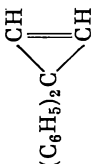
Образование циклических соединений на ртутном катоде

|                | Исходное<br>соединение   | Продукт<br>электролиза  | Электролит,<br>растворитель  | Выход,<br>% по току | Интерпрета |
|----------------|--|---|--|---------------------|------------|
| C <sub>3</sub> | BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br   | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$  | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCIO <sub>4</sub> , ДМФА         | 80                  | 17         |
|                | CH <sub>2</sub> BrCH(OH)CH <sub>2</sub> Br   | $\begin{array}{c} \text{CHOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$  | 0,3 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr,<br>CH <sub>3</sub> CN | 60                  | 56         |
| C <sub>4</sub> | Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Br   | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \end{array}, \text{C}_4\text{H}_{10}$   | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCIO <sub>4</sub> , ДМФА         | 25, 75              | 17         |
|                | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CHBr} \\   \quad   \\ \text{CH} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$     | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{HC} \text{=CH} \end{array}$ | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr, ДМФА                        | 60, 20, 10          | 17         |
| C <sub>5</sub> | Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Br   | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{C}_5\text{H}_{12} \end{array}$  | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCIO <sub>4</sub> , ДМФА         | 80                  | 17         |
|                | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CHCH}_2\text{Br} \\   \quad   \\ \text{BrHC} \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CHCH}_3 \end{array}$ $\text{CH}_2 \text{=CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \equiv \text{CH}$                                       | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCIO <sub>4</sub> , ДМФА         | —                   | 18         |

|  |  |  |   |   |   |   |          |           |                |           |              |           |               |           |
|--|--|--|---|---|---|---|----------|-----------|----------------|-----------|--------------|-----------|---------------|-----------|
| $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 - \text{HC} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{Cl}(\text{Br}) \\   \\ \text{CH}_2 - \text{Cl}(\text{Br}) \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$ | <p>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>,<br/>гексаметапол</p> | <p>—</p> | <p>18</p> | <p>Высокий</p> | <p>55</p> | <p>83—91</p> | <p>57</p> | <p>17, 18</p> | <p>58</p> |
| <p>0,1 M (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr,<br/>ДМСО</p>   | <p>ДМФА</p>  | <p>Общий<br/>выход<br/>95±5</p>  | <p>E<sub>1/2</sub> = -2,5 В</p>   | <p>ДМФА</p>   | <p>Общий<br/>выход<br/>95±5</p>   | <p>—</p>  | <p>—</p> | <p>—</p>  | <p>—</p>       | <p>—</p>  | <p>—</p>     | <p>—</p>  | <p>—</p>      | <p>—</p>  |

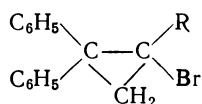


Продолжение табл. 7.3

|                 | Исходное<br>соединение  | Продукт<br>электролиза   | Электролит,<br>растворитель  | Выход,<br>% по току | Литература |
|-----------------|---|--|--|---------------------|------------|
| C <sub>8</sub>  |  |  | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr, ДМФА                        | 22                  | 19         |
| C <sub>9</sub>  |  |  | 0,3 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr,<br>CH <sub>3</sub> CN | 70                  | 56         |
| C <sub>10</sub> |  |  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr <sub>нас</sub> , ДМФА                      | 84                  | 6          |
| C <sub>15</sub> |  |  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr <sub>нас</sub> , ДМФА                      | Не образует         | 6          |
|                 | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCHBr <sub>2</sub>                 |  | 0,25 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>         | —                   | 59         |

с контролируемым потенциалом не экспоненциально, что свидетельствует об образовании промежуточного продукта реакции. Установлено, что таким промежуточным продуктом является 1,1-диметил-2,2-дифенилциклопропилртуть. Таким образом, в этой реакции большое значение имеет поверхность электрода. Возникающее промежуточное ртутьорганическое соединение восстанавливается до карбанионов циклопропила, которые и определяют стереохимию процесса в целом. Восстановление тех же оптически активных галогенидов литием или магнием протекает также преимущественно с сохранением конфигурации.

Сохранение конфигурации замещенных дифенилциклопропанов в значительной степени зависит от природы заместителя при атоме углерода, связанного с галогеном [60]:

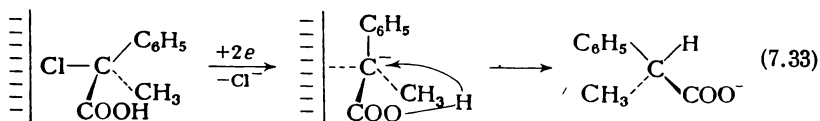


|                                    |       |                  |                    |                 |
|------------------------------------|-------|------------------|--------------------|-----------------|
| R                                  | COOH  | COO <sup>-</sup> | COOCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |
| Степень сохранения конфигурации, % | 65—74 | 31—38            | 54—70              | 21              |

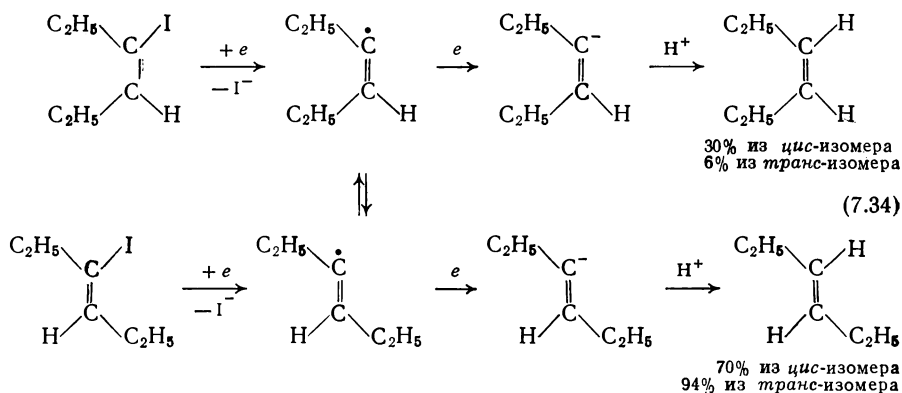
Предложен механизм восстановления, согласно которому первым актом процесса является отщепление брома и образование комплекса электрод — карбанион с сохраненной конфигурацией. При наличии несопряженных заместителей (COO<sup>-</sup> и CH<sub>3</sub>) пирамидальный карбанион будет десорбироваться с сохранением конфигурации и протонироваться в растворе. В присутствии сопряженных заместителей (COOH или COOCH<sub>3</sub>) образуется плоский карбанион, поэтому протонирование не экранируется электродом, а это способствует инвертированию конфигурации.

Тот факт, что в этом процессе всегда протекает частичная рацемизация, заставляет предположить образование промежуточного циклопропильного радикала на определенной стадии реакции.

Очень высокая инверсия конфигурации (до 80—90%) наблюдается при катодном восстановлении оптически активной 2-хлор-2-фенилпропионовой кислоты [61], которая восстанавливается, по видимому, по механизму, характерному для циклопропилбромидов, имеющего сопряженный заместитель. Высокая степень инверсии заставляет предположить, что протонирование протекает внутримолекулярно:

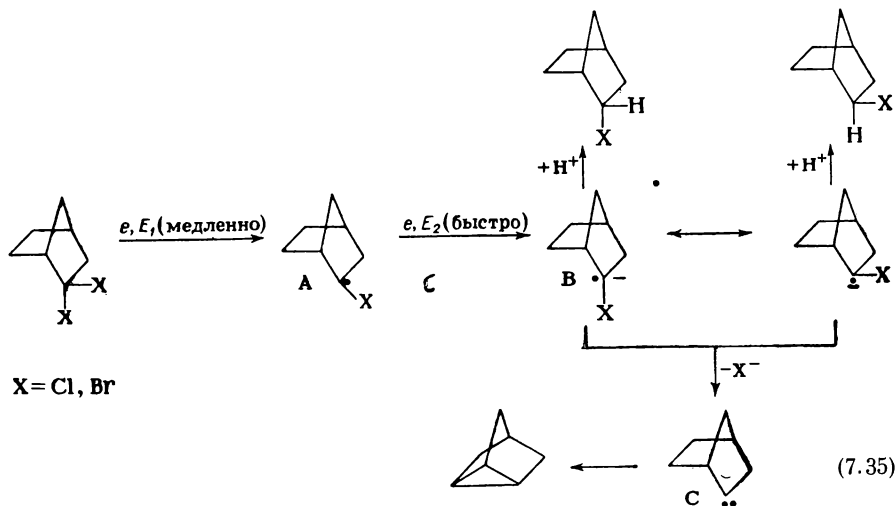


Интересны данные по электровосстановлению изомерных 3-иодгексенов-3 [60a]

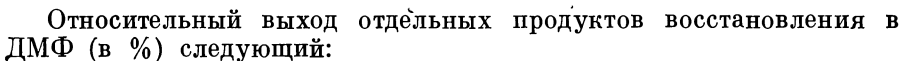


Наблюдаемую стереоспецифичность восстановления можно объяснить промежуточным образованием винильных радикалов в *цис*- и *транс*-формах.

В процессе восстановления различных дигалогеннорборнатов [58] образуется смесь веществ I и II (см. табл. 7.3, C<sub>7</sub>), что заставляет предполагать, что стереохимию процесса определяет общая стадия. Предложена следующая схема катодного процесса:



Первой стадией является разрыв связи углерод-галоген и образование радикала А. Допускается, что переход второго электрона протекает при более положительном потенциале, в результате образуется анион-радикал В, находящийся в двух резонансных формах, которые и определяют стереохимию процесса в целом.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ | \quad | \\ \text{Br} \quad \text{Br} \\ \text{I} \end{array} \xrightarrow{-2e, \text{Br}^-} \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{Br} \\ \text{III} \end{array} \xrightarrow{-\text{Br}^-} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{HC} \quad \text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{II} \end{array}$$


\* Растворитель — 1 М раствор воды в ДМФ.

(7.37)



Борнан образуется в результате ступенчатого удаления брома, а камфен — в результате сольволиза промежуточно образующегося *экзо*-2-бромборнана.

### 7.1.6. Получение четвертичных аммониевых оснований из их солей

С формальной точки зрения к реакции дегалогенирования можно отнести получение свободных четвертичных оснований из их солей. Однако соли четвертичных аммониевых оснований — соединения хорошо диссоциированные, поэтому при электролизе протекает не катодное расщепление связи N—Cl, а миграция иона хлора в анодное пространство. Этот процесс следует рассматривать как получение свободного основания из его соли. Он хорошо изучен и является удобным препаративным методом получения четвертичных аммониевых оснований [62].

Для приготовления четвертичных аммониевых оснований в катодное пространство диафрагменного электролизера загружают водный раствор галогенида четвертичной соли аммония. Анолит имеет аналогичный состав. В процессе электролиза на катоде происходит выделение водорода, на аноде — разряд ионов галогена и выделение последнего в свободном состоянии. Благодаря переносу электронов ионы галогена будут мигрировать в анодное пространство и там разряжаться. Концентрация ионов галогена в катодной камере станет непрерывно уменьшаться, благодаря чему католит будет обогащаться свободным основанием. Суммарный процесс выразится уравнением:



При электролизе в обычном двухкамерном электролизере, снабженном железным катодом, графитовым анодом и целлофановой диафрагмой, можно получать лишь разбавленные растворы (не более 2%) четвертичных оснований, загрязненные к тому же значительным количеством исходного вещества. Если для разделения анодного и катодного пространств применяются катионообменные диафрагмы, можно получать разбавленные растворы почти чистых аммониевых оснований. Достаточно чистые концентрированные растворы аммониевых оснований можно приготовить в трехкамерном электролизере, в котором катодное пространство отделено катионообменной диафрагмой из смолы МК-40, а анодное — анионообменной диафрагмой, изготовленной на основе анионита ЭДЭ-10П; электроды платиновые; температура электролиза 30—35 °С; анолитом служит 0,005 н. раствор соляной кислоты, католитом — 0,3%-ный водный раствор гидроокиси тетраалкиламмония. В среднюю камеру помещают кристаллическую соль тетраалкиламмония и заливают насыщенный водный раствор этой соли. В процессе электролиза по мере растворения соли в средней камере добавляют свежие порции ее. Электролиз ведут при плотности тока 0,01 А/см<sup>2</sup>, при этом на-

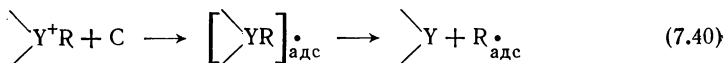
пряжение на электролизере составляет 52—56 В. Этим методом можно приготовить водные растворы гидроокисей тетраалкиламмония, содержащих до 20% свободного основания.

## 7.2. КАТОДНОЕ ОТЩЕПЛЕНИЕ КИСЛОРОД-, АЗОТ- И СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП

При электровосстановлении органических соединений иногда наблюдается отщепление функциональных групп. В таких процессах, которые иногда имеют препаративное значение, происходит разрыв связей C—C, C—O, C—N, C—S, N—N, S—S и др. Частично эти реакции уже рассматривались в разделах, посвященных катодному восстановлению соединений с функциональными группами, поэтому в настоящем разделе мы ограничимся изложением данных, касающихся расщепления четвертичных солей аммония, приведем некоторые примеры, связанные с расщеплением углерод-углеродной связи и, наконец, остановимся на применении катодного восстановления для снятия защитных групп в синтезе пептидов и липидов.

### 7.2.1. Расщепление ониевых соединений

Катионы солей аммония, арсония, фосфония, стибония и сульфония при электролизе способны разряжаться на катоде, если в растворе отсутствуют другие более легко восстанавливающиеся вещества. Как показали исследования Хорнера [63], при разряде ониевого катиона образуется радикал, адсорбированный на поверхности катода, который затем распадается на адсорбированный углеводородный радикал  $R_{\text{адс}}$  и свободное основание:

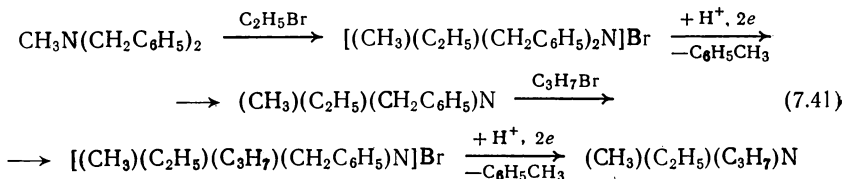


Радикалы  $R_{\text{адс}}$  в полярном растворителе, например в воде или метиловом спирте, восстанавливаются до углеводородов [64], а в апротонной среде радикалы димеризуются до  $R-R$ , диспропорционируют или взаимодействуют с растворителем [65].

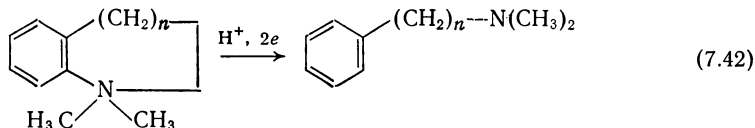
При электролитическом расщеплении четвертичных солей аммония легкость отщепления радикалов уменьшается в ряду:



На этом различии основан оригинальный метод синтеза несимметричных замещенных аминов, сочетающий алкилирование и катодное расщепление:

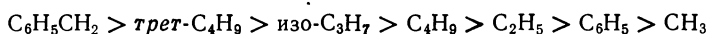


В циклических аммониевых солях при электролизе происходит раскрытие цикла [66]:

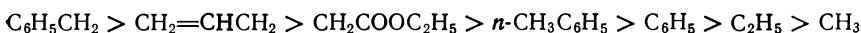


В метиловом спирте на ртутном катоде для соединений с  $n = 2 \div 4$  эта реакция протекает с выходом около 90%. Аналогично расщепляются при электролизе в жидком аммиаке метилиодиды *N*-метилиндолия, *N*-метил-1,2,3,4,10,10-гексагидрокарбазола и *N*-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолиния [67].

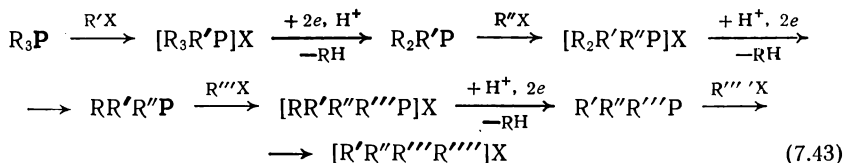
В солях фосфония  $\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$  легкость расщепления связи  $\text{C---P}$  понижается в следующем ряду [68]:



Несколько другой порядок для солей арсония [69]:



Благодаря высокой легкости отщепления бензильной группы разработан удобный способ приготовления смешанных третичных фосфинов, арсинов [70] и соответствующих четвертичных ониевых солей; последние после разделения на оптические антиподы могут быть подвергнуты катодному расщеплению с получением оптически активных третичных фосфинов и арсинов:

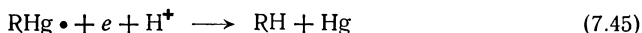
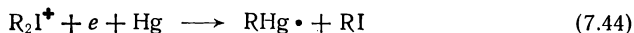


где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ .

Из солей стибония электрохимическим расщеплением могут быть получены стибины. Процесс осуществляется в метанольном растворе на ртутном катоде [71]. Ртуть принимает активное участие в этом процессе; из продуктов расщепления тетрафенилстибония приготовлена дифенилртуть. Ниже указаны выходы (в %) стибинов при электрохимическом расщеплении четвертичных солей стибония:

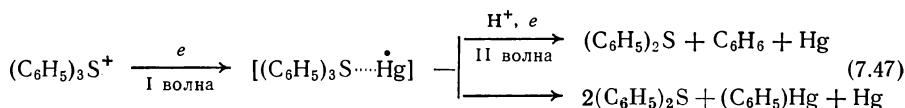
|                             |                              |    |
|-----------------------------|------------------------------|----|
| Соль триметилбензилстибония | Триметилстибин . . . . .     | 64 |
| трифенилбензилстибония      | Трифенилстибин . . . . .     | 90 |
| тетрафенилстибония          | Трифенилстибин . . . . .     | 89 |
| метилтрифенилстибония       | Метилдифенилстибин . . . . . | 80 |

Для расщепления солей иодония предложен следующий механизм [72]:



Путем расщепления иодида фенилиодония в 50%-ном растворе этилового спирта на ртутном катоде получены бензол и иодбензол; иодбензол восстанавливается далее до бензола, однако в щелочной среде с выходом 51% образуется дифенилртуть [73].

Соли сульфония катодно расщепляются до дисульфидов. Двухстадийный процесс катодного расщепления бромид трифенилсульфония выражается следующей схемой [74]:



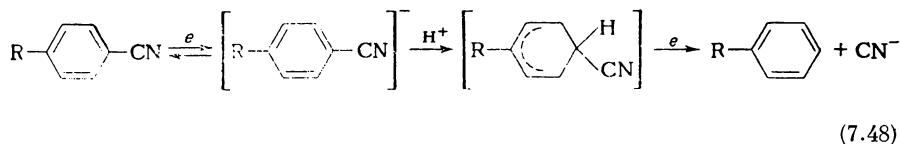
В процессе электролиза при потенциале первой волны образуются только дифенилсульфид и дифенилртуть, а при более отрицательных потенциалах образуются дифенилсульфид и бензол. Образование дифенилртути указывает на то, что ртутный электрод принимает участие в электродном процессе.

### 7.2.2. Расщепление связи углерод-углерод

Связь С—С при катодном восстановлении расщепляется лишь в редких случаях. Наиболее типичным примером реакции этого типа является отщепление нитрильной группы, связанной с ароматической системой [75]. Например, 2- и 4-цианпиридины в щелочном растворе образуют пиридин и ион циана. Бензонитрил [76], имеющий электроноакцепторные группы, подобные CN или COOH, в мета- или пара-положении по отношению к цианогруппе, также расщепляется с потерей иона циана.

Ионы 1-этил-4-цианпиридиния при восстановлении в водном растворе образуют радикалы, которые димеризуются с потерей ионов циана [77]. Бензонитрил при восстановлении в диметилформамиде [78] образует ион-радикалы.

Реакция отщепления иона CN в общем виде может быть выражена схемой [76]:



Необычная реакция расщепления С—С-связи наблюдалась при катодном восстановлении 1,3-дифенил-1,3-пропандиола [79]:

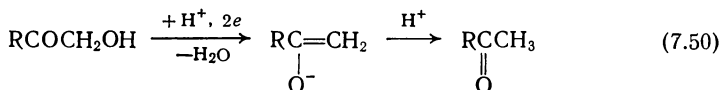


Предполагается, что первой стадией процесса является образование радикалов, димеризующихся в пинакон, последний расщепляется до diketона. Эта последняя реакция катализируется основанием, генерируемым в процессе электролиза.

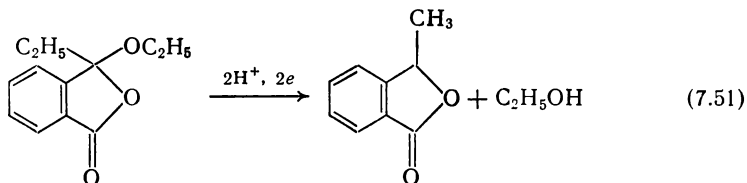


### 7.2.3. Отщепление гидроксильных, эфирных и амидных групп

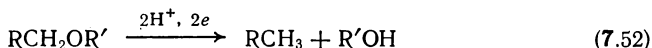
Гидроксильная группа, расположенная вблизи сильных электроноакцепторных групп, приобретает способность отщепляться при катодном восстановлении. Наиболее ярко эта способность выражена у  $\alpha$ -гидроксикарбонильных соединений [80]:



Помимо карбонильной группы активировать отщепление гидроксила могут амидная группа [80], *n*-карбэтоксифенильная группа или гетероатомное кольцо с  $\pi$ -электронным дефицитом [81].  $\psi$ -Этиловый эфир *o*-бензоилбензойной кислоты, который является ацилированным кеталем бензофенона, может быть восстановлен в ацетатном буфере с отщеплением этоксильной группы [82]:



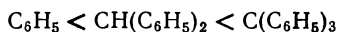
В. Г. Майрановским с сотрудниками [83] было показано, что в растворах диметилформамида на фоне бромида тетраэтиламмония соединения, в которых к сопряженной системе углерод-углеродных связей примыкает группа  $\text{CH}_2\text{X}$  (где  $\text{X}=\text{OH}$ ,  $\text{OR}$  или  $\text{OCOR}$ ), полярографически активны, причем первая волна соответствует расщеплению связи  $\text{C}-\text{O}$  и катодный процесс выражается уравнением:



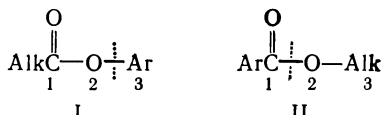
Так, препаративными электролизами установлено, что на первой ступени восстановления коричневого спирта образуется метилфенилэтилен. Аналогично происходит электровосстановление ретинола; его метилового эфира и ацетильного производного.

Высказано предположение, что катодное расщепление связи  $\text{C}-\text{O}$  не может протекать по механизму  $S_N1$ , а наиболее вероятно протекает через промежуточную стадию свободного радикала или по механизму  $S_N2$ . Полярографически активными являются эфиры ароматических кислот как с алифатическими, так и с ароматическими спиртовыми остатками. Эфиры ароматических кислот восстанавливаются в метиловом спирте, содержащем в качестве электролита четвертичные соли аммония [85], или в апротонных средах, например в диметилформамиде [84]. Предполагается, что при электролизе спиртовых растворов восстановление протекает под действием радикалов тетраалкиламмония, адсорбированных на поверхности ртутного катода. В растворах диметилформамида эфирная связь расщепляется в результате прямого переноса электронов.

Полярнографической активностью обладают эфиры некоторых карбоновых кислот алифатического ряда, если спиртовый остаток имеет ароматический характер (фенил, бензил, бензгидрил, тритил и т. п.) [85]. Потенциалы восстановления этих эфиров не зависят от длины алкильного остатка и в небольшой степени зависят от природы спиртового остатка, сдвигаясь к более положительным значениям  $E_{1/2}$  в последовательности:



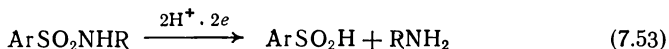
Характер разрыва связи C—O в ароматических и алифатических эфирах различен. В соединениях типа I связь C—O рвется в положении 2-3 и восстановление приводит к образованию кислоты и ароматического углеводорода, а в соединениях типа II связь C—O разрывается в положении 1-2 и при этом образуются спирт и кислота:



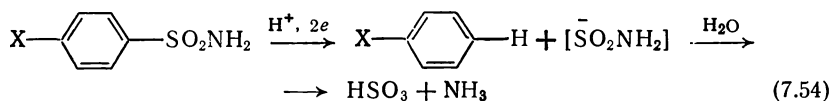
Если при расщеплении эфирной связи C—O образуется ароматическая кислота, то она обычно восстанавливается в условиях расщепления до спирта.

Потенциал, при котором начинается расщепление эфирной связи, существенно зависит от наличия заместителей в ароматическом ядре. Присутствие электроотрицательных заместителей облегчает разрыв связи. Например, введение в бензольное ядро нитрогрупп может снизить потенциал, при котором начинается разрыв эфирной связи, до  $-1,2 \div -1,3$  В [87].

Рассмотренный выше электрохимический механизм расщепления эфирной связи карбоновых кислот применим для расщепления связей C—O и C—N в других соединениях, в частности в эфирах фосфорной кислоты [88] и сульфамидах [89]. Расщепление сульфамидов протекает согласно уравнению:



Для успешного проведения процесса расщепления сульфамидной группы необходимо, чтобы бензольное кольцо не имело электроотрицательных заместителей. Введение заместителей в ароматическое кольцо приводит к тому, что начинает протекать восстановление по связи C—S:



где X = COOH, —COOCH<sub>3</sub>, —CN, —SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.

Электрохимическое расщепление эфирных и сульфамидных групп с успехом использовано в синтезе пептидов для удаления таких групп, как тозилъная [93], о-циннамилъная [90], о-тритилъная

[91], фенильная, бензильная и бензгидрильная [86], широко используемых для защиты карбоксильных, гидроксильных и аминных групп. При электрохимическом отщеплении защитных групп сохраняются как пептидные связи, так и конфигурация оптического центра. Основным преимуществом электрохимического расщепления является то, что тозилные производные пептидов хорошо растворяются в спирте, в то время как свободные пептиды в нем практически нерастворимы и выделяются в процессе электролиза в почти чистом виде.

В некоторых случаях электрохимическое отщепление защитных групп более целесообразно осуществлять в растворе диметилформамида [93], так как диметилформамид обладает большей растворяющей способностью и это позволяет отщеплять защитные группы от соединений с большей молекулярной массой. Например, электрохимическое снятие защиты в диметилформамиде с успехом было применено при синтезе сложных липидов [91, 94].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Левин Э. С., Фодиман З. И. ЖФХ, 1954, т. 28, № 4—6, с. 601—612. — 2. Elving P. Rec. Chem. Progr., 1953, v. 14, с. 99—101. — 3. Seuse J., Burton F., Nickol S. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 10, p. 2595—2598. — 4. Hush N., Oldham K. J. Electroanal. Chem., 1963, v. 6, p. 34—38. — 5. Simonet J., Martinef P., Doupeux H. Bull. Soc. chim. France, 1970, № 2, p. 808—813. — 6. Azizullan A., Grimshaw. J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1973, Part 1, № 4, p. 425—428. — 7. Staskelberg M., Stracke W. J. Electrochem., 1949, Bd. 53, S. 118—125. — 8. Elving P. Ricerca sci., Suppl. (Contr. teor. sper. polarogr.), 1960, v. 5, p. 205—209. — 9. Майрановский С. Г., Бергельсон Л. Д. ЖФХ, 1960, т. 34, № 1—2, с. 236—237. — 10. Hush N. Z. Electrochem., 1957, Bd. 61, S. 734.
11. Wawzonek S., Duty R. J. Electrochem. Soc., 1961, v. 108, № 11, p. 1135—1138. — 12. Майрановский С. Г., Файнзильберг А. А., Новиков С. С. и др. ДАН СССР, 1959, т. 125, с. 351—353. — 13. Elving P., Leone J. J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 7, p. 1546—1550. — 14. Lund H. Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, p. 192—194. — 15. Феоктистов Л. Г., Томилов А. П., Гольдин М. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, № 7, с. 1352. — 16. Seiber J. J. Org. Chem., 1971, v. 36, № 14, p. 2000—2002. — 17. Rifi M. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 17, p. 4442—4445; Doupeaux N., Simonet J. Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 1219—1224. — 18. Rifi M. Tetrahedron Letters, 1969, p. 1043—1046. — 19. Covitz F. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 21, p. 5403—5409. — 20. Uraibe N., Yasukochi K. J. Electrochem. Soc., 1954, v. 22, p. 429, 525.
21. Lingaue J., Swann C., Fields M. J. Am. Chem. Soc., 1943, v. 65, № 8—10, p. 1349—1353. — 22. Sandonini C., Borghello V. Atti Acad. Linc., 1935, v. 21, p. 30; Iversen P., Lund H. Acta Chem. Scand., 1965, v. 19, p. 2303—2308. — 23. Пат. ФРГ 848807, 1952. — 24. Allen M., Ocampo J. J. Electrochem. Soc., 1956, v. 103, № 12, p. 682—683. — 25. Brinitzinger H., Schneider E. Z. Electrochem., 1949, Bd. 53, № 1—6, S. 109—115. — 26. Франц. пат. 1167480, 1959. — 27. Sharai K. J. Electrochem. Soc., Japan, 1953, v. 21, p. 387—390. — 28. Rosenthal J., Taug C., Elving P. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 23—24, p. 6112, 6113. — 29. Brand K. Ber., 1921, Bd. 54, № 8, S. 2017—2021. — 30. Nagao M., Sato N., Akashi T. a. o. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 14, p. 3447—3449.

31. Феоктистов Л. Г., Маркова И. Г. ЖОХ, 1969, т. 39, № 3, с. 512—518. — 32. Annino R., Boczkowski R., Bolton D. a. o. J. Electroanal. Chem.,

1972, v. 38, № 2, p. 403—416. — 33. *Armand J.* Compt. rend., 1962, v. 254, p. 2777—2779. — 34. *Meites T., Meites L.* Anal. Chem., 1955, v. 27, № 9—10, p. 1531—1533. — 35. *Гольдин М. М., Феокистов Л. Г., Томилов А. П. и др.* ЖОХ, 1972, т. 42, № 11, с. 2561—2565. — 36. *Elving P., Rosenthal J., Hayes J.* Anal. Chem., 1961, v. 33, № 3, p. 330—334. — 37. Пат. США 3677916, 1972; РЖХим, 1973, 8Н129П. — 38. *Смирнов К. М., Томилов А. П.* «Электрохимия», 1975, т. 11, № 5, с. 784—785. — 39. *Mann C., Weib J., Walborsky H.* Tetrahedron Letters, 1966, № 20, p. 2249—2255. — 40. *Annino R., Erickson R., Michalovic I. a. o.* J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 19, p. 4424—4428.

41. *Miller L., Biekema E. J.* Org. Chem., 1969, v. 34, № 11, p. 3359—3362. — 42. *Феокистов Л. Г., Маркова И. Г.* ЖОХ, 1970, № 5, с. 979—982. — 43. *Феокистов Л. Г., Жданов С. И.* Изв. АН СССР. ОХН, 1963, № 1, с. 45—52. — 44. *Kirman A., Haas D.* Compt rend., 1960, v. 250, № 5—9, p. 1492—1494. — 45. *Wawzonek S., Wagenknecht J. J.* Electrochem. Soc., 1963, v. 110, p. 420—422. — 46. *Doyle A., Pedler A., Tatlow J. J.* Chem. Soc., Ser. C, 1968, № 22, p. 2740—2742. — 47. *Dirlam J., Ebersson L., Casanova J. J.* Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 1, p. 240—245. — 48. *Ricke R., Hudnall Ph.* J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, № 8, p. 2646—2650. — 49. *Gilch H. J.* Polymer Sci., 1966, v. 4, № 6, part A-1, p. 1351—1357. — 50. *Маркова И. Г., Феокистов Л. Г.* ЖОХ, 1968, т. 38, № 5, с. 970—977.

51. *Rosenthal J., Elving P. J.* Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 4, p. 1880, 1881. — 52. *Doupeux H., Simonet J.* Tetrahedron Letters, 1972, № 48, p. 4899—4901. — 53. *Феокистов Л. Г., Томилов А. П., Смирнов Ю. Д.* «Электрохимия», 1965, т. 1, № 8, с. 887—893. — 54. *Феокистов Л. Г., Гольдин М. М., Полищук В. Р. и др.* «Электрохимия», 1973, т. 9, № 1, с. 67—69. — 55. *Гольдин М. М., Дьячко А. И., Феокистов Л. Г.* В кн.: Новости электрохимии органических соединений. Казань, 1970, с. 24—25. — 56. *Gerdil R.* Helv. Chim. Acta, 1970, v. 53, № 8, p. 2100—2102. — 57. *Fry A., Britton W.* Tetrahedron Letters, 1971, № 46, p. 4363—4366. — 58. *Fry A., Reed R. J.* Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 24, p. 8475—8484. — 59. *Doupeux H., Simonet J.* Bull. Soc. chim. France, 1972, № 3, p. 1219—1224. — 60. *Annino R., Erickson R., Mechalovic J. a. o.* J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 19, p. 4424—4428. — 60a. *Fry A., Mitnick M.* J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6207.

61. *Gralowski Z., Czochralska B., Vincenz-Chodkowska a. o.* Discuss. Faraday Soc., 1968, v. 45, p. 145—153. — 62. *Сунин Г. А.* ЖФХ, 1960, т. 34, № 3—4, с. 925—927; *Литовская Н., Крюков В., Вольфсон А. и др.* ЖПХ, 1962, т. 35, № 7, с. 2101—2102. — 63. *Horner L., Mentrup A.* Leib Ann. Chem., 1961, Bd. 646, S. 49—64. — 64. *Finkelstein M., Petersen R. C. J.* Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 10, p. 2361—2364. — 65. *Dubois J. E., Monvernay A., Lacaze P. C.* Electrochim. Acta, 1970, v. 15, № 2, p. 315—323. — 66. *Horner L., Röder H.* Chem. Ber., 1968, Bd. 101, № 12, S. 4179—4183. — 67. *Wrobel J., Bien A., Pazdro K.* Chem. Ind., 1966, № 42, p. 1759—1760. — 68. *Horner L., Mentrup A.* Lieb. Ann. Chem., 1961, Bd. 646, S. 65—77. — 69. *Horner L., Haufe J.* Chem. Ber., 1968, Bd. 101, № 8, S. 2903—2920. — 70. *Horner L., Fuchs H.* Tetrahedron Letters, 1962, p. 203—204.

71. *Mayer E.* Thesis Univ. of Mainz, 1965. — 72. *Colichman E. L., Maffei H. P. J.* Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 11, p. 2744—2748. — 73. *Azoo I. A., Colli F. G., Grimshaw J. J.* Chem. Soc., 1961, p. 2521. — 74. *McKinney R. S., Rosenthal S. J.* Electroanal. Chem., 1968, v. 16, p. 261. — 75. *Volke J., Kordos A. M.* Coll. Czech. Chem. Comm., 1968, v. 33, № 8, p. 2560—2583. — 76. *Manousek O., Zuman P., Exner O.* Coll. Czech. Chem. Comm., 1968, v. 33, № 12, p. 3979—3987; *Zuman P., Manousek O.* Coll. Czech. Chem. Comm., 1969, v. 34, p. 1580. — 77. *Schwarz W. H., Kosower E. M., Shain I. J.* Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 14, p. 3164—3165. — 78. *Rieger P., Bernal I., Reinmuth W. a. o.* J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 6, p. 683—693. — 79. *Buchata R. C., Evans D. H.* Anal. Chem., 1968, v. 40, № 14, p. 2181—2186. — 80. *Lund H.* Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 1927—1938.

81. *Colleman J. P., Gilde H. G., Utley J. H. P. a. o.* Coll. Czech. Chem. Comm., 1970, № 12, p. 738—739. — 82. *Manousek, Zuman P.* Coll. Czech. Chem. Comm., 1964, v. 29, № 6, p. 1432—1457. — 83. *Zuman P., Chodkowski J., Potesilova H. a. o.* Nature, 1958, v. 182, № 4648, p. 1535—1536. — 84. *Майрановский В. Г., Валашек И. Е., Самохвалов Г. И.* «Электрохимия», 1967, т. 3, № 5, с. 611—617 и предыдущие сообщения. — 85. *Horner L., Neumann H.*, Chem. Ber., 1965, Bd. 98, № 11, S. 3462—3469. — 86. *Майрановский В. Г., Логинова И. Ф., Мельник С. Я.* «Электрохимия», 1972, т. 9, № 8, с. 1174—1178. — 87. *Майрановский В. Г., Логинова И. Ф.* ЖОХ, 1973, т. 42, с. 207—208. — 88. *Garwood R. F., Din M. H., Weedon B. C.* Chem. Comm., J. Chem. Soc., Ser. D, 1968, p. 923. — 89. *Jeminet G., Simonet J.* Compt. rend., Ser. C, 1971, v. 272, № 7, p. 661—664. — 90. *Вайнберг А. Я., Майрановский В. Г., Самохвалов Г. И.* ЖОХ, 1968, т. 38, № 3, с. 667—668.

91. *Майрановский В. Г., Вайнберг А. Я., Самохвалов Г. И.* ЖОХ, 1968, т. 38, № 3, с. 666—667. — 92. *Кабанова М. А., Сулейманян Н. Е., Логинова И. Ф., Майрановский В. Г.* ЖОХ, 1973, т. 43, № 2, с. 193—199. — 93. *Майрановский В. Г., Логинова И. Ф.* ЖОХ, 1971, т. 41, № 11, с. 2581—2582. — 94. *Майрановский В. Г.* В кн.: Прогресс электрохимии органических соединений. М., «Наука», 1975, с. 125—155.

## АНОДНЫЕ СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

---

### Г л а в а 8

#### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

В настоящей главе будут рассмотрены процессы электрохимического окисления, не сопровождающиеся образованием продуктов замещения, димеризации или конденсации. Несмотря на то что по электрохимическому окислению выполнено большое число исследований, данные отдельных авторов с трудом поддаются обобщению, поэтому мы ограничимся разбором отдельных примеров окисления органических соединений различных классов.

#### 8.1. УГЛЕВОДОРОДЫ

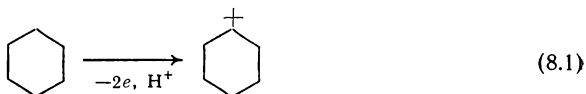
##### 8.1.1. Алифатические и алициклические углеводороды

Н а с ы щ е н н ы е а л и ф а т и ч е с к и е у г л е в о д о - р о д ы, как правило, не обладают достаточной активностью в процессах анодного окисления и лишь в узком диапазоне специально подобранных условий могут с достаточной селективностью реагировать с образованием функциональных соединений.

Процессы электрохимического окисления предельных углеводородов протекают в большинстве случаев на платиновых анодах при высоких потенциалах [1]. Особое внимание должно быть уделено выбору растворителя, в среде которого проводится окисление. Например, электрохимическое окисление в растворе ацетонитрила сопровождается образованием продукта замещения — *N*-алкилацетамида.

Весьма перспективно проведение процесса электроокисления некоторых алканов и циклоалканов в сильноокислой ненуклеофильной среде, например во фторсульфоновой кислоте, содержащей в качестве электролита фторсульфонат [1, 2]. При этом образуется стабильный катион-радикал, способный к ряду превращений. Так, при окислении циклогексана во фторсульфоновой кислоте

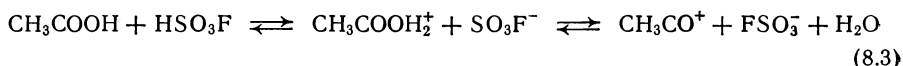
в присутствии небольших количеств уксусной кислоты процесс протекает по следующей схеме:



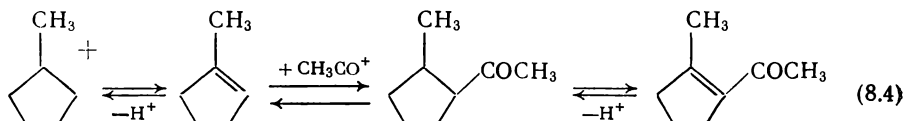
Образовавшийся карбкатион перегруппировывается в более стабильный:



В результате взаимодействия вводимой в раствор уксусной кислоты с фторсульфоновой кислотой образуется карбкатион  $\text{CH}_3\text{CO}^+$

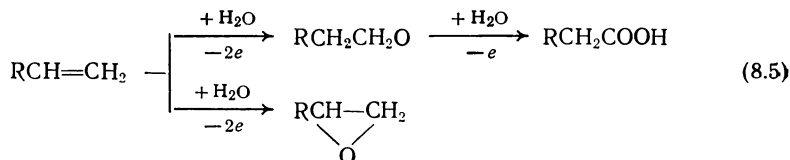


который далее реагирует следующим образом:



Выход ненасыщенного кетона составляет 60%.

При использовании в качестве сырья о л е ф и н о в создаются значительно более широкие возможности для препаративных электрохимических синтезов на аноде. Большинство процессов мягкого или неполного электрохимического окисления олефинов, не сопровождающегося деструкцией, проводится в водной среде, так как во многих неводных растворителях происходят реакции присоединения и замещения. При мягком окислении олефинов основными продуктами могут быть альдегиды (или кетоны), кислоты и окиси:



Направление реакции зависит от природы материала анода, анодного потенциала, природы электролита и pH раствора, концентрации олефина [3—7]. Например, при окислении этилена на платиновом аноде, вероятно, вследствие деструктивной адсорбции образуется исключительно продукт полного окисления —  $\text{CO}_2$ . На золотом же аноде процесс окисления этилена протекает преимущественно с образованием ацетальдегида и уксусной кислоты, при этом соотношение между продуктами окисления зависит от потенциала анода и от pH раствора [3, 4]. Ниже приведены данные, характери-

зующие зависимость выходов продуктов окисления этилена на золотом аноде от его потенциала [3]:

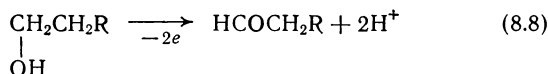
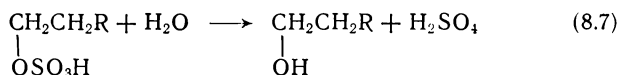
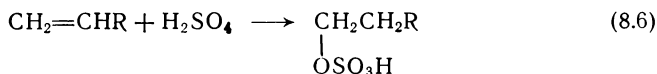
|                              |     |      |     |
|------------------------------|-----|------|-----|
| Потенциал анода, В . . . . . | 1,0 | 1,35 | 1,4 |
| Выход по току, %             |     |      |     |
| ацетальдегид . . . . .       | 46  | 29   | 17  |
| уксусная кислота . . . . .   | 10  | 55   | 65  |

Повышение потенциала ведет к более глубокому окислению этилена до уксусной кислоты.

С ростом pH раствора в процессе окисления этилена (рис. 8.1) резко увеличивается выход углекислого газа в результате деструктивного окисления и падают выходы уксусной кислоты и ацетальдегида [4]. В отдельных случаях выход ацетальдегида при окислении этилена может достигать 95% [6].

Общая тенденция к повышению выходов продуктов неполного окисления олефинов с повышением кислотности растворов достаточно отчетливо проявляется при электросинтезе карбонильных соединений и карбоновых кислот в растворах концентрированных минеральных кислот, главным образом серной кислоты. В этих условиях описаны процессы окисления пропилена и других олефинов общей формулы  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , где  $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 2 \div 10$ , до альдегидов и кетонов [8–11],  $\alpha$ -олефинов до алифатических кислот [11].

Особенно высокой селективностью отличается реакция анодного окисления ряда олефинов в кетоны на пористом графитовом аноде в концентрированном растворе серной кислоты [10]. Возможно, что при этом протекают следующие реакции:



Следовательно, электрохимическому окислению предшествует химическая реакция образования из олефина вторичного спирта через промежуточный продукт — алкилсерную кислоту, которая гидролизуется. Анодный процесс следует, по-видимому, рассматривать как окисление вторичного спирта в кетон. Недаром в работах,

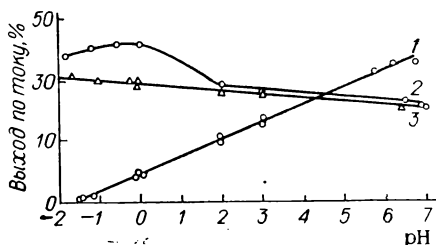


Рис. 8.1. Зависимость выходов продуктов окисления этилена от pH раствора: 1 — углекислый газ; 2 — уксусная кислота; 3 — ацетальдегид.



посвященных электроокислению различных олефинов, делается вывод, что образование продуктов неполного окисления наблюдается лишь в тех случаях, когда возможен кислотный гидролиз [12]. Некоторые авторы рекомендуют вводить в систему катионные [8, 9, 11—13] или анионные [14] катализаторы-переносчики.

Второе направление электрохимического окисления олефинов — образование окисей. Условия проведения этой реакции специфичны и требуют специального обсуждения.

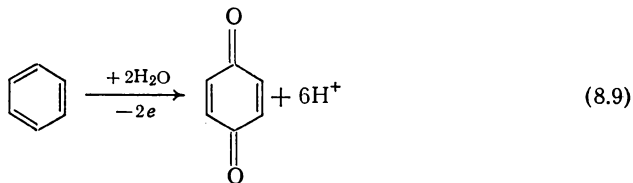
Как правило, образование окисей олефинов происходит на пористом аноде, в который в качестве катализатора реакции введена система  $\text{Ag}—\text{Ag}_2\text{O}$ . Анод изготавливается из пористого серебра, графита или посеребренного пористого графита. Электролиз проводят при анодной плотности тока от 0,065—0,10 до 0,53 А/см<sup>2</sup> в электролизере с диафрагмой. В качестве анолита можно применять растворы буры, NaOH, LiOH+KOH, бензоата натрия, карбоната калия, ацетатов лития, кобальта, меди, таллия, никеля. В некоторых случаях в состав анолита вводят катализатор-переносчик — соединения вольфрама или комплексообразующие добавки — пиридин, 1,2,4-триазол, имидазол, пиразол. Процесс протекает при 37 °С, а иногда и при пониженной температуре — менее 15 °С [15—17].

Исследовано прямое электрохимическое эпексидирование этилена, пропилена, бутилена. Процесс протекает с довольно значительным выходом, достигающим 73% в расчете на прореагировавший продукт при конверсии исходного углеводорода 20% [17].

### 8.1.2. Ароматические углеводороды

Ароматические углеводороды в реакциях электрохимического окисления, как правило, менее активны, чем олефины.

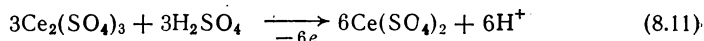
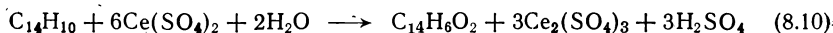
Основные усилия при исследовании электрохимического окисления бензола были направлены на разработку метода электросинтеза хинона [18, 19]:



Электролиз проводят обычно в растворах серной кислоты, концентрация которых близка к 10%. Бензол вводится в серную кислоту в виде эмульсии, поддерживаемой с помощью эмульгатора ОП-10. Процесс осуществляется в электролизере с диафрагмой, в качестве которой применяется ионитовая мембрана. Анод изготавливается из свинца или платины. Анодная плотность тока 0,05 А/см<sup>2</sup> и выше, температура электролита около 25 °С. Электролиз происходит при непрерывной циркуляции раствора через анодную камеру, причем выход по веществу в расчете на прореагировавший бензол составляет 60—62%, по току — 45—47%. Процесс рекомен-

дуются совмещать с восстановлением на катоде синтезированного хинона в гидрохинон.

Окисление антрацена в антрахинон протекает с достаточной эффективностью лишь в присутствии катализатора-переносчика, которым служат ионы церия [20, 21]:



Удается подобрать условия, при которых выход антрахинона превышает 90%.

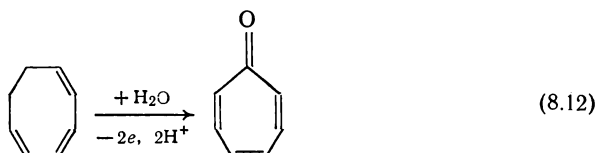
Ряд исследований посвящен электрохимическому окислению алкилбензолов [22—25]. Электроокисление толуола на платиновом аноде в 30%-ной серной кислоте, где толуол находится в виде эмульсии, сопровождается образованием бензальдегида с выходом по току 27—30%. Введение в раствор катализатора-переносчика сульфата марганца в количестве 5—10% от массы исходного алкилбензола повышает выход бензальдегида до 83—85% [26]. Аналогичный эффект достигается и при введении ионов кобальта [27]. В щелочной среде процесс протекает с меньшей эффективностью.

Введение катализатора-переносчика ионов марганца существенно интенсифицирует и процесс окисления на платиновом аноде *n*-ксилола в толуиловый альдегид, который может быть синтезирован с выходом по току 95,5% [24]. При окислении смеси ксилолов в 50%-ной серной кислоте на свинцовом аноде в присутствии сульфата хрома процесс протекает с образованием продуктов более глубокого окисления — фталевых кислот [28].

Этилбензол и изопропилбензол (кумол) также окисляются на аноде в бензальдегид и ацетофенон [22], при этом кумол превращается в бензальдегид и ацетофенон с выходами по току соответственно 70—80 и 15—18%. Конверсия кумола достигает 100% лишь при окислении его в водном растворе едкого натра.

При окислении 1,2,4,5-тетраметилбензола в 50%-ной серной кислоте на свинцовом аноде в присутствии сульфата хрома образуется 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота. В аналогичных условиях 2,6-диметилнафталин окисляется до 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты [28].

Интересные реакции протекают при электрохимическом окислении тропилидена, когда генерируется катион тропилия, участвующий в образовании конечного стабильного продукта — тропона [29]



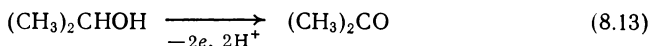
Выход тропона составляет 23—26% на платиновом аноде в 80%-ной уксусной кислоте, содержащей 0,25 моль/л ацетата натрия.

## 8.2. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

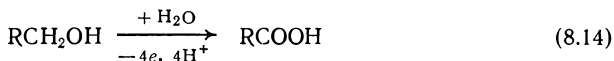
Препаративное электрохимическое окисление алифатических спиртов можно проводить с целью получения карбонильных соединений, кислот, их эфиров и некоторых других соединений [30—33].

Условия электрохимического окисления спиртов весьма разнообразны. Анод может быть изготовлен из платины [34—37], никеля [38—40], свинца [41 42] или графита [43]. Направление процесса и выход продуктов окисления зависят не только от материала анода, но и от природы растворителя и электролита. Алифатические спирты окисляются в водных [30—32] и ацетонитрильных [36, 43] растворах, а также в безводных спиртах, содержащих в качестве электролитов алкоголяты щелочных металлов, перхлорат натрия или тетрафторборат тетрабутиламмония [33, 44]. Последний, наряду с перхлоратом лития, служит электролитом и в ацетонитрильных растворах [36, 37]. В водных растворах окисление спиртов может происходить в присутствии как щелочей, так и минеральных кислот, главным образом серной и хлорной.

Электрохимическое окисление алифатических спиртов в водных растворах серной или хлорной кислот протекает преимущественно с образованием карбонильных соединений [31, 32; 38]. В частности, окисление изопропилового и *втор*-бутилового спиртов на платиновом аноде на фоне хлорной кислоты сопровождается образованием кетонов с выходами по току соответственно 98 и 100% [38]. В безводном изопропиловом спирте, содержащем в качестве электролита перхлорат натрия, на платиновом аноде с выходом близким к 100% образуется ацетон [44]:



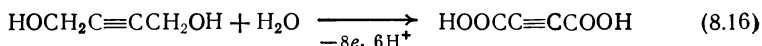
Окисление спиртов на свинцовом аноде в водном растворе серной кислоты [41, 42] и на никелевом или активном окисноникелевом [39, 45] аноде в водном растворе щелочи сопровождается образованием соответствующих кислот, а в кислом растворе и их эфиров (табл. 8.1):



Для уменьшения износа анода в сернокислых растворах рекомендуется использовать аноды из двуокиси свинца, электроосажденной на инертную основу [42].

Достаточно эффективно протекает на аноде окисление гликолей. Например, этиленгликоль окисляется в глиоксаль и щавелевую кислоту [32].

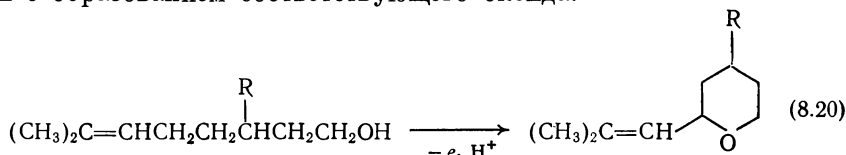
С хорошим выходом удастся окислить на свинцовом аноде бутин-2-диол-1,4 [41]:





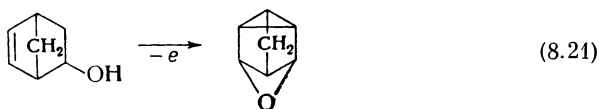
В отличие от алифатических ароматические спирты, например бензиловый, в ацетонитрильном растворе с достаточно высокой эффективностью окисляются на платиновом аноде в присутствии  $(C_4H_9)_4NBF_4$  или  $KPF_6$  в соответствующие альдегиды, например бензальдегид [37, 47].

Весьма своеобразно протекает электрохимическое окисление ненасыщенных спиртов на графитовом аноде в ацетонитриле, метило-вом спирте, уксусной кислоте, пропиленкарбонате [43]. В качестве электролита используется *n*-толуолсульфонат тетраэтиламмония. Окисление ненасыщенных спиртов может сопровождаться циклизацией с образованием соответствующего оксида:



Если процесс протекает в метиловом спирте, то наряду с оксидом (выход до 26%) получается продукт метоксилирования — 2,6-диметил-3-метоксиоктен-1-ол-8 (выход 31,5%) и 2,6-диметил-2,3-диметоксиоктано-8 (выход 10,5%).

Циклические продукты образуются и при окислении *эндо*-норборненола [43]:



Выход 2-оксатетрациклононана составляет 13,8%. В метанольном растворе этот же продукт получается с выходом 22,3%, но ему сопутствует метоксипроизводное — *экзо*-9-метокси-2-оксатрициклононана. Аналогично в уксусной кислоте на аноде наряду с 2-оксатетрациклононаном образуется *экзо*-9-ацетокси-2-оксатрициклононан.

Отдельные процессы электрохимического окисления спиртов получили практическое применение, например электроокисление изобутилового спирта в изомасляную кислоту [42]. На рис. 8.2 представлена опробованная в промышленном масштабе технологическая схема получения изомасляной кислоты электрохимическим окислением изобутилового спирта [44].

Раствор, подаваемый в электролизер 5, готовится в чугунном аппарате 4 вместимостью 100 л, снабженном рубашкой для охлаждения и мешалкой. Вода, изобутиловый спирт и серная кислота подаются в аппарат 4 соответственно из мерников 1, 2 и 3. Из аппарата 4 раствор 5%-ной серной кислоты, смешанный с изобутиловым спиртом в соотношении 1 : 5, поступает в электролизер 5, рассчитанный на нагрузку 1000 А. Окисление изобутилового спирта в электролизере 5 протекает на аноде из электроосажденной двуокиси свинца при плотности тока 0,06—0,09 А/см<sup>2</sup>. Температура раствора 20—25 °С. Продукты электролиза направляются в винилпластовый отстойник 6, откуда органический слой, состоящий из не вступившего в реакцию изобутилового спирта, изомасляной кислоты и ее эфира, поступает в аппарат 7 на омыление, которое осуществляется

кипячением со щелочью в течение 2 ч. Аппарат 7 по конструкции аналогичен аппарату 4, но дополнительно снабжен холодильником 8, который может работать как обратный и как прямой (при омылении он работает как обратный). По окончании омыления из аппарата 7 отгоняют изобутиловый спирт и его азеотроп с водой (в этом случае холодильник 8 работает как прямой). Отгонку спирта заканчивают, когда температура паров в холодильнике достигнет 100 °С. Спирт возвращают в мерник 2, а насыщенный раствор изобутирата натрия, образовавшегося в результате омыления, подают в аппарат 10 (аналогичный аппарату 4), где раствор охлаждается и подкисляется серной кислотой до кислой реакции по индикатору конго красному. При этом выпадает осадок сульфата натрия и образуется слой изомасляной кислоты. Эта смесь поступает

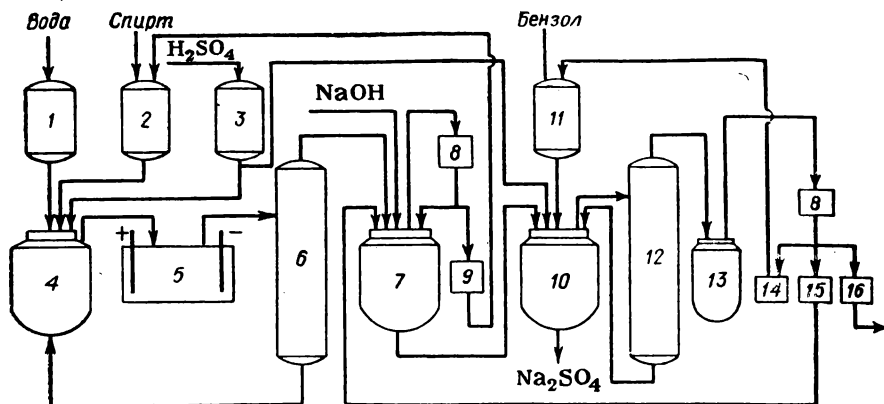
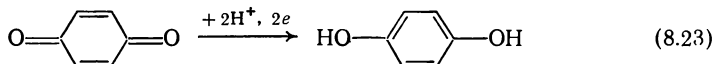
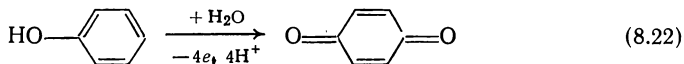


Рис. 8.2. Технологическая схема получения изомасляной кислоты:

1, 2, 3 — мерники; 4 — аппарат для приготовления исходного раствора; 5 — электролизер; 6, 12 — отстойники; 7 — аппарат для омыления; 8 — холодильники; 9 — промежуточная емкость; 10 — сборник раствора после омыления; 11 — мерник для бензола; 13 — перегонный аппарат; 14 — сборник бензола; 15 — сборник азеотропа; 16 — сборник изомасляной кислоты.

в отстойник 12, откуда нижний слой возвращают в аппарат 10 для экстракции остатков изомасляной кислоты бензолом, подаваемым из мерника 11. Сырую изомасляную кислоту объединяют с бензольной вытяжкой и направляют в куб перегонного аппарата 13. Вначале отгоняют бензол, который собирают в сборнике 14, далее — азеотроп изобутилового спирта с водой и небольшим количеством изобутилизобутирата. Азеотроп из сборника 15 возвращают на омыление в аппарат 7. Изомасляную кислоту, отбираемую в интервале температур 152—155 °С, направляют в сборник 16. Продукт соответствует требованиям к изомасляной кислоте марки ч.

В процессе электрохимического окисления фенолов первой стадией является окисление фенола в хинон, который затем электрохимически восстанавливается на катоде того же электролизера:



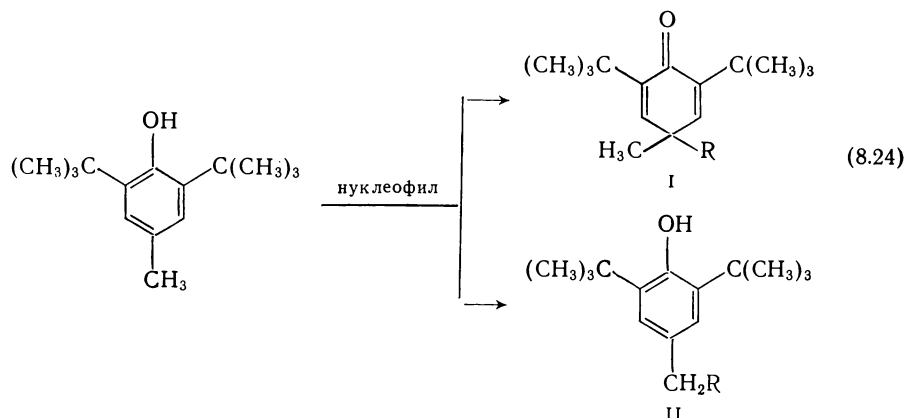
Лучшие результаты были достигнуты при использовании свинцовых анодов [48—50], в некоторых случаях подвергнутых

предварительной обработке для повышения коррозионной стойкости и выхода по току. Предварительная обработка заключается в анодной поляризации свинцового электрода в 30—40%-ной серной кислоте, содержащей 0,1% солей поливалентных металлов — хрома, марганца, железа и других [50], при анодной плотности тока 0,007 А/см<sup>2</sup> и температуре 25 °С в течение 10 мин. Выход по току на аноде, подвергнутом такой электрохимической обработке, повышается с 57 до 60—66%. Можно увеличить выход продуктов электролиза путем механической обработки электродов, заключающейся в нанесении продольных полос глубиной 1 мм. Такой метод повышает выход по току на 6% [51].

Процесс электролиза с целью получения гидрохинона проводили в 3%-ном водном растворе серной кислоты, содержащем 3% фенола, при 30—60 °С и потенциале анода 0,9 В, а катода —0,4 В, что соответствует плотности тока примерно 0,04 А/см<sup>2</sup> [48—52]. Иногда применяли и более высокую анодную плотность тока [50, 53]. Конверсия исходного фенола достигает 80%. В некоторых случаях рекомендуется довосстанавливать хинон, остающийся в растворе после электролиза, в гидрохинон с помощью химического восстановителя, например SO<sub>2</sub>.

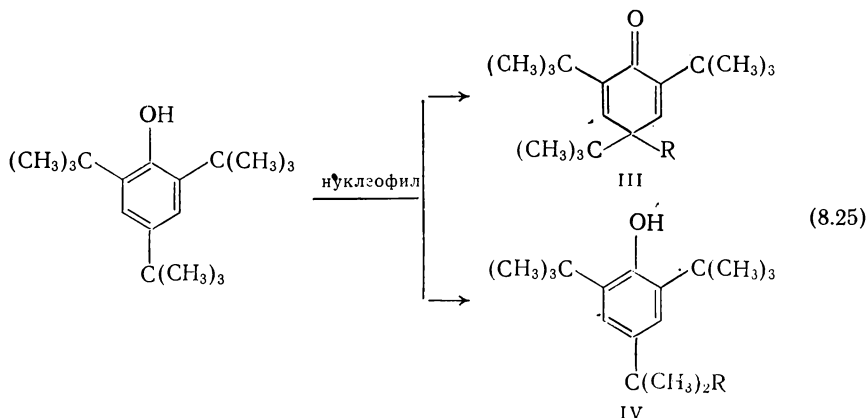
Исследовано электрохимическое окисление и ряда производных фенола: 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезола, 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола, *о*- и *п*-крезолов, 2,4-ксиленола, 2,6-ксиленола, *п*-метоксифенола [53—57].

В результате электрохимического окисления 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезола на платиновом аноде в ацетонитрильном растворе перхлората лития или тетраалкиламмония, содержащем нуклеофильный реагент, в зависимости от природы заместителя R в нуклеофильном реагенте образуются 4-замещенные 2,2-ди-*трет*-бутилциклогекса-2,5-диенона (I) и 4- $\alpha$ -замещенные 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезола (II):



При окислении 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола в присутствии нуклеофильных агентов образуются с близкими к теоретическим выходами

4-замещенные 2,4,6-три-*tert*-бутилциклогекса-2,6-диенона (III) и 4- $\alpha$ -замещенные 2,6-ди-*tert*-бутил-*n*-крезола (IV):



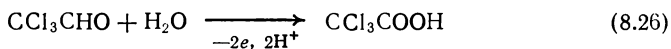
где R = OH, OCH<sub>3</sub>, OOCCH<sub>3</sub>.

При окислении 4-алкилфенолов в водных растворах серной кислоты и смешанных водных растворах серной кислоты и ацетонитрила (в отношении 7 : 1) наиболее эффективным оказывается анод из двуокиси свинца [55]. Если 4-положение в исходном феноле свободно, то образуются соответствующие 1,4-хиноны и гидрохиноны, а если занято — то 4-гидроксициклогекса-2,5-диеноны.

### 8.3. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

#### 8.3.1. Альдегиды и кетоны

Низшие алифатические альдегиды с достаточной селективностью могут быть окислены до соответствующих кислот лишь в специально подобранных мягких условиях, обычно в присутствии катализаторов-переносчиков. Характерным примером такой реакции является окисление хлораля в трихлоруксусную кислоту [58]. Суммарная анодная реакция может быть выражена следующим уравнением:



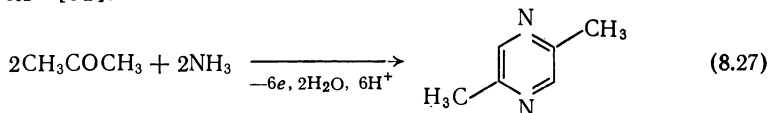
Процесс протекает обязательно в присутствии катализатора-переносчика, роль которого выполняет сульфат марганца, вводимый в 4 н. раствор серной кислоты в количестве 11,6 г/л. При плотности тока 0,0125 А/см<sup>2</sup> на подвергнутом предварительной электрохимической обработке свинцовом аноде и температуре раствора 25 °С максимальный выход трихлоруксусной кислоты составляет 72% [59].

Интересные результаты получены при электрохимическом окислении низших альдегидов на аноде из карбида вольфрама в водном



2 н. растворе серной кислоты [60]. С наибольшим выходом получается уксусная кислота при электроокислении ацетальдегида. Выходы других кислот при окислении соответствующих альдегидов ниже.

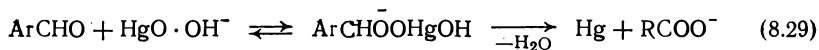
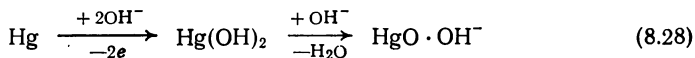
Следует также остановиться на некоторых анодных реакциях при окислении алифатических кетонов, также протекающих в присутствии катализаторов-переносчиков. Например, ацетон при электролизе водного раствора иодида калия, насыщенного аммиаком, циклизуется [61]:



Выход 2,5-диметилпиразина 50%.

Аналогично циклогексанон может быть окислен с выходом 30% в 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидрофеназин [61]. Вероятно, в обоих случаях процесс идет через стадию образования иода, который превращается в иодистый азот, реагирующий с кетонами.

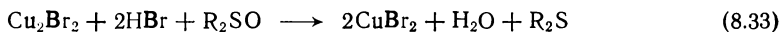
Ароматические карбонильные соединения, как правило, окисляются в мягких условиях. Например, ароматические альдегиды окисляются в соответствующие кислоты даже на ртутном аноде в щелочной среде [62]:



Через стадию образования промежуточных соединений протекает, по-видимому, и реакция окисления ацетофенонов до глиокселей при электролизе с медным анодом в сульфоксиде, содержащем бромид меди [63]. При этом наряду с электрохимическим окислением



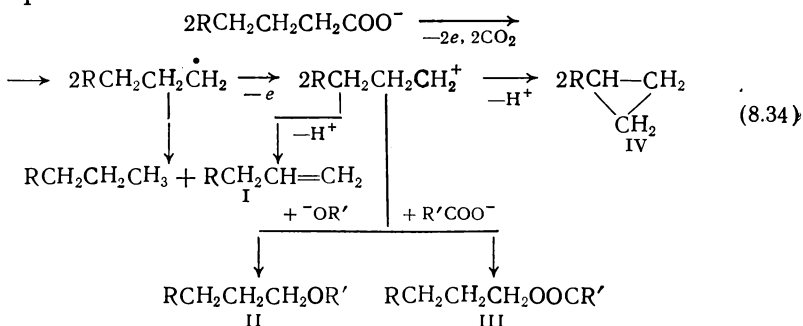
происходит и гомогенное окисление:



В аналогичных условиях можно окислить до соответствующих глиокселей 2-хлорацетофенон, 2-, 3- и 4-метилацетофеноны и 4-бром-ацетофенон.

### 8.3.2. Карбоновые кислоты

По-видимому, реакции окисления карбоксилатов, не связанные с образованием димерных продуктов и продуктов замещения; можно представить как превращение промежуточно образующихся радикалов и карбокатионов:



Олефины (I) образуются вследствие как диспропорционирования алкильных радикалов, так и дегидрирования карбокатионов. Скорость реакции диспропорционирования  $v_{\text{дисп}}$  существенно возрастает по сравнению со скоростью димеризации  $v_{\text{дим}}$  при удлинении углеродной цепи исходной кислоты, причем для изомерных кислот она выше [64, 65]:

|                                  |                 |                               |                               |                               |                                    |
|----------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Радикал кислоты                  | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH |
| $v_{\text{дисп}}/v_{\text{дим}}$ | 0,004           | 0,13                          | 0,15                          | 0,57                          | 0,63                               |

Катион-радикалы в спиртовых растворах способны образовывать простые эфиры (II), а в растворах органических кислот — сложные эфиры (III). В некоторых случаях карбокатионы стабилизируются в результате потери протона с образованием циклических продуктов (IV).

Рассмотрим примеры перечисленных выше типов реакций окисления карбоксилатов.

Олефины (I) появляются в заметных количествах среди продуктов электролиза пропионовой, масляной, валериановой кислот [66]. При окислении на платиновом аноде в ацетонитриле некоторых вторичных и третичных карбоновых кислот выход олефинов заметно выше, чем при электролизе, например, валериановой кислоты [67].

Предложен препаративный метод получения бутена-1, пентена-1, гептена-1, нонена-1, ундецена-1 при электрохимическом окислении соответственно валериановой, капроновой, каприловой, каприновой, лауриновой кислот в водно-спиртовых щелочных растворах на платиновом аноде в электролизере с диафрагмой [68]. Процесс протекает при 50 °С в анолите с добавками солей меди (ацетата, сульфата), играющих, по-видимому, роль катализатора.

Довольно селективно протекает образование эфиров карбоновых кислот (II) [69—72]. Для этих реакций лучше всего применять аноды графитовые или платиновые, поляризованные до потенциалов

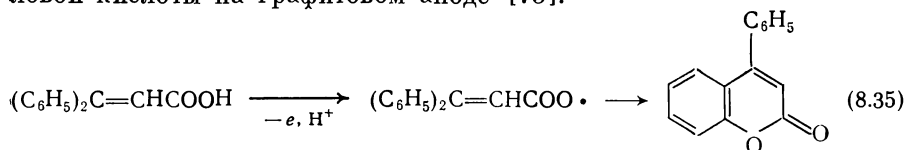
менее 1,9 В, т. е. ниже потенциалов, соответствующих реакции Кольбе. Выход метилацетата при электролизе, например, уксусной кислоты, содержащей небольшие количества ацетата натрия и воды, достигает 82%. Аналогично из пропионовой кислоты можно получить этилпропионат, из масляной — пропил- и изопропилбутираты [69].

Природа продуктов окисления и их выход существенно зависят от вида применяемого для изготовления анодов графита [70]. Например, на анодах из стеклогуглерода и коксового угля окисление карбоксилатов протекает преимущественно в сторону образования димерных продуктов по Кольбе. На аноде из мягкого графита в тех же условиях (протонный растворитель, кислота, частично нейтрализованная триэтиламино) образуются в основном эфиры.

По-видимому, процесс окисления монокарбоновой кислоты может быть направлен в сторону образования эфира и при электролизе с платиновым анодом, но в присутствии анионов минеральных кислот, подавляющих реакцию Кольбе. Это наблюдается, например, при окислении трифторуксусной кислоты [72]. Среди продуктов электрохимического окисления 4-циан-2,2-диметилмасляной кислоты в метиловом спирте [73] также обнаружены эфиры наряду с некоторым количеством неопределенных нитрилов.

Циклические продукты (IV) были обнаружены при окислении некоторых алифатических кислот на графитовом аноде [74]. Электролизу подвергались водные растворы с pH 3—7, содержащие кислоту и ее натриевую соль. Максимальный выход циклопропана (25%) был достигнут при окислении масляной кислоты. Окисление валериановой и 3-метилмасляной кислот приводит к образованию метилциклопропана с выходами соответственно 15 и 5%.

Интересна реакция циклизации при окислении 3,3-дифенилакриловой кислоты на графитовом аноде [75]:



Наряду с 4-фенилкумарином образуются также 1,1-дифенилпропан, бензофенон, дифенилацетальдегид и т. д. Содержание 4-фенилкумарина в смеси продуктов электрохимического окисления определяется прежде всего природой растворителя [75]:

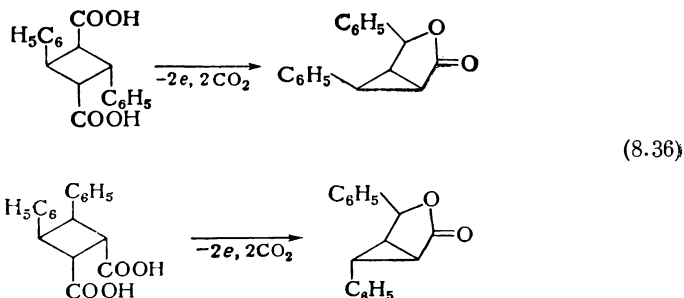
|  |   |  |                        |
|--|---|--|------------------------|
| Растворитель . . . . .                       | $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{CH}_3\text{COOH} + (\text{CH}_3\text{O})_2\text{O}$ | $\text{CH}_3\text{OH}$ |
| Содержание 4-фенилкумари-<br>на, % . . . . . | 24  | 35   | 58                     |

Как видно из этих данных, максимальное содержание 4-фенилкумарина в продуктах электролиза достигается в метанольных растворах, в качестве электролита содержащих NaOH.

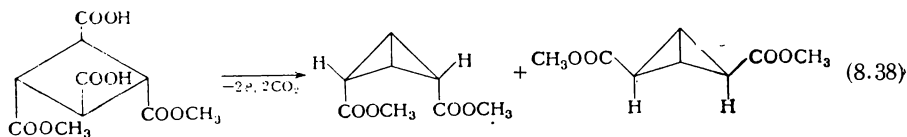
Несколько необычно протекает электрохимическое окисление алициклических кислот [76—79]. Наиболее часто при этом образуются циклические, преимущественно неопределенные циклические

Углеводороды [77, 80, 82, 83], хотя иногда процесс сопровождается и раскрытием цикла [78, 79, 81].

В некоторых случаях циклические кислоты претерпевают при электрохимическом окислении более сложные превращения. Например, электрохимическое окисление  $\alpha$ -труксилловой и  $\beta$ -изотруксилловой кислот приводит к образованию соответственно *син*- и *анти*-лактонов [79]:



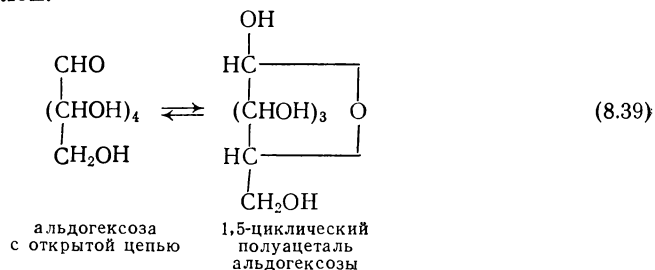
При окислении *транс, транс, транс*-1,3-дикарбокси-2,4-дикарбометоксициклобутана продуктами электролиза на платиновом аноде являются две стереомодификации 2,4-дикарбометоксибициклобутана [79]:



Высказывается предположение, что образование продуктов окисления циклических карбоновых кислот происходит через стадию карбкатиона, а не через стадию радикала, так как появление непредельных углеводородов в последнем случае следовало бы объяснять реакцией диспропорционирования.

#### 8.4. УГЛЕВОДЫ

Наибольшие успехи достигнуты при изучении электрохимического окисления моносахаридов — многоатомных спиртов, относящихся также и к классу карбонильных соединений — полуацеталей или полукеталей:

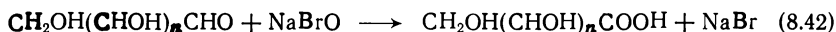
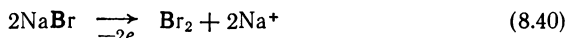


Реакции электрохимического окисления сахаров сводятся в основном к превращению карбонильной или спиртовой группы в карбоксильную.

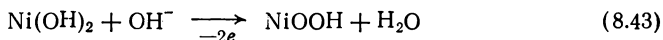
Наибольшее число исследований посвящено электрохимическому окислению глюкозы [84—87] главным образом с целью получения важного фармацевтического препарата — глюконата кальция [84, 88—91], а также электрохимическому окислению диацетон-*L*-сорбозы в диацетон-2-кето-*L*-гулоновую кислоту [91—94] — исходный продукт в производстве аскорбиновой кислоты. Изучено также электрохимическое окисление лактозы с целью получения лактобионата кальция и целлобионата кальция [100]. Описано получение бариевой соли *L*-фуконовой кислоты электрохимическим окислением  $\alpha$ -*L*-фукозы.

Механизм электрохимического окисления углеводов зависит от условий проведения процесса. При этом возможны два следующих варианта.

1) Окисление присутствующими в растворе катализаторами-переносчиками, постоянно подвергаемыми электрохимической регенерации в том же аппарате:



2) Непосредственное окисление сахара с помощью активных форм окислителя  $\text{NiOOH}$ , находящихся на поверхности анода [95—98], без участия катализатора-переносчика, присутствующего в растворе; роль электролиза заключается в непрерывной регенерации  $\text{NiOOH}$ , протекающей либо в результате разряда гидроксильного иона



либо под действием электрохимически генерируемого иона  $\text{BrO}^-$



Состояние проблемы электроокисления сахаров и анализ условий проведения этой реакции подробно рассмотрены в обзоре [101]. Здесь остановимся вкратце лишь на процессах электросинтеза глюконата кальция и диацетон-2-кето-*L*-гулоновой кислоты (ДКГК).

#### 8.4.1. Электросинтез глюконата кальция

\* Материал анода и анодная плотность тока оказывают существенное влияние на выход глюконата кальция по току (в %) [84]:

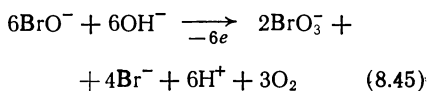
| Материал анода                    | Pt | Графит | Пирографит | $\text{PbO}_2$ |
|-----------------------------------|----|--------|------------|----------------|
| Плотность тока, А/см <sup>2</sup> |    |        |            |                |
| 0,024                             | 83 | 82     | 90         | 80             |
| 0,048                             | 83 | 80     | 88         | 73             |
| 0,096                             | 76 | 76     | 66         | 58             |

На всех изученных электродах в определенных интервалах плотностей тока процесс электросинтеза глюконата кальция протекает с достаточно высокой эффективностью. Учитывая стоимость и доступность материалов для изготовления анодов, следует рекомендовать пиррографит и графит. Оптимальной может быть признана анодная плотность тока  $0,05 \text{ А/см}^2$ .

Существенное значение имеет состав раствора, подвергаемого электролизу. В состав раствора входят бромиды, при окислении которых на аноде образуется переносчик — гипобромит, и глюкоза. Для связывания образующейся в результате окисления глюконовой кислоты и получения целевого продукта окисления в раствор в виде твердой фазы вводится карбонат кальция.

Начальная концентрация глюкозы в исходном растворе мало сказывается на выходе глюконата кальция [101]. По некоторым данным концентрация глюкозы при периодическом процессе должна быть не более  $40 \text{ г/л}$ , а при непрерывном — не менее  $80 \text{ г/л}$  [88].

Роль концентрации бромида натрия ясна из рис. 8.3. [84]. Оптимальным следует считать содержание в растворе  $15\text{--}20 \text{ г/л NaBr}$ , так как при более высокой концентрации наблюдается выделение элементарного брома и дальнейшее окисление гипобромита до не являющегося переносчиком-окислителем бромата:



При концентрации бромида ниже  $10 \text{ г/л}$  выход глюконата кальция снижается, по-видимому, вследствие уменьшения доли тока на регенерацию переносчика.

Влияние концентрации карбоната кальция на выход глюконата кальция показано на рис. 8.4 [84].

Падение выхода глюконата кальция при малом содержании карбоната кальция объясняется появлением свободной глюконовой кислоты, легко окисляющейся на аноде [85, 87].

Оптимальное значение pH  $7\text{--}8$  [88] связано, вероятно, с оптимальными условиями образования переносчика — гипобромита.

Процессы электросинтеза глюконата кальция проводятся обычно при  $40\text{--}50^\circ\text{C}$  [84, 88]. Дальнейшее повышение температуры раствора приводит к резкому падению концентрации гипобромита

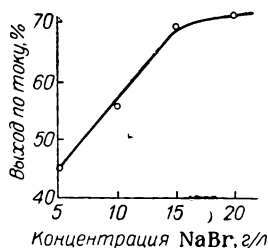


Рис. 8.3. Зависимость выхода по току глюконата кальция от концентрации бромида.

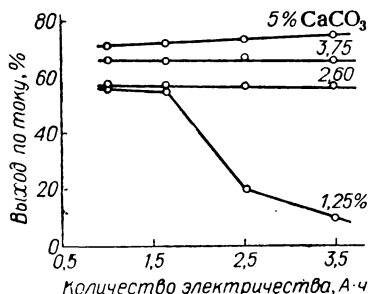


Рис. 8.4. Зависимость выхода по току глюконата кальция от количества пропущенного электричества при различном содержании карбоната кальция в растворе.

в растворе и росту концентрации не участвующего в реакции окисления бромата [101]. При более низких температурах падает растворимость глюконата кальция и образующийся осадок затрудняет проведение электролиза.

#### 8.4.2. Электросинтез диацетон-2-кето-*D*-гулоновой кислоты

Синтез ДКГК может быть осуществлен окислением диацетонсорбозы (ДАС) как в бромидных, так и в щелочных растворах на активном никелевом аноде. Хотя реакция электросинтеза ДКГК в бромидных растворах достаточно селективна и протекает с высоким выходом продукта (90—91%) [91—93, 101], условия ее проведения вызывают определенные трудности при крупных масштабах производства, связанные с выделением из раствора брома в процессе электролиза и высокой стоимостью бромидов. Поэтому привлекает внимание процесс электросинтеза ДКГК при окислении ДАС в щелочных растворах на активных никелевых анодах [45, 96—99].

Процесс проводится в электролизере без диафрагмы. Применяются фольговые и металлокерамические окисноникелевые электроды, выпускаемые аккумуляторной промышленностью [95]. При введении в раствор солей никеля высокие выходы ДКГК могут быть достигнуты и на анодах из гладкого никеля, нержавеющей стали и графита [95]. Соединения никеля являются не только катализаторами-переносчиками, участвующими в окислении ДАС в объеме раствора. Обнаружено присутствие кислородных соединений никеля при введении его солей в раствор и на поверхности анодов из графита или нержавеющей стали, причем активность таких графитовых анодов сохраняется в последующих опытах и при отсутствии соли никеля в растворе.

Электролиз с активными никелевыми анодами допускает проведение процесса окисления ДАС при высоких анодных плотностях тока:

|                                   |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|
| Плотность тока, А/см <sup>2</sup> | 0,47 | 0,67 | 1,05 | 1,47 | 2,05 |
| Выход ДКГК, %                     |      |      |      |      |      |
| по веществу                       | 94   | 92,5 | 92   | 87,5 | 82   |
| по току                           | 22   | 22   | 22   | 21   | 19   |

Как видно из приведенных данных, процесс окисления протекает без заметного снижения выхода продукта при анодных плотностях тока до 1,05 А/см<sup>2</sup>. По-видимому, это кажущаяся плотность тока, так как активный окисноникелевый анод обладает развитой поверхностью.

Оптимальным интервалом температур является 55—70 °С. Выход по току ДКГК составляет 94% [98].

### 8.5. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

#### 8.5.1. Производные пиридина и хинолина

Процессы электрохимического окисления гетероциклических соединений, относящихся к группам пиридина и хинолина, исследовались главным образом с целью разработки эффективных методов электросинтеза соответствующих кислот.

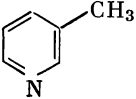
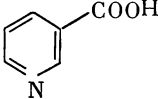
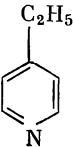
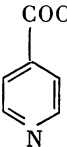
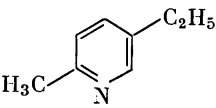
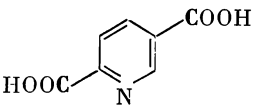
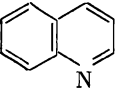
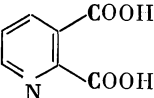
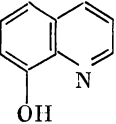
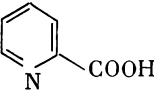
В качестве анода используется свинец, подвергнутый предварительной электрохимической обработке в 20%-ном растворе серной кислоты с целью нанесения на его поверхность слоя  $PbO_2$  [103].

Процесс окисления проводится при анодной плотности тока от 0,03 [104] до 0,05—0,06 А/см<sup>2</sup> [102, 103, 108].

В состав раствора входят электролит, исходное гетероциклическое соединение и в некоторых случаях добавки катализатора, например  $V_2O_5$  [103, 108]. Концентрация гетероциклического соединения в анолите колеблется от 0,7 до 1,5 моль/л. Электролитом служит 20-, 30- или 40%-ный раствор серной кислоты [102—104]. В некоторых случаях кроме серной кислоты предлагается вводить в анолит сульфат аммония. Например, при электроокислении хинолина на 1 моль хинолина берется 1,56 моль серной кислоты и 4,7 моль сульфата аммония [107].

Т а б л и ц а 8.2

Электрохимическое окисление производных пиридина и хинолина  
на свинцовом катоде

| Исходное вещество  | Продукт электролиза   | Электролит  | Выход по току (по веществу), % | Литература |
|--|---|---|--------------------------------|------------|
|    |    | 67% $H_2SO_4$   | 43 (65)                        | 102        |
|   |   | 20% $H_2SO_4$   | (60)                           | 104        |
|  |  | 40% $H_2SO_4$ ,<br>0,09% $V_2O_5$                       | 28—30<br>(42—45)               | 103<br>103 |
|  |  | 40—70%<br>$H_2SO_4$ ,<br>( $NH_4$ ) <sub>2</sub> $SO_4$ | 20—25<br>(69)                  | 107<br>108 |
|  |  | 60% $H_2SO_4$ ,<br>0,01 $V_2O_5$                        | (60)                           | 10         |



Температура подвергаемого электролизу раствора, во всяком случае при окислении гетероциклических соединений ряда пиридина, по-видимому, может изменяться в довольно широком интервале. При окислении  $\beta$ -пиколина [102] и 4-этилпиридина [104] оптимальная температура 30 °С. При окислении же хинолина существует четкая температурная зависимость с характерным максимумом выхода хинолиновой кислоты при 70 °С [108].

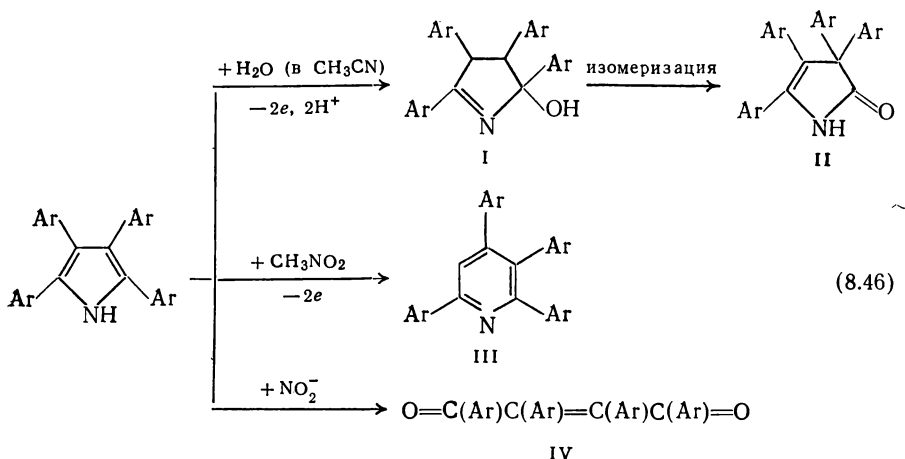
Для повышения эффективности процесса рекомендуется проведение в одном электролизере, разделенном диафрагмой, совместных процессов окисления и восстановления, например окисление на аноде хинолина в хинолиновую кислоту и восстановление на катоде хинолина в 1,2,3,4-тетрагидрохинолин — важный исходный продукт в синтезе высокоэффективного репеллента *N*-ацетил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина [106].

Некоторые примеры электросинтеза карбоновых кислот приведены в табл. 8.2.

### 8.5.2. Пиррол и его производные

При электрохимическом окислении пиррола в присутствии альдегидов происходит образование красителя, содержащего четыре пиррольных кольца — порфина [109].

Природа продуктов окисления тетраалкилпирролов в наибольшей степени определяется природой растворителя и температурой. При электрохимическом окислении тетраалкил- или тетраарилпирролов в зависимости от применяемого растворителя могут образовываться четыре основных продукта, соотношение между которыми зависит и от температуры [110, 111]:



где  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$ .

Соотношение между продуктами I, II, III и IV зависит от температуры раствора. Эта зависимость для случая окисления тетраарилпиррола в нитрометане приведена ниже [111]:

| Продукт . . . . .   | I  | II | III | IV |
|---------------------|----|----|-----|----|
| Выход по току, %    |    |    |     |    |
| при 16 °C . . . . . | 40 | 10 | 5   | 5  |
| при 90 °C . . . . . | —  | 15 | 40  | 30 |

### 8.5.3. Пираны и пурины

Изучено электроокисление бензо[*a*]пирана, в том числе и в присутствии азотсодержащих гетероциклов [112, 113]. В отсутствие гетероциклов первоначально образуются димер бензо[*a*]пирана и 6-гидроксибензо[*a*]пиран, который подвергается дальнейшему окислению с образованием бензо[*a*]пиранхинонов. В присутствии избытка азотсодержащих гетероциклов (пиридина и 4-пиколина) при электрохимическом окислении бензо[*a*]пирана в ацетонитриле на фоне солей тетраэтиламмония с хорошими выходами можно получить перхлораты *N*-(6-бензо[*a*]пиринил)пиридиния и *N*-(6-бензо[*a*]пиринил)-4-пиколия.

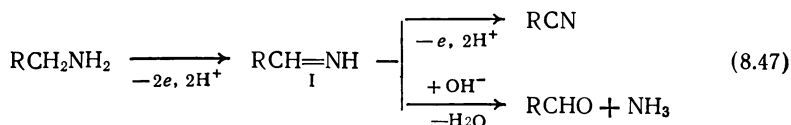
Из соединений группы пурина изучено электроокисление на аноде из пирогرافита 1,3,7-триметилксантина (кофеина), 3,7-диметилксантина (теобромина), ксантина, гипоксантина, 2,8-дигидроксиаденина, 2-гидроксиаденина и аденина [114, 115]. Реакции анодного окисления протекают не селективно.

## 8.6. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

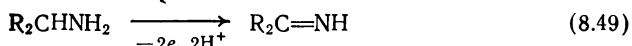
### 8.6.1. Алифатические амины и их производные

Электрохимическое окисление первичных алифатических аминов проводили на серебряных анодах в щелочных растворах [116, 117]. Природа продуктов электролиза зависит от природы исходного амина.

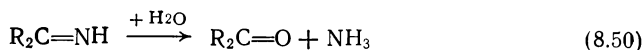
Первичные амины  $\text{RCH}_2\text{NH}_2$  окисляются по схеме:



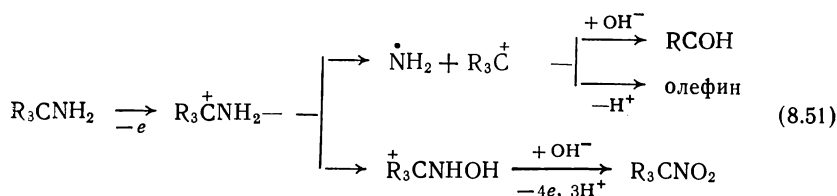
Соединение, аналогичное I, для аминов типа  $\text{R}_2\text{CHNH}_2$  получается в результате электроокисления:



Затем происходит щелочной гидролиз:



Амины типа  $R_3CNH_2$  окисляются следующим образом:



Примеры электрохимического окисления первичных аминов представлены в табл. 8.3.

Т а б л и ц а 8.3

Электрохимическое окисление аминов на окисносеребряном аноде  
в 1 M растворе едкого натра

| Исходный амин        | Продукт электролиза | Выход по току (по веществу), % |
|----------------------|---------------------|--------------------------------|
| $C_3H_7NH_2$         | $C_3H_7CN$          | —                              |
| $(CH_3)_2CHNH_2$     | $CH_3COCH_3$        | —                              |
| $C_4H_9NH_2$         | $C_3H_7CN$          | —                              |
|                      | $C_3H_7CHO$         | более 90                       |
| $C_2H_5CH(NH_2)CH_3$ | $C_2H_5COCH_3$      | —                              |
| $(CH_3)_2CHCH_2NH_2$ | $(CH_3)_2CHCN$      | —                              |
|                      | $(CH_3)_2CHCHO$     | —                              |
| $(CH_3)_3CNH_2$      | $(CH_3)_3CON$       | (15)                           |
|                      | $(CH_3)_3CNO_2$     | (10)                           |
|                      | $(CH_3)_2C=CH_2$    | (25)                           |

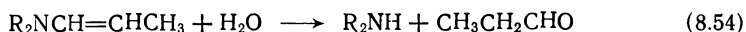
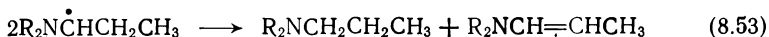
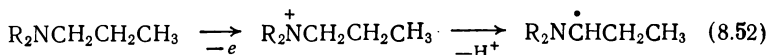
Как видно из табл. 8.3, реакция селективно протекает в сторону образования нитрила лишь при электрохимическом окислении пропиламина. Более высокомолекулярные нормальные и изомерные алкиламины кроме нитрилов образуют карбонильные соединения. Наконец, амины типа  $R_3CNH_2$  при окислении вообще не образуют нитрилов, а превращаются в нитросоединения, олефины и спирты.

Соотношение между продуктами окисления определяется условиями электролиза, прежде всего концентрацией щелочи и исходного амина [117]. Например, повышение концентрации едкого натра от 0,5 до 5 моль/л приводит к изменению соотношения масляный альдегид: бутиронитрил от 0,01 до 8,9, т. е. в концентрированных растворах щелочи получается преимущественно альдегид.

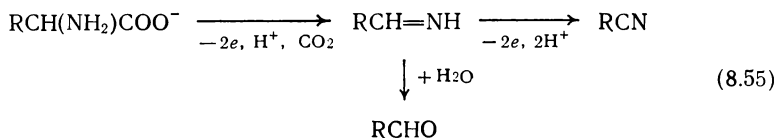
Разработаны условия электрохимического окисления первичных алифатических аминов на активном никелевом аноде (см. стр. 282). Например, электроокисление этиламина на активном никелевом аноде в 0,1 M водном растворе едкого кали при концентрации этиламина 1,76 моль/л приводит к образованию ацетонитрила с выходом по веществу 68% и по току 50% [118].

Продуктами окисления этилендиаминa на платиновом аноде в 0,1 М водном растворе сульфата натрия являются гидроксамовая и щавелевая кислоты [119].

Процесс анодного деалкилирования аминов может протекать при электролизе в водных [123] и в некоторых неводных растворах, главным образом ацетонитрильных [116, 120—122, 124], с добавками воды, например по следующей схеме [121]:



Описаны реакции электрохимического окисления ряда  $\alpha$ -аминокислот на серебряном [125] и медном [126] анодах. В обоих случаях с высокой селективностью образуются соответствующие нитрилы (выход до 90%) и иногда, например при окислении фенилглицина на медном аноде, — следы альдегидов [126]. Окисление  $\alpha$ -аминокислот протекает, по-видимому, по схеме:



Предполагается, что на аноде в результате электродного акта образуются промежуточные комплексы со связью  $Ag-N$  или  $Cu-N$ . Такие комплексы не образуются при окислении на анодах из платины или  $PbO_2$ , а поэтому на этих электродах аналогичная реакция окисления не протекает.

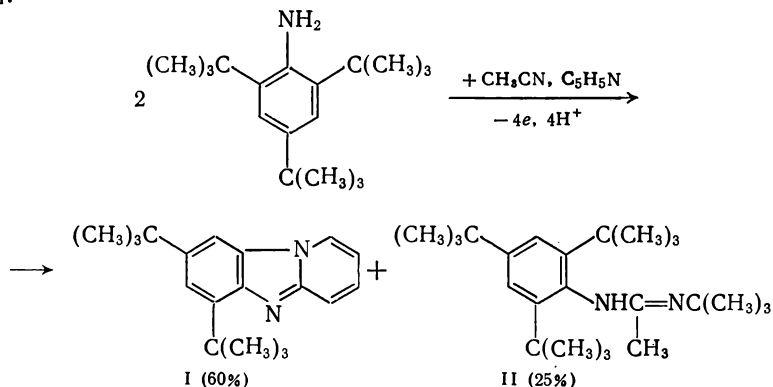
### 8.6.2. Ароматические амины

При окислении многих ароматических аминов образуются димерные продукты. Некоторые реакции такого типа рассматриваются в гл. 9.

Из процессов, не сопровождающихся димеризацией, изучено электрохимическое окисление некоторых замещенных анилина, например 2,4,6-три-*трет*-бутиланилина [127], в различных растворителях, в том числе в ацетонитриле и метиловом спирте с добавками воды. В результате окисления образуются катион-радикалы, преобразующиеся далее в хинонимины, которые можно рассматривать как продукты окисления аминифенола, возникающего при взаимодействии катион-радикала с водой [127].

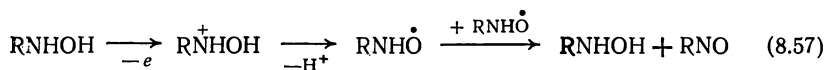
Интересно происходит окисление на платиновом аноде того же 2,4,6-три-*трет*-бутиланилина в ацетонитриле на фоне  $LiClO_4$  в присутствии пиридиновых нуклеофилов [128, 129]. Так, в присутствии

пиридина реакция, по-видимому, протекает по следующей схеме [128]:



### 8.6.3. Гидроксиламины и гидразины

Гидроксиламины окисляются на аноде в соответствующие нитрозосоединения [130—132] или превращаются в различные циклические продукты [133, 134]. При окислении *N*-алкилгидроксиламина реакция, вероятно, протекает по следующей схеме [130]:

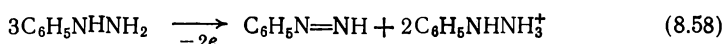


Таким образом, например, из *трет*-бутилгидроксиламина и *N*-*трет*-амилгидроксиламина получены соответственно нитрозо-*трет*-бутан и нитрозо-*трет*-пентан. В присутствии добавок пиридина, связывающих, по-видимому, протоны, выход нитрозосоединений повышается от 30—40 до 75—95%.

При электрохимическом окислении 2,2',6,6'-тетрагидроксиламинобифенила в водно-спиртовом растворе нитрата калия образуется смесь моно-, ди- и тетрагидрокси-4,5,9,10-тетраазопириенов [131].

Реакция электроокисления *о*-гидроксиламиностильбена сопровождается образованием *о*-нитрозостильбена и его внутримолекулярной циклизацией [132]. Конечным продуктом реакции с выходом более 90% является 1-гидрокси-2-фенилиндол.

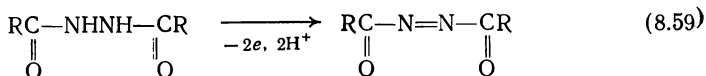
Ряд работ [133—136] посвящен электрохимическому окислению производных гидразина. При окислении, например, фенилгидразина на платиновом аноде в ацетонитриле, содержащем перхлорат лития, образуется фенилдиимид [134]:



Анодное окисление трифенилгидразинов в ацетонитриле в присутствии этоксиэтилена с добавкой перхлората лития сопровождается реакцией циклизации [136].

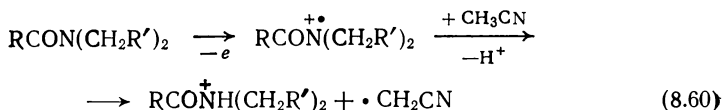
#### 8.6.4. Амиды

При электрохимическом окислении гидразодикарбонамидов с высокими выходами (до 96%) образуются соответствующие азодикарбонамиды [137—139]:

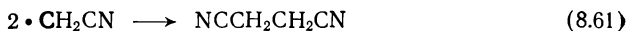


Реакция протекает на платиновом или графитовом аноде в электролизере с диафрагмой. Анолитом являются водные растворы, содержащие до 100 г/л бромида натрия, а иногда еще и хлорид натрия. Бромид, по-видимому, выполняет роль переносчика-катализатора. В некоторых случаях электролиз проводится без диафрагмы при введении в раствор солей меди, магния или хрома, образующих на катоде покрытие, на котором азопроизводное не восстанавливается [138].

В некоторых случаях возникающие при окислении амидов катионы или катион-радикалы взаимодействуют с ацетонитрилом, в среде которого проводится электролиз [140]:



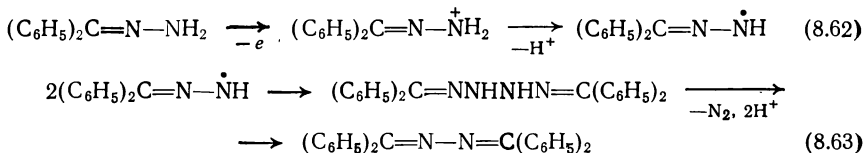
Радикалы  $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$  димеризуются в динитрил янтарной кислоты:



Процесс характеризуется высокой конверсией исходных алифатических амидов и высокими выходами динитрила.

#### 8.6.5. Гидразоны и семикарбазиды

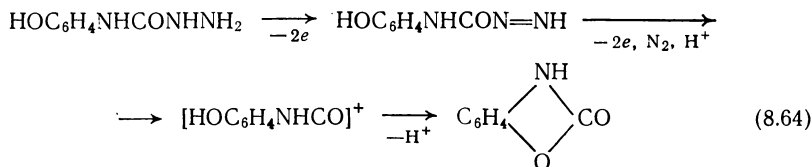
При электрохимическом окислении гидразона бензофенона на платиновом аноде в ацетонитриле, содержащем перхлорат лития, с высоким выходом (до 90%) получается азин [141]:



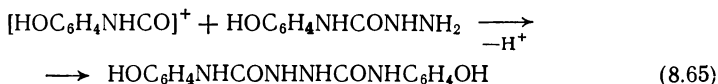
Направление анодного окисления семикарбазидов зависит от условий проведения электролиза, главным образом от природы растворителя, но в рассматриваемых случаях обязательно связано с образованием циклических продуктов [142, 143].

В водной среде 4-(2-гидроксифенил)семикарбазид окисляется в результате последовательной отдачи четырех электронов и двух

протонов с последующей внутримолекулярной циклизацией образующегося карбкатиона в бензоксазолон-2 [142]:



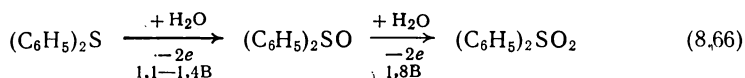
Карбкатион может взаимодействовать и с исходным семикарбазидом:



1-Арилметиленсемикарбазиды при электрохимическом окислении в ацетонитриле, содержащем следы воды, превращаются с высокими выходами в оксадиазолы [143]. При окислении тех же семикарбазидов в ацетонитриле, не содержащем воды, циклизация протекает без элиминирования азота с образованием соответствующих триазилинов.

## 8.7. СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Процессы электроокисления серусодержащих соединений проводятся преимущественно на платиновых анодах [144—147]. В большинстве работ нет сведений о значении анодной плотности тока, хотя в некоторых случаях рекомендуется поддерживать при электролизе оптимальное значение анодного потенциала [146, 149—151], зависящее от природы исходного и конечного продуктов, растворителя, материала анода и других условий электросинтеза. Поддержание определенного значения потенциала анода особенно важно в тех случаях, когда целевой продукт электросинтеза может подвергаться дальнейшему окислению. Например, окисление дифенилсульфида на платиновом аноде в растворах, содержащих серную или хлорную кислоту, при потенциале 1,1—1,4 В протекает с образованием дифенилсульфоксида с выходом по току 100% [149], а при потенциале анода 1,8 В происходит дальнейшее окисление дифенилсульфоксида в сульфон:



Аналогичная картина с некоторым сдвигом потенциалов в сторону менее положительных значений наблюдается при электроокислении дифенилсульфида в водных растворах уксусной кислоты, содержащих ионы хлора и брома [150].

Существенную роль в направлении процесса электроокисления органических серусодержащих соединений играет состав раствора. Электролиз проводят как в водных [145, 149, 150, 159], так и в невод-

ных [151—154, 161] растворах. В качестве растворителей чаще всего применяют ацетонитрил [147, 151—153] и низшие спирты [154, 160, 164]. В некоторых случаях к неводным растворам добавляют небольшие количества ( $\sim 0,5\%$ ) воды [147, 153]. Рекомендуются также смешанные растворители, например уксусная кислота и вода [145, 149, 150].

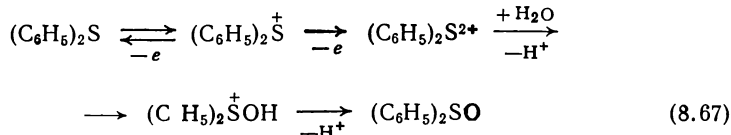
Используются самые различные электролиты: перхлораты лития, натрия или тетраэтиламмония [145—148, 151, 153], тетрафторборат тетрабутиламмония [151, 154], хлорная, серная, соляная или бромистоводородная кислота [156—158], хлорид калия [155], бромид или цианид натрия [164]. Перхлораты обычно являются электролитами при электролизе ацетонитрильных растворов. Некоторые анионы участвуют в побочных анодных реакциях, образуя продукты присоединения или замещения. Например, при окислении 2,5-диметилтиофена в присутствии бромидов или цианидов образуются соответствующие бром- или цианпроизводные [164]. В некоторых случаях реакция присоединения или замещения приводит к образованию целевого продукта электрохимического синтеза. Так, при окислительном хлорировании сульфидов образуются сульфохлориды общей формулы  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$  [156]. Этот процесс протекает при электролизе 36%-ной соляной кислоты.

Целесообразно электрохимическое окисление серусодержащих соединений проводить в присутствии катализаторов-переносчиков.

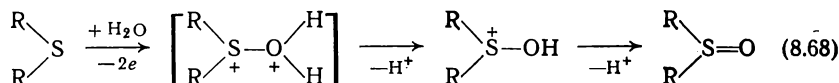
Например, при окислении диметилсульфоксида выход диметилсульфона в присутствии вольфрамата натрия достигает 100% по веществу и 92,5% по току [162]. Аналогичный эффект наблюдается при введении в раствор  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ .

Электрохимическое окисление серусодержащих соединений протекает при относительно низкой температуре 20—25 °C [149, 151] или 10—18 °C [156].

Первой стадией окисления алкил- и арилсульфидов является образование карбкатионов [144—151]. Согласно одним представлениям, карбкатион, образующийся в адсорбированном состоянии, подвергается дальнейшему электрохимическому окислению в двухвалентный катион, в результате химических превращений которого и появляются конечные продукты, например сульфоксиды [149]:



Некоторые авторы полагают [146], что процесс окисления сульфидов является двухэлектронным актом с образованием дикатиона [146]:

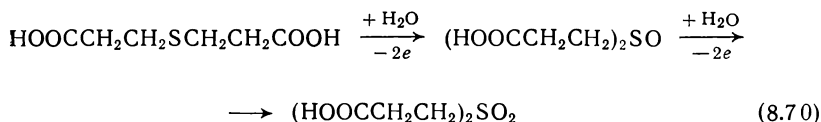
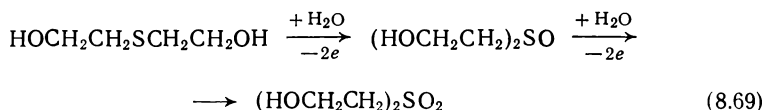




Реакции окисления как диалкил- [144—146, 162], так и диарил-сульфидов [149—151, 157] являются селективными в определенном диапазоне потенциалов. Например, выход дибутилсульфоксида при окислении дибутилсульфида составляет 75% [146]. Близки к теоретическим выходы диарилсульфоксидов при электрохимическом окислении соответствующих диарилсульфидов [149].

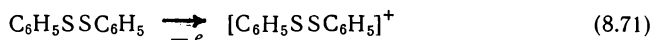
С выходами близкими к теоретическим можно окислить как диалкил-, так и диарилсульфиды в соответствующие сульфоны проведением реакции при высоких положительных потенциалах [150] или с помощью специально подобранных катализаторов-переносчиков [162].

2,2'-Дигидроксиэтилсульфид и тиодипропионовая кислота при электрохимическом окислении также превращаются в соответствующие сульфоны [159]:

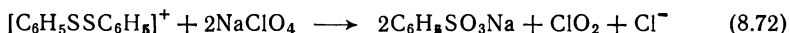


При электрохимическом окислении дибензтиофена на фоне 0,18 *M* раствора серной или хлорной кислоты при потенциале платинового анода 1,4 В образуется с близким к теоретическому выходом дибензтиофен-5-оксид [157]. Если процесс проводится в 0,18 *M* растворе соляной кислоты при потенциале 1,3 В, то дибензтиофен количественно превращается в дибензтиофен-5,5-диоксид.

Несколько своеобразно с разрывом связи S—S протекает электрохимическое окисление арилдисульфидов [151]. Первичной реакцией на аноде, как и при окислении моносулфидов, является образование карбкатиона:

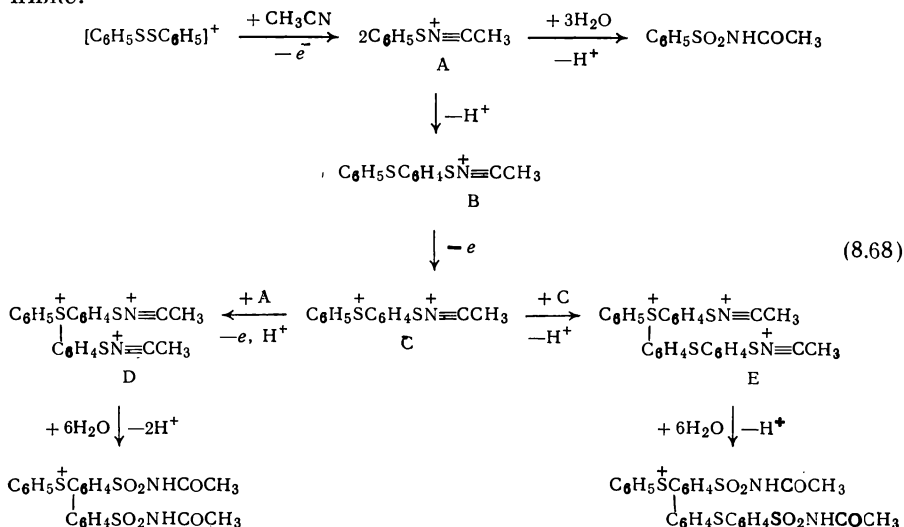


Дальнейшая судьба образовавшегося на аноде карбкатиона зависит от природы растворителя и электролита. При электролизе в растворе ацетонитрила, содержащем перхлорат натрия, карбкатион реагирует по следующей реакции:



Если процесс окисления фенилдисульфида протекает в ацетонитриле, содержащем в качестве электролита тетрафторборат тетрабутиламмония, то в образовании продуктов электролиза принимает участие и растворитель.

Общая схема процессов, в которых участвует генерированный в результате электрохимического окисления карбокатион, приведена ниже:



Описаны реакции, в результате которых при окислении серу-содержащих соединений происходит образование продуктов, в которых сера отсутствует [155, 165]. Размыкание кольца и образование не содержащих серы продуктов происходит, например, при электрохимическом окислении метилового эфира 2-тиофенкарбоновой кислоты [161], 2-метил-, 2,5-диметил- и 3-метилтиофенов [165].

Иногда, например при окислении 1,3-диметил-2-имидазолидинтиона [155], десульфирование происходит и без размыкания кольца. В этом случае основным продуктом электролиза является 1,3-диметилимидазолидинон, а сера удаляется в виде  $\text{SO}_2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fleischmann M., Pletcher D. Chem. Ing. Techn., 1972, Bd. 44, S. 187—191. — 2. Bertram J., Coleman J., Fleischmann M. a. o. J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1973, part II, p. 374—381. — 3. Тюрикова О. Г., Миллер Н. Б., Веселовский В. И. «Электрохимия», 1971, т. 7, № 5, с. 728—732. — 4. Миллер Н. Б., Тюрикова О. Г., Веселовский В. И. «Электрохимия», 1972, т. 8, № 10, с. 1464—1468. — 5. Тюрикова О. Г., Миллер Н. Б., Веселовский В. И. «Электрохимия», 1972, т. 8, № 4, с. 618—619. — 6. Яп. пат. 23921, 1968. — 7. Англ. пат. 1232011, 1971. — 8. Веселовский В. И., Шепелин В. А. Авт. свид. СССР 390063, 1973; Бюлл. изобр., 1973, № 30. — 9. Шепелин В. А. В кн.: Новости электрохимии органических соединений 1973. Рига, «Зинатне», 1973, с. 144—146. — 10. Пат. США 3219562, 3247085, 1966.

11. Пат. США 3419483, 1968. — 12. Kuhn A., Sunderland J. Electrochim. Acta, 1973, v. 18, № 1, p. 119—121. — 13. Пат. ФРГ 1211677, 1966. — 14. Пат. США 3214357, 1965. — 15. Пат. США 3427235, 1969. — 16. Франц. пат. 2031826, 1970. — 17. Пат. США 3635803, 1972. — 18. Борхи Л. Д., Глобус Р. Л., Брудзъ В. Г. и др. Авт. свид. СССР 316326, 1973; Бюлл. изобр., 1973,

№ 10. — 19. Пат. США 3758391, 3758392, 1973. — 20. *Krishnan S., Vyas V., Pathy M. a. o.* J. Electrochem. Soc. India, 1965, v. 14, p. 32.

21. *Babic J.* Arh. rud. i tehnol., 1968, v. 6, p. 49. — 22. *Усанович М. И., Соломин А. В., Крючкова Е. И.* «Электрохимия», 1970, т. 6, с. 894. — 23. *Крючкова Е. И., Соломин А. В.* «Электрохимия», 1972, т. 8, № 12, с. 1872, 1873. — 24. *Соломин А. В., Крючкова Е. И.* Сборник работ по химии Казахского университета. Алма-Ата, 1973, вып. 3, с. 300—305. — 25. *Соломин А. В., Крючкова Е. И.* Там же, с. 306—317. — 26. *Крючкова Е. И., Соломин А. В.* В кн.: Новости электрохимии органических соединений 1973. Рига, «Зинатне», 1973, с. 21—22. — 27. *Fleischman M., Pletcher D.* Ric. Revs, 1969, v. 2, p. 87. — 28. Пат. США 3714003, 1973. — 29. *Mizuguchi J., Satch T., Suzuki S.* Bull. Tokyo Inst. Technol., 1966, № 78, p. 17—25. — 30. *Крыщенко К. И., Фиошин М. Я., Аруцкая И. А. и др.* «Электрохимия», 1969, т. 5, № 6, с. 761.

31. *Horanyi G., Konig P., Telcs J.* Magyar Kem. folyoirat., 1971, v. 77, № 8, p. 432—435. — 32. *Vijh A.* Can. J. Chem., 1971, v. 49, № 1, p. 78—88. — 33. *Sundholm C. J.* Electroanal. Chem., 1971, v. 31, № 1, p. 265—267. — 34. *Sidheswaran P. J.* Electroanal. Chem., 1972, v. 38, № 1, p. 101—106. — 35. *Horanyi G., Konig P., Telcs J.* Acta chim. Acad. sci. Hung., 1972, v. 72, p. 165—178. — 36. *Sundholm F., Sundholm G., Suontama K.* Suomen kem., 1972, Bd. 45, № 12, S. 383—384. — 37. *Brown O., Chandra S., Harrison J. J.* Electroanal. Chem., 1972, v. 38, № 1, p. 185—190. — 38. *Horanyi G., Vertes G., Konig P.* Naturwiss., 1973, Bd. 60, № 11, S. 519. — 39. *Бондаренко Е. Г., Томилов А. П.* ЖПХ, 1969, 42, № 9, с. 2033—2036. — 40. *Vertes G., Horanyi G., Nagy F.* Tetrahedron, 1972, v. 28, № 1, p. 37—42.

41. Пат. США 3352768, 1967. — 42. *Крыщенко К. И., Фиошин М. Я., Бахчисарайцян Н. Г. и др.* Хим. пром., 1969, № 7, с. 496—498. — 43. *Shono T., Ideda A., Kimura Y.* Tetrahedron Letters, 1971, № 39, p. 3599—3602. — 44. *Rehioni A., Johansson G.* Talanta, 1971, v. 18, № 3, p. 329—337. — 45. *Horanyi G., Nagy F., Vertes G.* Magyar Kem. folyoirat., 1969, v. 75, № 9, p. 411—414. — 46. *Vertes G., Horanyi G.* Magyar Kem. folyoirat., 1972, v. 78, № 7, p. 348—352. — 47. *Papen-Desbuquois C.* Thesis Doct. Sci. phys. Fac. sci. Univ. Paris, 1969. 73 p. — 48. Пат. США 3509031, 1970. — 49. Австрал. пат. 420008, 1971. — 50. Пат. США 3616323, 1971.

51. Пат. США 3616324, 1971. — 52. Пат. США 3663381, 1972. — 53. *Parker V., Ronlan A. J.* Electroanal. Chem., 1971, v. 30, № 3, p. 502—505. — 54. *Ronlan A., Parker V. J.* Chem. Soc., Ser. C, 1971, № 19, p. 3214—3218. — 55. *Nilsson A., Ronlan A., Parker V. J.* Chem. Soc., Perkin Trans., 1973, part I, № 20, p. 2388—2345. — 56. *Iwakura C., Tsunaga M., Tumura H.* Electrochim. Acta, 1972, v. 17, № 8, p. 1391—1400. — 57. *Leedy D. J.* Electroanal. Chem., 1973, v. 45, № 3, p. 467—470. — 58. *Беспалова Ж. И., Фиошин М. Я., Смирнов В. А.* «Электрохимия», 1972, т. 8, с. 157. — 59. *Беспалова Ж. И.* Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, 1972, т. 266, с. 53—57. — 60. *Binder H., Kohling A., Kuhn W. a. o.* Angew. Chem., 1969, Bd. 81, № 19, S. 748.

61. *Wilen S., Levine A.* Chem. a. Ind., 1969, № 8, p. 237. — 62. *Manoušek O., Volke J. J.* Electroanal. Chem., 1973, v. 43, № 3, p. 365—375. — 63. *Boardman W., Edwards G., See J. a. o.* J. Electroanal. Chem., 1971, v. 33, № 1, p. 95—97. — 64. *Wijhen M. J.* Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3752; *Bradly J. J.* Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 748. — 65. *Ebersson L.* Acta Chem. Scand., 1963, v. 17, p. 2004. — 66. *Haber F., Moser A.* Elektrolitische Prozesse. Berlin, 1910. — 67. *Bodenneo G., Laurent A., Laurent E.* Bull. Soc. chim. France, 1971, № 5, p. 1691—1694. — 68. Пат. США 3531387, 1970. — 69. Пат. США 3326784, 1967. — 70. *Brennan M., Brettie R. J.* Chem. Soc., Perkin Trans., 1973, part 1, № 3, p. 257—261.

71. *Туда К., Сажин Т.* Денки кагаку, 1970, т. 38, № 2, с. 130—138. — 72. *Герман Л. С., Кудяниц И. Л.* ДАН СССР, 1971, т. 199, с. 825—828. —

73. *Cauquis G., Halmerle B.* Bull. Soc. chim. France, 1970, № 1, p. 190—192. — 74. Пат. США 3321387, 1967. — 75. *Koehl W. J.* Org. Chem., 1967, v. 32, № 3, p. 614—618. — 76. *Vellituro A., Griffin G. J.* Org. Chem., 1966, v. 31, № 7, p. 2241—2244. — 77. *Radlick P., Klem R., Spurlock S. a. o.* Tetrahedron Letters, 1968, № 49, p. 5117—5121. — 78. *Сёно Т., Toda Т., Oda P.* Нихон кэкаку дзасси, 1969, т. 90, № 12, с. 1260—1262. — 79. *Binns T., Brettle R., Cox G. J.* Chem. Soc., Ser. C, 1969, № 18, p. 2491—2501. — 80. *Traynham J., Green E., Frye K. J.* Org. Chem., 1970, v. 35, № 11, p. 3611—3615.

81. *Rodewald L., Lewis M.* Tetrahedron, 1971, v. 27, № 22, p. 5273—5280. — 82. *Tsuji T., Ishitobi H., Tanida H.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, № 9, p. 2447—2453. — 83. *Leftin I., Redpath D., Pines A. a. o.* Isr. J. Chem., 1973, v. 11, № 1, p. 75—77. — 84. *Аверуцкая И. А., Фиошин М. Я.* ЖРХ, 1969, т. КЦ, № 10, с. 2294—2301. — 85. *Yao S., Appleby A., Geisel A. a. o.* Nature, 1969, v. 224, № 5222, p. 921—922. — 86. *Arzoumanidis G., O'Connell J. J.* Phys. Chem., 1969, v. 73, № 10, p. 3508—3510; *Rao M., Drake R. J.* Electrochem. Soc., 1969, v. 116, p. 334. — 87. *Appleby A., Van Drunen C. J.* Electrochem. Soc., 1971, v. 118, № 1, p. 95—97. — 88. *Korczynski A., Dylewski R.* Chem. stosow., 1972, v. 16, № 1, p. 11—20. — 89. *Yao S., Appleby A., Wolfson S. J.* Phys. Chem. (BRD), 1972, v. 82, № 5—6, p. 225—235. — 90. *Skou E.* Acta Chem. Scand., 1973, v. 27, № 6, p. 2239—2241.

91. *Фиошин М. Я., Аверуцкая И. А., Борисов А. И. и др.* «Электрохимия», 1972, т. 8, № 5, с. 748—751. — 92. *Борисов А. И., Аверуцкая И. А., Фиошин М. Я.* Авт. свид. СССР 288749, 1970; Бюлл. изобр., 1970, № 35. — 93. *Борисов А. И., Аверуцкая И. А., Фиошин М. Я. и др.* Авт. свид. СССР 327158, 1972; Бюлл. изобр., 1972, № 5. — 94. Пат. США 3453191, 1969. — 95. *Аверуцкая И. А., Фиошин М. Я., Мулина Т. Е.* «Электрохимия», 1973, т. 9, № 6, с. 897—901. — 96. *Мулина Т. Е., Аверуцкая И. А., Фиошин М. Я. и др.* «Электрохимия», 1974, т. 10, № 3, с. 481—484. — 97. *Фиошин М. Я., Аверуцкая И. А., Малахова Т. А. и др.* «Электрохимия», 1974, т. 10, № 5, с. 796—800. — 98. *Фиошин М. Я., Аверуцкая И. А., Мулина Т. Е. и др.* Авт. свид. СССР 382603, 1973; Бюлл. изобр., 1973, № 23. — 99. *Меллер Э. А., Селезнев Л. Г., Лукницкий Ф. И. и др.* В кн.: Новости электрохимии органических соединений 1973. Рига, «Зинатне», 1973, с. 22—23. — 100. *Buchmann E.* Chem. Z., 1972, Bd. 96, № 4, S. 223.

101. *Аверуцкая И. А., Фиошин М. Я., Борисов А. И.* В кн.: Итоги науки. Электрохимия 1969. М., ВИНТИ, 1971, т. 6, с. 239—292. — 102. *Blasiak E., Eiszzek L., Tramer A.* Chem. stosow., 1968, v. A12, № 3, p. 309—320. — 103. *Борхи Л. Д.* Химия гетероцикл. соед., 1970, № 10, с. 1362—1363. — 104. *Нанков Н., Янков Л.* «Электрохимия», 1971, т. 7, № 12, с. 1865—1867. — 105. *Борхи Л. Д., Хомяков В. Г.* Химия гетероцикл. соед., 1967, № 1, с. 167—168. — 106. *Цодиков В. В., Борхи Л. Д., Хомутов Н. Е. и др.* Химия гетероцикл. соед., 1967, № 1, с. 112—113. — 107. *Дзбановский Н. А., Борхи Л. Д.* Авт. свид. СССР 166654, 1964; Бюлл. изобр., 1964, № 23. — 108. *Борхи Л. Д., Хомяков В. Г., Якимчук И. Г.* Труды ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, 1970, вып. 32, с. 356—364. — 109. *Stanienda A. Z.* Naturforsch., 1967, Bd. 22b, № 11, S. 1107—1111. — 110. *Libert M., Caullet C., Huguet J.* Bull. Soc. chim. France, 1972, № 9, p. 3639—3645; *Libert M., Caullet C.* Compt. rend., Ser. C, 1973, v. 276, № 13, p. 1073—1076.

111. *Libert M., Caullet C., Barbey G.* Bull. Soc. chim. France, 1973, part I, № 2, p. 536—540. — 112. *Jeftic L., Adams R. J.* Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, № 5, 1332—1337. — 113. *Bluckburn G., Will J. J.* Chem. Soc. Ser. D., Chem. Comm., 1974, № 2, p. 67—68. — 114. *Dryhurst G. J.* Electrochem. Soc., 1969, v. 116, № 10, p. 1411—1412. — 115. *Hansen B., Dryhurst G. J.* Electroanal. Chem., 1971, v. 30, № 3, p. 407—416. — 116. *Barnes K., Mann Ch. J.* Org. Chem., 1967, v. 32, № 5, p. 1474—1479. — 117. *Hampson N., Lee J., Morley J. a. o. J.* Chem., 1969, v. 47, № 20, p. 3729—3736. — 118. *Robertson P., Schwager F., Ibl N.* Electrochim. Acta, 1973, v. 18, № 11, p. 923—924. —

119. Рожков Г. А., Гудин Н. В. Труды Казанского химико-технол. ин-та, 1967, вып. 36, с. 178—187. — 120. *Smith P., Mann Ch. J. Org. Chem.*, 1969, v. 34, № 6, p. 1821—1826.

121. *Portis L., Bhat V., Mann Ch. J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, № 7, p. 2175—2178. — 122. *Hull L., Davis G., Rosenblatt D. a. o. J. Phys. Chem.*, 1969, v. 73, p. 2142. — 123. *Masui M., Sayo H. J. Chem. Soc., Ser. B.*, 1971, № 8, p. 1593—1596. — 124. *Ross S. Tetrahedron Letters*, 1973, № 15, p. 1237—1240. — 125. *Hampson N., Lee J., MacDonald K. a. o. J. Chem. Soc., Ser. B*, 1970, № 9, p. 1766—1769. — 126. *Hampson N., Lee J., MacDonald K. J. Electroanal. Chem.*, 1972, v. 34, № 1, p. 91—99. — 127. *Cauquis G., Fauvelot G. Bull. Soc. chim. France*, 1968, № 12, p. 4928—4937. — 128. *Cauquis G., Gros J. Bull. Soc. chim. France*, 1971, № 10, p. 3760—3764. — 129. *Cauquis G., Cros J., Genies M. Bull. Soc. chim. France*, 1971, № 10, p. 3765—3772. — 130. *Sayo H., Ozaki S., Masui M. Chem. a. Pharm. Bull.*, 1973, v. 21, № 9, p. 1988—1995.

131. *Bernard D., Tainturier G., Laviron E. Bull. Soc. chim. France*, 1973, part 2, № 5, p. 1645—1649. — 132. *Hazard R., Tallec A. Bull. Soc. chim. France*, 1974, part 2, № 1—2, p. 121—125. — 133. *Cauquis G., Chaband B., Genies M. J. Electroanal. Chem.*, 1972, v. 40, № 1, p. 6—10. — 134. *Cauquis G., Genies M. Tetrahedron Letters*, 1968, № 32, p. 3537—3540. — 135. *Cauquis G., Chaband B., Genies M. Bull. Soc. chim. France*, 1973, part 2, № 12, p. 3482—3486. — 136. *Cauquis G., Genies M. Tetrahedron Letters*, 1971, № 48, p. 4647—4680. — 137. Англ. пат. 1177177, 1971. — 138. Яп. пат. 20374, 1971. — 139. Пат. США 3649484, 1972. — 140. *O'Donncee J., Mann Ch. J. Electroanal. Chem.*, 1967, v. 13, № 1—2, p. 157—162.

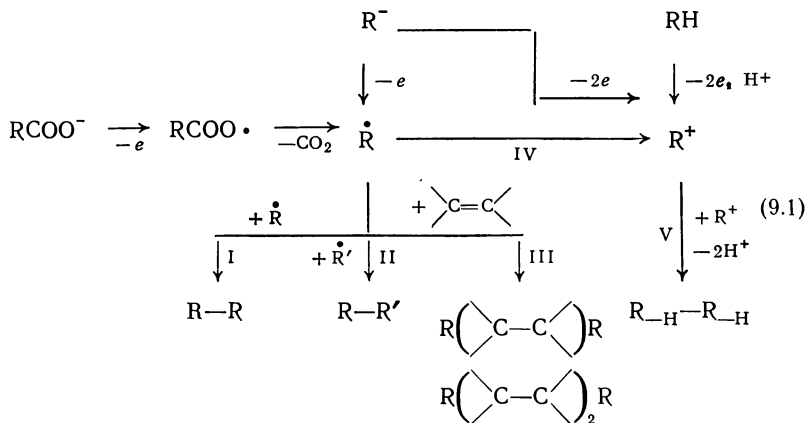
141. *Barley G., Huguet J., Caullet C. Compt. rend., Ser. C*, 1972, v. 275, № 8, p. 435—437. — 142. Шаповалов А. А., Сунин Г. С., Данилов С. Д. и др. В кн.: Новости электрохимии органических соединений 1973. Рига, «Зинатне», 1973, с. 12—13. — 143. *Hammerich O., Parker V. J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1972, part I, № 13, p. 1718—1720. — 144. *Cottrell P., Mann K. J. Electrochem. Soc.*, 1969, v. 116, № 11, p. 1499—1503. — 145. Франц. пат. 2086700, 1971. — 146. *Fischer M., Fabian K., Kunz D. J. prakt. Chem.*, 1971, v. 313, № 5, p. 899—904. — 147. *Uneyama K., Torii S. J. Org. Chem.*, 1972, v. 37, p. 367—369. — 148. *Torii S., Uneyama K. Tetrahedron Letters*, 1972, № 44, p. 4513—4516. — 149. *Houghton D., Humffray A. Electrochim. Acta*, 1972, v. 17, № 8, p. 1421—1433. — 150. *Humffray A., Houghton D. Electrochim. Acta*, 1972, v. 17, № 8, p. 1435—1446.

151. *Bontempelli G., Magno F., Mazzocchin G. J. Electroanal. Chem.*, 1973, v. 42, № 1, p. 57—67. — 152. *Chambers J., Moses P., Shelton R. a. o. J. Electroanal. Chem.*, 1972, v. 38, № 1, p. 245—248. — 153. *Janata J., Williams M. J. Phys. Chem.*, 1972, v. 76, p. 1178—1183. — 154. *Ross S., Finkelstein M., Rudd E. J. Org. Chem.*, 1972, v. 37, № 15, p. 2387—2391. — 155. *Bernstein P., Hull M. J. Electroanal. Chem.*, 1970, v. 28, № 2, appl. 1—5. — 156. Томилов А. П., Филимонова Л. Ф., Смирнов Ю. Д. и др. Авт. свид. СССР 358313, 1972; Бюлл. изобр., 1972, № 34. — 157. *Imberger H., Humffray A. Electrochim. Acta*, 1973, v. 18, № 5, p. 373—376. — 158. *Houghton D., Humffray F. Electrochim. Acta*, 1972, v. 17, № 12, p. 2145—2152. — 159. Пат. США 3200054, 1962. 1962. — 160. *Janda M., Strogl J., Janousove A. a. o. Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1970, v. 35, p. 2635—2641.

161. *Janda M., Strogl J., Nemec M. a. o. Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1973, v. 38, № 4, p. 1221—1225. — 162. Пат. США 3418224, 1968. — 163. Франц. пат. 2129028, 1971. — 164. *Ioshida K., Saeki T., Fueno T. J. Org. Chem.*, 1971, v. 36, № 24, p. 3673—3677. — 165. *Strogl J., Janda M., Valentova M. Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1970, v. 35, p. 148—153.

## АНОДНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ И КОНДЕНСАЦИЯ

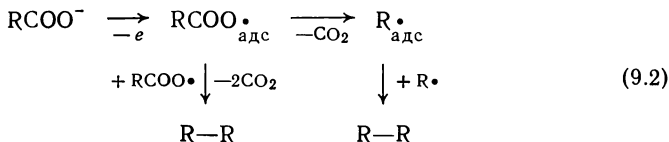
В настоящей главе рассматриваются реакции, которые могут быть представлены в виде следующей общей схемы:



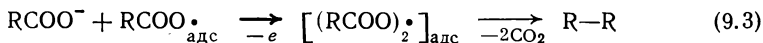
Наиболее подробно изучена реакция анодной конденсации типа Кольбе (I) и ее разновидности — реакция Брауна — Уокера, имеющая большое практическое значение как метод синтеза ценных бифункциональных соединений, и реакция «перекрестной» анодной конденсации (II), в которой принимают участие различные карбоксилаты [1]. Значительный интерес представляет реакция электрохимической аддитивной димеризации (III), открывающая путь к синтезу многих непредельных бифункциональных соединений. В последнее время получили развитие исследования реакции электрохимической дегидродимеризации (V).

### 9.1. АНОДНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ТИПА КОЛЬБЕ

Электрохимическая реакция Кольбе протекает либо по механизму гетерогенной рекомбинации



либо по механизму электрохимической десорбции [2, 4, 5]:



или



Не исключено, что в зависимости от потенциала анода реакция может протекать по обоим механизмам [2, 3].

Селективность реакции Кольбе в значительной степени определяется свойствами промежуточных радикалов. Если радикалы, образовавшиеся на аноде, склонны к дальнейшему электрохимическому окислению в карбкатион (схема на стр. 297, реакция IV), то характерные продукты реакции Кольбе образовываться не будут. Эберсон оценивает склонность генерируемых на аноде радикалов к дальнейшему окислению по значениям потенциалов ионизации  $U$  (эВ), связывая их с вычисленными стандартными потенциалами реакции Кольбе [10]. Радикалы, имеющие потенциалы ионизации менее 8 эВ, т. е. лежащие ниже пунктирной линии на рис. 9.1,

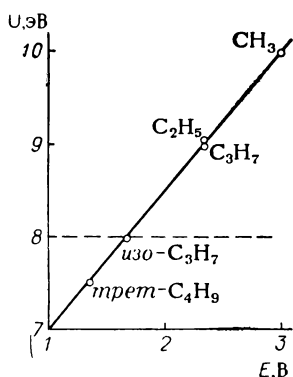


Рис. 9.1. Потенциалы ионизации радикалов и стандартные потенциалы реакции Кольбе.

способны к образованию карбкатионов и не димеризуются в продукты, характерные для реакции Кольбе.

**Влияние условий электролиза.** Характерной особенностью реакции Кольбе является протекание ее при высоких положительных потенциалах. Материал анода оказывает решающее влияние на направление реакции электрохимического окисления карбоксилата [6—9, 11]. Лучше всего проводить электролиз на платиновом аноде. Обычно с целью экономии платину тонким слоем наносят на инертную при анодной поляризации основу, например титановую [13, 23], танталовую [12] или графитовую [24]. Рекомендуются аноды и из сплава платины с 10% иридия [24]. Для проведения реакций

Кольбе можно также применять графит с малой пористостью [26, 44]. Димерные продукты электросинтеза образуются с высокими выходами в протонных растворителях (например, метилом и этиловом спиртах) лишь на анодах из стеклоглерода и коксогозового графита. На аноде, изготовленном из мягкого графита, образуются вещества, которые можно рассматривать как продукты взаимодействия промежуточных активных веществ, генерируемых в результате электрохимического акта, с растворителем.

Имеет значение и структура поверхности графитового анода. Так, высокий выход продуктов электросинтеза Кольбе достигнут на пирографитовом аноде, поверхность которого параллельна плоскости ячеек решетки [44]. Пирографит с другой ориентацией поверхности оказывается менее пригодным для изготовления анода.

Весьма любопытные результаты получены при окислении карбоксилатов на аноде из двуокиси свинца [45—47]. Оказалось, что при электролизе водных растворов карбоксилатов димерные продукты, характерные для электросинтеза Кольбе, вообще не получают. Однако, если электролизу подвергается безводная уксусная кислота, содержащая ацетат калия, то димерный продукт электро-

синтеза Кольбе — этан образуется и на аноде из двуокиси свинца, поляризованном до потенциала выше 2 В. Если в ледяную уксусную кислоту ввести 2—5% воды, то реакция Кольбе резко тормозится. В отличие от уксусной кислоты и ацетата калия, пропионовая кислота и ее соль на аноде из двуокиси свинца превращаются в бутан и в растворе метилового спирта, однако и в данном случае анод должен быть поляризован до потенциала более 1,6 В [47].

Попытки использования других металлоокисных анодов в электро-синтезе Кольбе успехов не имели. На анодах из двуокиси марганца и магнетита димерный продукт электросинтеза Кольбе не обра-зуется [14].

Большое практическое значение имеет износ платины в процессе электросинтеза. Наиболее существенно он зависит от природы растворителя, в котором протекает реакция анодной конденсации. Ниже показан износ платины (в мг/А·ч) при электролизе диэфира себадиновой кислоты в различных растворителях [12]:

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| Вода . . . . .                   | 0,3  |
| Вода — метиловый спирт . . . . . | 0,17 |
| Метиловый спирт . . . . .        | 0,02 |

Даже в оптимальных условиях проведения анодной конденсации при электролизе спиртового раствора монометиладипината, содержащего незначительные количества воды, расходный коэффициент по платине составляет 12 г на 1 т товарной себадиновой кислоты [14, 21].

Износ платинового анода мало меняется в зависимости от темпе-ратуры подвергаемого электролизу раствора (в пределах 25—60 °С), но довольно сильно возрастает при понижении концентрации кар-бонилата [14].

Анодная плотность тока и потенциал анода в процессах электро-синтеза могут меняться в довольно широких пределах: от 0,05 до 0,4 А/см<sup>2</sup> [14, 17, 18]; чаще всего указываются значения 0,1—0,2 А/см<sup>2</sup>. Нижний предел плотности тока, по-видимому опреде-ляется «критическим» потенциалом [4, 5], значение которого может колебаться, но обычно оно не ниже 1,6 В.

Состав раствора в электросинтезе Кольбе зависит от природы растворителя, концентрации свободной кислоты и ее соли, а также от рН.

В качестве растворителей применяются вода [45, 46], спирты, главным образом метиловый [20, 27—29, 41], а также смешанные органические растворители: ацетонитрил — метиловый спирт [31, 37], пиридин — метиловый спирт [39, 42, 49]. При электрохимиче-ском окислении фенилуксусных кислот используется ацетонитрил [50] или диметилформамид [51]. Растворителями также могут быть низшие кислоты или их смеси, которые являются исходными про-дуктами в реакции Кольбе и участвуют в образовании димерных продуктов на аноде [43, 52, 53].

Для препаративных целей наиболее приемлемым растворителем, позволяющим создать высокие концентрации участвующих



в анодной конденсации карбоксилатов, является метиловый спирт, в отдельных случаях также этиловый или пропиловый [26].

Электролитом обычно служит натриевая или калиевая соль подвергаемого электрохимическому окислению карбоксилата. Эта соль либо вводится в раствор перед его электролизом, либо образуется в результате частичной нейтрализации карбоксилата щелочью или алкоголятом, обычно метилатом натрия. В последнем случае получают полностью обезвоженные растворы, которые не имеют заметных преимуществ по сравнению с растворами, содержащими несколько процентов воды, но обладающими лучшей электропроводностью.

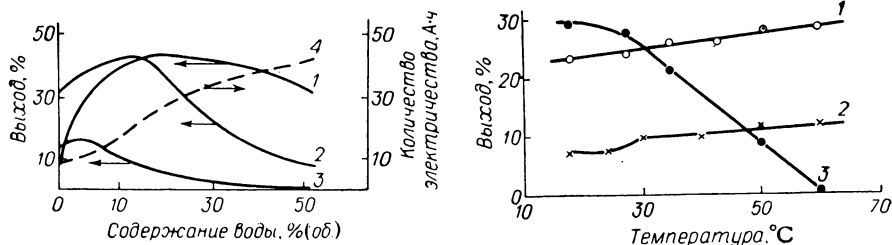


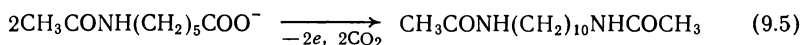
Рис. 9.2. Влияние содержания воды на выход продуктов электрохимической конденсации ацетильного производного 6-аминокапроновой кислоты в растворах метилового спирта:

1 — выход по току формальдегида; 2 — выход по веществу диацетилдекаметилендиамина; 3 — выход по току диацетилдекаметилендиамина; 4 — количество прошедшего электричества.

Рис. 9.3. Влияние температуры на выход продуктов анодной конденсации ацетильного производного 6-аминокапроновой кислоты:

1 — выход по веществу диацетилдекаметилендиамина; 2 — выход по току диацетилдекаметилендиамина; 3 — выход по току формальдегида.

О роли добавок воды при проведении реакции анодной конденсации можно судить на примере ацетильного производного 6-аминокапроновой кислоты, превращающейся в результате электролиза в диацетилдекаметилендиамин:



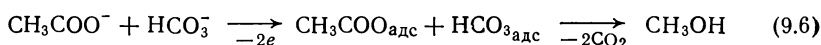
Как видно из рис. 9.2, введение небольших количеств воды благоприятно влияет и на выход диацетилдекаметилендиамина по веществу и по току, хотя образование формальдегида — продукта окисления растворителя (метилового спирта) — при этом и увеличивается [33]. При небольших добавках воды (до 5%) количество пропущенного электричества, т. е. продолжительность процесса, практически не возрастает.

Попытки ввести в состав раствора посторонние добавки, повышающие электропроводность, обычно не дают положительных результатов [1]. Например, присутствие некоторых минеральных

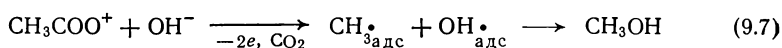
солей — сульфатов, фосфатов, роданидов, нитратов, галогенидов [13] — вызывает резкое падение выхода димерных продуктов и увеличение выхода формальдегида.

Определенную роль в процессах анодной конденсации играет соотношение концентраций свободного карбоксилата и его соли. Повышение концентрации соли улучшает электропроводность раствора, однако образование димерных продуктов электросинтеза Кольбе происходит с высокой эффективностью лишь при наличии в растворе свободного карбоксилата, т. е. в кислой среде. Связанный в соль карбоксилат в реакции анодной конденсации, таким образом, участвовать не может, и его приходится выделять и возвращать в процесс при переработке раствора, полученного в результате электролиза.

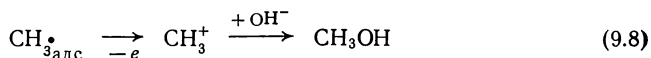
Проведение реакции анодной конденсации типа Кольбе в щелочной среде, когда в растворе в результате карбонизации образующимся углекислым газом появляется бикарбонат, связано с протеканием побочной реакции Гофер — Мёста [54—57], приводящей к образованию спиртов. Возможно, что реакция Гофер — Мёста при окислении ацетата протекает следующим образом [55, 57]:



или



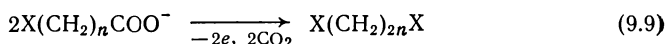
Принципиально не исключается механизм:



Следует отметить, что для таких алкильных радикалов, генерируемых на аноде, дальнейшее окисление с образованием карбкатиона не характерно.

Роль температуры раствора при анодной конденсации типа Кольбе целесообразно рассмотреть на примере наиболее часто применяемых в препаративном электросинтезе метанольных растворов карбоксилатов. Повышение температуры раствора до значений, близких к температуре кипения метилового спирта (64 °C), благоприятно сказывается на выходе димерного продукта (рис. 9.3). При этом происходит резкое падение выхода формальдегида, образующегося в результате окисления метилового спирта.

**Примеры реакций анодной конденсации.** Изучено множество примеров электросинтеза Кольбе для различных карбоксилатов. В общем виде эта реакция может быть представлена следующим образом [19]:



где X = C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>, C<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N, COOAlk, CONH<sub>2</sub>, COAlk, CH(OAlk)<sub>2</sub>, F, Cl, Br, CN, NHCO<sub>R</sub>, NHSO<sub>2</sub>, OH, OAlk; n = 1, 2, 3, и т. д.

Наибольшее практическое значение в настоящее время имеет реакция Брауна — Уокера ( $X = \text{COOAlk}$ ) — частный случай электросинтеза Кольбе, которая является эффективным методом электрохимического синтеза себациновой кислоты и ее эфиров [15, 17, 23, 24]. Процесс электросинтеза себациновой кислоты внедрен в промышленности. Он характеризуется высокими выходами: 82—86% по веществу и 74—75% по току.

Технологическая схема процесса, включающая получение моноэфира, электролиз и выделение себациновой кислоты, представлена на рис. 9.4.

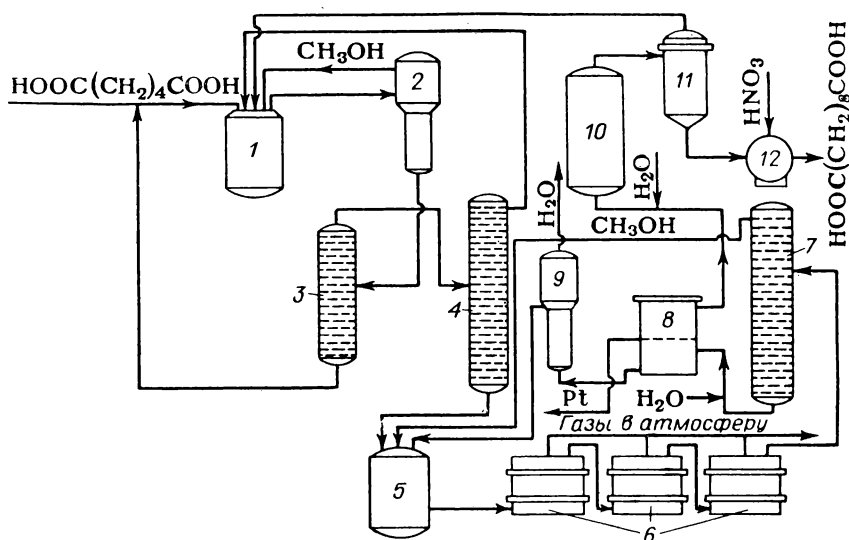


Рис. 9.4. Технологическая схема получения себациновой кислоты:

1 — аппарат для получения монометиладипината; 2 — отгонный куб; 3, 4, 7 — ректификационные колонны; 5 — смеситель; 6 — электролизеры; 8 — сепаратор; 9 — выпарной аппарат; 10 — автоклав; 11 — аппарат для отгонки метилового спирта; 12 — гидролизер.

В аппарате 1, куда подается адипиновая кислота, метиловый спирт и диметиладипинат в соотношении 1 : 1 : 1, при давлении 1,5 МПа (15 кгс/см<sup>2</sup>) и температуре 200 °С происходит образование монометилового эфира адипиновой кислоты. Смесь продуктов этерификации поступает в отгонный куб 2, а затем в ректификационную колонну 3, работающую под вакуумом при температуре 170 °С. Эфиры адипиновой кислоты, отгоняемые из колонны 3 с острым паром, разделяются в конденсаторе на эфирный и водный слои. Не вступившие в реакцию адипиновая кислота из колонны 3 и метиловый спирт из куба 2 возвращаются на этерификацию в аппарат 1. Эфирный слой из конденсатора подается в ректификационную колонну 4, в которой происходит разгонка на диметиладипинат, возвращаемый в аппарат 1 в виде головной фракции, и монометиладипинат, используемый в виде кубового остатка для приготовления электролита.

Исходный раствор электролита приготавливается в смесителе 5 следующим образом. Монометиладипинат и его рециркулирующая соль растворяются в метиловом спирте в таком соотношении, чтобы раствор содержал 1,5 моль/л монометиладипината, 0,5 моль/л монометиладипината натрия и 2,5 моль/л

воды. Этот раствор при 25 °С имеет плотность 0,92—0,95 г/см<sup>3</sup> и удельную электропроводность 0,53—0,63 См/м. Раствор электролита подается в каскад электролизеров 6.

Процесс электролиза осуществляется в электролизере 6 при 63 °С и анодной плотности тока 0,067 А/см<sup>2</sup>. Электролиз продолжается до тех пор, пока в растворе имеется свободный монометиладипинат. Разлагать соль монометиладипината не представляется целесообразным, так как это вызывает осаждение бикарбоната натрия, забивающего узкое межэлектродное пространство. Из последнего электролизера каскада 6 выходит метанольный раствор, содержащий кроме диметилсебацината 0,01 моль/л монометиладипината и 0,4 моль/л монометиладипината натрия. Этот раствор подается в ректификационную колонну 7 для отгонки метилового спирта, возвращаемого в смеситель 5 для приготовления исходного раствора электролита.

Отгонка происходит при температуре куба колонны 85 °С, температуре верха колонны 35 °С, под вакуумом. К оставшейся после отгонки метилового спирта смеси продуктов добавляют деминерализованную воду (продукт : вода = 3 : 1) и образовавшуюся смесь направляют в сепаратор 8, где происходит расслаивание смеси на верхний слой — раствор диметилсебацината, средний, состоящий из платиновой черни, которая образуется в результате разрушения анода, и нижний — раствор натриевой соли монометиладипината. Платиновую чернь направляют на регенерацию (таким путем удается регенерировать до 70% Pt), а нижний слой — в выпарной аппарат 9, откуда после упаривания при 85 °С и под вакуумом возвращают в смеситель 5 для приготовления исходного раствора электролита.

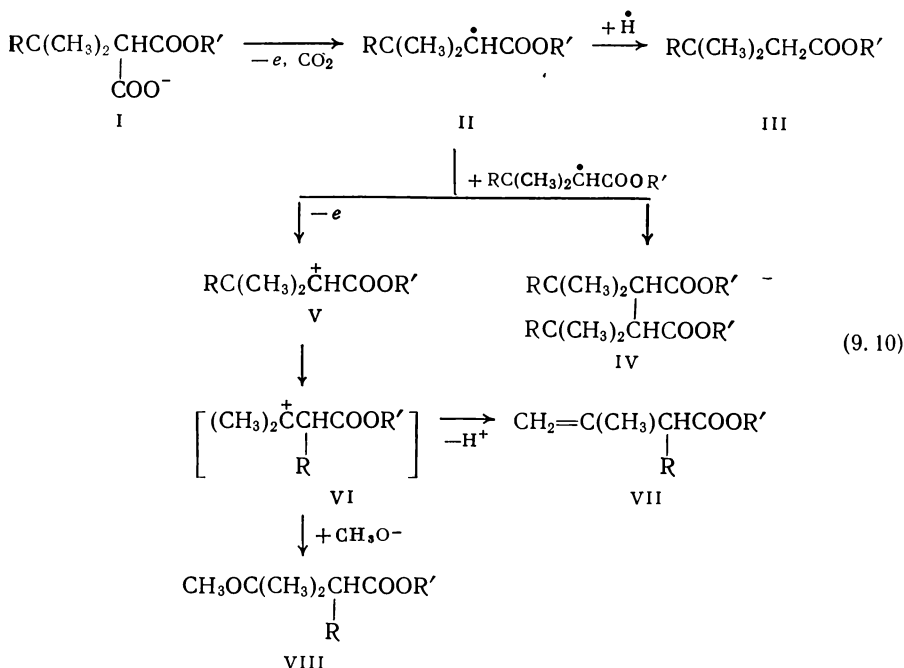
Верхний эфирный слой из сепаратора 8 после разбавления деминерализованной водой (продукт : вода = 1 : 8) поступает в автоклав 10, где в течение 2,5 ч при 220—280 °С и давлении 4—5 МПа (40—50 кгс/см<sup>2</sup>) происходит гидролиз диметилсебацината. Продукты гидролиза направляются в аппарат 11, где происходит отгонка метилового спирта, используемого далее на стадии этерификации в аппарате 1. При необходимости гидролиз завершается в аппарате 12, куда при температуре 90 °С подается раствор азотной кислоты. В дальнейшем себациновую кислоту подвергают перекристаллизации.

Реакция Брауна — Уокера протекает с достаточно высокой эффективностью при анодной конденсации моноэфиров дикарбоновых кислот  $\text{AlkCOO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , содержащих до 16 метиленовых групп ( $n = 1 \div 16$ ). Определенная корреляция между числом метиленовых групп в исходном моноэфире и выходами диэфиров дикарбоновых кислот отсутствует. Ниже приведены данные, характеризующие зависимость выходов диэфиров от природы моноэфира, подвергаемого анодной конденсации на платиновом аноде в метиловом спирте при суммарной концентрации свободного моноэфира и его соли 1,3—1,8 моль/л [25]:

| $n$              | 2    | 3    | 4    | 6    | 7    | 8    |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| Выход диэфира, % |      |      |      |      |      |      |
| по веществу      | 70,7 | 85,2 | 83,3 | 85,7 | 83,1 | 81,9 |
| по току          | 59,4 | 66,9 | 62,3 | 63,8 | 62,0 | 57,3 |

По некоторым данным выходы димерных продуктов при анодной конденсации моноэфиров низших дикарбоновых кислот, например янтарной и глутаровой [22], несколько превышают выходы диэфиров при анодной конденсации моноэфиров высших дикарбоновых кислот [1]. Правда, условия анодной конденсации в последнем случае, вероятно, не оптимальны.

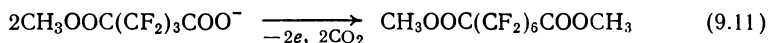
Интересна реакция Брауна — Уокера, в которой участвуют алкилмалоновые моноэфиры (I) [16]:



- |   |   |
|---|---|
| 1) R = R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ;   | 4) R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; |
| 2) R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ;             | 5) R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = CH <sub>3</sub> .               |
| 3) R = <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; |   |

Выход димерного продукта IV зависит от природы радикала R. Максимальный выход IV (85%) достигнут при R = CH<sub>3</sub>. При R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> выход димерного продукта составляет 21%, а в основном образуются мономерные продукты III, VII, VIII. В образовании двух последних участвует карбокатион VI [16].

Довольно эффективно протекает реакция Брауна — Уокера и при окислении моноэфира перфторглутаровой кислоты:



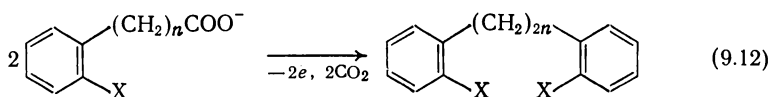
Выход диметилового эфира перфторпробковой кислоты в оптимальных условиях достигает 78% [17].

Анодное окисление α-хлоркарбоновых кислот не приводит к образованию димерных продуктов электросинтеза Кольбе — дихлоруглеводородов. Основными продуктами реакции в этом случае являются эфиры, образующиеся из исходной кислоты и спирта, служащего растворителем, а также продуктов дехлорирования исходной хлоркарбоновой кислоты [40]. И только при электролизе α-фторкапроновой и α-фторэнантовой кислот с небольшим выходом (до 20%)

получены фторированные углеводороды, образующиеся по реакции Кольбе [58]. Хлоркарбоновые кислоты, не имеющие хлора у  $\alpha$ -углеродного атома, и перфторкарбоновые кислоты подвергаются синтезу Кольбе с удовлетворительным выходом (табл. 9.1).

$\omega$ -Бром- и  $\omega$ -иодкарбоновые кислоты в реакцию Кольбе, как правило, не вступают, а при их электролизе происходит отщепление галогенов и элиминирование углекислого газа с образованием предельных и непредельных углеводородов [36]. Не вполне объяснимо аномальное поведение при анодной конденсации по Кольбе  $\omega$ -бромвалериановой кислоты, когда 1,8-дибромооктан образуется с выходом 20%.

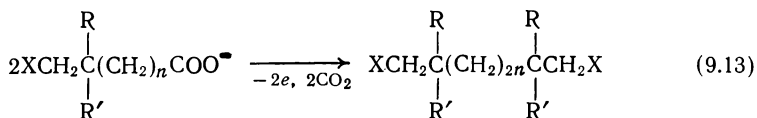
Показана возможность участия в реакциях Кольбе хлор- и бромфенилкарбоновых кислот [58]:



где  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $n = 1 \div 4$ .

Димеры были обнаружены во всех случаях, выходы колебались от 3,4 до 28,8%.

Описаны условия проведения реакции анодной конденсации карбоновых кислот с разветвленной цепью [38]:



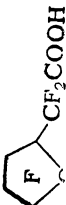

где  $R$  и  $R'$  — одинаковые или различные алифатические группы;  $n \geq 2$ ;  $X = \text{HAl}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CHO}, \text{COOH}, \text{CN}, \text{CONH}_2$ .

Так, из 4-диоксоанил-4-метилпентанкарбоновой кислоты с выходом 44% на платиновом аноде получен 2,7-бис(диоксоанил)-2,7-диметилоктан. С выходом 30% из 4-формил-4-метилпентанкарбоновой кислоты удалось синтезировать 2,2,7,7-тетраметилсубериновый альдегид, а из 2,2-диметилглутаровой кислоты — 2,2,7,7-тетраметилпробковую кислоту.  $\gamma,\gamma$ -Диметил- $\delta$ -валеролактон на аноде дает 2,2,7,7-тетраметилоктан-1,8-диол с выходом до 65%.

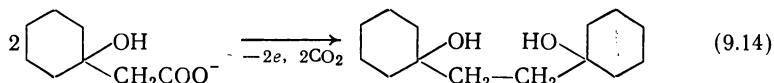
Анодная конденсация  $\alpha$ -цианкарбоксилатов не дает возможности синтезировать соответствующие динитрилы с высокими выходами. Более селективно протекает реакция анодной конденсации ацетиламинокапроновой кислоты с образованием  $N, N$ -диацетилдекаметилендиамина, который путем омыления может быть превращен в соответствующий диамин [13, 19, 33].

В результате анодной конденсации оксикарбоновых кислот образуются диолы. Так, из 6-оксикапроновой кислоты получен 1,10-декандиол, а из 3-оксимасляной кислоты — 2,5-гександиол [19]. Алициклические кислоты также вступают в анодные реакции типа

Анодное сочетание галогенкарбеновых кислот на платиновом аноде

| Исходное вещество   | Продукт электролиза  | Электролит,<br>растворитель                            | Выход<br>по току,<br>% (по<br>теор.) | Литература |
|---|--|--|--------------------------------------|------------|
| $C_3F_7COOH$  | $C_6H_{14}$  | $Na\text{-}сопь, \frac{CH_3CN}{CH_3OH} = \frac{1}{2}$  | (21)                                 | 37         |
| $Cl(CH_2)_4COOH$  | $Cl(CH_2)_8Cl$   | $Na\text{-}сопь, CH_3OH$                               | 35<br>(60)                           | 34         |
| $F(CH_2)_4COOH$   | $F(CH_2)_8F$   | $Na\text{-}сопь, CH_3OH$                               | (45)                                 | 37         |
| $H(CF_2)_4COOH$   | $H(CF_2)_8H$   | $Na\text{-}сопь, \frac{CH_3CN}{CH_3OH} = \frac{1}{2}$  | (86)                                 | 31         |
| $H(CF_2)_5COOH$   | $H(CF_2)_{10}H$  | $Na\text{-}сопь, \frac{CH_3CN}{CH_3OH} = \frac{1}{2}$  | (40)                                 | 31         |
| $CF_3O(CF_2)_2COOH$   | $CF_3O(CF_2)_4OCF_3$   | $Na\text{-}сопь, \frac{CH_3CN}{CH_3OH} = \frac{1}{2}$  | (35)                                 | 37         |
| $H(CF_2)_4CH_2O(CH_2)_2COOH$  | $H(CF_2)_4CH_2O(CH_2)_4\text{---}$<br>$\text{---}OCH_2(CF_2)_4H$                   | $Na\text{-}сопь, \frac{CH_3OH}{C_5H_5N} = \frac{1}{3}$ | (30)                                 | 39         |
|  |  | $CH_3ONa, \frac{CH_3CN}{CH_3OH} = \frac{1}{2}$         | 88<br>(71)                           | 39         |

Кольбе. Например, из 1-оксициклогексил-1-уксусной кислоты может быть получен 1,2-бис(1-оксициклогексил)этан [59]:



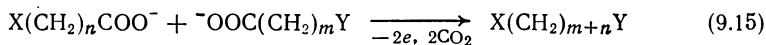
Однако выходы соответствующих диоксипроизводных невелики вследствие окисления гидроксильных групп.

Значительно лучшие результаты были достигнуты при использовании в реакциях типа Кольбе форм- и ацетоксильных карбоновых кислот [19, 60]. Соответствующие диформаты и диацетаты, полученные по реакции Кольбе с хорошими выходами в метанольно-диметилформамидных растворах, могут быть легко переведены в диолы.

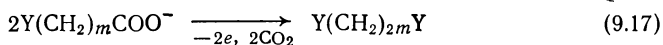
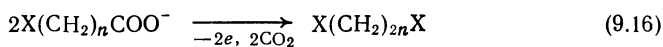
Интересный пример образования вицинальных дикетонов при электроокислении некоторых  $\alpha$ -кетокислот (пировиноградной, кетомасляной и кетовалериановой) описан в работе [61]. Максимальный выход димера (18,5%) наблюдается при электролизе пировиноградной кислоты.

Значительный интерес как метод препаративного электрохимического синтеза представляет реакция перекрестной анодной конденсации, протекающая при электролизе двух или более различных карбоксилатов [48].

Очевидно, при проведении реакций перекрестной конденсации следует принимать во внимание не только образование несимметричного димера

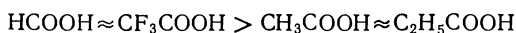


но и одновременно протекающие реакции, в результате которых получается обычный симметричный димер Кольбе с участием одноименных радикалов:



Выход «перекрестных» димеров мало зависит от анодной плотности тока [26] и от температуры. Очевидно, участие каждого из карбоксилатов в образовании несимметричного димера и симметричных димеров должно зависеть как от природы и реакционной способности радикалов, так и от концентрации исходных карбоксилатов.

Предпринимались попытки оценить реакционную способность различных кислот при электролизе их смесей путем определения выходов по току углекислого газа и соответствующих углеводов [28]. Были исследованы продукты, образующиеся при электролизе растворов двух кислот:  $\text{HCOOH-CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH-SF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{SF}_3\text{COOH-C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ . Установлено, что реакционная способность уменьшается в ряду:





Реакции перекрестной конденсации на платиновом аноде

| Исходные вещества   | Продукт электролиза  | Электролит,<br>растворитель                      | Выход<br>по току<br>(по веще-<br>ству), % | Литера-<br>тура |
|---|--|--|---|-----------------|
| $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$<br>$\text{CF}_3\text{COOH}$                     | $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$                | Na-соль, $\text{CH}_3\text{OH}$                  | 36  | 17              |
| $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$<br>$\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$            | $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$                | Na-соль, $\text{CH}_3\text{OH}$                  | 43,2                                      | 17              |
| $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$<br>$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COOH}$      | $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$                | Na-соль, $\text{CH}_3\text{OH}$                  | 51,3                                      | 17              |
| $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$<br>$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$      | $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$                | Na-соль, $\text{CH}_3\text{OH}$                  | 16,1                                      | 17              |
| $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$<br>$\text{CF}_3\text{COOH}$                     | $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$                | Na-соль, $\text{CH}_3\text{OH}$                  | 24  | 17              |
| $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$<br>$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$      | $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$                | Na-соль, $\text{CH}_3\text{OH}$                  | 13,5                                      | 17              |
| $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$<br>$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CCOOH}$ | $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_{15}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{CH}_3\text{ONa}$ , $\text{CH}_3\text{OH}$ | 32  | 27              |



Разработан метод анодной конденсации трех моноэфиров низших дикарбоновых кислот, содержащихся в смеси примерно в равных соотношениях [18]. Получена смесь, состоящая из пяти диэфиров дикарбоновых кислот  $C_6$ — $C_{10}$ .

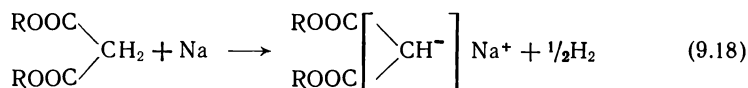
Некоторые другие примеры перекрестной конденсации представлены в табл. 9.2.

## 9.2. АНОДНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ НЕКАРБОКСИЛАТНЫХ АНИОНОВ

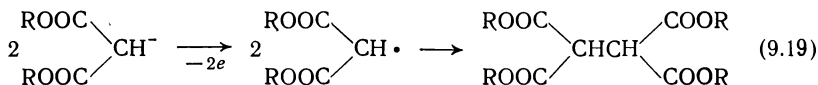
В настоящем разделе будут рассмотрены реакции анодной димеризации, протекающие при окислении анионов, у которых отрицательный заряд несет не карбоксильная, а какая-либо другая группа.

### 9.2.1. Димеризация при электрохимическом окислении анионов эфиров карбоновых кислот

В метиленовой группе, имеющей два сильных электроноакцепторных заместителя, водород приобретает способность замещаться на металл. Особенно характерна эта реакция для малонового эфира:



При электролизе в определенных условиях анион может окисляться на аноде с образованием, вероятно, радикалов, которые вступают в реакции димеризации:



По мнению некоторых исследователей, радикалы, в результате рекомбинации которых образуется димерный продукт, могут генерироваться не только по электрохимической реакции, но и в результате взаимодействия эфиров карбоновых кислот с первично генерируемыми на электроде активными частицами, например атомами галогена [30, 63]:



**Влияние условий электролиза.** Чаще всего в качестве материала анода используется гладкая платина [63—66]. Можно проводить электролиз с ртутным катодом, на котором происходит разряд ионов щелочного металла, освобождающихся в результате димеризации анионов. Подобный прием позволяет сохранять в растворе определенное значение pH [67, 68].

В литературе отсутствуют сведения о значениях анодной плотности тока и потенциала. В некоторых случаях указывается лишь

сила тока без приведения размеров анода. Обычно к концу опыта сила тока снижается в несколько раз.

Наиболее подробно описан состав раствора, подвергаемого электролизу. Электрохимическое окисление анионов эфиров карбоновых кислот изучалось в водно-спиртовых и спиртовых растворах, а также в ацетонитриле, *N*-диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, гексаметилфосфортриамиде [63, 66, 68]. При электролизе в метиловом и этиловом спирте получены аналогичные результаты. Использование более высокомолекулярных спиртов, например пропилового, затруднено падением растворимости исходного продукта. При окислении натриевой соли диэтилмалоната хорошие результаты были достигнуты в диэтилмалонате, игравшем роль растворителя [66].

Обычно посторонние электролиты в растворы не вводятся. Достаточную электропроводность система приобретает благодаря присутствию натриевой соли эфира карбоновой кислоты. Однако неплохие результаты были достигнуты при электролизе ацетонитрильных растворов эфиров карбоновых кислот, содержащих в качестве электролита добавки иодида калия [63].

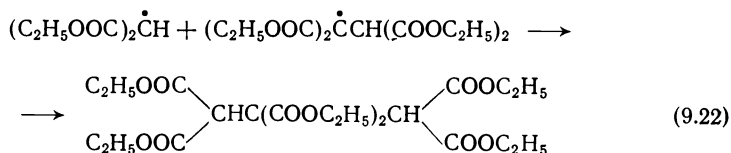
Температура подвергаемого электролизу раствора не превышает 40 °C [67, 68], но в отдельных случаях она может быть и ниже (например, 7 °C) [70].

**Примеры реакций анодной димеризации при окислении анионов эфиров дикарбоновых кислот.** Наиболее характерная реакция анодной димеризации протекает при электролизе диалкилмалонатов. Направление процесса и природа продуктов электролиза в этом случае зависят в первую очередь от природы растворителя.

При окислении диэтилмалоната натрия в этиловом спирте получают два основных продукта: тетраэтилэтан-1,1,2,2-тетракарбоксилат и тетраэтил-2-метилпропан-1,1,3,3-тетракарбоксилат [66]. Последний образуется, вероятно, в результате взаимодействия диэтилмалоната с ацетальдегидом, который получается при окислении растворителя.

Аналогичные продукты образуются и при электролизе диметилмалоната натрия в метиловом спирте [66].

Кроме названных соединений среди продуктов электролиза удалось обнаружить гексаэтилпропан-1,1,2,2,3,3-гексакарбоксилат, который рассматривается как продукт тримеризации диэтилмалонатного радикала и радикала  $(C_2H_5OOC)_2\dot{C}SH(COOC_2H_5)_2$ , возникающего, например, при электрохимическом окислении одного из продуктов реакции — тетраэтилэтан-1,1,2,2-тетракарбоксилата. Следовательно, реакция образования тримера может быть выражена следующим уравнением:



При электролизе в диметилсульфоксиде, где можно создавать высокие концентрации исходного соединения, выход тримера, как и выход димера, увеличивается. При электрохимическом окислении диэтилмалоната натрия в диметилацетамиде продукт реакции тримеризации обнаружен не был. Замена одного подвижного водорода в молекуле диалкилмалоната на алкильную группу существенно снижает выход продукта димеризации [66].

Сравнивалось поведение эфиров различных карбоновых кислот в процессе анодной димеризации, протекающей при электролизе их калиевых солей в ацетонитриле и в абсолютном спирте [63]. Оказалось, что выходы димерных продуктов (тетраэтилэтан-1,1,2,2-тетракарбоксилата при окислении диэтилмалоната,  $\beta$ -диэтилдиацетосукцината при окислении этилацетата и этил- $\beta$ -дифенилсукцината при окислении этилфенилацетата) примерно одинаковы и значительно выше, чем при электролизе в абсолютном спирте. Вероятно, анодное окисление в ацетонитриле затруднено по сравнению с процессом в спирте более легкой диссоциацией калиевых солей в ацетонитриле и увеличением в этом растворителе скорости вторичных реакций, приводящих к образованию димеров.

Следует отметить, что вообще выход димерных продуктов существенно возрастает при переходе от протонных к апротонным растворителям. Это особенно заметно на примере анодного окисления аниона этилового эфира ацетоуксусной кислоты. Если в водно-спиртовом растворе выход димерного продукта незначителен [70] либо удастся обнаружить лишь следы его [64, 71], то уже в ацетонитриле выход  $\beta$ -диэтилдиацетосукцината достигает 30% [63].

Характерно, что при электролизе натриевой соли этилового эфира метилацетоуксусной кислоты даже в апротонном растворителе *N,N*-диметилацетамиде проявляется склонность к образованию циклических продуктов, например 4-этоксикарбонил-3,4-диметилциклогексен-2-она и 4,5-диэтоксикарбонил-3,4,5-триметилциклопентен-2-она [68].

Некоторые циклические  $\beta$ -дикетоны, образующие в щелочных растворах анионы, также способны при электрохимическом окислении в результате реакций с участием промежуточных активных частиц давать димерные, тримерные и более сложные продукты. В частности, описана димеризация 5,5-диметилциклогексан-1,3-диона — димедона [69].

### 9.2.2. Димеризация при окислении анионов серу- и борсодержащих анионов

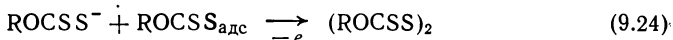
**Серусодержащие анионы.** В результате электрохимической димеризации алкилксантогенатов образуются диалкилксантогены [72—75]. Интерес к этой реакции вызван, по-видимому, повышением гидрофобизирующего действия раствора, содержащего диалкилдиксантоген, что важно в процессах флотации полиметаллических руд

[73, 76]. Реакция, протекающая на аноде, достаточно проста и может быть выражена следующим суммарным уравнением:

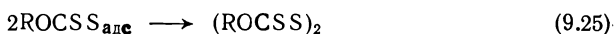


где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  или  $\text{C}_4\text{H}_9$ .

Процесс может протекать либо по механизму электрохимической десорбции



либо по механизму гетерогенной рекомбинации [77]:



Между природой материала анода и выходом по току диэтилксантогена имеется определенная зависимость (полученная при потенциале 0,5 В) [75]:

|                  |           |     |    |    |     |    |
|------------------|-----------|-----|----|----|-----|----|
| Материал анода   | • • • • • | Pt  | Au | Cu | PbS | Pb |
| Выход по току, % | • • • • • | 100 | 98 | 90 | 50  | 0  |

Как видно из приведенных данных, процесс можно осуществить с достаточно высокой эффективностью на анодах из благородных металлов и меди. Однако описаны опыты, в том числе и на полупромышленной установке, в которых успешно применялись аноды из нержавеющей стали [73].

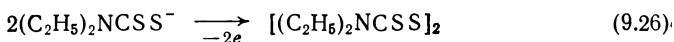
Зависимость выхода диалкилксантогена от анодной плотности тока можно проиллюстрировать данными, полученными при окислении 2,5%-ного раствора бутилксантогената на аноде из нержавеющей стали [75]:

|                                   |           |         |         |        |       |       |       |
|-----------------------------------|-----------|---------|---------|--------|-------|-------|-------|
| Плотность тока, А/см <sup>2</sup> | • • • • • | 0,00035 | 0,00070 | 0,0012 | 0,002 | 0,003 | 0,004 |
| Выход по току, %                  | • • • • • | 100     | 100     | 100    | 92    | 80    | 63    |

Некоторые приводимые в литературе рекомендации касаются состава раствора. Установлено, например, что при исходной концентрации бутилксантогената 0,25% можно осуществить процесс со степенью окисления 37% при выходе по току 37%, а при концентрации бутилксантогената 2,5% выход по току сохраняется близким к теоретическому при степени окисления 17%. Вопреки ожиданию, увеличение концентрации бутилксантогената до 10% не приводит к повышению выхода, наоборот, выход даже падает при низкой степени окисления. Это явление можно объяснить «обмасливанием» поверхности анода, т. е. выпадением дибутилксантогена на его поверхности.

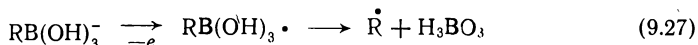
Оптимальная с точки зрения дальнейшего использования для целей флотации степень окисления бутилксантогената составляет 17%.

Кроме того, можно отметить окисление анионов диэтилтиокарбамата [78, 79]:

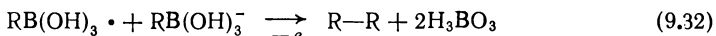
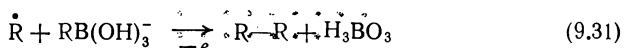
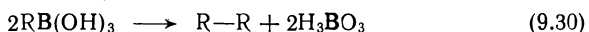
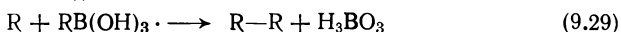


При этом в водной среде образовавшийся тетраэтилтиурамсульфид, по-видимому, окисляется далее в кислородсодержащий продукт.

**Борсодержащие анионы.** Радикалы, при димеризации которых образуются углеводороды, могут генерироваться при электрохимическом окислении алкилборных кислот или алкилборатов [80—82]. В щелочной среде возможны следующие превращения алкилборатов [80]:



Радикалы  $\dot{\text{R}}$  и  $\text{RB}(\text{OH})_3 \cdot$  могут образовывать димеры по таким реакциям [82]:



Реакция изучена в основном на примере окисления бутилборной кислоты в присутствии бутилбората натрия. Характерно, что выход октана в этом случае невысок, а преимущественно образуются бутан, *цис*- и *транс*-бутаны, которые можно рассматривать как продукты диспропорционирования бутильных радикалов. Однако если электролиз проводится в присутствии соли бутилвалериановой кислоты, то октан становится преобладающим продуктом окисления бутилборной кислоты и может быть получен с выходом до 41% [81].

### 9.3. АНОДНАЯ ДЕГИДРОДИМЕРИЗАЦИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ НЕИОНИЗИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Процессы электрохимической дегидродимеризации могут быть представлены следующим суммарным уравнением:

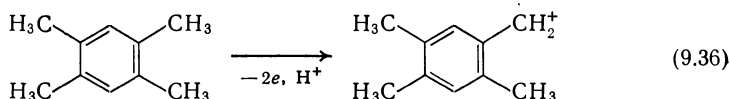
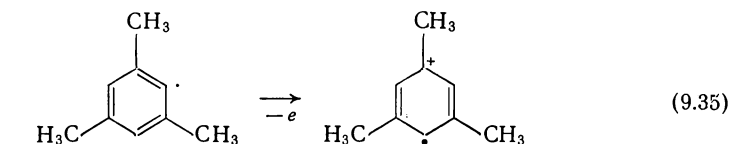


Рассмотрим поведение различных органических соединений в реакциях дегидродимеризации. В настоящем разделе будут приведены лишь некоторые наиболее характерные примеры реакции дегидродимеризации органических соединений различных классов. Более подробно вопрос освещен в недавно опубликованном обзоре [62].

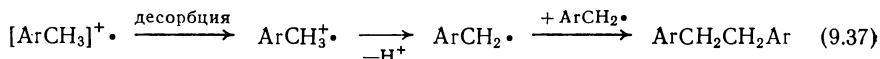
#### 9.3.1. Углеводороды

Практически все исследования последних лет посвящены реакциям дегидродимеризации при окислении ароматических углеводородов. В литературе довольно подробно обсуждается механизм этой реакции. Некоторые исследователи рассматривают процесс окисления либо как первичную отдачу одного электрона боковой цепью ароматического ядра или самим ядром с образованием катион-ра-

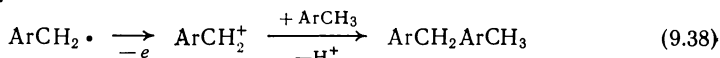
дикала, либо как отдачу двух электронов с образованием карбкатиона [62, 83]:



В дальнейшем катион-радикал, генерированный по реакции (9.34), десорбируется с поверхности анода, теряет протон и получившийся радикал димеризуется:

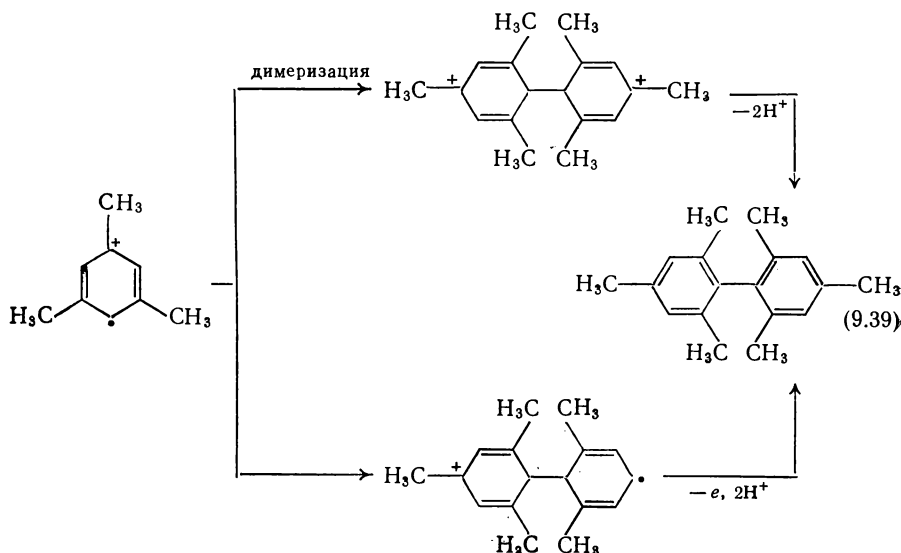


Возможно и дальнейшее электрохимическое окисление радикала  $\text{ArCH}_2 \cdot$  на аноде до катиона, реагирующего с молекулой исходного углеводорода:



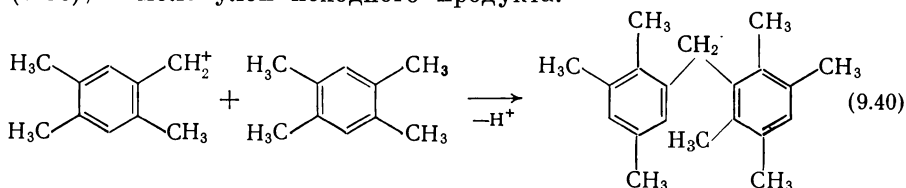
С помощью реакций (9.37) и (9.38) удастся объяснить наличие в растворе димерных продуктов, построенных по типу «голова к голове» и «голова к хвосту».

В некоторых случаях возможна и непосредственная димеризация катион-радикалов, генерируемых по реакции (9.35):

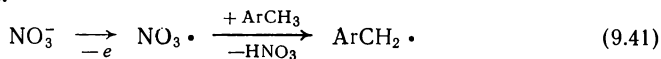




Наконец, третий путь образования димерного продукта предусматривает взаимодействие карбокатионов, генерируемых по реакции (9.36), с молекулой исходного продукта:



В некоторых случаях дегидродимеры образуются, по-видимому, в результате димеризации промежуточных частиц (радикалов, ион-радикалов или ионов), которые являются продуктами взаимодействия исходных веществ с частицами, генерируемыми при окислении анионов электролита. Примером такой реакции может служить образование дифенила при окислении толуола в присутствии нитрата тетраэтиламмония:



Анион  $\text{NO}_3^-$  в этом случае играет роль переносчика.

**Влияние условий электролиза.** Подавляющее большинство реакций электрохимической дегидродимеризации углеводородов проведено на платиновых или графитовых анодах при контролируемых значениях потенциалов [62], меняющихся в зависимости от природы исходного углеводорода и условий электролиза в довольно широких пределах. В некоторых случаях во избежание дальнейшего окисления дегидродимеров потенциал анода необходимо поддерживать в узком интервале. Например, окисление 9,10-диметилантрацена при потенциале 1,1 В приводит к образованию дегидродимера с высоким выходом, как предполагается, через промежуточную стадию катион-радикала. Повышение потенциала анода до 1,5 В, соответствующего двухэлектронному акту, приводит к полному подавлению процесса дегидродимеризации.

Существенное значение имеет природа растворителя, который, как правило, должен быть апротонным. В некоторых случаях рекомендуются смешанные растворители, содержащие определенные количества протонного компонента. В качестве растворителей рекомендуется использовать ацетонитрил, метиленхлорид, нитрометан, уксусную кислоту, а также, в основном при дегидродимеризации полиядерных углеводородов, смеси различного состава: метиленхлорид — уксусная кислота, ацетонитрил — уксусная кислота, ацетонитрил — этиловый спирт [83]. Введение в апротонные растворители воды, как правило, резко снижает выход дегидродимера в результате образования продуктов окисления. Однако, если промежуточная частица, образующаяся при окислении углеводорода, перед вступлением в реакцию димеризации окисляется и это является непременным условием образования димерного продукта, то введение воды и других протонных растворителей целесообразно.

Выход дегидродимера существенно зависит и от концентрации углеводорода в растворе. Процесс целесообразно проводить при высоких концентрациях исходного углеводорода. Это подтверждается данными, характеризующими зависимость выхода димезитила от концентрации исходного мезитилена [62].

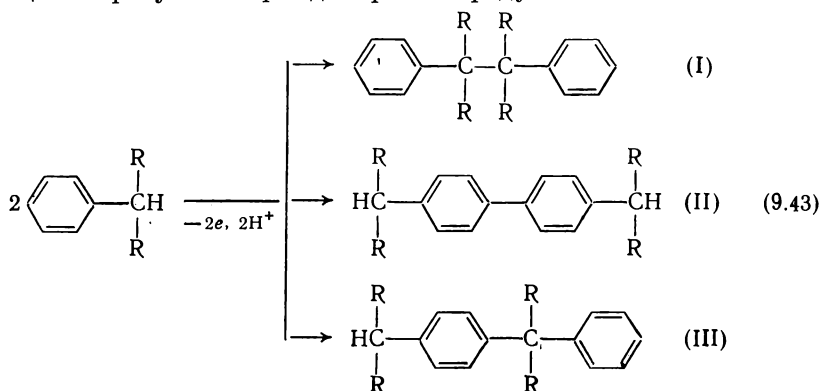
|   |     |     |     |
|---|-----|-----|-----|
| Концентрация мезитилена, моль/л . . . . . | 0,2 | 1,0 | 2,0 |
| Выход по току димезитила, % . . . . .     | 1   | 30  | 53  |

Значительное внимание уделяется выбору электролита. В ацетонитрильных, водно- и спирто-ацетонитрильных растворителях используют, как правило, перхлораты лития, натрия и аммония, а также тетраалкильных производных. При высоком содержании воды в ацетонитриле можно применять нитрат лития. Описан пример дегидродимеризации в ацетонитрильном растворе, содержащем в качестве электролита борфторид тетрабутиламмония. Анодная дегидродимеризация в уксусной кислоте протекает в присутствии различных электролитов, преимущественно солей тетраалкиламмония — *n*-толуолсульфоната, перхлората, нитрата. Дегидродимеризация в растворах метиленхлорида и нитрометана проводится в присутствии борфторидов тетраалкиламмония. В смешанных растворителях метиленхлорид — уксусная кислота и ацетонитрил — уксусная кислота используют борфториды и перхлораты, а в последней системе также и ацетат натрия.

К сожалению, конкретных рекомендаций по подбору электролита для проведения анодной дегидродимеризации в настоящее время дать еще невозможно.

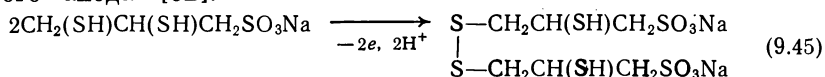
Влиянию температуры раствора на протекание реакций электрохимической дегидродимеризации углеводородов в литературе уделяется мало внимания. Можно предположить, что, как правило, процессы электролиза проводятся при относительно низких температурах: от 2—5 до 20—25 °С.

**Примеры реакций электрохимической дегидродимеризации углеводородов.** В литературе нет данных о том, что бензол вступает в реакции электрохимической дегидродимеризации. При анодном окислении алкильных замещенных бензола в результате дегидродимеризации образуются три димерных продукта:

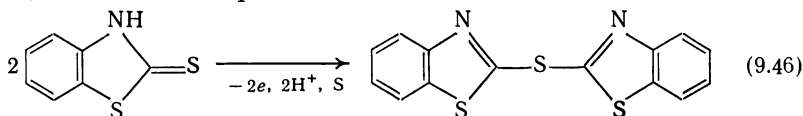




Исследован процесс дегидродимеризации солей 2,3-димеркапто-1-пропансульфоновой кислоты при контролируемом потенциале платинового анода [62]:



Электрохимическое окисление 2-меркаптобензтиазола на платиновом аноде в ацетонитриле приводит к моносulfиду 2,2'-тиобис-(бензтиазолу), т. е. происходит не только депротонизация, но и отщепление одного атома серы [88]:

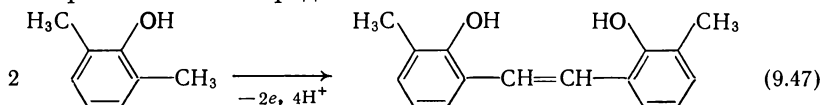


### 9.3.3. Фенолы

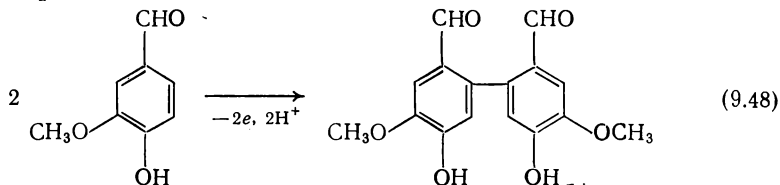
В ранних работах Фихтера показана возможность реакций дегидродимеризации при окислении моноатомных фенолов и их эфиров: фенола, крезолов, метилового эфира *n*-крезола.

Более сложным путем с образованием пероксидов протекает дегидродимеризация при окислении 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола на графитовом аноде в ацетонитриле, содержащем 10% воды и добавки гидроокиси тетраэтиламмония [89]. Дегидродимер представляет собой продукт взаимодействия промежуточного радикала с кислородом.

Реакция дегидродимеризации 2,6-ксиленола в ацетонитриле, содержащем перхлорат лития, на платиновом аноде протекает через стадию образования ион-радикала:

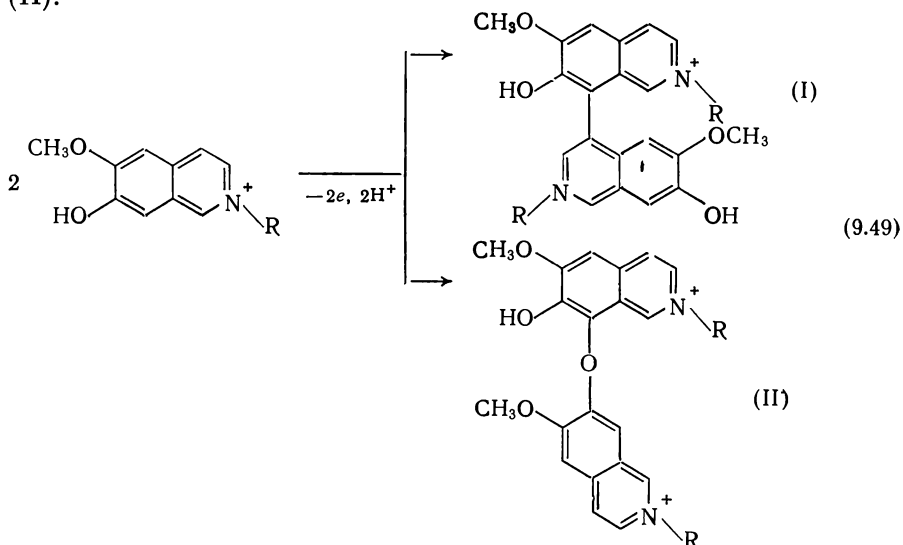


Многоатомные фенолы, как правило, используются в реакциях дегидродимеризации в виде их полных или неполных эфиров. При этом реакция особенно селективна в ацетонитрильной среде. Например, с высоким выходом образуется 4,4'-диметил-2,2', 5,5'-тетраметоксифенил при окислении 2,5-диметокситолуола. Дегидродимеризация неполного метилового эфира-протокатехового альдегида (ванилина) протекает с высокой селективностью и при этом альдегидная группа сохраняется [62]:



В последние годы уделяется довольно много внимания электрохимической дегидродимеризации алкалоидов изохинолинового ряда,

в частности корипаллина и его производных [90]. Окисление происходит с образованием новых связей  $—C—C—$  (I) и  $—C—O—C—$  (II):



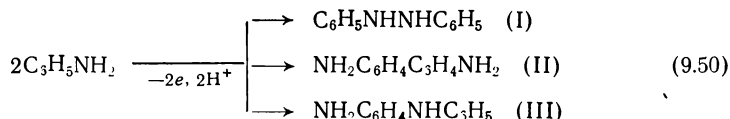
Корипаллин ( $R = \text{CH}_3$ ) реагирует в основном с образованием дегидродимера в результате возникновения связи  $—C—C—$ . Выход дегидродимера в электролизере без диафрагмы на графитовом аноде в 0,1 M растворе буры достигает 85% [62].

Введение каких-либо заместителей (например,  $\text{COCH}_3$ ) в  $\alpha$ -положение по отношению к гетероциклическому атому азота способствует преимущественному образованию дегидродимера II, т. е. возникновению связи  $—C—O—C—$ ; при этом димер I образуется лишь с малым выходом.

Такое различие в направлении реакции дегидродимеризации, вероятно, обусловлено стерическими факторами. Характерно, что описываемая реакция дегидродимеризации значительно эффективнее протекает на графитовом аноде, чем на платиновом, по-видимому, из-за пассивации платины в результате осаждения на ее поверхности смолообразных продуктов. Для проведения этой реакции предложена специальная конструкция активируемого графитового анода барабанно-секционного типа [90].

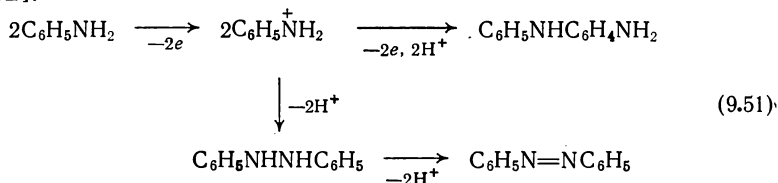
### 9.3. 4. Амины

Аналогично процессам дегидродимеризации при окислении ароматических углеводородов [см. реакцию (9.43)] при окислении аминов возможно образование трех продуктов:

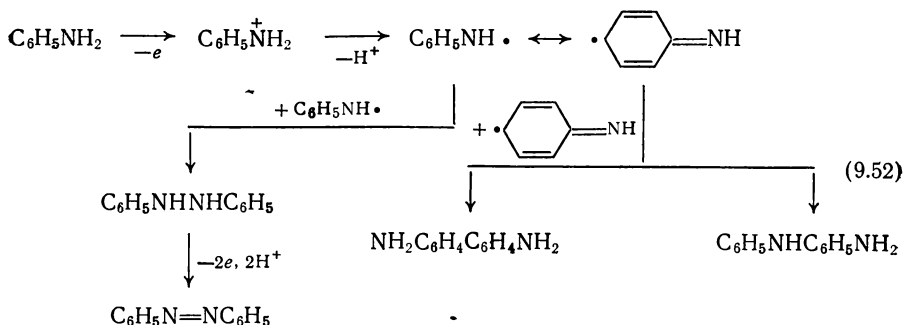


Естественно, что наличие заместителей в пара-положении по отношению к аминогруппе препятствует образованию дифениламинов, а заместители в аминогруппе исключают появление среди продуктов окисления гидразосоединений.

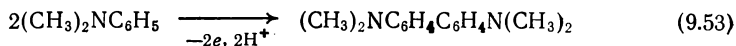
Процесс электроокисления ароматических аминов, сопровождающийся образованием дегидродимеров, протекает как ряд последовательных стадий с участием катион-радикалов. Например, для окисления анилина в щелочной среде предложена следующая схема [62]:



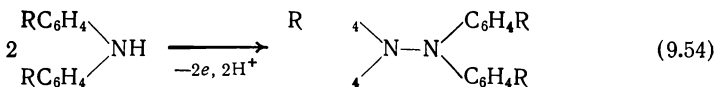
Несколько иначе протекает реакция дегидродимеризации при окислении анилина в неводной среде на платиновом аноде в присутствии пиридина, связывающего отщепляющиеся протоны [62]:



*N*-Замещенные анилины при окислении на аноде превращаются почти исключительно в производные дифенила. Например, при окислении *N,N*-диметиланилина в метиловом спирте, содержащем нитрат аммония, с удовлетворительным выходом был получен *N,N,N',N'*-тетраметилбензидин:



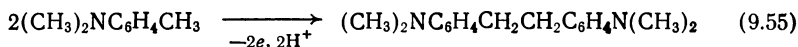
Интересны исследования электрохимической дегидродимеризации дифениламинов, которые в неводной среде с высокой конверсией могут превращаться в тетрафенилгидразины:



где  $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}, \text{Cl}, \text{CH}_3$ .

Дегидродимеризация дифениламинов протекает лишь в неводной среде, так как при электролизе водных растворов происходит разрыв связи  $\text{C}-\text{N}$ .

Аналогично анилину ведут себя при электрохимическом окислении аминопроизводные алкилбензолов. Например, *N,N*-диэтил-*n*-толуидин и *N,N*-дифенил-*n*-толуидин при окислении на платиновом аноде в нитрометане, содержащем  $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$ , дегидродимеризуются соответственно до *N,N*-диэтил-*N,N'*-*n*-дитолилбензидина и *N,N'*-дифенил-*N,N'*-*n*-дитолилбензидина. Однако в ацетонитриле на графитовом аноде реакция протекает за счет отщепления протона от метильной группы:

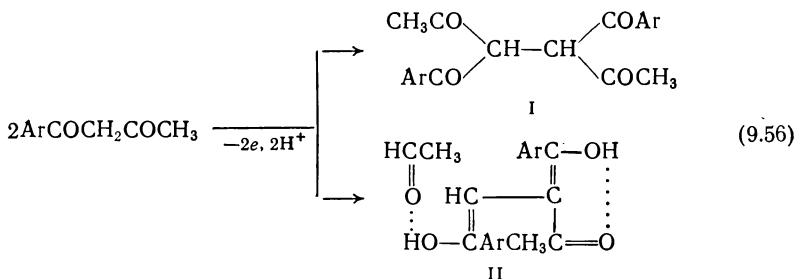


Изучение зависимости стабильности промежуточных радикалов от природы заместителя показывает, что с уменьшением стабильности склонность радикалов к дегидродимеризации возрастает и выход дегидродимера увеличивается. Особенно существенно на константу скорости димеризации радикалов влияет введение заместителя в пара-положение бензольного кольца трифениламина.

Интересное влияние добавки на направление реакции дегидродимеризации отмечено при окислении карбазола в ацетонитриле, содержащем в качестве электролита перхлорат тетраэтиламмония. В отсутствие пиридина основным продуктом окисления является 3,3-дикарбозил, введение пиридина в подвергаемый электролизу раствор направляет реакцию в сторону образования 9,9-дикарбазила.

### 9.3.5. Кетоны

Электрохимический метод синтеза кето- (I) и енольных (II) форм тетракетонов типа 3,4-диароил-2,5-гексациона основан на электрохимической дегидродимеризации ароилацетонов [91]:



где  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $3,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-BrC}_6\text{H}_4$ .

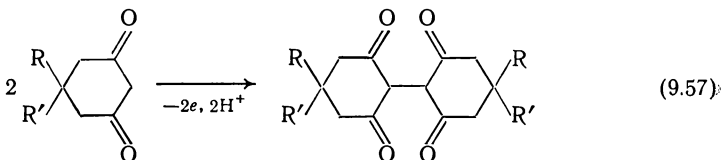
Процесс протекает в метанольных растворах едкого кали на платиновом аноде в электролизере без диафрагмы.

При электролизе в метиловом спирте, содержащем 20% воды, образуется кето-форма (I), при электролизе в абсолютном метиловом спирте — исключительно енольная форма (II).

О влиянии природы арильного заместителя на процесс дегидродимеризации ароилацетонов можно судить по следующим данным [91]:

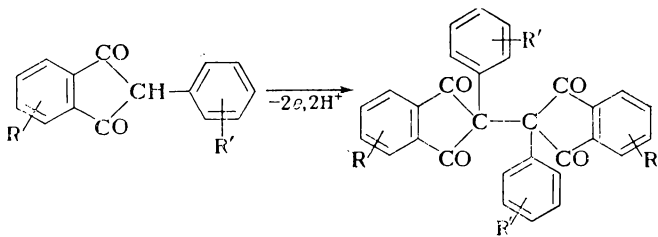
| <i>Ar</i>   | <i>E</i> , В | Выход дегидрополимера, % |
|---|--------------|--------------------------|
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                     | 1,75—1,9     | 62 (I)                   |
| <i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>           | 1,85—1,95    | 16,5 (I)                 |
| <i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>          | 1,5—1,7      | 36 (I)                   |
| 3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 1,9—2,0      | 27 (I)                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                     | —            | 25 (II)                  |
| <i>n</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                         | 1,65—1,82    | 15 (II)                  |
| <i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                         | 1,7—1,8      | 30 (II)                  |
| 3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | —            | 24 (II)                  |

Ряд исследований посвящен дегидродимеризации циклических  $\beta$ -дикетоннов [92, 93]. В частности, описано окисление на платиновом аноде циклогександиона-1,3 и его производных:



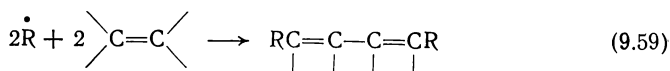
Показано, что в водно-метанольном растворе лишь сам циклогександион-1,3 ( $R = R' = H$ ) образует дегидродимер [93]. В то же время при окислении на аноде 5-метил- ( $R = H$ ,  $R' = CH_3$ ), 5,5-диметил- ( $R = R' = CH_3$ ) и 5-фенил- ( $R = H$ ,  $R' = C_6H_5$ ) циклогександионов-1,3 в водно-метанольных растворах дегидродимеров не найдено. По-видимому, димеризация этих производных может протекать лишь в условиях, когда исходный продукт находится в растворе в виде аниона [69].

На основании результатов вольтамперометрических измерений высказано предположение, что 2-арилиндандионы-1,3 также способны при электрохимическом окислении превращаться в дегидродимерные продукты [94]:



#### 9.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АДДИТИВНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ

Эта новая анодная реакция димеризации исчерпывает схему, приведенную на стр. 297. В общем виде реакция аддитивной димеризации может быть представлена следующим уравнением:



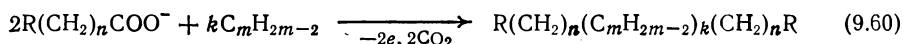


Радикалы  $\dot{R}$  могут генерироваться при электрохимическом окислении различных веществ, главным образом карбоновых кислот, спиртов, воды и т. д.

Для развития представлений о механизме реакций электрохимической аддитивной димеризации потребовалось тщательное изучение адсорбционных явлений, которые имеют место в области высоких положительных потенциалов. В настоящее время можно считать твердо установленным, что адсорбция органических соединений многих классов происходит в широком диапазоне положительных потенциалов и, по крайней мере для тех веществ, которые способны участвовать в реакциях аддитивной димеризации, носит ассоциативный характер. Из этого факта следует исходить и при построении механизма реакций. Можно считать также установленным, что возникающие в результате электрохимического акта активные частицы реагируют с акцептором на поверхности анода, т. е. реакция имеет гетерогенный характер [2—5]. Лимитирующей стадией в данном случае является либо гетерогенная рекомбинация, либо электрохимическая десорбция, как и при электросинтезе Кольбе [см. реакции (9.1) — (9.3)].

#### 9.4.1. Карбоксилаты

Реакция аддитивной димеризации при окислении карбоксилатов — наиболее изученная из всех реакций такого типа. Она может быть выражена следующим уравнением:



где  $R = AlkCOO$ ,  $Cl$ ,  $HOOC$ ;  $n = 1 \div 4$ ,  $k = 2$ .

**Влияние условий электролиза.** Материал анода выбирается, в первую очередь, исходя из значения потенциала окисления карбоксилата. Практически все процессы аддитивной димеризации проводятся на платиновом [96—99], платино-титановом [100] или графитовом [101] аноде. Последний достаточно эффективен лишь при повышенных температурах подвергаемого электролизу раствора. При низких температурах пленка из продуктов электролиза не успевает раствориться и, обладая высокой адгезией, образует на поверхности графитового анода слой, препятствующий прохождению электрического тока.

Анодная плотность тока играет решающую роль в соотношении продуктов электролиза — аддитивных димеров и продуктов присоединения и димеризации радикалов  $\dot{R}$ , генерируемых в результате окисления и элиминирования  $CO_2$ .

С ростом плотности тока увеличивается выход димера  $R-R$  и падает выход аддитивного димера. Выход продукта присоединения радикалов  $\dot{R}$  ( $R-A-R$ , где  $A$  — акцептор) сначала увеличивается, а затем падает. Эта зависимость вполне закономерна, если учитывать, что анодная плотность тока определяет скорость возникновения радикалов  $\dot{R}$ , концентрация которых, а следовательно, и выход

димера  $R-R$  должны увеличиваться с ростом этого параметра. Поскольку вероятность вступления радикалов  $\dot{R}$  в реакцию рекомбинации на поверхности анода увеличивается, то соответственно должна падать вероятность их взаимодействия с акцептором  $A$ , а значит, и выход аддитивного димера. В подавляющем большинстве случаев оптимальные выходы аддитивных димеров достигаются при низких анодных плотностях тока — от 0,005 до 0,02 А/см<sup>2</sup>.

Другим фактором, оказывающим влияние на направление реакции аддитивной димеризации, является состав раствора, главным образом концентрация акцептора. Можно ожидать, что с увеличением концентрации акцептора должны возрастать возможность взаимодействия его с радикалами  $\dot{R}$  и, следовательно, выход аддитивного димера. Этот вывод подтверждается рядом примеров аддитивной электрохимической димеризации, в частности окислением  $\omega$ -хлорвалериановой кислоты в присутствии бутадиена-1,3 (рис. 9.5) [99, 100]. Как видно из рис. 9.5, повышение концентрации бутадиена-1,3 резко уменьшает выход димера  $R-R$  (кривая 1) и существенно повышает выход продуктов, образующихся с участием акцептора (кривые 2—4). Следовательно, для повышения выхода аддитивного димера, как правило, в подвергаемом электролизу растворе должен существовать значительный избыток акцептора.

В качестве растворителей чаще всего используются низшие спирты, главным образом метиловый [96, 103]. В отдельных случаях электролизу подвергаются метанольно-диметилформамидные [105] или водно-ацетонитрильные растворы [106]. Оптимальное содержание диметилформамида в смеси с метиловым спиртом колеблется в пределах от 10—25 до 40%.

Довольно значительно на выход аддитивных димеров влияет концентрация свободной кислоты (рис. 9.6) [107]. Изменение концентрации свободной кислоты мало сказывается на суммарном выходе продуктов электролиза (кривая 5), однако существенно на соотношений между отдельными продуктами. При повышении концентрации свободной кислоты среди продуктов электролиза резко повышается соотношение между  $\alpha, \omega$ -дихлоралкидиеном и  $\alpha, \omega$ -дихлоралканом. Например, при увеличении концентрации кислоты с 0,75

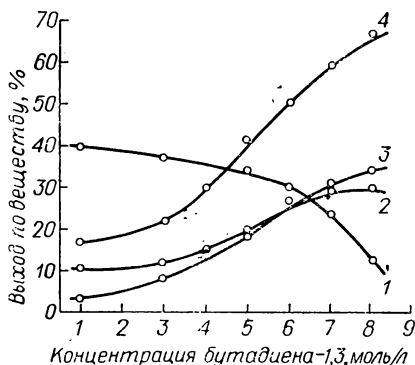


Рис. 9.5. Зависимость выхода по веществу дихлороктана (1), 1,10-дихлор-5-винилдекана (2), 1,16-дихлоргексадекана-6,10 (3) и суммарного выхода 1,10-дихлор-5-винилдекана и 1,16-дихлоргексадекана-6,10 (4) от концентрации бутадиена-1,3.

до 2,5 моль/л соотношение между этими двумя продуктами меняется в 3 раза в пользу аддитивного димера. Тем не менее для проведения процесса электросинтеза следует рекомендовать концентрацию свободной кислоты в пределах 1,5—2 моль/л. При более высокой концентрации падает электропроводность раствора и резко возрастает напряжение на электролизере.

В качестве электролита при проведении реакций аддитивной димеризации используется соль карбоновой кислоты, являющейся источником радикалов  $\dot{R}$ . Хотя концентрация соли мало влияет на выход продуктов реакции электрохимической аддитивной димеризации [105, 107], однако это важный технологический параметр, от которого зависит расход электроэнергии и легкость обработки раствора после электролиза. Обычно используются карбоксилаты натрия или калия.

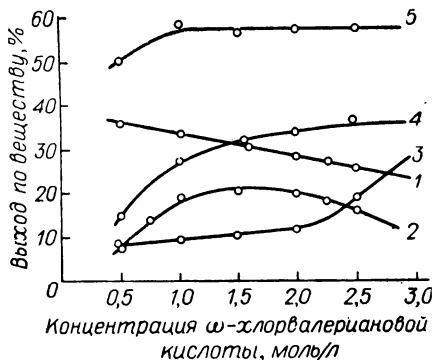


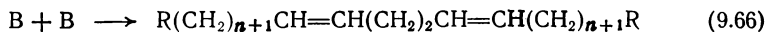
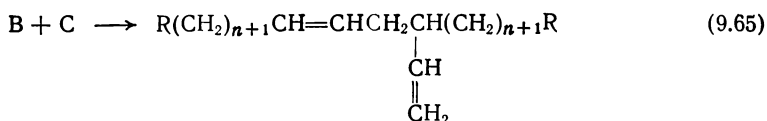
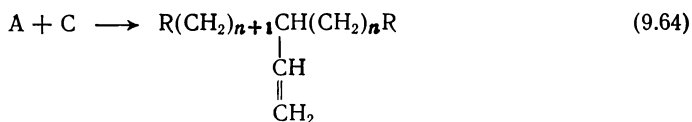
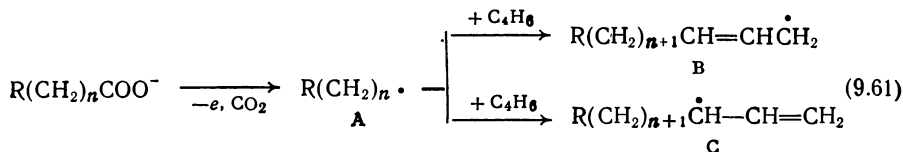
Рис. 9.6. Зависимость выхода по веществу дихлороктана (1), 1,10-дихлор-5-винилдекана (2), 1,16-дихлоргексадекадиена-6,10 (3), суммарного выхода 1,10-дихлор-5-винилдекана и 1,16-дихлоргексадекадиена-6,10 (4), а также суммарного выхода всех трех продуктов (5) от концентрации  $\omega$ -хлорвалериановой кислоты.

В неводных растворах, применяемых в реакциях электрохимической аддитивной димеризации, необходимо контролировать содержание воды. Повышение содержания воды вызывает довольно существенное снижение выходов по веществу и по току. В то же время применять полностью безводные растворы нецелесообразно, поскольку они обладают низкой электропроводностью, что связано с высокими напряжениями и значительным расходом электроэнергии на электролиз. Обычно достаточное количество воды образуется в процессе приготовления раствора электролита при нейтрализации свободной кислоты щелочью.

Температура подвергаемого электролизу раствора определяется прежде всего свойствами находящегося в этом растворе акцептора. Если в качестве акцептора используется летучее соединение, процесс электросинтеза при нормальном давлении необходимо проводить при температуре раствора ниже температуры кипения данного акцептора. Реакции аддитивной димеризации с участием бутадиена-1,3 (т. кип.  $-4,75^\circ\text{C}$ ) проводят при  $-10 \div -15^\circ\text{C}$  [102—105]. Дальнейшее понижение температуры приводит к уменьшению растворимости карбоксилата и повышению напряжения на электролизере.

**Примеры реакций аддитивной электрохимической димеризации при окислении карбоксилатов.** Общая схема реакций, отражающая изомерный состав продуктов, по крайней мере, для трех классов карбоксилатов ( $R = \text{AlkCOO}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{HOOC}$ ,  $n = 1 \div 8$ ,  $k = 1, 2$ ,

$m = 4$ ), может быть представлена для бутадиена-1,3 ( $C_4H_6$ ) следующим образом [97,99—101]:



Описаны условия проведения реакций анодной конденсации щавелевой кислоты [96,98,101], монометилвых эфиров ( $R = CH_3OOC$ ) янтарной ( $n = 2$ ), глутаровой ( $n = 3$ ), адипиновой ( $n = 4$ ),  $\alpha$ -хлоруксусной,  $\beta$ -хлорпропионовой,  $\omega$ -хлорвалериановой,  $\omega$ -хлорэнантовой,  $\omega$ -хлорпеларгоновой кислот с бутадиеном-1,3 [103, 104]. Во всех случаях в результате электролиза образуются аддитивные димеры различной структуры.

Характерно, что аддитивные димеры образуются и в тех случаях, когда исходный карбоксилат в отсутствие акцептора не вступает в реакции типа Кольбе, например при окислении  $\alpha$ -хлоруксусной кислоты [102].

Некоторые «аномальные» карбоксилаты — моноэфир малеиновой кислоты, бензойная кислота, моноэфиры фталевой и тетрагидрофталевой кислот — в присутствии добавок акцептора на аноде превращаются в димерные продукты реакции типа Кольбе, хотя аддитивных димеров и не образуют. По-видимому, влияние добавок акцепторов на образование димеров Кольбе следует рассматривать как каталитический эффект [105].

Анодное окисление перечисленных карбоксилатов приводит к появлению в растворе наряду с димером типа Кольбе димерных продуктов  $RA\dot{R}$ , включающих одну молекулу акцептора. Так, процесс

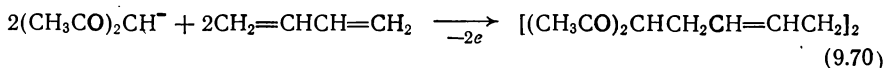


## Аддитивная димеризация карбоксилатов и активированных олефинов

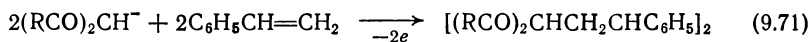
| Акцептор   | Анион  | Продукт электролиза  | Выход по току, %     |
|--|--|--|----------------------|
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$                        | $\text{CH}_3\text{COO}^-$                              | $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}]_2$                  | 80                   |
|  | $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$                     | $[\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}]_2$                    | 80                   |
|  | $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$                     | $[\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}]_2$                    | 70                   |
|  | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO}^-$             | $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}]_2$ | 50                   |
| $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$  | $\text{CD}_3\text{COO}^-$                              | $[\text{CD}_3\text{CH}_2\text{CHCOCH}_3]_2$                                  | 25 (мезо)<br>24 (dl) |
|  | $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$                     | $(\text{C}_3\text{H}_7\text{CHCOCH}_3)_2$                                    | 24 (мезо)<br>24 (dl) |
|  | $\text{CH}_3\text{COO}^-$                              | $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3]_2$               | 56 (мезо)<br>20 (dl) |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$                     | $\text{CD}_3\text{COO}^-$                              | $[\text{CD}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3]_2$               | 56 (мезо)<br>20 (dl) |
|  | $\text{CH}_3\text{COO}^-$                              | $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5]_2$                        | 70                   |
| $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$<br>$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ | $\text{CH}_3\text{COO}^-$<br>$\text{CH}_3\text{COO}^-$ | $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCN}]_2$                                      | 48 (мезо)<br>52 (dl) |

## 9.4.2. Прочие соединения

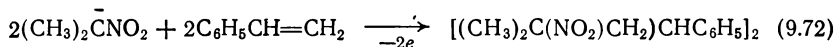
Образование аддитивных димеров наблюдается и при электрохимическом окислении анионов эфиров карбоновых кислот [109, 110]. Например, при окислении ацетилацетоната в присутствии бутадиена-1,3 с выходом 40% образуется 5,9-тетрадекадиен-2,13-дион:



Аналогичные реакции протекают при окислении анионов эфиров карбоновых кислот в присутствии стирола и некоторых других углеводов:

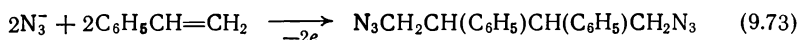


Аддитивная димеризация возможна и при окислении анионов алифатических нитросоединений:



Характерно, что аддитивная димеризация протекает в основном при низких потенциалах платинового электрода. Повышение потенциала ведет к дальнейшему окислению промежуточного радикала в карбокатион, который стабилизируется в виде побочных продуктов.

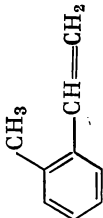
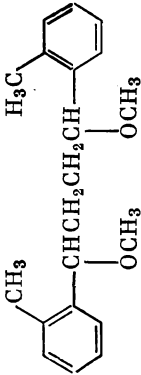
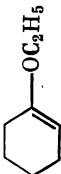
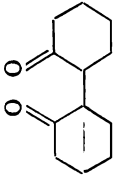
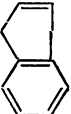
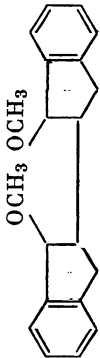
С высоким выходом (до 57%) образуется аддитивный димер при электролизе азидата натрия в присутствии стирола:



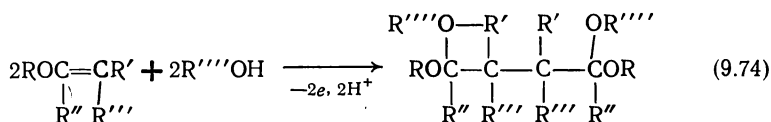
В последнее время в литературе довольно подробно рассматривается электрохимическая аддитивная алкоксидимеризация,

## Алкоксидимеризация олефиновых соединений

Анод платиновый, растворитель — метиловый спирт, электролит — метилаг натрия.

| Олефин  | Продукт электролиза   | Выход по веществу, % |
|---|---|----------------------|
| $C_6H_5CH=CH_2$<br>$CH_2=CHOC_2H_5$   | $C_6H_5CH(ONCH_3)CH_2CH_2CH(ONCH_3)C_6H_5$<br>$C_2H_5OCH(ONCH_3)CH_2CH_2CH(ONCH_3)OC_2H_5$  | 60<br>51             |
|  |   | 45                   |
| $CH_2=CH-CH=CH_2$   | <i>транс</i> - $CH_3OCH_2CH=CHCH_2CH_2CH=CHCH_2OCH_3$<br><i>транс</i> - $CH_3OCH_2CH=CHCH_2CH_2CH(ONCH_3)CH=CH_2$<br>$CH_2=CHCH(ONCH_3)CH_2CH_2CH(ONCH_3)CH=CH_2$<br><i>транс</i> - $CH_2(ONCH_3)CH=CHCH_2CH_2CH=CHCH_2CH(ONCH_3)CH=CH_2$ | 43<br>43<br>43<br>6, |
|  |    | 27                   |
|  |   | 38                   |

протекающая в результате взаимодействия акцептора с генерируемыми на аноде алкоксильными радикалами  $\text{RO}\cdot$ , которые следует рассматривать как продукты окисления спиртов, служащих средой для проведения реакций данного типа. Как правило,  $\text{R} = \text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Описаны реакции аддитивной димеризации стирола [109, 111, 112], бутадиена-1,3 [113], изопрена [114], виниловых эфиров:



где  $\text{R}-\text{R}'''$  — радикалы  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  (для  $\text{R}$   $n = 1 \div 8$ ; для  $\text{R}', \text{R}''$ ,  $\text{R}'''$   $n = 0 \div 8$ ; для  $\text{R}'''$   $n = 1 \div 4$ );  $\text{R}$  может быть также радикалом 5—6-членного циклоалкана.

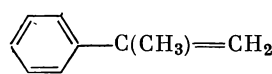
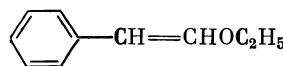
В табл. 9.4 приведены некоторые данные, характеризующие эффективность процесса алкоксидимеризации различных соединений [112].

Интересная реакция «перекрестного» сочетания, в которой участвуют два различных акцептора, например стирол и винилэтиловый

Таблица 9.5

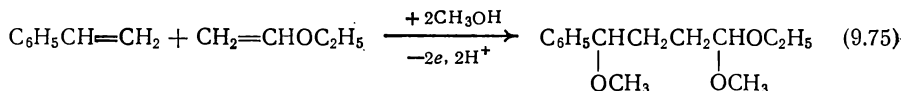
#### Перекрестное алкоксисочетание олефинов

Анод платиновый, растворитель — метиловый спирт, электролит — метилат натрия.

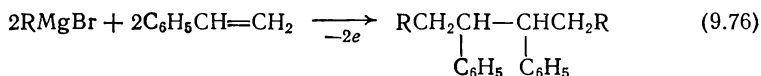
| Олефины  | Продукт электролиза  | Выход по току (по веществу), % |
|--|--|--------------------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$                         | 30                             |
| $\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5$  |  | (55)                           |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$                        | } 22                           |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$                                 |                                |
|  | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ | 32                             |
| $\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5$  |  |                                |
|  | $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  | 17                             |
| $\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5$  |  | (45)                           |
|  | $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  | (54)                           |



эфир, протекает при электролизе спиртового раствора этих соединений (табл. 9.5) [115]. На аноде образуется метоксидимер:



Радикалы, способные вступать в реакции с акцепторами (стиролом, бутадиеном-1,3) с образованием аддитивных димеров, могут генерироваться при электрохимическом окислении реактива Гриньяра в диэтиловом эфире на фоне перхлората лития [109, 116]. При этом аноды могут быть платиновыми, графитовыми или медными. Для стирола, например, реакция аддитивной димеризации может быть выражена следующим уравнением:



где R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>.

Выход 6,7-дифенилдодекана (R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) составляет 30%, а 2,2,7,7-тетраметил-4,5-дифенилоктана (R = *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) — 15%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. Электрохимия органических соединений. Л., «Химия», 1968. 592 с. — 2. Фиошин М. Я. В кн.: Итоги науки. Электрохимия 1965. М., ВИНТИ, 1967, с. 169—195. — 3. Фиошин М. Я., Миркин Л. А. В кн.: Итоги науки. Электрохимия 1966. М., ВИНТИ, с. 114—146. — 4. Миркин Л. А., Тюрин Ю. М. В кн.: Электросинтез и механизм органических реакций. М., «Наука», 1973, с. 181—209. — 5. Фиошин М. Я., Миркин Л. А. В кн.: Итоги науки и техники. Т. 8. М., ВИНТИ, 1972, с. 273—317. — 6. Vijn A., Conway B. Chem. Rev., 1967, v. 67, № 6, p. 623—664. — 7. Мотоки С. Юки госэй кагаку кёкайси, 1966, т. 24, № 9, с. 755—770. — 8. Gawronski J. Wiadom. Chem., 1968, v. 22, № 4, p. 233—249. — 9. Nadebaum P., Fahidy T. Electrochim. Acta, 1972, v. 17, № 9, p. 1659—1681. — 10. Ebersson L. Acta Chem. Scand., 1963, v. 17, p. 2004—2018.
11. Фиошин М. Я. В кн.: Итоги науки. Электрохимия 1965. М., ВИНТИ, 1967, с. 152—168. — 12. Фиошин М. Я., Казакова Л. И. Хим. пром., 1963, № 10, с. 760—762. — 13. Авруцкая И. А., Фиошин М. Я. «Электрохимия», 1966, т. 2, № 8, с. 920—926. — 14. Тюрин Ю. М., Ковсман Е. П., Караваева Е. А. ЖПХ, 1965, т. 38, с. 1818—1824. — 15. Камарьян Г. М., Сучков В. Н., Мельников-Эйхенвальд М. А. и др. Авт. свид. СССР 185853, 1966; Бюлл. изобр., 1966, № 18. — 16. Ebersson L. Acta Chem. Scand., 1966, v. 20, № 3, p. 739—749. — 17. Пат. ФРГ 1231679, 1967. — 18. Ковсман Е. П., Фрейдлин Г. Н., Коломиец Б. С. и др. Авт. свид. СССР 192787, 1967; Бюлл. изобр., 1967, № 6. — 19. Nafse J., Beck F. Chem. Ing. Techn., 1970, Bd. 42, № 4, S. 170—175. — 20. Колотыркин Я. М., Гильман В. А., Коломиец Б. С. и др. «Защита металлов», 1969, т. 5, № 6, с. 660—662.
21. Ковсман Е. П., Коломиец Б. С., Фрейдлин Г. Н. Труды Всес. н.-и. и проектного ин-та мономеров, 1970, т. 2, № 2, с. 77—84. — 22. Англ. пат. 1238853, 1971. — 23. Ковсман Е. П., Фрейдлин Г. Н., Тюрин Ю. М. Хим. пром., 1973, № 1, с. 16—18. — 24. Beck F. Electrochim. Acta, 1973, v. 18, № 5, p. 359—368. — 25. Тарханов Г. А., Соловьева Л. И., Ковсман Е. П. и др. «Электрохимия», 1971, т. 7, № 2, с. 288. — 26. Фиошин М. Я., Лебедева И. М.,

Казакова Л. И. и др. Хим. пром., 1962, № 1, с. 44—43. — 27. Hedlund-Stoltz Y. Arkiv kemi, 1967, Bd. 27, № 4—5, S. 485—505. — 28. Petersen R., Finkelstein M., Ross S. J. Org. Chem., 1967, v. 32, № 3, p. 564—567. — 29. Odham G. Arkiv kemi, 1967, Bd. 27, № 3, p. 231—250. — 30. Renaud R., Sullivan D. Can. J. Chem., 1973, v. 51, № 5, p. 772—775.

31. Левин А. И., Чечина О. Н., Соколов С. В. ЖОХ, 1965, т. 35, № 10, с. 1778—1781. — 32. Чечина О. Н., Левин А. И., Соколов С. В. ЖПХ, 1966, т. 39, № 9, с. 2120—2123. — 33. Аеруцкая И. А., Фиошин М. Я., Громова Е. В. ЖПХ, 1967, т. 40, № 12, с. 2857—2859. — 34. Казакова Л. И., Фиошин М. Я., Аеруцкая И. А. ЖПХ, 1968, т. 41, № 6, с. 1326—1329. — 35. Ebersson L., Nilsson S. Acta Chem. Scand., 1968, v. 22, p. 2453—2461. — 36. Маруяма К., Мураками К. Нихон кагаку дзасси, 1968, т. 89, № 2, с. 196—199. — 37. Левин А. И., Соколов С. В., Чечина О. Н. и др. ЖОХ, 1969, т. 39, № 2, с. 440—442. — 38. Франц. пат. 1557640, 1969. — 39. Чечина О. Н., Левин А. И., Соколов С. В. Журн. ВХО им. Менделеева, 1970, т. 15, № 1, с. 120. — 40. Arora P., Woolford R., Can. J. Chem., 1971, v. 49, № 16, p. 2681—2687.

41. Чечина О. Н., Левин А. И. ЖПХ, 1971, т. 44, № 2, с. 359—363. — 42. Чечина О. Н., Левин А. И., Зеленихина Н. И. ЖОХ, 1972, т. 42, № 9, с. 2040—2043. — 43. Renard R., Sullivan D. Can. J. Chem., 1972, v. 50, № 18, p. 3084—3085. — 44. Brennan M., Brettle R. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1973, part 1, № 3, p. 257—261. — 45. Туда К., Сэкина Т. Денки кагаку, 1970, т. 38, № 2, с. 130—138. — 46. Sato N., Sekine T., Sugino K. J. Electrochem. Soc., 1968, v. 115, № 3, p. 242—246. — 47. Туда К., Сэкина Т. Денки кагаку, 1970, т. 38, № 3, с. 193—198. — 48. Zorge J., Strating J., Wynberg H. Rec. trav. chim., 1970, v. 89, № 7, p. 781—790. — 49. Ross S., Finkelstein M. J. Org. Chem., 1969, v. 34, № 10, p. 2923—2927. — 50. Кондриков Н. Б., Фиошин М. Я., Ермаков В. И. и др. ЖФХ, 1973, т. 47, № 3, с. 657—659.

51. Rand L., Mohar A. J. Org. Chem., 1965, v. 30, № 11, p. 3885—3888. — 52. Окамура Т. Денки кагаку, 1970, т. 38, № 5, с. 351—354. — 53. Кузьмина Н. Б., Герман Л. С., Кнуляц И. Л. ДАН СССР, 1971, т. 199, № 4, с. 825—828. — 54. Atnerion G., Fleischmann M., Goodridge F. Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, № 6, p. 1468—1477. — 55. Тюрин Ю. М., Афоньшин Г. Н. «Электрохимия», 1969, т. 5, № 10, с. 1198—1202. — 56. Тюрин Ю. М., Афоньшин Г. Н., Шалимова Г. С. «Электрохимия», 1968, т. 4, № 4, с. 491. — 57. Тюрин Ю. М., Афоньшин Г. Н., Четырбок Л. Н. Известия вузов. Химия и хим. технол., 1970, т. 13, № 10, с. 1489—1492. — 58. Woolford R., Lin W. Can. J. Chem., 1966, v. 44, № 23, p. 2783—2791. — 59. Rand L., Rao L. J. Org. Chem., 1968, v. 33, № 7, p. 2704—2708. — 60. Brettle R., Latham D. J. Chem. Soc., Ser. C, 1968, № 8, p. 906—910.

61. Wladislav B., Zimmermann J. J. Chem. Soc., Ser. B, 1970, p. 290—293. — 62. Томилов А. П., Павличенко В. Ф. В кн.: Итоги науки и техники. Серия «Электрохимия», Т. 10. М., ВИНТИ, 1975, т. 10, с. 207—254. — 63. Okubo T., Tsutsumi S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v. 37, № 12, p. 1794—1797. — 64. Binns T., Brettle R. J. Chem. Soc., Ser. C, 1966, № 4, p. 336—340. — 65. Binns T., Brettle R., Cox G. J. Chem. Soc., Ser. C, 1968, № 5, p. 584—587. — 66. Brettle R., Parkin J. J. Chem. Soc., Ser. C, 1967, № 15, p. 1352—1355. — 67. Brettle R., Seddon D. J. Chem. Soc., Ser. C, 1970, № 9, p. 1153—1154. — 68. Brettle R., Parkin J. J. Chem. Soc. Ser. C, 1967, № 9, p. 1317—1320. — 69. Brettle R., Seddon D. J. Chem. Soc., Ser. C, 1970, № 16, p. 2175—2180. — 70. Okubo T., Tsutsumi S. Technol. Repts. Osaka Univ., 1963, v. 13, Oct., p. 495—498.

71. Binns T., Brettle R., Parkin J. J. Chem. Soc., Ser. D, Chem. Comm., 1965, № 17, p. 409. — 72. Swelim A., Knodair A., El-sheik F. Int. J. Sulfur Chem., 1971, v. 6, p. 195—212. — 73. Леонов С. Б., Комогоорцев Б. В., Андриенко С. Д. Труды Иркутск. политехн. ин-та, 1971, вып. 61, с. 83—89. —

74. Woods R. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 354—362. — 75. Woods R. Austral. J. Chem., 1972, v. 25, p. 2329—2335. — 76. Покуссаева А. И., Понов Р. А., Сатаев И. Ш. «Цветные металлы», 1973, № 10, с. 73—74. — 77. Городец-кий Ю. С., Дропина Р. В., Мамаков А. А. и др. В кн.: Новости электрохимии органических соединений. Рига, «Зинатне», с. 158—159. — 78. Бессарабова И. М., Сахаров В. А., Сонкина О. А. и др. Изв. вузов. Химия и хим. техн., 1969, т. 12, с. 1202. — 79. Canquis G., Lachenal D. J. Electroanal. Chem., 1973, v. 43, p. 205—213. — 80. Humffray A., Williams L. J. Chem. Soc., Ser. D., Chem. Comm., 1965, № 24, p. 616.

81. Humffray A., Williams L. Electrochim. Acta, 1972, v. 17, p. 401—408. — 82. Williams L., Humffray A. Electrochim. Acta, 1972, v. 17, p. 409—414. — 83. Ebersson L., Nyberg K., Sternerup H. Acta Chem. Scand., 1973, v. 27, № 5, p. 1679—1683. — 84. Stuart J., Majeski E., Ohnesorge W. J. Chem. Soc., Ser. D., Chem. Comm., 1970, № 6, p. 353—355. — 85. Nyberg K. Acta Chem. Scand., 1970, v. 27, № 2, с. 503—509. — 86. Reddy S., Krishnan V. Electroanal. Chem., 1970, v. 27, p. 473—480. — 87. Dryhurst G. J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, № 9, p. 1113—1115. — 88. Chambers J., Moses P., Shelton R. a. o. J. Electroanal. Chem., 1972, v. 38, № 1, p. 245—248. — 89. Suttie A. Tetrahedron Letters, 1969, № 12, p. 953—956. — 90. Stock J., Sapio J. J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, p. 1331—1332.

91. Lacan M., Tabakovic L., Vukicevic M. Croat. Chem. Acta, 1973, v. 45, p. 465—474. — 92. Jonston K., Stride J. J. Chem. Soc., Ser. D, Chem. Comm., 1966, № 3, p. 323. — 93. Cooks R., Williams D., Johnston K. a. o. J. Chem. Soc., Ser. C, 1968, № 17, p. 2199—2201. — 94. Карклин Ю. А., Линаберг Я. Я., Вейс А. Р. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1969, № 3, с. 284; Пелчер Ю. О., Нейланд О. Я., Заул Л. Я. и др. Там же, 1970, № 5, с. 553. — 95. Казаринов В. Е., Дубинин А. Г., Миркин Л. А. В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Т. 3. Изд. Тартуск. ун-та, 1972, с. 123—124; Миркин Л. А., Фиошин М. Я. Там же. Т. 4. 1975, с. 185—193. — 96. Фиошин М. Я., Миркин Л. А., Салмин Л. А. и др. Журн. ВХО им. Менделеева, 1965, т. 10, № 2, с. 238. — 97. Хризолитова М. А., Миркин Л. А., Фиошин М. Я. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, т. 48, с. 164—167. — 98. Корниенко А. Г., Уваров А. В., Миркин Л. А. и др. «Электрохимия», 1968, т. 4, № 9, с. 1140. — 99. Хризолитова М. А., Миркин Л. А., Фиошин М. Я. ЖОрХ, 1968, т. 4, № 8, с. 1705—1709. — 100. Хризолитова М. А., Миркин Л. А., Фиошин М. Я. ДАН СССР, 1968, т. 182, № 3, с. 617—619.

101. Корниенко А. Г., Миркин Л. А., Фиошин М. Я. «Электрохимия», 1969, т. 5, № 8, с. 1003—1007. — 102. Хризолитова М. А., Миркин Л. А., Фиошин М. Я., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 8, с. 1018. — 103. Хризолитова М. А., Миркин Л. А., Фиошин М. Я. ЖОрХ, 1970, т. 6, № 2, с. 219—222. — 104. Фиошин М. Я., Миркин Л. А., Корниенко А. Г. Авт. свид. СССР 164251, 1964; Бюлл. изобр., 1964, № 15. — 105. Анискова Л. В. Автореф. канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974. — 106. Chkir M., Lelandais D. Chem. Commun., 1971, № 21, p. 1369—1370. — 107. Хризолитова М. А. Автореф. канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968. — 108. Schäfer H., Pistorius R. Angew. Chem., 1972, Bd. 89, S. 893—894. — 109. Schäfer H. Chem. Ing. Techn., 1970, Bd. 42, № 4, S. 164—170. — 110. Schäfer H., Azrak A. Chem. Ber., 1972, Bd. 105, S. 2398—2418.

111. Inoue T., Koyama K., Matsuoka T. a. o. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, p. 162. — 112. Schäfer H., Steckhan E. Angew. Chem., 1969, Bd. 8, S. 518. — 113. Журинов М. Ж., Фиошин М. Я., Миркин Л. А. Авт. свид. СССР 263592, 1970; Бюлл. изобр., 1970, № 8; авт. свид. СССР 308000, 1971; Бюлл. изобр., 1971, № 21. — 114. Журинов М. Ж., Фиошин М. Я., Миркин Л. А. «Электрохимия», 1972, т. 8, № 3, с. 438—442. — 115. Schäfer H., Steckhan E. Tetrahedron Letters, 1970, № 44, p. 3835—3838. — 116. Schäfer H., Kuntzel H. Tetrahedron Letters, 1970, № 38, p. 3333—3336.

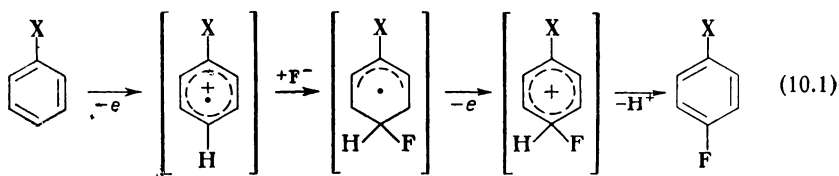
# АНОДНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ И ПРИСОЕДИНЕНИЕ

## 10.1. ФТОРИРОВАНИЕ [1, 2]

Современные представления о механизме анодных процессов, протекающих при электрохимическом фторировании органических соединений, предусматривают участие в этой реакции промежуточных комплексов типа  $(\text{RH})_2\text{NiF}_6$ ,  $(\text{RH})_3\text{NiF}_6$  (где  $\text{RH}$  — исходный фторлируемый углеводород) [3] или  $\text{CH}_3\text{NiF}_{x+1}$ , что возможно при фторировании уксусной кислоты [4].

Промежуточной частицей, возникающей на аноде в результате электрохимического акта, может быть в зависимости от природы подвергаемого фторированию соединения либо катион-радикал, либо радикал.

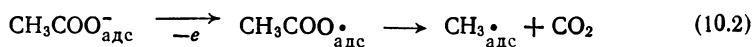
По-видимому, реакции с участием катион-радикалов более характерны для случаев «мягкого» электрохимического фторирования ароматических углеводородов и их производных. Например, при электрохимическом фторировании производных бензола в результате окисления на аноде образуется катион-радикал, который затем взаимодействует с ионом фтора [6, 7]:

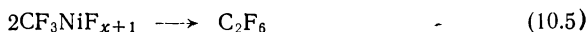
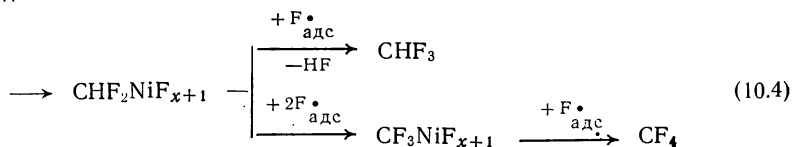
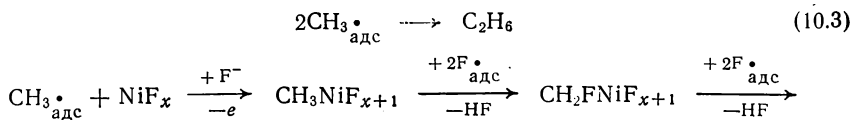


Аналогично, вероятно, происходит электрохимическое фторирование нафталина [8] и антрацена [9].

В более жестких условиях, когда возможно и деструктивное окисление с размыканием ароматического кольца, реакция может протекать и по радикальному механизму [10]. В этом случае первичной реакцией является образование на аноде радикала  $\dot{\text{F}}$ , который взаимодействует с фторлируемыми веществами, например ароматическими углеводородами или их производными, с образованием фторциклогексенильных радикалов. Стабильные фторированные продукты реакции в этом случае возникают в результате дальнейшего взаимодействия фторсодержащих радикалов с  $\dot{\text{F}}$ .

Для электрохимического фторирования уксусной кислоты и некоторых других соединений предложена схема, согласно которой в образовании стабильных продуктов электролиза принимают участие радикалы и промежуточные комплексы с металлом анода [4]:





Рассмотрим условия проведения реакций электрохимического фторирования.

### 10.1.1. Влияние условий электролиза

**Материал анода.** Основными материалами для изготовления анодов, применяемых в реакциях электрохимического фторирования, являются никель [12—15] и графит [44—47]. В некоторых случаях, преимущественно при мягком фторировании, используют платиновые аноды [48—51]. Возможно применение комбинированных графито-никелевых анодов [53].

Наличие примесей в никеле, из которого изготовлен анод, отрицательно влияет на ход электрохимического фторирования. При этом растворимые примеси способствуют повышению износа никелевого анода, а нерастворимые — его пассивации, проявляющейся в резком возрастании потенциала. Процесс пассивации обусловлен образованием на поверхности анода пленки, в состав которой входят фториды никеля [3, 4, 18, 19]. Толщина пленки растет во времени, которое соответствует так называемому «индукционному периоду», характеризующемуся низкими выходами продуктов фторирования. Индукционный период сокращается, если никелевый анод предварительно подвергнут обработке элементарным фтором или анодной поляризации в безводном фтористом водороде [26]. Пленка, покрывающая анод, лабильна — при снятии анодной поляризации и выдерживании электрода в электролите она растворяется. В процессах электрохимического фторирования определенную роль играет текстура никелевого анода [23]. При сопоставлении результатов электрохимического фторирования на анодах без текстуры и на анодах, полученных путем электролитического осаждения никеля с текстурой [112], [110] и [001], выяснилось, что максимальные и наиболее стабильные выходы достигаются на анодах с текстурой [112], а на анодах с текстурой [001] существенно сокращается индукционный период.

Графитовые аноды [35—38] в большинстве случаев используются полые с объемной пористостью 40—60%. Во внутреннюю полость под давлением подаются фторлируемые вещества, которые сквозь поры поступают на поверхность анода, где происходит электрохимическая реакция фторирования. Аноды такой конструкции удобнее применять для фторирования низших газообразных углеводородов,

так как в этом случае обеспечивается надежный контакт фторлируемого вещества с поверхностью анода [43, 45—47]. Если фторированию подвергается жидкость, то для продавливания ее через поры графитового анода можно использовать инертный газ-носитель, например криптон [38].

Нижнюю часть полого графитового анода, погруженную в раствор электролита, целесообразно подвергать предварительной гидрофобизации для предотвращения проникновения в поры раствора электролита, который препятствует прохождению фторлируемого вещества. Обработку пористого анода проводят в растворе поверхностно-активных веществ [соединений  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{X}$ ] в изопропиловом спирте [41]. После пропитки электрод нагревают для удаления изопропилового спирта.

Предложены аноды с различной пористостью внутренней части, откуда подводится фторлируемое вещество, и наружной, соприкасающейся с электролитом [47]. Благодаря этому фторирование протекает в зоне с большей пористостью, а зона с меньшей пористостью не смачивается и остается свободной для проникновения фторлируемого вещества.

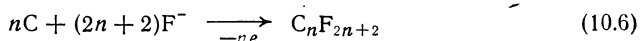
Используются также графитовые аноды из спеченных зерен гранулированного кокса, помещаемые прямо на поверхности расплавленного электролита [35].

С целью повышения конверсии фторлируемого газообразного углеводорода применяются вращающиеся графитовые аноды (частота вращения до 1000 об/мин) [37].

Комбинированный графито-никелевый анод состоит из пористого графитового цилиндра, во внутреннюю полость которого подается фторлируемый углеводород, и никелевой сетки, укрепленной на наружной поверхности цилиндра [53]. При фторировании этилена выход 1,2-дифторэтана на таком аноде существенно выше, чем на пористом графитовом, выходы пента- и гексафторэтанов ниже.

**Анодная плотность тока.** Плотность тока зависит от природы фторлируемого вещества, конечного продукта, материала анода и электролита, а также ряда других факторов. Оптимальные значения анодных плотностей тока колеблются в довольно широких пределах: от 0,006 до 0,3 А/см<sup>2</sup> [17—20, 25—30, 32—34, 41—44]. При высокотемпературном электрохимическом фторировании на пористых графитовых анодах, полученных спеканием гранулированного кокса, оптимальные плотности тока достигают 0,8 А/см<sup>2</sup> [35]. При высоких плотностях тока фторируются углеводороды или галогенуглеводороды. Большинство функциональных органических соединений, особенно на никелевых анодах, фторируется при плотностях тока, не превышающих 0,02 А/см<sup>2</sup>.

Интересна зависимость состава продуктов электрохимического фторирования от плотности тока при высокотемпературном электролизе, когда источником углерода служит материал самого анода, т. е. реакция может быть выражена уравнением [35]:



Как видно из рис. 10.1, варьируя анодную плотность тока, можно получать смесь, обогащенную тем или иным фторуглеродородом.

**Электролит.** Электрохимическое фторирование большинства органических соединений (кислот и ангидридов [17, 29], сульфонов [24], нитросоединений [22], гетероциклических соединений [15, 16], спиртов [27, 48], эфиров [13, 14, 48], аминов [32, 55, 57]) проводится в среде жидкого фтористого водорода [21—31, 54, 56—60] без каких-либо добавок или с весьма малыми добавками. Фторирование углеводородов и галогенуглеводородов [37—40] обычно протекает при электролизе жидкого фтористого водорода, содержащего

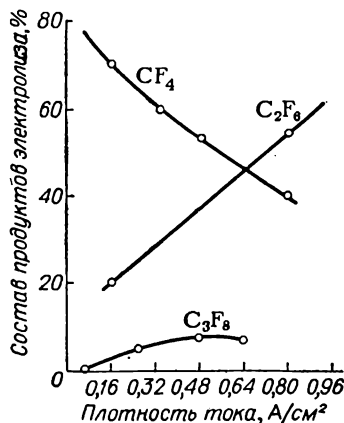


Рис. 10.1. Зависимость состава продуктов электрохимического фторирования от анодной плотности тока.

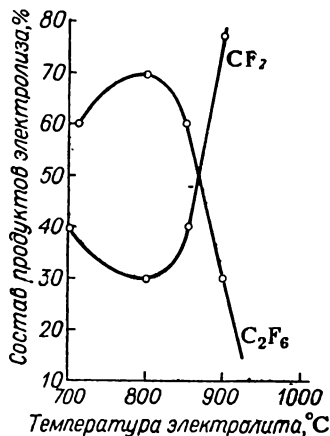


Рис. 10.2. Зависимость состава продуктов электрохимического фторирования от температуры электролита.

для повышения электропроводности фторида натрия или калия. Иногда в электролит, состоящий из фтористого водорода и фторида калия, рекомендуется вводить 0,5% LiF [41].

При электролизе жидкого фтористого водорода без добавок фторидов вследствие падения концентрации исходного вещества по мере его выработки может повышаться напряжение. Для предотвращения этого рекомендуется периодически вводить фторлируемое соединение в электролит [13]. Фтористый водород до введения фторлируемого вещества целесообразно подвергнуть предварительному электролизу с целью обезвоживания [15—17, 28]. Окончание этой операции фиксируется по возрастанию напряжения, например, с 5 до 7 В при постоянной силе тока, либо по падению силы тока, например, с 50 до 5—7 А [29]. Однако не всегда необходимо проводить полное обезвоживание электролита. Иногда при введении воды в безводный фтористый водород наблюдается anomальное явление повышения выхода продукта. Так, при электрохимическом фторировании урацила введение в электролит до 5% воды способствует

практически полному превращению исходного продукта в 5-фторурацил [29].

Наконец, можно отметить применение для получения фторуглеводородов высокотемпературных расплавов, состоящих из смеси фторидов лития и магния в равных соотношениях, тройной смеси фторидов кальция, магния и лития, лития и натрия, либо одного фторида кальция [35]. При электролизе расплавов фторидов на аноде образуются фторированные углеводороды с участием углерода анода, а на катоде одновременно можно получать соответствующие металлы, например, кальций или натрий. Электролизом в условиях, когда между графитовым анодом и расплавом, например, фторида кальция образуется электрическая дуга, можно синтезировать летучие фторсодержащие соединения, а также получать газобразный фтор.

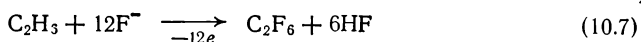
**Температура.** Температура электролита, по-видимому, определяется прежде всего его природой. Поскольку фтористоводородная кислота является низкокипящей жидкостью (т. кип. 20 °С), все процессы, в которых она подвергается электролизу в отсутствие фторидов или при их незначительном содержании, протекают либо при температурах ниже температуры кипения фтористоводородной кислоты, либо при температуре кипения.

Температура плавления смеси фтористого водорода и фторида калия примерно 65 °С для состава KF·2HF. Эта температура является нижним пределом для процессов электрохимического фторирования при электролизе расплава, состоящего из фторидов и фтористоводородной кислоты. Практически процесс электролиза в этом случае проводится в интервале температур 70—100 °С [45, 46, 53], иногда 100—125 °С [37, 47].

Электрохимический синтез фторуглеводородов путем фторирования углерода, входящего в графитовый анод, протекает при температурах 600—925 °С в зависимости от соотношения компонентов высокотемпературного расплава, определяющего температуру его плавления [35]. Следует при этом отметить, что соотношение полностью фторированных низших углеводородов в смеси существенно зависит от температуры расплава (рис. 10.2). Характерно, что минимум содержания тетрафторметана соответствует максимуму содержания гексафторэтана [35].

#### 10.1.2. Примеры электрохимического синтеза фторорганических соединений

**Углеводороды.** Электрохимическое фторирование определенных углеводородов сопровождается полной заменой атомов фтора на водород:



Некоторые закономерности процесса электрохимического фторирования соединений этого класса можно проследить на примерах метана, этана и изобутана [38, 39]. При электрохимическом



фторировании низших предельных углеводов образуется многокомпонентная смесь с явно преобладающим содержанием монофторзамещенных производных. Содержание монозамещенных в смеси продуктов электролиза уменьшается в пользу полизамещенных при уменьшении скорости подачи исходного углеводорода сквозь поры графитового анода. Следует отметить при этом более низкую конверсию изобутана по сравнению с метаном и этаном.

Попытки электрохимического фторирования алкилированных углеводов не всегда дают положительные результаты. Например, при электролизе в присутствии циклопропана обнаружены лишь следы монофторциклопропана, 1,3-дифторпропана, 1,2,3-трифторпропана, 1,2-дифторциклопропана [38, 39]. Однако электрохимическое фторирование алкиладамантана приводит к образованию соответствующих фторуглеводородов, в которых более 90% атомов водорода замещены на фтор [61].

Из непредельных углеводов исследовалось электрохимическое фторирование этилена [38, 39, 53] и ацетилена [37]. При электрохимическом фторировании этилена в расплаве  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  на пористом графитовом аноде получают многокомпонентные смеси фторуглеводородов при высоком суммарном выходе по току. Однако в отличие от этана при электрохимическом фторировании этилена в смеси продуктов электролиза не наблюдается резкого преобладания одного из компонентов. Если при электрохимическом фторировании этана содержание фтористого этила в смеси продуктов электролиза достигает 75%, то содержание компонентов в смеси после фторирования этилена распределено более равномерно с некоторым преобладанием 1,2-дифторэтана и 1,1,2-трифторэтана.

Вторая особенность процесса электрохимического фторирования этилена — образование довольно значительного количества фторуглеводородов  $\text{C}_4$ , которые, по-видимому, являются продуктами димеризации.

Если электрохимическое фторирование этана и этилена не сопровождается сколько-нибудь значительной деструкцией, то иная картина наблюдается при фторировании ацетилена [57]. В этом случае наряду с продуктами присоединения фтора к молекуле ацетилена  $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$  и продуктами частичного или полного замещения  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$  и  $\text{C}_2\text{F}_6$  образуются значительные количества продуктов деструктивного фторирования, сопровождающегося разрывом связи  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , т. е.  $\text{CF}_4$ .

Продуктом электрохимического фторирования трифенилметана при электролизе раствора  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NF} \cdot \text{HF}$  в безводном ацетонитриле на платиновом аноде является тритилфторид [52].

Из ароматических углеводов фторирование бензола [51], нафталина [8, 49] и антрацена [9] в ацетонитриле. В растворе электролита  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NF} \cdot \text{HF}$  основным продуктом фторирования бензола является фторбензол (выход 36%). С небольшим выходом образуется также 1,4-дифторбензол [51].

Природа и выходы продуктов фторирования нафталина зависят от природы электролита [49]. Если электролитом служит  $(C_2H_5)_3NF \cdot 3HF$ , то при потенциале анода 1,6—1,8 В основным продуктом фторирования нафталина в безводном ацетонитриле является  $\alpha$ -фторнафталин. Кроме того, из раствора выделено некоторое количество 1,4-дифторнафталина. Если же в качестве электролита используется  $(C_2H_5)_4NF$ , то единственным продуктом, образующимся с выходом 70%, является 1,4-дифторнафталин.

На платиновом аноде при электролизе раствора антрацена в ацетонитриле, содержащем в качестве электролита  $(CH_3)_2NF \cdot 2HF$ , образуется 9,10-дифтор-9,10-дигидронафталин [9].

Природа продуктов электрохимического фторирования ароматических углеводородов в жестких условиях отличается от природы продуктов, полученных при мягком фторировании. При фторировании бензола в безводной фтористоводородной кислоте, содержащей фторид натрия, основным продуктом электролиза является перфторциклогексан [10].

**Галогенуглеводороды.** Описано электрохимическое фторирование фторзамещенных алифатических [38, 39, 45] и ароматических [49—51] углеводородов (табл. 10.1).

Т а б л и ц а 10.1

**Фторирование углеводородов в расплаве  $KF \cdot 2HF$   
на пористом графитовом аноде**

| Исходное вещество                        | Продукты электролиза   | Условия электролиза               |  | Выход по току (по веществу), % (мол.)                        | Литература |
|--|--|-----------------------------------|--|--|------------|
|  |  | плотность тока, А/см <sup>2</sup> | подача вещества, мл/(мин·см <sup>2</sup> ) |  |            |
| $CH_3CHF_2$                              | $CH_3CF_3$<br>$CH_2FCHF_2$<br>$CHF_2CHF_2$<br>$CH_2FCF_3$<br>$CHF_2CF_3$<br>$C_2F_6$ | 0,2                               | 3,39                                       | (23,2)<br>(42,9)<br>(11,0)<br>95,5 (10,6)<br>(11,1)<br>(1,2) | 38         |
| $CH_2FCHF_2$                             | $CHF_2CHF_2$<br>$CH_2FCF_3$<br>$CHF_2CF_3$<br>$C_2F_6$                               | 0,1                               | 1,81                                       | (48,1)<br>(21,2)<br>(16,1)<br>(13,1)                         | 39         |
| $H_2C-CF_2$<br>          <br>$H_2C-CF_2$ | $F_2C-CF_2$<br>          <br>$F_2C-CF_2$   | —                                 | —  | —  | 45         |

Наличие двойной связи в исходном фторуглеводороде не повышает селективности фторирования. Например, фторирование фторэтилена, 1,1-дифторэтилена и 1,1,2,2-тетрафторэтилена приводит к образованию смеси частично и полностью фторированных

углеводородов. Правда, при электрохимическом фторировании 1,1,2,2-тетрафторэтилена полностью фторированный углеводород — гексафторэтан — образуется с выходом 62,2% при низких выходах других углеводородов.

Описано электрохимическое фторирование фторбензола [6, 10, 51] и бензотрифторида [50]. В первом случае в условиях мягкого фторирования при потенциале платинового анода 2,4 В в ацетонитриле, содержащем в качестве электролита  $(C_2H_5)_4NF \cdot 3HF$ , образуется 1,4-дифторбензол с выходом 24,6%. Дальнейшего фторирования не происходит. В том же растворе, но при потенциале платинового анода 3,2 В бензотрифторид в результате электрохимического фторирования при пропускании 80% от теоретического количества электричества превращается в *m*-фторбензотрифторид (выход 60%). Если через раствор пропускать 170% от теоретического количества электричества, то образуется смесь *m*-фторбензотрифторида (выход 30%) и 3,5-дифторбензотрифторида (выход 12%). В условиях жесткого фторирования фторбензол, как и бензол, превращается в основном в перфторциклогексан [40].

Фторирование большинства хлорзамещенных метана протекает с образованием смеси фтор- и фторхлоруглеводородов, являющихся продуктами замещения хлора и водорода на фтор [60]. Например, при электрохимическом фторировании хлорметана образуется смесь, состоящая из тетрафторметана, трифторхлорметана и т. д. [60]. Соотношение компонентов смеси существенно зависит от анодной плотности тока. При изменении последней в интервале 0,03—0,4 А/см<sup>2</sup> максимальный выход тетрафторметана достигается при 0,4 А/см<sup>2</sup> [59]. Фторхлорметаны преимущественно образуются при более низких плотностях тока.

Значительно более высокой селективности процесса электрохимического фторирования можно достигнуть, подвергая электролизу растворы хлороформа в расплаве  $KF \cdot 2HF$  [38, 39]. Трихлорфторметан может быть получен при сравнительно низких анодных плотностях тока. Повышение плотности тока приводит к уменьшению содержания в смеси продуктов электролиза трихлорфторэтана и возрастанию содержания продукта более глубокого фторирования — дихлордифторэтана. Интересно, что с ростом плотности тока резко увеличивается конверсия хлороформа.

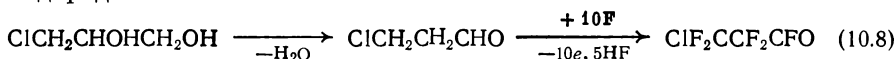
В результате электрохимического фторирования 1,2-дихлорэтана образуется смесь фторхлорэтанов, не содержащая заметных количеств фторэтанов [40, 43, 46]. Характерно, что селективность процесса зависит от времени контакта дихлорэтана с пористым графитовым анодом. Например, максимальный выход 1,2-дихлортetraфторэтана может быть достигнут при контакте дихлорэтана с анодом в течение не более 2,5 с [43]. Эффективность процесса электрохимического фторирования существенно повышается, если в электролизер подают одновременно 1,2-дихлорэтан и 1,1,2-трихлорэтан [42]. Выходы соответственно 1,2-дихлортetraфторэтана и 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана выше, чем в том случае, когда 1,2-дихлорэтан и 1,1,2-трихлорэтан подаются в электролизер по

отдельности. Одновременно увеличивается конверсия исходного сырья.

Предложено электрохимическое фторирование хлорпарафинов комбинировать с химическим. Например, продукты неполного электрохимического фторирования 1-хлорпропана в  $KF \cdot 2HF$  подвергают химическому фторированию и получают перфторпропан [47].

При электрохимическом фторировании хлорэтилена образуется смесь галогенуглеводородов, состоящая из 7—10 компонентов [38]. В определенных условиях в смеси может преобладать гексафторэтан (39,4%). Наряду с этим фторуглеводородом в смеси содержатся фторхлорпроизводные, соотношение между которыми меняется в зависимости от условий электролиза. При этом полностью фторированных углеводородов, например гексафторэтана, при электрохимическом фторировании дихлорэтилена получить не удастся. Появление среди продуктов электролиза трихлорпроизводных, по-видимому, можно объяснить электрохимическим хлорированием, протекающим с участием ионов хлора, замещенных фтором.

Фторангидриды дифторуксусной и трифторуксусной кислот в соотношении 1 : 1 образуются при электрохимическом фторировании этиленхлоргидрина с общим выходом 45—50% [28]. В аналогичных условиях при электрохимическом фторировании  $\alpha$ -хлоргидрина глицерина образуется смесь продуктов, состоящая из фторангидрида  $\beta$ -хлортетрафторпропионовой кислоты, фреонов. Фторангидрид образуется, по-видимому, через стадию  $\beta$ -хлорпропионового альдегида, возникающего в результате дегидратации исходного  $\alpha$ -хлоргидрина глицерина под влиянием безводного фтористого водорода:



Оптимальный выход фторангидрида по веществу составляет 27%.

Довольно подробно изучено электрохимическое фторирование галогенбензолов (табл. 10.2) [6].

Т а б л и ц а 10.2)

**Электрохимическое фторирование галогенбензолов**

Анод платиновый, электролит —  $(C_2H_5)_4NF \cdot 3HF$ , растворитель — ацетонитрил.

| Исходное соединение          | Потенциал анода, В | Выход продуктов фторирования, % |           |            |
|------------------------------|--------------------|---------------------------------|-----------|------------|
|                              |                    | $Cl(Br)C_6H_4F$                 | $C_6H_5F$ | $FC_6H_4F$ |
| Хлорбензол . . . . .         | 2,4                | 9                               | 2         | 1,2        |
| Бромбензол . . . . .         | 2,4                | 16                              | 3,4       | 3          |
| Фторбензол . . . . .         | 2,4                | —                               | —         | 21,6       |
| 1,4-Хлорфторбензол . . . . . | 2,4                | —                               | —         | 5,5        |
| 1,4-Бромфторбензол . . . . . | 2,4                | —                               | —         | 4,4        |
| Хлорбензол * . . . . .       | 2,8                | 24                              | 0,5       | 0,5        |
| Бромбензол * . . . . .       | 2,6                | 25                              | 0,5       | 0,5        |

\* Электролитическое фторирование в электролизере с диафрагмой.

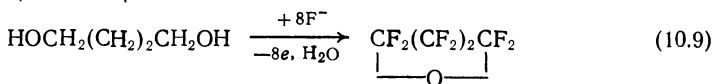
Как видно из данных табл. 10.2, при электрохимическом фторировании галогенбензолов, за исключением фторбензола, основным направлением реакции является замещение водорода на фтор с образованием соответствующего галогенфторбензола. Моно- и дифторбензолы получаются с незначительным выходом.

При жестком фторировании хлорбензола образуется сложная смесь, главным образом полностью фторированных углеводородов:  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CClF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{C}_4\text{F}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{F}_{12}$ , *цикло*- $\text{C}_6\text{F}_{12}$ , т. е. реакция протекает с размыканием бензольного кольца [10].

**Спирты.** Хотя электрохимическое фторирование спиртов не является селективной реакцией и не дает возможности с высоким выходом синтезировать какой-либо индивидуальный продукт, тем не менее эта реакция представляет определенный интерес. Сопоставление результатов электрохимического фторирования пропилового, бутилового и октилового спиртов показывает, что продуктами реакции являются соответственно перфторпропионовая, перфтормасляная и перфторкаприловая кислоты [25]. При этом выход перфторкислоты уменьшается от 32% для перфторпропионовой до 8% для перфторкаприловой.

Продуктами фторирования этиленгликоля являются натриевая соль трифторуксусной кислоты и смесь углеводородов [27, 48]. 1,3-Пропандиол при электрохимическом фторировании превращается в перфтормалоновую кислоту (выход 2,6%), а также в перфторуксусную (10,8%) и перфторпропионовую (10,9%) кислоты [48], которые идентифицированы в виде их натриевых солей. Кроме того образуется семикомпонентная смесь, состоящая преимущественно из тетрафторметана (55%) и гексафторэтана (22,4%).

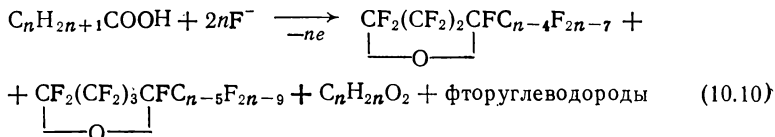
Интересно отметить, что при электрохимическом фторировании 1,4-бутандиола образуются не только перфторированные ди- и монокарбоновые кислоты и смеси фторуглеводородов, но и перфтортетрагидрофуран (с выходом 23,7%), который можно рассматривать как продукт циклизации:



**Карбоновые кислоты и их производные.** При фторировании уксусной кислоты, содержащей в качестве электролита бифторид калия, на никелевом аноде образуется смесь фторуглеводородов, состоящая преимущественно из  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$  и малых количеств  $\text{C}_2\text{F}_6$  [4]. Вместе с фторуглеводородами в газовой смеси присутствует продукт реакции Кольбе — этан и углекислый газ. Среди жидких продуктов обнаружены дифтор- и трифторуксусные кислоты и метилацетат.

При электрохимическом фторировании пропионовой кислоты выход перфторпропионовой кислоты составляет 35%, однако выход перфторкаприловой кислоты при фторировании каприловой кислоты не превышает 8%, а выход перфторундекановой кислоты — всего лишь 5% [25].

Электрохимическое фторирование высших карбоновых кислот может служить удобным методом синтеза  $\alpha$ -замещенных тетрагидрофуранов [17]. Фторирование кислот, содержащих от 5 до 10 атомов углерода в углеродной цепи, возможно, протекает по следующей реакции:



Природа и выходы продуктов электрохимического фторирования существенно зависят от природы исходной карбоновой кислоты (рис. 10.3). Как видно из рис. 10.3, суммарный выход фторированных продуктов и выход циклических эфиров являются максимальными при фторировании капроновой и энантовой кислот. Максимальные выходы фторуглеводородов наблюдаются при фторировании валериановой кислоты.

Понижение температуры электролита приводит к увеличению выхода перфторированных кислот за счет падения выхода перфторированных циклических эфиров.

В результате электрохимического фторирования бензойной кислоты и алкилбензойных кислот удается синтезировать фторангидриды соответствующих перфторированных кислот, служащие полупродуктами в производстве полимеров перфторциклогексилкарбинолов [34].

Опубликованы данные об электрохимическом фторировании галогенангидридов карбоновых кислот и их галогенпроизводных (табл. 10.3) [33, 34].

Из данных табл. 10.3 можно сделать вывод, что при электрохимическом фторировании фтор- и хлорангидридов фторзамещенных кислот выход полностью фторированных фторангидридов выше, чем в случае фторирования незамещенных фторангидридов. Напротив, при фторировании хлорангидрида бромзамещенной кислоты выход полностью фторированного фторангидрида ниже, чем у незамещенного хлорангидрида.

Процесс электрохимического фторирования галогенангидридов сопровождается также и циклизацией с образованием продуктов общей формулы  $\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O}$  [12]. При этом с изменением выхода перфторированного фторангидрида изменяется и выход циклического перфторированного продукта.

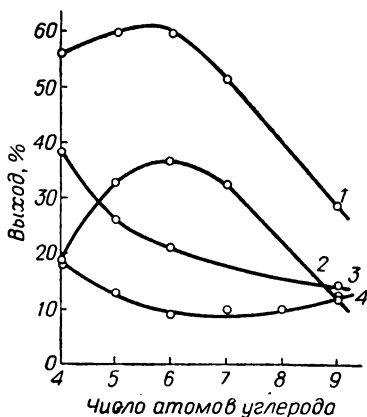


Рис. 10.3. Зависимость выходов продуктов полного электрохимического фторирования карбоновой кислоты от числа атомов углерода в ней:

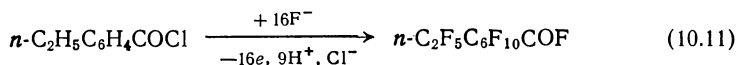
1 — суммарный выход фторированных продуктов; 2 — циклические эфиры; 3 — кислоты; 4 — фторуглеводороды.

**Электрохимическое фторирование галогенангидридов  
карбоновых кислот [12]**

| Исходный галогенангидрид | Продукт электролиза | Выход, % |
|--------------------------|---------------------|----------|
| $C_3H_7COF$              | $C_3F_7COF$         | 34       |
| $CF_3(CH_2)_2COF$        | $C_3F_7COF$         | 60       |
| $C_7H_{15}COCl$          | $C_7F_{15}COF$      | 14       |
| $C_4H_9CF_2(CH_2)_2COCl$ | $C_7F_{15}COF$      | 31       |
| $C_3H_7COCl$             | $C_3F_7COF$         | 34       |
| $CH_3Br(CH_2)_2COCl$     | $C_3F_7COF$         | 17       |
| $C_2H_5COF$              | $C_2F_5COF$         | 44       |
| $CH_3CHFCOF$             | $C_2F_5COF$         | 59       |
| $CH_3CF_2COF$            | $C_2F_5COF$         | 86       |

Фторангидриды перфторкислот перерабатывают в соответствующие кислоты и эфиры, которые применяются как мономеры в производстве высокомолекулярных соединений.

При электрохимическом фторировании галогенангидридов ароматических карбоновых кислот на никелевом аноде происходит замещение на фтор атомов водорода, находящихся как в бензольном кольце, так и в боковой цепи; а также присоединение атомов фтора по месту двойной связи бензольного кольца [33, 34]. Если фторированию подвергается соответствующий хлорангидрид ароматической кислоты, то и хлор замещается на фтор и, таким образом, конечным продуктом реакции является фторангидрид соответствующей перфторциклогексанкарбоновой кислоты. Например, фторирование хлорангидрида *n*-этилбензойной кислоты протекает по следующей реакции:



Исследовано и электрохимическое фторирование ряда других производных хлористого бензоила (*n*-изогептил-, *n*-бутилбензоилхлоридов), а также бензоилсульфохлорида [33]. Во всех случаях реакции протекают аналогично и с довольно значительными выходами соответствующих перфторированных аналогов (до 60%).

**Простые и сложные эфиры.** Фторирование диметилового эфира приводит к образованию смеси девяти полностью и не полностью фторированных эфиров [38, 39].

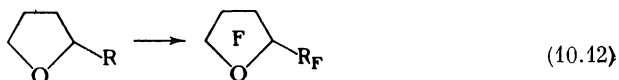
Сложные эфиры дикарбоновых кислот при электрохимическом фторировании образуют с невысокими выходами перфтордикарбоновые кислоты [48]. Значительно более высокий выход продуктов

наблюдается в некоторых случаях при деструктивном фторировании. Например, при электрохимическом фторировании диэтилового эфира янтарной кислоты выход перфторуксусной кислоты достигает 62,2% [48], при электрохимическом фторировании диметилпропионата выход перфторпропионовой кислоты составляет 54% [25]. Преимущественно перфторированные продукты получаются и при деструктивном фторировании ди-2-карбоксиэтилового эфира [13]. Выход ди-2-карбоксиперфторэтилового эфира не превышает 3,7%. Аналогичная картина наблюдается и при фторировании метил-3-метоксипропионата [14].

При окислении бензгидрил-*n*-толуолкетона в ацетонитриле на фоне  $N(CH_3)_4BF_4$  образуется бензоилфторид [11].

**Гетероциклические соединения.** Фторирование пиридина происходит частично деструктивно с разрывом связи C—N и образованием трехфтористого азота и четырехфтористого углерода. При фторировании 3-хлорпиридина получены не описанные ранее продукты: 3-хлордекафторпиридин и 2-хлорундекафторпентан. Разрыв связи C—S происходит при фторировании тиофенов. При этом получается гексафторид серы [10].

Довольно подробно исследовано электрохимическое фторирование  $\alpha$ -алкилтетрагидрофуранов [16, 62]. Ниже приведены результаты электрохимического фторирования  $\alpha$ -алкилтетрагидрофуранов по реакции:



|                      |     |                               |                               |                               |                                |
|----------------------|-----|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| R                    | ... | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| Выход по веществу, % | ... | 39,8                          | 40,2                          | 40,8                          | 25,2                           |

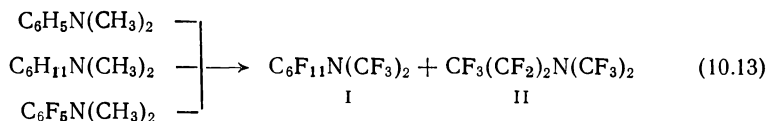
Перфторированные производные тетрагидрофурфурилалкиловых эфиров представляют значительный интерес как смазочные масла, диэлектрики, гидравлические жидкости. Описаны условия электрохимического фторирования ряда алифатических эфиров тетрагидрофурфурилового спирта.

При электрохимическом фторировании этилового, пропилового и бутилового эфиров тетрагидрофурфурилового спиртов выходы соответствующих перфторированных аналогов составляют 39—42% [16], однако уже для гексилового эфира выход перфтортетрагидрофурфурилперфторгептилового эфира падает до 5%, зато резко увеличивается выход фторуглеводородов.

**Азотсодержащие соединения.** Описаны условия электрохимического фторирования алкиламинов [22, 26] мочевины [30], 1,1-диметилмочевины [30], третичных аминов [54, 55—57], нитрозоаминов [32], урацила [31], алифатических нитросоединений [22], тетрагидрофурфуриламинов [62], гетероциклических *N*-изоалкиламинов [63].



Интересны результаты электрохимического фторирования *N,N*-диметиланилина, *N,N*-диметилциклогексиламина и *N,N*-диметилпентафторанилина [54, 55, 57]:



Продуктами фторирования во всех случаях являются перфтор-диметилциклогексиламин (I) и перфтор-*N,N*-диметилгексиламин (II).

При электрохимическом фторировании *N*-изоалкиламинов наблюдается изомеризация изоалкильных заместителей в цепи нормального строения [63]. При этом обнаружена миграция алкильной группы, частично сопровождающаяся ее отрывом с образованием перфтораминов, содержащих меньшее число углеродных атомов, чем в исходном соединении.

Электрохимическое фторирование *N*-нитрозодиэтиламина  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NNO}$  приводит к смеси многих продуктов, образующихся в результате разрыва связей  $\text{N}-\text{N}$  и  $\text{C}-\text{N}$ :  $(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{F}_5\text{N}$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{CF}_3\text{N}$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{N}$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{N}_2$  [32].

Аналогичная картина наблюдается и при электрохимическом фторировании алифатических нитросоединений, когда соответствующий перфторалкан не образуется, а протекает деструктивная реакция, приводящая к смеси  $\text{CF}_4$  и  $\text{NF}_3$  в случае нитрометана и к смеси  $\text{C}_2\text{F}_6$  и  $\text{NF}_3$  в случае нитроэтана [22].

**Серусодержащие соединения.** Описаны условия получения некоторых перфторалкилсульфонилфторидов из соответствующих полиалкилсульфонов [21, 24]. При фторировании хлорзамещенных сульфонилфторидов, например  $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{F}$  и  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHClCH}_2\text{SO}_2\text{F}$ , выходы соответствующих перфторированных сульфонилфторидов достигают 50% [12]. Более низкие выходы наблюдаются при фторировании арилсульфонилхлоридов. Например, бензолсульфонилхлорид  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$  превращается в перфторциклогексансульфонилфторид с выходом не выше 37% [58]. Невысокие выходы перфторированных аналогов получены и при электрохимическом фторировании алкилмеркаптанов. Например, выход  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SF}_5$  при фторировании октилмеркаптана составляет 18,8%.

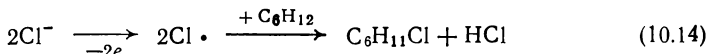
## 10.2. ХЛОРИРОВАНИЕ, БРОМИРОВАНИЕ, ИОДИРОВАНИЕ

В последнее время было исследовано электрохимическое хлорирование метана, этана, нонана, додекана, циклогексановых углеводородов, циклогексена додецена, этилена, пропилена, бензола, кумола, толуола, урацила [64—70].

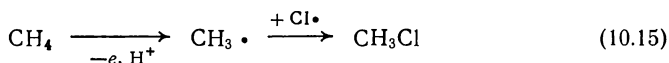
Электрохимическому бромированию подвергались циклогексановые углеводороды, изопропиловый спирт, ацетон, бромформ, бромид тетраалкиламмония, урацил, диметоксибензол и антрацен [71—77].

Из исследований, посвященных иодированию, следует отметить реакции введения иода в молекулу ароматических углеводородов и некоторых их производных.

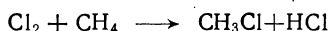
Относительно механизма электрохимического хлорирования, бромирования и иодирования в литературе высказываются различные точки зрения. Предполагается, например, что электрохимическое хлорирование протекает по радикальному механизму и эта реакция для циклогексана может быть представлена в следующем виде [68]:



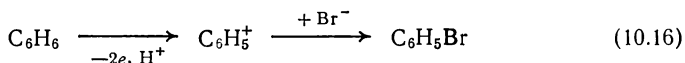
На аноде в присутствии катализатора (например, платины) может происходить дегидрирование предельного углеводорода с образованием радикала, который взаимодействует с радикалом хлора:



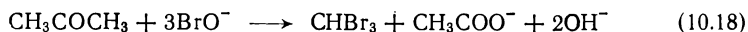
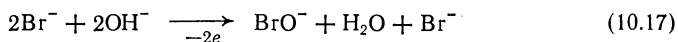
Возможно протекание химического электрогалогенирования по вторичному механизму, т. е. в результате взаимодействия образовавшегося на аноде галогена с углеводородом [65]:



При галогенировании ароматических углеводородов (например, при бромировании) возможен механизм, принятый для процессов электрохимического фторирования, т. е. через стадию образования ион-радикалов в результате окисления углеводорода с последующим взаимодействием положительно заряженной частицы с нуклеофильным агентом [77]:



В некоторых случаях принимается механизм, согласно которому галогензамещенные образуются с участием стабильных продуктов, генерируемых в растворе при электролизе. Например, при электролизе бромида в растворе, содержащем ацетон, образование бромформа происходит в результате деструктивной реакции с гипобромитом [74]:



Иодирование в неводных средах исключает возможность протекания реакции с участием гипоиодита. Отмеченное при иодировании ароматических соединений повышение селективности процесса в результате электрохимического окисления  $\text{I}_2$  перед введением органического соединения, позволяет сделать вывод, что процесс протекает через стадию образования  $\text{I}^+$  [80].

**Влияние условий электролиза.** Материалом анода в зависимости от природы исходного продукта, галогенирующего агента и конечного продукта электролиза может быть платина [70—72], графит,

электроосажденная на графит двуокись свинца [74]. Последней можно отдать предпочтение, например, при электрохимическом бромировании ацетона с целью получения трибромметана.

Некоторое представление о роли природы материала анода в процессах электрохимического бромирования можно получить из данных, полученных при исследовании бромирования ацетона в 20%-ном растворе бромиды натрия при 20—22 °С и анодной плотности тока 0,1 А/см<sup>2</sup> [74]:

| Анод . . . . .               | Pt<br>(стац.) | Pt<br>(вращ.) | Графит<br>(стац.) | Графит<br>(вращ.) | PbO <sub>2</sub><br>(стац.) | PbO <sub>2</sub><br>(вращ.) |
|------------------------------|---------------|---------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Выход по току, %             |               |               |                   |                   |                             |                             |
| CHBr <sub>3</sub> . . . . .  | 87,9          | 75,0          | 86,2              | 76,7              | 92,5                        | 66,0                        |
| NaBrO <sub>3</sub> . . . . . | 7,9           | 9,7           | 3,0               | 7,9               | 4,2                         | 8,1                         |

Оптимальные выходы продуктов бромирования, как видно из приведенных данных, достигаются на стационарном аноде из электроосажденной на графитовую основу двуокиси свинца. На вращающихся электродах выход бромформа падает за счет увеличения выхода бромата, образующегося в результате электрохимического окисления гипобромита, с большей легкостью попадающего на поверхность анода из раствора при его перемешивании.

Сопоставление результатов электрохимического хлорирования циклогексена на платиновом и графитовом электродах заставляет отдать предпочтение последнему [69]. Выходы моно- и полихлорзамещенных циклогексана составляют 42,2 и 8,5% для платинового анода, 54,4 и 10,9% для графитового при конверсии исходного продукта соответственно 58,8 и 68%. В ряде случаев графитовым анодам рекомендуется придавать каталитические свойства. С этой целью аноды делают с высокой пористостью (до 70%) и высокой удельной поверхностью (до 140 м<sup>2</sup>/г). Поры заполняют раствором солей благородных металлов, например платины, и подвергают термической обработке в атмосфере водорода с целью восстановления соли в металл. Таким образом на графит наносится до 3% металла от носителя. В некоторых случаях анод из массы пористого графита делают полым, помещая внутри активированный уголь, пропитанный солями благородных металлов. Хлорируемый продукт, обычно углеводород, подается в электролизер сквозь поры анода [64, 67].

Анодная плотность тока также связана с природой конечных и исходных продуктов и может колебаться от 0,08—0,1 [67, 74] до 0,3—0,9 А/см<sup>2</sup> [72, 73, 75]. Возможность проводить процессы электрохимического галогенирования с высокими выходами по току при высоких плотностях тока (0,4—0,6 А/см<sup>2</sup>) достигается путем облучения реакционной зоны с помощью лампы ПРК [68, 69, 72]. По-видимому, интенсификация процесса достигается благодаря фотохимическому эффекту.

Большое значение в реакциях химического электрогалогенирования имеет природа электролита и растворителя. Обычно процессы хлорирования, бромирования и иодирования проводятся в водных растворах, а галогенирующим агентом является электролит. В некоторых случаях для повышения растворимости подвергаемого гало-

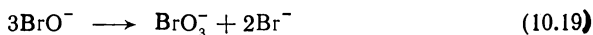
генированию вещества к воде добавляется органический растворитель, например, ацетонитрил [76, 77, 79], уксусная кислота [66] или метиловый спирт [78], хотя в большинстве процессов используются гетерогенные системы, не содержащие органических растворителей. Для поддержания эмульсии или суспензии галогенируемого продукта рекомендуется энергичное перемешивание. В отличие от обычно применяемых условий электрохимического галогенирования иодирование ароматических соединений проводится в ацетонитриле, содержащем в качестве электролита перхлорат лития [80].

Галогенирующими агентами являются, как правило, концентрированные растворы соляной кислоты (15—25%), хлорида натрия (20%), хлорида тетраэтиламмония, бромистоводородной кислоты (40%), бромиды натрия (30—35%).

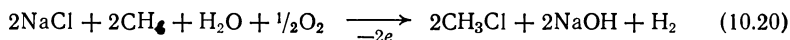
Температура процесса обычно составляет 40—50 °C [64, 68] и лишь в отдельных случаях может быть повышена даже до 100 °C [67]. При повышенных температурах проводится электрохимическое хлорирование предельных углеводородов [65]. О влиянии температуры на процесс электрохимического бромирования ацетона при синтезе бромформа можно судить по следующим данным [74]:

|                              |       |       |       |       |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Температура, °C . . . . .    | 15—17 | 20—22 | 25—27 | 30—32 |
| Выход по току, %             |       |       |       |       |
| CHBr <sub>3</sub> . . . . .  | 94,0  | 92,5  | 81,5  | 72,0  |
| NaBrO <sub>3</sub> . . . . . | 1,9   | 3,3   | 3,4   | 3,6   |

Таким образом, процесс электрохимического бромирования ацетона весьма чувствителен к повышению температуры. Оптимальные выходы бромформа достигаются лишь при низких температурах. Повышение температуры благоприятно отражается на выходе бромата, возможно, за счет увеличения скорости реакции диспропорционирования гипобромита [74]:



**Примеры процессов электрохимического хлорирования, бромирования и иодирования.** В отличие от процессов электрохимического фторирования рассматриваемые реакции в определенных условиях являются селективными и пригодными для получения индивидуальных продуктов. Например, электрохимическое хлорирование метана дает возможность получить хлористый метил, не содержащий продуктов более глубокого хлорирования — дихлорметана и хлорформа [64]:



Изучение электрохимического хлорирования циклогексана и некоторых его алкилзамещенных (метил-, этил-, 1,2-диметил-, 1,3-диметил-, 1,4-диметил-, изопропилциклогексана) не позволило выявить сколько-нибудь четких закономерностей зависимости выхода монохлорзамещенных от природы исходного вещества [68, 69]. Наблюдается лишь общая тенденция к уменьшению выходов соответствующих алкилхлорциклогексанов по сравнению с выходом

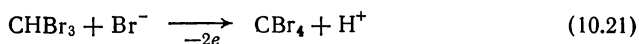
хлорциклогексана. При этом, как правило, оптимальный выход алкилхлорциклогексана не падает существенно ниже 50%, а оптимальные выходы хлорциклогексана, даже без облучения реакционной зоны, составляют 87—94% на вступивший в реакцию исходный углеводород.

Природа продуктов хлорирования циклогексана в ацетонитриле зависит от анодного потенциала. Если при потенциалах до 1,2 В (отн. серебряного электрода) с выходом по току 80% образуется *N*-2-хлорциклогексилацетамид и только с выходом 5% дихлорциклогексан, то при потенциале 2,1 В образуется преимущественно дихлорциклогексан [79]. Выход последнего зависит от соотношения концентраций циклогексана и электролита  $(C_2H_5)_4NCl$  и достигает оптимальных значений при соотношении 1 : 1.

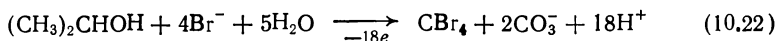
Достаточно селективно протекает электрохимическое хлорирование ароматических углеводородов. Основным продуктом хлорирования бензола в смеси ледяной уксусной кислоты с 12 н. соляной кислотой (1 : 1) на графитовом аноде является хлорбензол, образующийся с выходом 40% [66]. Кроме хлорбензола получают *о*- и *п*-дихлорбензолы, а также небольшие количества *м*-дихлорбензола.

При электрохлорировании кумола в том же растворе с выходом 50% образуется смесь *о*-хлоркумола (49%) и *п*-хлоркумола (51%).

Пербромированные продукты могут с достаточно высокой селективностью получаться как при электрохимическом бромировании бромоформа, т. е. замещении одного атома водорода [75]

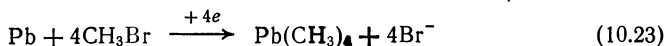


так и при глубоком деструктивном превращении на аноде изопропилового спирта [73]:



Несмотря на сложность и очевидную многостадийность процесса электрохимического бромирования изопропилового спирта, выход бромоформа достигает 75%.

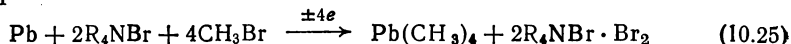
Описаны условия электрохимического бромирования бромида тетраметил- и тетраэтиламмония [76]. Электролизу в электролизере с диафрагмой подвергается раствор, содержащий в анодном пространстве 4—5% бромида тетраалкиламмония, а в катодном 50 ч. бромида тетраалкиламмония, 516 ч. ацетонитрила и 100 ч. метилбромида. На свинцовом катоде при 40—50 °С протекает реакция образования тетраметилсвинца с выходом по току 84% и по веществу 92%:



Ионы  $Br^-$  в результате участия в электропереносе попадают в анодное пространство, где на платиновом аноде происходит бромирование тетраалкиламмония:

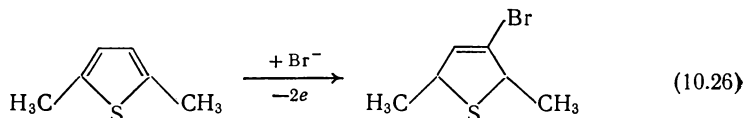


Следовательно, суммарная реакция может быть выражена следующим уравнением:



где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ .

Описан процесс электрохимического бромирования 2,5-диметилтиофена при электролизе метанольного раствора бромида аммония [78]:

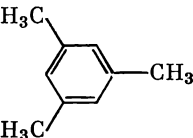
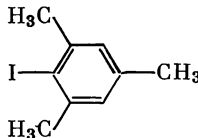


Выход по току 3-бром-2,5-диметилтиофена достигает 35%.

Интересные наблюдения сделаны при исследовании электрохимического иодирования ароматических соединений в ацетонитрильных растворах, содержащих в качестве электролита перхлорат лития [80]. Как уже указывалось выше, при введении ароматического соединения в предварительно подвергнутый электролизу раствор, содержащий  $\text{I}_2$ , селективность процесса увеличивается за счет уменьшения выхода продуктов замещения в боковую цепь (табл. 10.4).

Таблица 10.4

**Иодирование ароматических углеводородов в ацетонитриле на платиновом аноде**

| Исходный углеводород  | Продукт электролиза   | Выход по току                                  |  |
|---|---|--|--|
|   |   | без предварительного электролиза раствора иода | с предварительным электролизом раствора иода |
| $\text{C}_6\text{H}_6$  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  | 11   | 96   |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$   | $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$   | 16   | 47   |
|   | $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$   | 16   | 47   |
|   | $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$   | 2  | —  |
| $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$   | $n\text{-IC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$  | 50   | 100  |
|  |  | 73   |  |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$  | $n\text{-IC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$   | 13   | 56   |
|   | $m\text{-IC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$   | 1  | 24   |
|   | $o\text{-IC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$   | 6  | —  |

Процесс иодирования протекает в неводном растворе, поэтому при предварительном электролизе раствора иода возможность образования кислородных соединений иода и их участия в процессе исключается. Возможно, что при предварительном электролизе образуются продукты иодирования растворителя — карбкатион  $\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}=\text{NI}$  и *N*-иодацетамид, которые, в свою очередь, являются иодирующими агентами [80].

По-видимому, наиболее перспективными и крупнотоннажными процессами будут реакции электрохимического хлорирования угле-

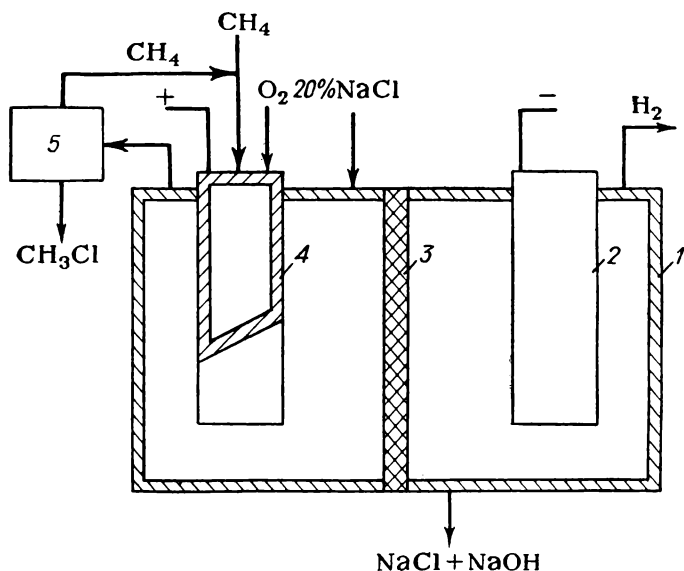


Рис. 10.4. Схема электролизера для хлорирования метана:  
1 — корпус; 2 — катод; 3 — диафрагма; 4 — анод; 5 — конденсатор.

водородов. Поскольку утилизировать попутную соляную кислоту или хлористый водород очень сложно, необходимо проводить хлорирование в условиях, исключающих возможность образования  $\text{HCl}$  в качестве побочного продукта. Схема электролизера для электрохимического хлорирования метана представлена на рис. 10.4 [64].

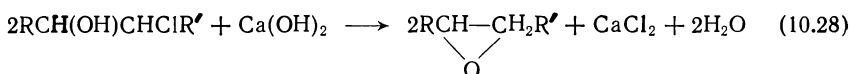
В электролизер, разделенный пористой фильтрующей диафрагмой 3, подается 20%-ный раствор хлорида натрия. Метан и кислород или воздух под давлением поступают во внутреннюю полость пористого графитового анода 4, продавливаются сквозь поры на наружную поверхность, где происходит реакция электрохимического хлорирования. На катоде 2 выделяется водород, а в катодном пространстве образуется едкий натр. Температура электролита в процессе электролиза поддерживается  $40^\circ\text{C}$ . Для предотвращения диффузии и электропереноса ионов  $\text{OH}^-$  из катодного пространства в анодное в процессе электролиза раствор непрерывно фильтруется через пористую асбестовую диафрагму 3, т.е. в электролизере осуществлен принцип противотока раствора и ионов  $\text{OH}^-$ , как в производстве хлора и щелочи. Раствор хлорида натрия и едкого натра из катодного пространства направляется на переработку для

разделения едкого натра и хлорида натрия методами, применяемыми в хлорной промышленности.

Продукт электролиза на аноде содержит, кроме хлористого метила, не вступивший в реакцию метан. Эти два продукта разделяются в охлаждаемом до низкой температуры конденсаторе 5, откуда метан снова возвращается в цикл. Данная схема позволяет проводить селективное хлорирование метана и одновременно с хлористым метилом получать едкий натр и водород.

### 10.3. ХЛОРГИДРИРОВАНИЕ

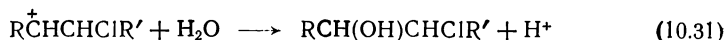
Процессы хлоргидрирования олефинов общей формулы  $\text{RCH}=\text{CHR}'$  связаны с проблемой получения окисей олефинов, которые образуются при щелочном гидролизе хлоргидринов:



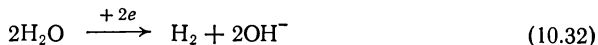
Окиси олефинов принадлежат к числу ценных полупродуктов в производстве моющих средств, эмульгаторов, пластмасс, растворителей и т. д.

Окись пропилена ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ) и окиси высших олефинов в промышленности производят так называемым «хлорным» методом, сущность которого выражается уравнениями (10.27) и (10.28). Основным отходом производства при этом является хлорид кальция, который в виде 4—7%-ного раствора образуется в количестве 40 т на 1 т окиси пропилена [81]. Учитывая большие масштабы производства окисей олефинов, можно понять актуальность методов получения этих продуктов с минимальным количеством отходов.

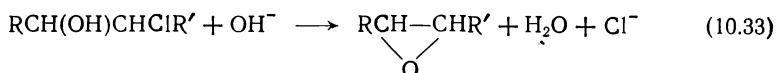
Разработан способ получения окисей олефинов электролизом раствора хлорида натрия в присутствии олефина [81]. В анодном пространстве электролизера с диафрагмой происходят следующие реакции:



Одновременно с образованием хлоргидрина в анодном пространстве на катоде выделяется водород, а в катодном пространстве появляется свободная щелочь:



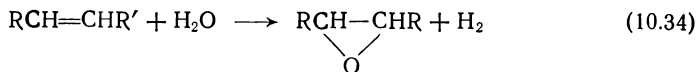
Эта щелочь может быть использована для омыления хлоргидрина:



Если хлорид, образовавшийся в результате омыления, снова вернуть на стадию электролиза, то схема производства будет



замкнутой, а реакцию образования окиси олефина можно выразить следующим суммарным уравнением:



Основные исследования последних лет посвящены электрохимическому синтезу окиси пропилена [83—88]. Электрохимический метод получения окиси этилена через этиленхлоргидрин [83, 85, 87] не имеет большого практического значения в связи с конкуренцией химических методов [91], к тому же сколько-нибудь принципиальных отличий от условий получения окиси пропилена в электролизе окиси этилена нет.

В литературе сообщается также об электрохимическом методе получения окисей бутилена [87], бутадиена-1,3 [90] и стирола [89, 90].

**Влияние условий электролиза.** Электрохимический синтез хлоргидринов проводится, как правило, с использованием пористых графитовых или платино-титановых анодов [83, 85—88]. Если применяется пористый графитовый анод, то газообразный олефин обычно подается во внутреннюю полость анода. Предложена также конструкция пористого титанового анода, на поверхность которого по специальной технологии наносится платина. Так же, как и при электролизе с графитовым анодом, олефин подается во внутреннюю полость под некоторым давлением. Следует отметить, что при проведении электролиза с пористым платино-титановым анодом снижается выход по току кислорода и побочных продуктов, например дихлорпропана, а также увеличивается конверсия пропилена.

Интервал оптимальных значений плотностей тока на аноде обычно довольно узок: от 0,063—0,075 [83, 89] до 0,10—0,15 А/см<sup>2</sup> [88, 90].

Значительное влияние на направление процесса электросинтеза оказывают природа электролита, его концентрация, конечная концентрация хлоргидрина и величина рН. В качестве электролита для получения хлоргидрина используют хлорид натрия или калия и бромид натрия или калия [85, 86]. Бромиды целесообразно применять для снижения выхода галогеноолефинов. Относительно оптимальной концентрации электролита данные, приводимые в литературе, носят несколько противоречивый характер. В большинстве работ рекомендуются разбавленные растворы хлорида натрия или калия (50—90 г/л). В некоторых случаях концентрация хлорида может достигать 125 г/л.

Вопрос о роли концентрации хлорида специально рассматривается в работе Ибла и Сельвига [82]. Зависимость выхода по току пропиленхлоргидрина от концентрации хлорида натрия, полученная этими авторами, представлена на рис. 10.5. Как видно из этого рисунка, оптимальные значения выхода достигаются лишь в узком интервале концентраций электролита. Уменьшение выхода по току пропиленхлоргидрина при понижении концентрации хлорида натрия ниже 50 г/л Ибл и Сельвиг объясняют увеличением доли тока, рас-

ходуемой на окисление хлорноватистой кислоты в хлорат, вследствие повышения скорости гидролиза хлора в разбавленных растворах и сдвига зоны образования хлорноватистой кислоты к аноду. Естественно, что концентрация  $\text{HClO}$  в объеме раствора, от которой зависит скорость реакции ее с олефинами, в этих условиях низка.

Падение выхода по току пропиленхлоргидрина не имеет четкого объяснения. Возможно, что применение катионитовой диафрагмы в электролизере создает условия для понижения рН раствора в результате селективного удаления через мембрану катионов щелочного металла. В этих условиях равновесие гидролиза сдвигается влево, что приводит к уменьшению концентрации  $\text{HClO}$ , а следовательно, и скорости взаимодействия ее с пропиленом. Выход по току пропиленхлоргидрина падает, а на аноде, по-видимому, преимущественно получается хлор. Вероятно, поэтому падение выхода по току пропиленхлоргидрина с увеличением концентрации хлорида не имеет общего характера. В частности, хлоргидроксилирование окисей олефинов может протекать с высокими выходами при электролизе концентрированных растворов галогенидов (200—300 г/л) [86, 89, 90]. По-видимому, основная роль в этом случае принадлежит рН раствора.

Значения рН подвергаемого электролизу раствора колеблются от 5—7,5 [86, 89] до 10—12 [88]. Вероятно, значение рН должно быть оптимальным для образования в данных условиях хлорноватистой кислоты или гипохлорита. Один из методов поддержания оптимального значения рН — проведение электролиза с ртутным катодом [86].

Эффективность электрохимического синтеза хлоргидринов и его конкурентоспособность с химическими методами во многом зависят от возможности получения в результате электролиза концентрированных растворов конечного продукта. Как правило, высоких концентраций хлоргидрина достигнуть не удастся. Это объясняется тем, что с ростом концентрации хлоргидрина увеличивается скорость образования дихлорэтана — основного побочного продукта реакции [82]. Зависимость концентрации дихлорэтана от конечной концентрации этиленхлоргидрина представлена на рис. 10.6 [83].

Невысока и концентрация окиси олефина в растворе, выходящем из электролизера, — 0,31—0,55% [85].

Конверсия пропилена при хлоргидроксилировании не превышает 20—30% [88]. В связи с понижением количества олефина, превращаемого при электролизе в побочный продукт дигалогенолефин, электрохимическое бромгидроксилирование может протекать при конверсии пропилена, достигающей 50% [86] без заметного снижения выхода основного продукта.

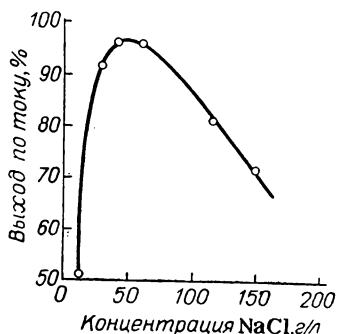


Рис. 10.5. Зависимость выхода по току пропиленхлоргидрина от концентрации  $\text{NaCl}$ .

Температура растворов, подвергаемых электролизу с целью получения хлоргидринов и окисей олефинов, может изменяться в широких пределах: от 10 [90] до 40—55 [88] и даже до 80—90 °С [82, 89]. По-видимому, для большинства случаев характерны средние температуры растворов, т. е. около 50 °С.

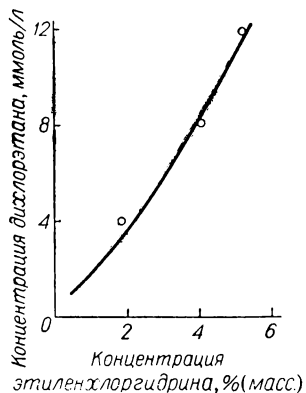


Рис. 10.6. Зависимость концентрации дихлорэтана от концентрации этиленхлоргидрина.

**Электросинтез окиси пропилена.** В некоторых обзорных работах [91, 92] дается общая оценка метода электросинтеза окиси пропилена и сообщаются сведения об экономике процесса [92].

В патентной литературе приводятся описания промышленных электролизеров для синтеза окиси пропилена с использованием возникающей в катодном пространстве щелочи для омыления пропиленхлоргидрина [83, 88]. Технологическая схема процесса приведена на рис. 10.7 [83].

В анодное пространство электролизера 1 из снабженного мешалкой мерника 3 через прерыватель струи 2 подается водный раствор, содержащий 77 г/л NaCl (рН=11). Пропилен с содержанием 10% пропана насосом 14 подается в нижнюю часть электролизера, откуда под давлением поступает во внутренние

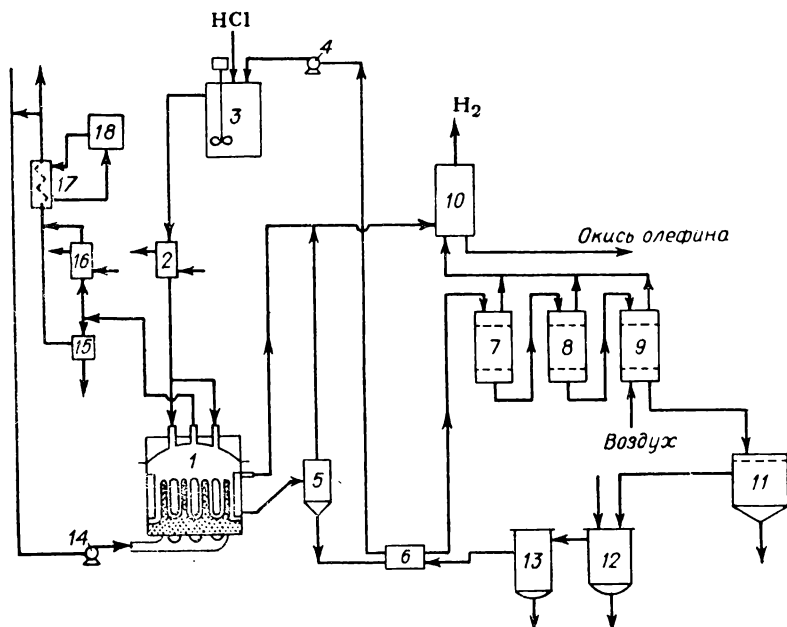


Рис. 10.7. Технологическая схема получения окиси пропилена:

1 — электролизер; 2, 5 — прерыватели струи; 3 — мерник; 4, 14 — насосы; 6 — теплообменники; 7—9 — отпарные колонны; 10, 15 — сборники; 11 — фильтр; 12, 13 — экстракторы; 16, 17 — холодильники; 18 — холодильная машина.

полости пористых графитовых анодов. Проходя через поры анодов, пропилен вступает в реакцию образования пропиленхлоргидрина. Электролиз проводится при температуре раствора около 50 °С и анодной плотности тока 0,10 А/см<sup>2</sup> (напряжение на электролизере 3,7 В). Анолит, содержащий пропиленхлоргидрин, фильтруется через асбестовую диафрагму в катодное пространство, где протекает реакция омыления. Катодит отводится из катодного пространства через прерыватель струи 5, необходимый для устранения токов утечки. Затем раствор поступает в теплообменники 6 и далее в отпарные колонны 7—9, предназначенные для отделения окиси пропилена от раствора. В двух первых по ходу раствора колоннах (7 и 8) создается вакуум, а через колонну 9 пропускается воздух для выдувания остатков окиси пропилена. Последняя из колонн 7—9 поступает в охлаждаемый сборник 10, где конденсируется также окись пропилена, выделившаяся из прерывателя струи 5. Некоторое количество окиси пропилена уходит из катодного пространства электролизера вместе с водородом. Смесь этих газов также направляется в сборник 10.

Освобожденный от окиси пропилена электролит проходит через фильтр 11 и поступает в экстракторы 12 и 13, где из электролита экстрагируются некоторые побочные продукты, например пропиленгликоль. Из экстрактора 13 через теплообменник 6, подогреваемый за счет тепла, отводимого из электролизера с катодитом, раствор с помощью насоса 14 закачивается в мерник 3, где корректируется соляной кислотой. Из анодного пространства электролизера отводятся газы, содержащие наряду с непрореагировавшими пропиленом и пропаном такой побочный продукт, как дихлорпропан. Эти газы отводятся через крышку электролизера и поступают в холодильник 16, охлаждаемый водой. Большая часть дихлорпропана при этом конденсируется и отводится в сборник 15. Пропилен и пропан из холодильника 16 попадают в холодильник 17, в котором за счет циркуляции хладагента, подаваемого из холодильной машины 18, создается температура —40 °С, достаточная для окончательного отделения дихлорпропана. Очищенный пропилен насосом 14 снова подается в электролизер.

Расход электроэнергии на электролиз при выходе окиси пропилена 90% (считая на прореагировавший пропилен) составляет 4400 кВт·ч/т продукта.

#### 10.4. ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ

Основные исследования в этой области посвящены гидроксилированию ароматических соединений, например антрацена и его производных [93—95], производных бензола и нафталина [96, 97], а также толуола [98] и крезола [99].

Из соединений алифатического ряда изучено гидроксилирование углеводородов с конъюгированными двойными связями, например бутадиена-1,3 [100].

**Влияние условий электролиза.** Процесс электролиза обычно проводится с платиновыми или графитовыми анодами. Гидроксилирование толуола и крезола протекает при плотностях тока на аноде от 0,01 до 0,10 А/см<sup>2</sup> [98, 99].

По-видимому, наибольшее влияние на направление реакции анодного окисления и выход продуктов гидроксилирования оказывает состав раствора. Гомогенные растворы исходного соединения могут быть получены в органических или водно-органических растворителях. В качестве органического растворителя рекомендуется использовать ацетонитрил [93—95] или спирт [100]. Можно подвергать электролизу водные растворы, содержащие гидроксилируемые вещества в концентрациях, соответствующих их растворимости [96, 97] или эмульсии исходных соединений [98, 99].

Источником гидроксила является вода, в тех или иных количествах вводимая в органический растворитель. Вероятно, существует

оптимальное содержание воды в органическом растворителе, которое определяется не только растворимостью гидроксيليруемого продукта, но и направлением реакции, протекающей на аноде. Например, электрохимическое окисление антрацена в ацетонитриле было исследовано при концентрациях воды от 0,05 до 3 моль/л [93]. Максимальный выход антрахинона достигается при концентрации воды 1,8 моль/л. При дальнейшем повышении содержания воды в органическом растворителе начинается образование димеров и тримеров антрацена.

Для получения гидроксильных производных бутадиена-1,3 необходимо проводить электролиз водно-спиртовых, обычно водно-метанольных, растворов, так как в спиртовых растворах, не содержащих заметных количеств воды, образуются преимущественно продукты алкоксилирования [100].

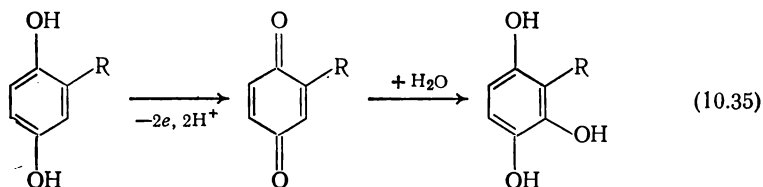
Электролитами в реакциях гидроксилирования служат обычно хлорная кислота [96, 97] и ее соли — перхлораты лития [95] или натрия [93]. Обычно концентрация хлорной кислоты не превышает 2 моль/л, а перхлоратов — 0,1—0,5 моль/л. При гидроксилировании в водных эмульсиях толуола и крезола электролитом служит 30%-ная серная кислота [98, 99]. Бутадиен-1,3 может гидроксилироваться как в сернокислых, так и в щелочных растворах [100].

Температура раствора, подвергаемого электролизу, зависит, вероятно, от свойств исходного продукта. Например, гидроксилирование толуола рекомендуется проводить при 30 °C [98], крезола — при 35 °C [99]. В то же время процесс гидроксилирования бутадиена-1,3 протекает при отрицательных температурах, соответствующих жидкому состоянию этого низкокипящего вещества [100].

**Примеры реакции анодного гидроксилирования.** Как правило, реакции гидроксилирования протекают с низкими выходами, не превышающими 20—30% [98, 99].

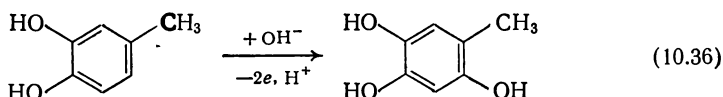
При электрохимическом гидроксилировании антрацена [93], 9,10-дихлор- и 9,10-дибромантрацена [95] основным, а в определенных условиях и единственным продуктом является антрахинон. 1,5-Дигидроксиантралин при электролизе на аноде присоединяет OH-группу в положение 4 нафталинового кольца, превращаясь в 1,4,5-тригидронафталин. Последний окисляется на аноде легче исходного продукта, образуя 5-гидрокси-1,4-нафтохинон.

Интересно поведение на аноде 2-замещенных гидрохинонов [96, 97]. 2-Нитро-2-карбокси- и 2-формилгидрохиноны ( $R = NO_2$ ,  $COOH$ ,  $CHO$  соответственно) на графитовом аноде в 2 M водном растворе хлорной кислоты присоединяют гидроксильную группу, по видимому, по следующей схеме:

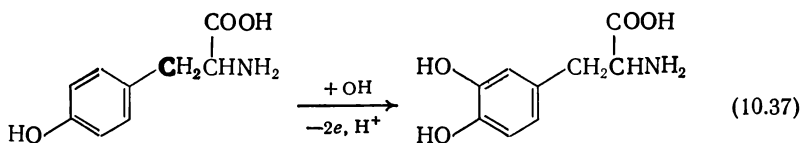


Если  $R = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{SO}_3\text{K}$  или  $\text{H}$ , то гидроксילирование не протекает, а имеет место лишь окисление в соответствующие бензохиноны. Образовавшиеся в результате реакции (10.35) тригидроксисоединения не являются стабильными продуктами, а подвергаются дальнейшему электрохимическому окислению в соответствующие оксихиноны.

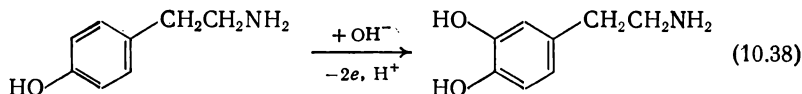
Несколько иначе ведут себя при электрохимическом окислении пирокатехины [97]. Если окисление пирокатехина в 1,2,4-тригидроксibenзол при контролируемом потенциале платинового анода в 2 *M* хлорной кислоте протекает достаточно быстро, то скорость окисления 4-метилпирокатехина значительно ниже:



Важную роль в биохимических процессах играет реакция электрохимического гидроксילирования пара-замещенного фенола тирозина. В 0,1 *M* хлорной кислоте тирозин на аноде гидроксилируется с выходом конечного продукта 5—10%:



С таким же выходом в аналогичных условиях протекает гидроксילирование тирамина [97]:



## 10.5. ЦИАНИРОВАНИЕ

Описано электрохимическое цианирование ароматических соединений: бензола, толуола, нафталина, антрацена, анизола, кумола, бифенила, *n*-ксилола, метокси- и диметоксибензолов, дифенилового эфира, *N,N*-диметил- и *N,N*-диэтиланилина, *N*-метил-*N*-этиланилина, бензиддиметиламина, дифениламина, метоксидифениламина [101, 103, 104], а также пиридина, урацила и 2,5-диметилфурана [105, 106].

Предложены два возможных механизма цианирования: разряд циан-иона с последующим гомолитическим замещением и окисление ароматического соединения с последующим взаимодействием образовавшегося катион-радикала с циан-ионом. Применительно к реакциям электрохимического цианирования ароматических соединений следует, по-видимому, отдать предпочтение механизму, связанному с образованием катион-радикалов.

Предпринята попытка классифицировать исходные ароматические соединения по их склонности к вступлению в реакции электрохимического цианирования:

Анизол  $\gg$  толуол  $>$  этилбензол  $>$  кумол  $\gg$  бензол  $\gg$  метилбензоат

Этот ряд соответствует изменению электронной плотности в кольце [101].

Обнаружена определенная корреляция между выходом по току продуктов цианирования ароматических соединений и окислительными потенциалами полуволны на платиновом аноде в растворе метилового спирта (рис. 10.8) [101].

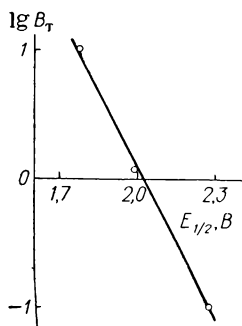
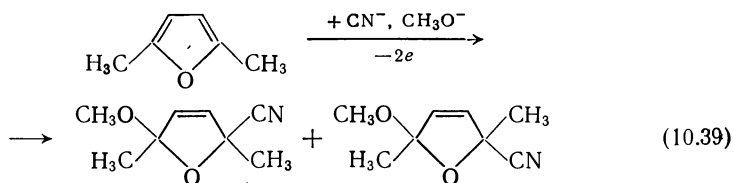


Рис. 10.8. Зависимость логарифма выхода по току ( $B_T$ ) продуктов цианирования от потенциала анода.

**Влияние условий электролиза.** Все реакции цианирования, как правило, проводятся на платиновых анодах [102—104]. Анодная плотность тока обычно не связана с природой подвергаемого цианированию вещества.

В качестве растворителя в процессах электрохимического цианирования используется метиловый спирт, а в отдельных случаях ацетонитрил [101—103, 105]. В метанольных растворах введение нитрильной группы в молекулу ароматического соединения происходит одновременно с введением метоксильной группы, образующейся в результате окисления растворителя. Типичным примером такой реакции является электрохимическое цианирование фурана [106]:

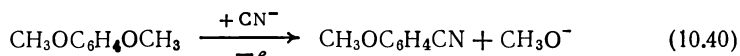


Электролит в реакциях электрохимического цианирования является одновременно источником цианирующих агентов. В качестве электролитов обычно используют цианид натрия, калия, тетраэтил-аммония или тетрафениларсония [101—104, 106]. Описан пример электрохимического цианирования в безводной синильной кислоте, в которую для повышения электропроводности добавляется серная кислота. Цианирование в метанольном растворе цианида калия можно проводить в присутствии небольших добавок хлорида меди. Иногда целесообразно проводить электролиз в атмосфере азота.

В большинстве случаев электрохимическое цианирование проводится при сравнительно невысоких температурах 20—35 °С. Иногда рекомендуется поддерживать температуру раствора 5—10 °С и даже ниже [101].

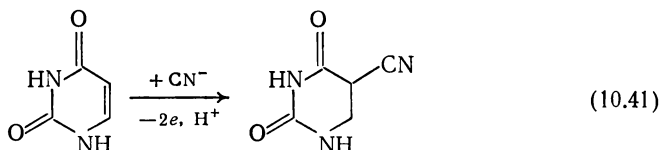
**Примеры процессов электрохимического цианирования.** При электрохимическом цианировании алкилзамещенных бензола выходы соответствующих нитрилов, как правило, невелики. Нитрильная группа предпочтительно занимает пара-положение по отношению к уже присутствующему в бензольном кольце заместителю, а доля мета-изомера обычно мала [101, 102]. Например, при электрохимическом цианировании толуола продукт реакции состоит из 67% пара-, 27% орто- и 5,4% мета-изомеров. При цианировании кумола содержание пара-, орто-, и мета-изомеров в смеси составляет соответственно 50,6, 35,6 и 13,8% [101]. Значительно более направленно протекает электрохимическое цианирование нафталина [102]. В данном случае 90% продукта приходится на 1-цианнафталин и лишь 10% на 2-цианнафталин. Более глубокие процессы замещения происходят при электрохимическом цианировании антрацена [103], когда с невысоким выходом удается получить 9,10-дицианантрацен.

Введение в бензольное кольцо метоксильных групп делает реакцию цианирования более направленной за счет замещения одной из групп  $\text{CH}_3\text{O}$ . Например, при цианировании *n*-диметоксибензола в ацетонитриле, содержащем в качестве электролита цианид тетраэтиламмония, выход анизонитрила достигает 95% при конверсии исходного продукта 47% [103]:

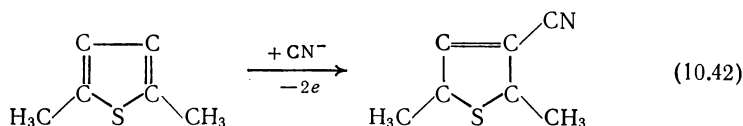


При электролизе дифениламина и его орто- и мета-производных цианирование бензольного кольца протекает с высоким выходом (44—61%), причем исключительно в пара-положение [104]. Если это положение занято другим заместителем, например метильной или метоксильной группой, то выход нитрила низок. Электролиз *N*-метилдифениламина в тех же условиях приводит к замещению в боковую цепь с образованием *N,N*-дифениламиноацетонитрила с выходом 65%.

Значительный практический интерес может представить, по-видимому, электрохимический метод синтеза важного препарата 5-цианурацила, при котором выход продукта цианирования достигает 95% [105]:



Описано электрохимическое цианирование 2,5-диметилтиофена при электролизе раствора цианида натрия в метиловом спирте [78]:





## 10.6. ТИОЦИАНИРОВАНИЕ И СЕЛЕНЦИАНИРОВАНИЕ

Электрохимическое тиоцианирование протекает с большей селективностью, чем цианирование, и в иных условиях. Изучено электрохимическое тиоцианирование фенола, анилина, *N*-метил-, *N*-этил-, *N,N*-диметил- и *N,N*-диэтиланилинов, *o*- и *m*-толуидинов, а также бутадиена-1,3 и стирола [107—110].

Можно предполагать, что тиоцианирование ароматических соединений протекает через стадию образования карбкатиона в результате окисления исходного вещества на аноде с последующим присоединением к этому карбкатиону группы  $\text{SCN}^-$ . Так, при тиоцианировании стирола первоначально в результате электрохимической реакции на аноде генерируется родан



который затем присоединяется к стиrolу с образованием дитиоцианата стирола [110].

Обычно процессы тиоцианирования проводятся на платиновых анодах в водных, ацетонитрильных или спиртовых растворах. В аналогичных условиях протекает и селеницианирование.

Тиоцианирование некоторых ароматических углеводородов отличается достаточной селективностью. Например, группа  $\text{SCN}^-$  при электрохимическом тиоцианировании замещенных бензола, как правило, становится в пара-положение, а выход соответствующих производных достигает 55—78% [107, 108] в ацетонитрильном растворе при использовании в качестве электролита тиоцианата лития, к которому для повышения электропроводности добавлен перхлорат лития.

В водном растворе, содержащем тиоцианат аммония и бутадие-1,3, после электролиза был обнаружен 1,4-дитиоцианбутен-2 с выходом 21,5% [109]:



Процессы тиоцианирования рекомендуется проводить при контролируемых потенциалах анода.

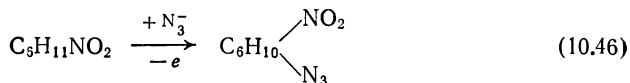
## 10.7. НИТРОВАНИЕ И АЗИДИРОВАНИЕ

Процессы электрохимического нитрования могут быть селективны лишь в узком диапазоне специально подобранных условий [111, 112].

Интересные наблюдения были сделаны при изучении электрохимического нитрования мезитилена [112]. Реакция в этом случае

[illegible]

Интересна реакция электрохимического азидирования, протекающая на платиновом аноде при электролизе водного раствора азидата натрия, содержащего нитроциклогексан [113]:

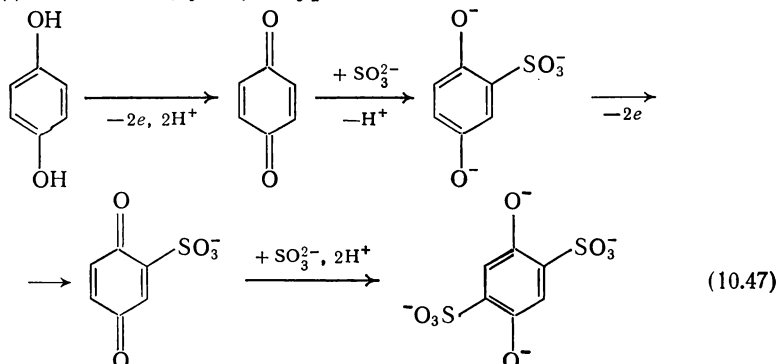


При окислении некоторых непредельных углеводородов (стирола, 1,1-дифенилэтилена, циклогексена, октена-1, циклооктена) в присутствии азида наблюдается образование димерных диазидосоединений [114].

## 10.8. СУЛЬФИРОВАНИЕ

Электрохимическое сульфирование гидрохинона [115] и *n*-фенилендиамина [116] протекает на графитовом аноде в водном растворе, содержащем в качестве электролита и сульфлирующего агента сульфат натрия.

Процесс электрохимического сульфирования гидрохинона может быть представлен следующим уравнением:

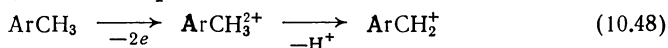


При исследовании процесса сульфирования *n*-фенилендиамина установлено, что ни органическое вещество, ни сульфит натрия не образуют предварительно каких-либо комплексов и, в отличие от электрохимического сульфирования гидрохинона, процессы сульфирования и переноса обоих электронов протекают в одну стадию [116].

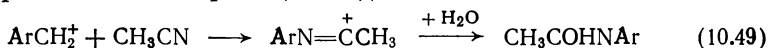
## 10.9. АЦЕТАМИДИРОВАНИЕ

Значительное внимание уделяется механизму электрохимического ацетидаирования [117—119]. Амидирующим агентом обычно является растворитель — ацетонитрил, поэтому исследователи стремятся объяснить участие растворителя в образовании ацетидаинопроизводного органического соединения.

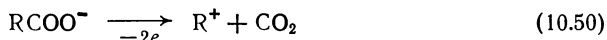
В настоящее время наиболее достоверным является механизм, согласно которому первичной реакцией на аноде является окисление органического вещества в карбокатион [117]:



Карбокатион взаимодействует с ацетонитрилом по реакции Риттера с образованием *N*-арилацетида:



Карбокатионы могут генерироваться не только при электрохимическом окислении углеводородов, но и при окислении на аноде карбоновых кислот [120—122]:



Отмечается, что с ростом длины цепи карбоновой кислоты, особенно при  $\text{C} \geq 8$ , выходы ацетидаинов резко падают как на графито-

вом [121], так и на платиновом [122] аноде. Уменьшение выхода продукта ацетиламидирования связывается с возможностью образования при окислении высокомолекулярных карбоновых кислот не карбокатионов, а радикалов в результате одноэлектронной электрохимической реакции с участием карбоксилата. Генерируемые таким образом радикалы в большей степени склонны к димеризации с образованием характерных продуктов электросинтеза Кольбе, чем к дальнейшему окислению в карбокатион [123].

Реакция ацетиламидирования является достаточно селективной лишь при определенных условиях.

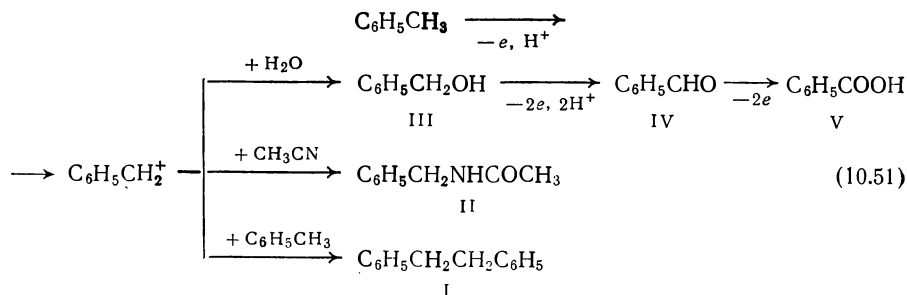
**Влияние условий электролиза.** В качестве материала анода рекомендуется использовать платину [117—119] или графит [121].

Реакции электрохимического ацетиламидирования обычно характеризуются не анодной плотностью тока, а потенциалом, от которого в основном зависит выход целевого продукта. Процессы ацетиламидирования со значительными выходами протекают в узком диапазоне, как правило, высоких положительных потенциалов анода, значения которых определяются природой исходного органического вещества. Поэтому в большинстве случаев электрохимическое ацетиламидирование рекомендуется проводить при контролируемом потенциале анода, значение которого устанавливается в зависимости от природы исходного соединения.

Растворителем и амидирующим агентом обычно является ацетонитрил. В качестве электролитов можно использовать перхлораты лития, натрия, тетраэтиламмония, а также нитрат лития или галогениды тетраэтил- и тетрабутиламмония [117, 119, 124]. В некоторых случаях ацетонитрил целесообразно насыщать галогеном, например иодом [124]. Весьма существенно на направление реакции электрохимического окисления органического вещества в ацетонитриле влияет присутствие воды. Как правило, процесс протекает наиболее селективно в сторону образования ацетиамидопроизводного лишь в безводных растворах [117, 118].

Процессы электрохимического ацетиламидирования рекомендуется проводить при температурах раствора 20—35 °C [118, 124].

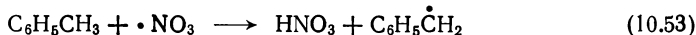
Роль некоторых из перечисленных выше условий электрохимического ацетиламидирования может быть проиллюстрирована данными (табл. 10.5) для случая толуола, окисление которого в ацетонитриле может приводить к образованию пяти продуктов [117, 118]:



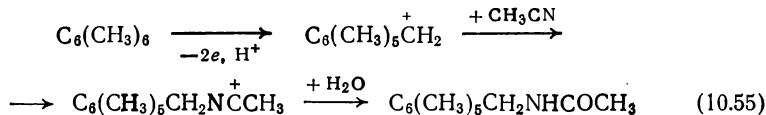
Анодное ацетамидирование толуола в ацетонитриле  
на платиновом аноде

| Электролит  | Содержа-<br>ние<br>воды,<br>моль/л | Потен-<br>циал<br>анода,<br>В | Содержание продуктов электролиза, % |      |      |      |      |
|---|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|------|------|------|------|
|   |                                    |                               | I                                   | II   | III  | IV   | V    |
| LiNO <sub>3</sub>   | 5,5                                | 2,7                           | 30,9                                | 37,0 | 3,7  | 16,1 | 12,3 |
| NaClO <sub>4</sub>  | 5,5                                | 2,7                           | 3,1                                 | 46,8 | 3,1  | 23,5 | 23,5 |
| LiClO <sub>4</sub>  | 5,5                                | 2,7                           | 3,3                                 | 43,1 | 9,9  | 18,3 | 25,4 |
|   | 0,1                                | 2,7                           | —                                   | 99,0 | —    | —    | —    |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> | 5,5                                | 1,6                           | 3,5                                 | 16,8 | 23,1 | 6,0  | 50,6 |
|   | 5,5                                | 1,8                           | 27,0                                | 23,8 | 31,1 | 13,6 | 4,5  |
|   | 5,5                                | 2,0                           | 14,3                                | 39,7 | 30,6 | 10,2 | 5,2  |
|   | 5,5                                | 2,4                           | 13,5                                | 26,9 | 25,0 | 13,5 | 21,1 |

Как следует из табл. 10.5, наибольшее влияние на выход *N*-бензилацетамида (II) оказывает концентрация воды в ацетонитриле. Выход *N*-бензилацетамида при снижении концентрации воды возрастает за счет снижения выхода кислородсодержащих продуктов электрохимического окисления толуола — бензилового спирта (III), бензальдегида (IV) и бензойной кислоты (V), в образовании которых вода участвует как источник кислорода. Не исключено, что высокий выход дибензила (I) в присутствии нитрата лития связан с радикальными реакциями, в которых участвуют радикалы  $\cdot\text{NO}_3$ :



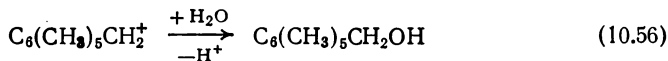
**Примеры реакций электрохимического ацетамидирования.** Из ароматических углеводородов, кроме толуола, электрохимическому ацетамидированию были подвергнуты *о*-, *м*- и *п*-ксилолы, дурол, гексаметилбензол [118, 119]. Выходы продуктов ацетамидирования ксилолов и дуrolа колеблются в пределах 36—53% при содержании целевого продукта в образовавшейся смеси 68—72%. Наиболее селективно и с наибольшим выходом протекает реакция ацетамидирования гексаметилбензола:



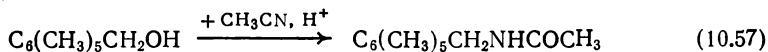
Выход пентаметилбензилацетамида по току составляет 70% при 100%-ном содержании целевого продукта.

При ацетамидировании гексаметилбензола обнаружена интересная особенность, объясняющая высокую селективность реакции.

Основной побочной реакцией при ацетикировании гексаметиленбензола является образование пентаметилбензилового спирта:



Соотношение ацетикида и спирта может быть 95 : 5. Однако если пентаметилбензиловый спирт ввести в раствор, подвергаемый электролизу, то происходит нуклеофильное связывание его ацетонитрилом [118]:

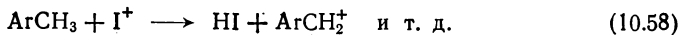


Протекание этой реакции, по-видимому, и способствует реакции окисления гексаметиленбензола в ацетонитриле практически только в сторону образования соответствующего ацетикида.

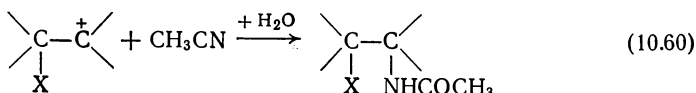
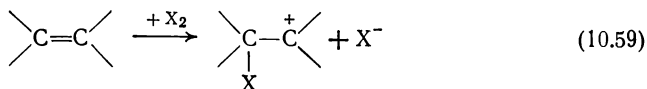
При окислении алкилбензолов с меньшим числом заместителей в бензольном кольце склонность к нуклеофильному связыванию спирта ацетонитрилом, вероятно, падает, что и приводит к образованию побочных продуктов и уменьшению выхода ацетикида.

Интересны данные об электрохимическом ацетикировании трициклического насыщенного углеводорода адамантана и его производных [125], при котором с выходом 75% образуется *N*-(адамантил-2)ацетикид. Ацетикирование 1-бромадамантана протекает с замещением брома и образованием с выходом 89% аналогичного продукта. Однако при ацетикировании 1-фтор- и 1-хлорзамещенных адамантанов галоген остается в молекуле адамантана и происходит ацетикирование с образованием соответствующих фтор- и хлор-*N*-(адамантил-1)ацетикидов с выходами 51 и 91%.

Описаны реакции галогенамикирования некоторых олефинов при электролизе нитрильных растворов, содержащих галогениды ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) или  $\text{I}_2$  [124], и алкилбензолов в присутствии  $\text{I}^-$  [126]. В последнем случае реакция *n*-ксилола и трифенилметана с катионом  $\text{I}^+$ , образовавшимся в результате окисления иодида ( $\text{I}^- - 2e \rightarrow \text{I}^+$ ), протекает аналогично описанным выше:



Применительно к олефинам процесс ацетикирования можно представить как взаимодействие карбокатиона, образующегося в результате электрофильной реакции между иодом, введенным в раствор, или галогеном, выделяющимся на аноде в результате электрохимической реакции  $2\text{X}^- - 2e \rightarrow \text{X}_2$  (где  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), с ацетонитрилом:



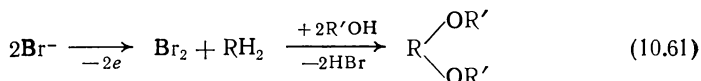
Наиболее селективно протекает реакция иодамидирования циклогексена, в результате которой образуется лишь один продукт — *транс*-1-иод-2-ацетамидоциклогексен [124].

При иодамидировании 1-фенилбутена-2 продуктом реакции является 1-фенил-2-иод-3-ацетамидобутан [124]. Аналогично, правда с более низкой селективностью, удастся синтезировать 1-фенил-2-хлор-3-ацетамидобутан. Однако при электролизе бромистого тетраэтиламмония в ацетонитриле, содержащем 1-фенил-бутен-2, бром-ацетамидирование вообще не протекает, а образуются 1-фенил-2-ацетокси-3-аминобутан и 1-фенил-2,3-дибромбутан [124].

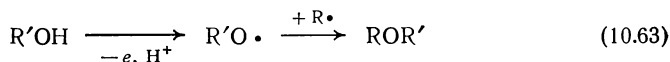
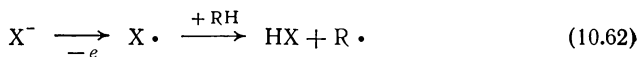
## 10.10. АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ

Успехи в области электросинтеза алкоксильных производных и изучения механизма процессов алкоксилирования за последние годы обобщены в обзоре [127], по которому и цитируются рассматриваемые ниже работы.

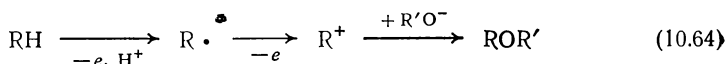
Относительно механизма процессов алкоксилирования высказываются различные точки зрения. Одна из существующих теорий рассматривает процесс алкоксилирования как вторичную химическую реакцию, протекающую с участием образующегося в результате электрохимической реакции на аноде какого-либо активного агента. Таким агентом может быть, например, молекулярный бром, получающийся при электролизе раствора бромида в соответствующем спирте  $R'OH$ , в котором растворено подвергаемое алкоксилорванию органическое соединение  $RH_2$ :



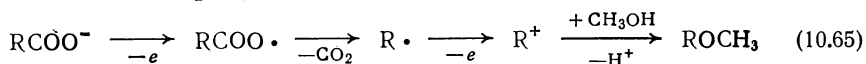
По другой теории реакция алкоксилорвания носит радикальный характер и может рассматриваться как взаимодействие генерируемых в результате электрохимического акта радикалов  $X\cdot$  с органическим веществом. В результате этой реакции образуется радикал, который вступает в гомолитическую реакцию с алкоксильным радикалом, возникающим при протекании параллельной электрохимической реакции окисления спирта  $R'OH$ :



В последние годы получили развитие представления, согласно которым возможно участие в реакциях алкоксилорвания карбкатионов, образующихся на аноде в результате электрохимического окисления органического вещества:



Карбокатионы могут генерироваться и при окислении карбоксилатов, образуя алкоксильные производные, являющиеся в данном случае побочными продуктами электросинтеза Кольбе:



По-видимому, протекание процесса алкоксилрования по какому-либо из рассмотренных выше механизмов определяется как природой исходного вещества, так и природой электролита. Однако можно утверждать, что стадия образования молекулярного галогена может иметь место лишь при электролизе галогенидов. Поэтому второй и третий механизмы из числа рассмотренных выше являются более предпочтительными и, вероятно, имеют более общий характер.

**Влияние условий электролиза.** Электрохимическое алкоксилрование проводят на анодах из платины, угля и графита [127—131]. При электрохимическом алкоксилровании гетероциклических соединений достаточно высокие выходы продуктов могут быть достигнуты как на платиновых, так и на графитовых анодах, особенно если в последнем случае электролизу подвергаются растворы, содержащие галогениды.

Электрохимическое алкоксилрование протекает в довольно широком диапазоне анодных плотностей тока: от 0,01 до 0,10 А/см<sup>2</sup>. От значения анодной плотности тока существенно зависит соотношение между продуктами реакций алкоксилрования и алкоксидимеризации, если эти реакции могут протекать одновременно. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с понижением анодной плотности тока выход продуктов побочной реакции алкоксидимеризации, как правило, возрастает.

Источником метоксилирующего агента в составе раствора, в котором проводят алкоксилрование, является метиловый спирт, одновременно служащий растворителем для органического вещества и электролита. Процесс этоксилирования соответственно проводят в среде этилового спирта.

На основе высших и ароматических спиртов трудно создать хорошо проводящие ток системы, пригодные для реакций алкоксилрования. Поэтому, например, реакцию электрохимического бензоксидирования проводят при электролизе диметилформамидных растворов, содержащих бензиловый спирт.

Наиболее распространенными электролитами в реакциях электрохимического алкоксилрования гетероциклических соединений являются бромиды, главным образом бромид аммония. Попытки использовать в качестве электролитов спиртовые растворы солей азотной, серной и карбоновых кислот неизменно приводили к уменьшению выходов алкоксизамещенных.

Для электрохимического алкоксидирования углеводов трехатомных аминов, эфиров, дикеталей могут быть рекомендованы спиртовые растворы щелочей или алкоголятов.

На направление реакции алкоксилрования существенное влияние оказывает концентрация исходного органического соединения.

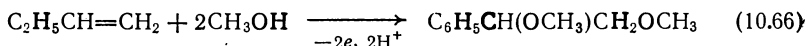


Как правило, если реакции алкоксилирования сопутствует реакция алкоксидимеризации, то возрастание концентрации исходного органического соединения способствует повышению скорости последней.

Электрохимическое алкоксилирование гетероциклических соединений в большинстве случаев рекомендуется проводить при низких температурах: до  $-20 \div -25^\circ\text{C}$ . Низкие температуры ( $-10 \div -15^\circ\text{C}$ ) целесообразно поддерживать и в тех случаях, когда в реакциях участвуют низкокипящие вещества, например бутадие-1,3, с целью уменьшения их летучести и повышения растворимости. Не рекомендуется проводить реакции алкоксилирования при температурах выше  $20-25^\circ\text{C}$ .

**Примеры электрохимического алкоксилирования органических соединений.** Наиболее подробно изучено электрохимическое метоксилирование ариллазамещенных непредельных углеводородов: стирола и его производных, стильбена.

В результате электрохимического метоксилирования стирола образуется с выходом 20% диметоксифенилэтан:



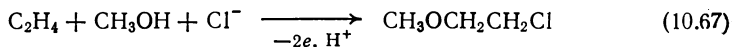
$\alpha$ -Метилстирол и 1,1-дифенилэтилен превращаются соответственно в диметилловый эфир 1-метил-1-фенилэтиленгликоля (с выходом 15%) и диметилловый эфир 1,1-дифенилэтиленгликоля (с выходом 23%). При электрохимическом этоксилировании стирола получены метан, этан, диэтиловый эфир стиролгликоля, *мезо*-1,4-диэтоксид-2,3-дифенилбутан и продукты конденсации ацетальдегида, образующегося в результате разложения этоксирадикалов. Исследования по электрохимическому метоксилированию стильбена указывают на возможность получения с удовлетворительным выходом диметоксидифенилэтана.

Электрохимическое метоксилирование циклоалкенов дает соответствующие моно- и дизамещенные. Например, из циклогексена образуются 1-метоксициклогексен-2 и 1,1-диметоксициклогексен-2, а в некоторых случаях и 3-метоксициклогексен-1. Из 1-этилциклогексена-1 можно получить 1-(1-метоксиэтил)циклогексен-1, 1-этил-3-метоксициклогексен-1 и 1-метокси-2-этилциклогексен-2. При метоксилировании 2-метилпентена-2 с общим выходом 71% образуются три продукта: 2-метил-3-метоксипентен-1, 2-метил-2,3-диметоксипентен-1 и 2,2-диметоксипентен-2. 3,4- и 3,6-Диметоксициклогексены образуются в результате электрохимического метоксилирования циклогексадиена.

Некоторое количество продукта присоединения в положение 1,4 обнаруживается при электролизе метанольного раствора бутадие-1,3, хотя для этого случая более характерна реакция метоксидимеризации.

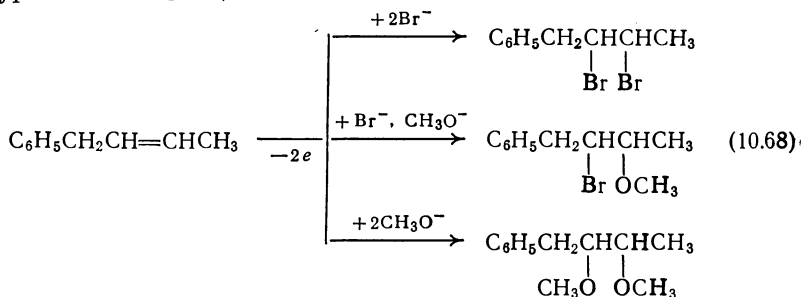
При электрохимическом метоксилировании возможно образование бифункциональных соединений в результате присоединения к молекуле двух различных заместителей. Например, при электро-

лизе насыщенного хлористым водородом и этиленом метилового спирта на аноде наряду с дихлорэтаном образуется метоксихлорэтан:



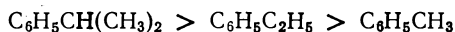
При электролизе метанольного раствора 1-фенилбутена-2, содержащего бромид тетраэтиламмония и перхлорат натрия, наряду с 1-фенил-2,3-дибромбутаном (35%) образуются 1-фенил-2-бром-3-метоксибутан (50%) и 1-фенил-2,3-диметоксибутан (27%).

Реакция бромметоксилирования может быть выражена следующим уравнением [132, 133]:



Гидроксиметоксилирование протекает с образованием 1-гидрокси-4-метоксибутена-2 при электролизе метанольного раствора едкого кали, содержащего бутadiен-1,3.

Довольно подробно изучено электрохимическое алкоксилирование ароматических углеводородов. Бензол не вступает в реакции электрохимического алкоксилирования, тогда как его производные реагируют при электролизе с образованием метоксизамещенных [127, 134, 135]. Путем электрохимического метоксилирования толуола, этилбензола и кумола получены с низкими выходами соответственно метилбензиловый эфир, 1-метокси-1-фенилэтан и  $\alpha$ -метоксиизопропилбензол. Активность алкилбензолов в реакции алкоксилирования (табл. 10.6) падает в ряду:



При электрохимическом метоксилировании антрацена и 9,10-диметилантрацена соотношение между *цис*- и *транс*-диметоксизамещенными составляет соответственно 3 : 1 и 5 : 1. Если метоксилированию подвергать диэтилпропил- и дифенилантрацены, то соотношение между *цис*- и *транс*-изомерами меняется в пользу последнего, приближаясь к 1 : 1 [134].

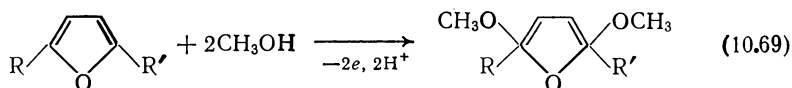
Реакции с участием тетралина, индана и дифенилметана приводят к образованию соответствующих  $\alpha$ -метиловых эфиров с низкими выходами [135]. Если в метанольном растворе тетралина присутствуют цианиды, то при потенциалах анода около 2,5 В кроме метоксильных производных в растворе появляются продукты электрохимического цианирования, например 6-циантетралин.

Таблица 10.6

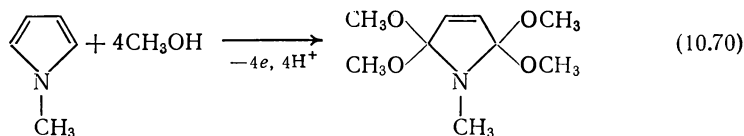
Зависимость выхода продуктов алкоксилирования моноалкилбензолов от температуры раствора, природы и концентрации электролита

| Исходный алкилбензол | Выход по току при 0 °С,<br>%       |                                   |                                   |                                  | Выход по току при 10 °С,<br>%      |                                   |                                   |                                  |
|----------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
|                      | 0,05 моль/л<br>CH <sub>3</sub> ONa | 0,1 моль/л<br>CH <sub>3</sub> ONa | 0,05 моль/л<br>NH <sub>4</sub> Br | 0,1 моль/л<br>NH <sub>4</sub> Br | 0,05 моль/л<br>CH <sub>3</sub> ONa | 0,1 моль/л<br>CH <sub>3</sub> ONa | 0,05 моль/л<br>NH <sub>4</sub> Br | 0,1 моль/л<br>NH <sub>4</sub> Br |
| Толуол . . . . .     | 5,2                                | 3,8                               | 10,8                              | 8,3                              | 7,3                                | 4,5                               | 13,0                              | 9,7                              |
| Этилбензол . . . . . | 10,6                               | 7,8                               | 16,0                              | 13,7                             | 10,6                               | 7,8                               | 16,7                              | 14,7                             |
| Кумол . . . . .      | 13,4                               | 10,6                              | 23,0                              | 20,1                             | 13,8                               | 11,0                              | 24,4                              | 20,3                             |

Значительное число работ посвящено электрохимическому алкоксилированию гетероциклических соединений, главным образом фурана и его производных (табл. 10.7):



Если при электрохимическом метоксилировании соединений фуранового ряда происходит, как правило, присоединение двух метоксильных групп, то при электролизе метанольных растворов *N*-метилпиррола на аноде образуется тетразамещенное производное 2,2,5,5-тетраметокси-3-пирролин:



2,6-Диметоксипиридин подвергается электрохимическому метоксилированию, превращаясь в 2,3,5,6-тетраметоксипиридин и 2,3,3,5,6-пентаметоксиазоциклогексадиен-1,4.

Алкоксилирование тиофена сопровождается образованием  $\gamma$ -дикарбонильных соединений, хотя в некоторых случаях и удается сохранить пятичленный гетероцикл. Например, электрохимическим метоксилированием тиофена можно получить 2,5-диметокси-2,5-дигидротиофен с выходом 36%. При метоксилировании 2,5-диметилтиофена в спиртовых растворах метилата, перхлората или ацетата натрия, нитрата аммония образуется 2-метоксиметил-5-метилтиофен.

Если электрохимическое алкоксилирование проводится при электролизе метанольных растворов бромидов или цианидов, то одновременно с метоксильной группой в гетероцикл вводятся бромидная и цианидная группы.

Метоксилирование метилового эфира 3-(5-метил-2-тиенил)пропеновой кислоты также связано с разрывом цикла и образованием

не содержащего серы, но включающего метоксильную группу продукта — метилового эфира 4,7-диоксо-5-октенкарбоновой кислоты.

Процесс электрохимического метоксилирования 1-(3-тиенил)этил-ацетата также связан с отщеплением серы и образованием с выходом 46% 3-диметоксиметил-4-ацетокси-2-пентен-1-алдиметилацетата.

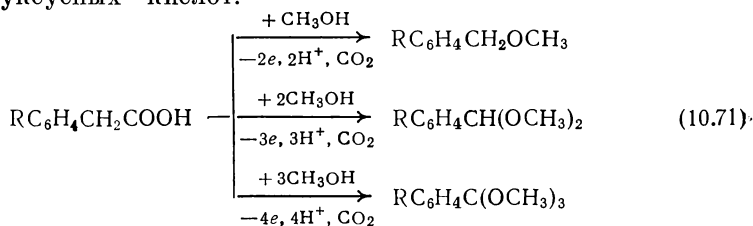
Изучено электрохимическое бромалкоксилирование производных группы пирана. При электролизе спиртового раствора, содержащего бромид аммония и в эквимолекулярном количестве 2-алкокси- $\Delta^5$ -дигидропираны, получен ряд 2,6-диалкокси-3-бромтетрагидропиранов. Максимальный выход бромалкоксильного производного 45%.

Описано электрохимическое метоксилирование гидрированных гетероциклических соединений тетрагидрофурана и тетрагидротиафена, в результате которого с низкими выходами образуются соответственно  $\alpha$ -метокситетрагидрофуран и  $\alpha$ -метокситетрагидротиафен.

Источником алкоксилирующих агентов могут служить не только спирты, но и кислоты. Например, описано алкоксилирование пиридина при электролизе водного или этанольного раствора натриевой соли метоксипропионовой кислоты. Продуктом реакции является  $\beta$ -метоксиэтилпиридин.

Метоксиуглеводороды и некоторые их производные образуются при окислении на аноде в метанольном растворе кислот общей формулы  $RC_6H_4CH_2COOH$ , где  $R = Cl, Br, CH_3COO, C_6H_5COO$ .

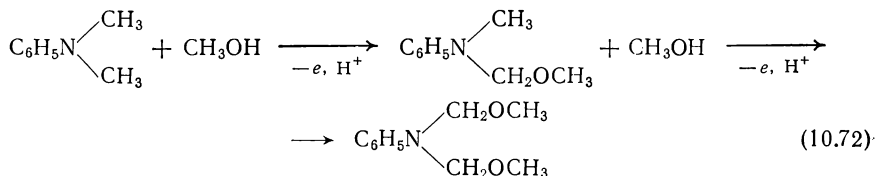
Метоксильная группа может замещать не только карбоксильную, но и водород боковой цепи. Этот случай особенно характерен для фенилкусусных кислот:




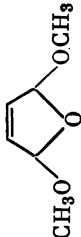
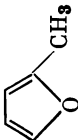
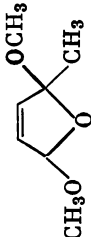
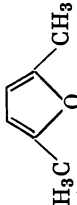
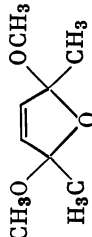
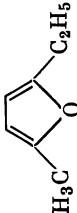
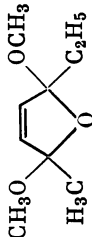
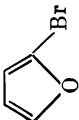
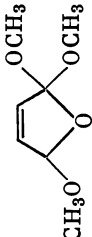
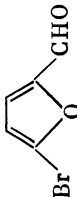
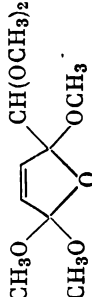
где  $R = CH_3O, N(CH_3)_2$ .

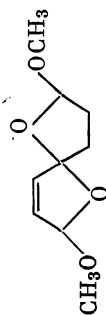
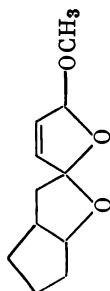
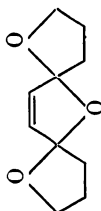
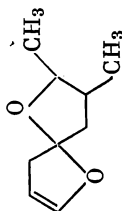
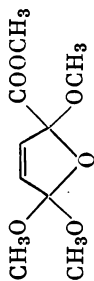
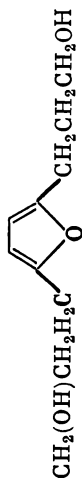
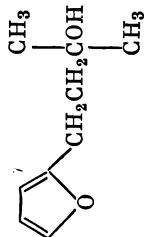
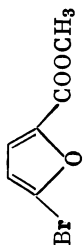
Основными продуктами анодного окисления некоторых  $\alpha$ -кетокислот  $RCO_2COOH$  в метанольных растворах являются метиловые эфиры  $RCO_2OCH_3$ , которые образуются с выходами 65—81,5% [138]. Выход эфиров возрастает в ряду  $R: CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7$ .

Из азотсодержащих органических соединений наибольшее внимание уделялось аминам. Электрохимическим метоксилированием  $N,N$ -диметиланилина получена смесь  $N$ -метоксиметил- $N$ -метиланилина и продукта более глубокого алкоксилирования  $N,N$ -(диметоксиметил)анилина в соотношении 6:1:



Электрохимическое алкоксилирование производных фурана на графитовом аноде в метиловом спирте \*

| Исходное вещество   | Продукт электролиза   | Электролит              | Выход по току (по веществу), % |
|---|---|-------------------------|--------------------------------|
|  |  | $\text{NH}_4\text{Br}$  | (92)                           |
|  |  | $\text{CH}_3\text{ONa}$ | (24)                           |
|  |  | $\text{CH}_3\text{ONa}$ | (34)                           |
|  |  | $\text{CH}_3\text{ONa}$ | (24)                           |
|  |  | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | (72)                           |
|  |  | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | (60)                           |



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(40,5)

NH<sub>4</sub>Br

(53)

NH<sub>4</sub>Br

64,5  
(70)

NH<sub>4</sub>Br

72,5

NH<sub>4</sub>Br

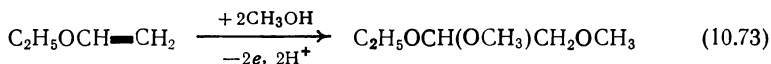
74,0

\*Цитируется по [127].

Аналогичным путем из *N,N*-диметилбензиламина могут быть синтезированы  $\alpha$ -метокси-*N,N*-диметилбензиламин и *N*-метокси-*N*-метилбензиламин, а из *N*-бензил-*N*-метилэтанолamina — 3-метил-2-фенилоксазолидин, 3-бензилоксазолидин и *N*-метоксиметил-*N*-метилбензиламин. Электрохимическое метоксилирование циклогексизоцианата протекает с малым выходом метоксилированных продуктов (20%), причем в смеси идентифицировано семь различных соединений, из которых пять оказались метоксидами.

При электрохимическом метоксилировании простых эфиров, например, диметилового эфира резорцина с выходом 67% образуется 2,3,3,6,6-пентаметоксициклогексадиен-1,4, а также некоторое количество 1,2,4-триметоксибензола. При метоксилировании 1,4-диметоксибензола с выходом 88% удается синтезировать 3,3,6,6-тетраметоксициклогексадиен-1,4. Анодное метоксилирование 9,10-диметоксianтрацена приводит к образованию 9,9,10,10-тетраметоксн-9,10-дигидроантрацена с выходом 32%. При электрохимическом метоксилировании анизола в щелочном растворе образуются *o*-, *m*- и *p*-диметоксибензолы в соотношении 39 : 3 : 58 [139].

Исследовано также электрохимическое алкоксилирование виниловых эфиров общей формулы  $\text{ROCH}=\text{CH}_2$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\Delta^2$ -тетрагидропиранил, 1-этоксициклогексенил, метил-1-деценил. Для  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  реакцию метоксилирования можно представить следующим образом:

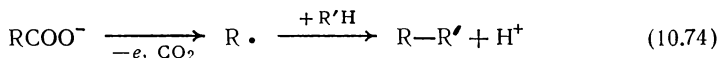


Выход 1-этокси-1,2-диметоксиэтана достигает на платиновом аноде 60—66%.

Выход триэтилалкоксилана при электрохимическом алкоксилировании триэтилсилана колеблется в пределах 30—80% [140]. Попытки электрохимического алкоксилирования в среде *трет*-бутилового спирта успеха не имели.

#### 10.11. АЦЕТОКСИЛИРОВАНИЕ И БЕНЗОИЛОКСИЛИРОВАНИЕ

Представления об этих реакциях как о вторичных процессах, протекающих с участием генерируемых в результате электрохимического акта радикалов



где  $\text{RCOO}^-$  — карбоксилат,  $\text{R}'\text{H}$  — органическое соединение, развивавшиеся ранее, в последние годы ставятся под сомнение, во всяком случае в отношении ацетоксилирования ароматических соединений [147—150], арилолефинов [152], циклических непредельных углеводородов [153]. Получают развитие теории, основанные на возможности первичного окисления на аноде органического вещества

с образованием карбокатиона, взаимодействующего с карбоксилатом по механизму электрофильного замещения [141, 149]:



Одним из основных доводов в пользу данного механизма реакции является возможность протекания ее при потенциалах менее положительных, чем значения, соответствующие потенциалу окисления аниона карбоксилата, при котором происходит образование продуктов электросинтеза Кольбе. О том, что это действительно так, свидетельствуют данные, приведенные в табл. 10.8 и характеризующие реакции ацетоксилирования ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) некоторых ароматических углеводов [142].

Вероятно, однако, нельзя свести процессы ацетоксилирования и бензоилоксилирования лишь к ионному механизму. По-видимому, механизм процесса в значительной степени зависит от природы органического соединения, карбоксилата, потенциала анода и некоторых других факторов. В некоторых случаях, особенно для алифатических углеводов и их производных, должен быть принят либо радикальный, либо смешанный ионно-радикальный механизм. Более подробный анализ механизма процесса сделан в обзорах [153—156].

Условия проведения реакций ацетоксилирования и бензоилоксилирования зависят главным образом от природы органического вещества.

**Влияние условий электролиза.** В качестве материала анода рекомендуется использовать платину [144—146, 151—153], графит [144, 146, 148], двуокись свинца [166]. Материал анода влияет не только на выходы продуктов ацетоксилирования, но и на направление анодной реакции. Характерным примером может служить реакция окисления некоторых ароматических углеводов и их галогенпроизводных на платиновом и графитовом анодах (табл. 10.9) [160].

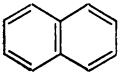
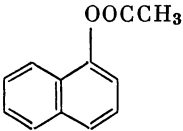
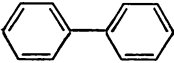
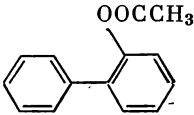
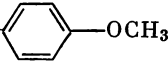
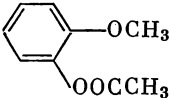
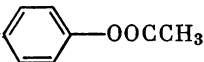
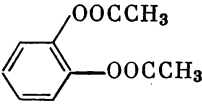
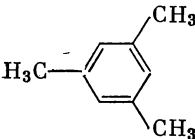
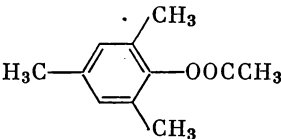
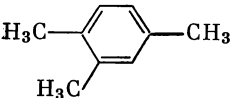
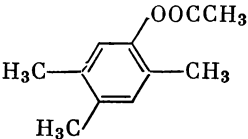
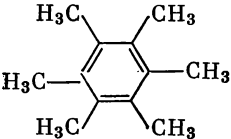
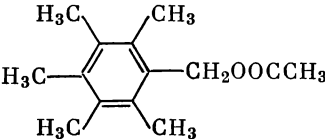
Как видно из табл. 10.9, реакция ацетоксилирования во всех изученных случаях протекает селективно лишь на платиновом аноде. Высокое содержание ацетоксильного замещенного в смеси продуктов электролиза наблюдается и при электролизе с графитовым анодом, но только для анизол и нафталина. Преимущественное образование ацетоксильных замещенных при окислении анизол и нафталина связано, вероятно, с низким потенциалом окисления этих углеводов, который в опытах по препаративному электросинтезу составляет 1,5 В [142].

В литературе отсутствуют данные о влиянии анодной плотности тока и потенциала анода на направление реакций ацетоксилирования и бензоилоксилирования. Обычно процессы ацетоксилирования проводят при относительно небольших плотностях тока: от 0,02—0,03 [163, 168, 172] до 0,05—0,10 А/см<sup>2</sup> [160, 165, 173]. Очевидно, верхний предел анодной плотности тока определяется значениями потенциалов, при которых на аноде еще не протекает реакция Кольбе, т. е. плотность тока должна соответствовать потенциалам



**Ацетоксилирование ароматических углеводородов  
на платиновом аноде в уксусной кислоте**

Концентрация исходного органического вещества 0,025 моль/л, концентрация безводного ацетата натрия 0,05 моль/л.

| Исходное вещество   | Продукт электролиза   | Потенциал<br>анода, В | Выход<br>по току,<br>% |
|---|---|-----------------------|------------------------|
|    |    | 1,0                   | 24                     |
|    |    | 1,91                  | 37                     |
|    |    | 1,67                  | 40                     |
|    |    | 1,30                  | 17                     |
|   |   | 1,65                  | 29                     |
|  |  | 1,70                  | 46                     |
|  |  | 1,50                  | 56                     |

**Состав продуктов окисления некоторых углеводов  
в безводной уксусной кислоте, содержащей ацетат натрия**

| Исходный продукт | Графитовый анод                 |                                     | Платиновый анод                 |                                     |
|------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
|                  | выход продукта метилирования, % | выход продукта ацетоксилирования, % | выход продукта метилирования, % | выход продукта ацетоксилирования, % |
| Бензол           | 89                              | 11                                  | 0                               | 100                                 |
| Хлорбензол       | 34                              | 66                                  | 0                               | 100                                 |
| Бромбензол       | 69                              | 31                                  | 1                               | 99                                  |
| Анизол           | 0                               | 100                                 | 0                               | 100                                 |
| Нафталин         | 10,8                            | 89,2                                | 1,3                             | 98,7                                |

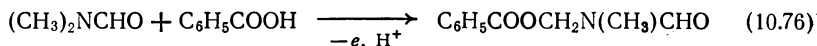
анода  $< 2,0$  В. При этом какая-либо корреляция материала анода и плотности тока, оптимальной для процесса ацетоксилирования или бензоилоксилирования, отсутствует.

Значительную роль играет состав раствора, подвергаемого электролизу. Как правило, реакция ацетоксилирования проводится при электролизе безводных растворов уксусной кислоты, содержащих в качестве проводящих ток электролитов ацетаты натрия, калия, *n*-толуолсульфонат тетраметиламмония, нитраты лития, аммония и тетраметиламмония, хлорид аммония, перхлораты лития и тетрабутиламмония [146], тетрафторборат тетрабутиламмония [142—148, 158, 159, 165—168]. В некоторых случаях в уксуснокислый раствор соли вводится уксусный ангидрид для более полного удаления следов влаги [173].

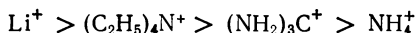
Реакции электрохимического бензоилоксилирования протекают при электролизе бензойной кислоты в диметилформамиде [170, 174, 175], ацетонитриле [169, 171], либо в смесях бензол — диметилформамид, диметилсульфоксид — диметилформамид, ацетонитрил — диметилформамид [171], ацетонитрил — уксусная кислота [143].

Электролитами в реакциях бензоилоксилирования являются хлориды или бромиды лития, нитрат лития, хлорид тетраэтиламмония, перхлораты лития и тетраэтиламмония [143, 168—171, 175]. В некоторых случаях роль токопроводящей добавки к ацетонитрилу или диметилформамиду выполняет триэтиламин [141, 170]. Как и при электролизе уксусной кислоты, необходимо стремиться к максимальному обезвоживанию ацетонитрила или диметилформамида.

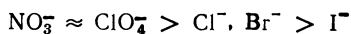
Выход продуктов бензоилоксилирования зависит от природы катиона и аниона. Например, при бензоилоксилировании диметилформамида [169] выход *N*-бензоилоксиметил-*N*-метилформамида



падает в ряду катионов



и в ряду анионов



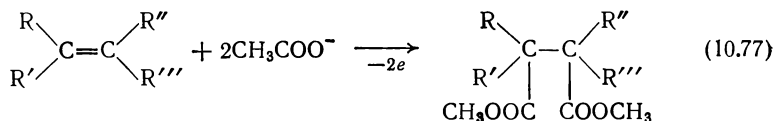
Процессы электрохимического ацетоксилирования и бензоилоксилирования, как правило, протекают при сравнительно невысоких температурах раствора 20—35 °С [145, 157, 164, 172], хотя в отдельных случаях рекомендуется 40—60 °С [153], а при препаративном ацетоксилировании нафталина даже 77—90 °С [173].

**Примеры электрохимического ацетоксилирования и бензоилоксилирования.** Основные исследования в области электрохимического ацетоксилирования посвящены ароматическим углеводородам. Наиболее подробно изучено ацетоксилирование бензола [160] и его алкилзамещенных: толуола [146], анизола [168], *n*-ксилола [146], мезитилена [145, 146, 160], дуриола [145, 146], гексаметилбензола [145—147]. Кроме того, рассмотрены условия ацетоксилирования нафталина [160, 168, 173], антрацена, индана [151], 2-*трет*-бутилиндана [166], 1-*трет*-бутилаценафта [167], 9,10-диметилантрацена [143]. Практически во всех этих процессах можно подобрать условия селективного введения ацетоксильной группы в ядро, либо в боковую цепь.

Бензоилоксилирование ароматических углеводородов протекает со значительно меньшей эффективностью, чем ацетоксилирование. Так, выход соответствующих бензоксилатов при бензоилоксилировании толуола, этилбензола, кумола и нафталина в ацетонитрильном растворе низок [141].

Исследовалось электрохимическое ацетоксилирование алифатических и алициклических углеводородов.

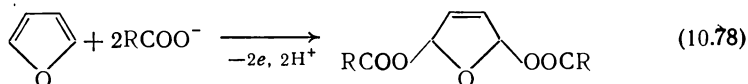
Интересны реакции ацетоксилирования и бензоилоксилирования аридалифатических непредельных углеводородов. Например, при окислении три- и тетра-*n*-анизилэтиленов происходит отщепление двух электронов с образованием дикатиона, реагирующего с присутствующим в растворе ацетатом [152]:



где  $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}''' = \text{H}$  или  $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{R}''' = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ .

Диацетаты получают при электрохимическом окислении циклокатетраена [153].

Изучалось электрохимическое ацилоксилирование [162, 164] и бензоилоксилирование [174, 175] гетероциклических соединений. При окислении фурана, растворенного в диметилформамиде, содержащем кислоту, происходит следующая реакция:

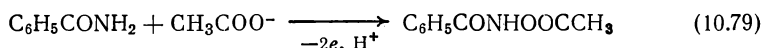


Достаточно высокие выходы 2,5-диацилокси-2,5-дигидрофуранов (40—42%) достигнуты при электролизе растворов, содержащих валериановую, коричную, 2-тиофенкарбоновую и некоторые другие кислоты [162, 164]. Аналогичные реакции протекают и при электролизе диметилформамидных растворов фурана в присутствии ароматических кислот [174, 175]. Замена диметилформамида на ацетонитрил приводит к понижению выхода продуктов бензоилоксилирования [175].

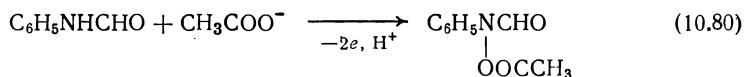
Описано электрохимическое ацетоксилирование и бензоилоксилирование некоторых функциональных органических соединений. Например, при ацетоксилировании диэтилового эфира [157] образуется  $\alpha$ -ацетоксиэтиловый эфир, при разложении которого над хлоридом кальция при 250 °C можно получить этилвиниловый эфир.

Рассматриваются условия электрохимического ацетоксилирования амидов [158] общей формулы  $R[C(O)-NHR']_{1+4}$ , при котором ацетоксигруппа замещает атом H с образованием соединений общей формулы  $R[C(O)N(R')OOCCH_3]_{1+4}$ , где R, R' = H, алкил, арил, циклоалкил.

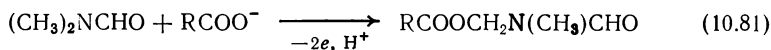
Например, из бензамида (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = H) в результате электрохимического ацетоксилирования получается ацетат бензгидроксамовой кислоты:



При нагревании в присутствии этилового спирта из продукта электролиза можно получить фенилэтилуретан. Аналогично из форманилида при электролизе образуется *N*-ацетоксиформанилид:

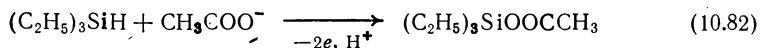


Диметилформамид при электролизе в присутствии ароматической кислоты подвергается ароилоксилированию [169]:



Выходы *N*-ароилоксиметил-*N*-метилформамидов велики и достигают, например, в случае *N*-бензоилоксиметил-*N*-метилформамида (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 90%.

Описана реакция электрохимического ацетоксилирования триэтилсилана, в результате которой можно получить триэтилацилокси-силан [165]:



В последнее время значительное внимание уделяется изучению стереоизомерии анодного ацетоксилирования [148, 153, 166—168]. При этом показано влияние материала анода и адсорбционных явлений на направление реакции. На всех исследованных анодах (платина, графит, двуокись свинца) соотношение *цис*- и *транс*-продуктов

выше, чем в гомогенных реакциях ацетоксилирования 2-*трет*-бутиллиндана и 1-*трет*-бутилаценафтена, протекающих, например, с участием тетраацетата свинца [148, 166]. В то же время соотношение *цис*- и *транс*-продуктов ацетоксилирования 1-*трет*-бутилаценафтена, образующихся на платиновом аноде, выше, чем на графитовом. По-видимому, это свидетельствует о глубокой, но еще не вполне выясненной связи между адсорбционными процессами и стереоизомерией продуктов ацетоксилирования.

Интересно, что введение в раствор сильно адсорбирующихся на аноде добавок даже в очень незначительных количествах способно вызвать довольно резкие изменения в выходах и соотношении изомеров различных ацетоксизамещенных в ароматическом ядре [168].

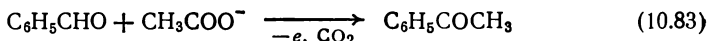
#### 10.12. ПРОЧИЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ И ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Среди других реакций электрохимического замещения и присоединения можно отметить электрохимическое алкилирование [160, 176—178] и арилирование [179], а также пиридинизацию [184, 185].

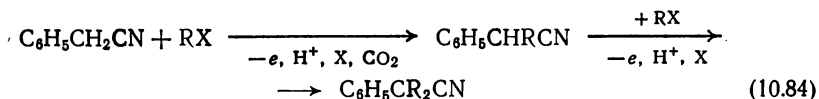
Исследовано электрохимическое алкилирование некоторых ароматических углеводородов: бензола, хлорбензола, бромбензола, анизола, нафталина [160]. На графитовом аноде выход продукта метилирования бензола достигает 89%, а бромбензола — 69%. Анизол вообще не метилируется.

При электролизе растворов пропионовой и масляной кислот в присутствии пиридина происходит алкилирование последнего [178].

Интересны реакции алкилирования бензальдегида [176] и фенилацетонитрила [177]. В первом случае образуется ацетофенон



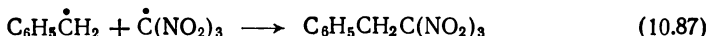
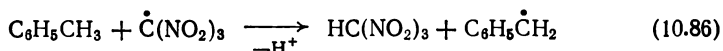
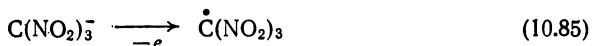
а во втором — диалкилфенилацетонитрилы:



где  $\text{RX} = \text{CH}_3\text{Cl}, \text{CH}_3\text{Br}, \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}, \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ .

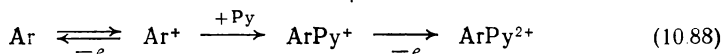
Выход, например, диметилфенилацетонитрила достигает 93% при использовании хлористого метила. Если вместо хлористого метила применять бромистый, то преимущественно образуется монометилфенилацетонитрил.

При электрохимическом окислении тринитрометана в присутствии толуола протекает реакция нитрометилирования [180]



Выход фенилтринитроэтана достигает 30%.

В последнее время проявляется интерес к открытой ранее Лундом реакции пиридинизации [181], механизм которой основан на представлениях о первичном окислении ароматического углеводорода в карбкатион [182, 183] с последующим нуклеофильным взаимодействием этого карбкатиона с пиридином:



Образовавшийся катион в дальнейшем может терять протон или вступать во вторую реакцию с нуклеофилом. Данная реакция рассмотрена в примере окисления в присутствии пиридина 9,10-дифенилантрацена [183].

При анодном окислении *N*-бензилиден-*n*-анизидина в ацетонитриле подобная реакция также может протекать с участием пиридина и образованием пиридилизированных оснований Шиффа, в которых пиридиновая группа находится в орто-положении к азометиновому *N*-атому в анизидиновом кольце.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Simons J. J.* Electrochem. Soc., 1949, v. 95, p. 47. — 2. *Ватанабэ Н.*, Денки караку, 1968, т. 36, № 3, с. 172—186; № 4, с. 264—269; *Heinrich L.* Chemia fluoru i. jegozwiuzki Organiczne. Wroclaw, 1971, S. 147—167. — 3. *Zuliani G., Pizzolotto G.* Nuova chim., 1972, v. 48, № 2, p. 47. — 4. *Бухтиаров А. В., Рожков И. Н., Кнунянц И. Л.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 4, с. 781—785. — 5. *Marcoux L., Fritsh J., Adams R. J.* Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5767. — 6. *Рожков И. Н., Бухтиаров А. В., Гальперн Е. Г., Кнунянц И. Л.* ДАН СССР, 1971, т. 199, № 2, с. 369—372. — 7. *Рожков И. Н.* Вторая Всесоюзная конференция по химии фторорганических соединений. Киев, «Наукова думка», 1973, с. 17—18. — 8. *Burdon J., Parsons I., Tatlow J.* Tetrahedron, 1972, v. 28, № 1, p. 43—52. — 9. *Ludman C., McCarron E., O' Malley R. J.* Electrochem. Soc., 1972, v. 119, № 7, p. 874—876. — 10. *Inoue I., Nagase S., Kodaira K. a. o.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 2204—2207.
11. *Koch V., Miller L., Clark M. a. o.* J. Electroanal. Chem., 1973, v. 43, № 2, p. 318—320. — 12. Пат. США 3274081, 1966. — 13. *Казаков В. Я., Дзержинская Р. А., Цимбалист В. И. и др.* ЖОХ, 1966, т. 36, № 10, с. 1807—1811. — 14. *Дзержинская Р. А., Цимбалист В. И., Казаков В. Я.* ЖОХ, 1967, т. 37, № 6, с. 1282—1285. — 15. *Рябинин Н. А., Коленко И. П., Лундин Б. Н.* ЖОХ, 1967, т. 37, № 6, с. 1229—1232. — 16. *Коленко И. П., Рябинин Н. А., Лундин Б. Н.* Труды ин-та химии УФАН СССР, 1968, вып. 15, с. 59—65. — 17. *Рябинин Н. А., Коленко И. П., Лундин Б. Н. и др.* Там же, с. 67—74. — 18. *Казаков В. Я., Савельев Л. А., Дзержинская Р. А. и др.* ЖПХ, 1968, т. 41, № 10, с. 2212—2220. — 19. *Казаков В. Я., Савельев Л. А., Шишкина Е. А. и др.* Там же, с. 2220—2224. — 20. *Беренблит В. В., Грачев В. И., Долгопольский И. М. и др.* ЖОХ, 1972, т. 45, № 10, с. 2256—2258.
21. *Рожков И. Н., Бухтиаров А. В., Кнунянц И. Л.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 4, с. 945—947. — 22. *Бухтиаров А. В., Рожков И. Н., Кнунянц И. Л.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 10, с. 2190—2193. — 23. *Войтович Я. Н., Казаков В. Я., Козырева А. Н. и др.* ЖПХ, 1969, т. 42, № 1, с. 131—135. — 24. Пат. США 3423299, 1969. — 25. *Zuliani G., Pizzolotto G.* Nuova chim., 1971, v. 47, № 2, p. 45—51. — 26. *Войтович Я. Н., Казаков В. Я.* ЖПХ, 1971, т. 44, № 11, с. 2452—2456. — 27. *Аракелян Н. М.,*

Исабемян С. Е. Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 8, с. 679—682. — 28. Айнян Э. В., Аракелян Н. М., Исабемян С. Е. Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 11, с. 927—930. — 29. Пат. США 3600433, 1972; англ. пат. 1262270, 1972. — 30. Chang B., Watanabe N., Nakanishi K. Electrochim. Acta, 1972, v. 17, № 7, p. 1317—1331.

31. Meinert H., Cech D. Z. Chem., 1972, Bd. 12, № 9, S. 335—336. — 32. Watanabe N., Haruta M., Chang B. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, № 5, p. 1275—1281. — 33. Пат. США 3692643, 1972. — 34. Пат. США 3699156, 1972. — 35. Пат. ФРГ 1222487, 1222488, 1967. — 36. Англ. пат. 1278495, 1972. — 37. Пат. США 3298940, 1967. — 38. Пат. США 3511760, 3511762, 1970. — 39. Англ. пат. 1257184, 1971. — 40. Пат. США 3582182, 1971.

41. Пат. США 3558449, 1971; 3655548, 1972. — 42. Пат. США 3616336, 3620941, 1971. — 43. Пат. США 3645863, 1972. — 44. Пат. США 3558450, 1971; 3657100, 3657101, 3660255, 1972; 3720597, 1973. — 45. Пат. США 3662009, 1972. — 46. Пат. США 3691051, 3692660, 1972. — 47. Пат. США 3709800, 1973. — 48. Nagase S., Abe T., Baba H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, № 8, p. 1921—1924. — 49. Рожков И. Н., Бухтиаров А. В., Кулешова Н. Д., Кнунянц И. Л. ДАН СССР, 1970, т. 193, № 6, с. 1322—1325. — 50. Кнунянц И. Л., Рожков И. Н., Бухтиаров А. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 6, с. 1369.

51. Рожков И. Н., Бухтиаров А. В., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 5, с. 1130—1133. — 52. Рожков И. Н., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 5, с. 1223. — 53. Пат. США 3658685, 1972; 3737470, 1973. — 54. Герасимов С. И., Мазалов С. А., Плашкин В. С. и др. ЖОХ, 1966, т. 36, с. 532. — 55. Плашкин В. С., Тамауров Г. Г., Соколов С. В. ЖОХ, 1966, т. 36, с. 1708. — 56. Плашкин В. С., Пушкина Л. Н., Коллегов В. Ф. и др. Журн. ВХО им. Менделеева, 1967, т. 12, с. 237. — 57. Плашкин В. С., Пушкина Л. Н., Мерцалов С. Л. и др. ЖОХ, 1970, т. 6, № 5, с. 1006—1011. — 58. Gambaretto G., Marchesini L., Trevisan R. Ann. chim., 1971, v. 61, № 11, p. 733—743. — 59. Яп. пат. 17002, 1967. — 60. Нагаса С., Баба Х., Абэ Т. Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, 1967, т. 16, № 4, с. 123—127.

61. Пат. США 3641167, 1972. — 62. Рябинин Н. А. Автореф. канд. дисс. Свердловск, УФАН СССР, 1968. — 63. Плашкин В. С., Пушкина Л. Н., Соколов С. В. Вторая Всесоюзная конференция по химии фторорганических соединений. Киев, «Наукова думка», 1973, с. 16, 17. — 64. Пат. США 3236754, 1966. — 65. Acquah F., Kuhn A., Mortimer C. J. Appl. Chem. a. Biotechnol., 1972, v. 22, № 11, p. 1195—1200. — 66. Пат. США 3692646, 1972. — 67. Бельг. пат. 704781, 1971. — 68. Агаев У. Х., Смирнова В. П., Алиев А. Ф. Азерб. хим. ж., 1967, № 5, с. 175—180. — 69. Агаев У. Х., Смирнова В. П., Алиев А. Ф. Азерб. хим. ж., 1967, № 6, с. 98—102. — 70. Langer S., Yurchak S. J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, № 4, p. 510—511.

71. Meinert H., Cech D. Z. Chem., 1972, Bd. 12, № 8, S. 291—292. — 72. Агаев У. Х., Смирнова В. П., Ризаева С. З. и др. Азерб. хим. ж., 1969, № 1, с. 84—89. — 73. Антонова И. Е., Бильдинов К. Н., Харченко А. П. и др. Авт. свид. СССР 206564, 1968; Бюлл. изобр., 1969, № 1. — 74. Chidambaram S., Pathy M., Udira H. Indian J. Technol., 1967, v. 5, № 11, p. 346—349. — 75. Гончаренко А. А., Бильдинов К. Н., Харченко А. П. Авт. свид. СССР 311886, 1971; Бюлл. изобр., 1971, № 25. — 76. Пат. США 3432409, 1969. — 77. Sasaki R., Ohishi H. Electrochim. Acta, 1972, v. 17, № 12, p. 2391—2395. — 78. Ioshida K., Saeki T., Fueno T. J. Org. Chem., 1971, v. 36, № 24, p. 3673—3677. — 79. Fanta G., Fleischmann M., Fletcher D. J. Electrochem. Soc., 1970, v. 25, № 3, p. 455—459. — 80. Miller L., Kufawa E., Campbell C. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, № 9, p. 2821—2825.

81. Томилов А. П., Фиошин М. Я. Хим. пром., 1969, № 6, с. 413—416. — 82. Ibl N., Selvig A. Chem. Ing. Techn., 1970, v. 42, № 4, p. 180—184. —

83. Англ. пат. 1049756, 1966. — 84. Англ. пат. 1064966, 1967. — 85. Пат. ФРГ 1243170, 1967. — 86. Пат. США 3394059, 1968. — 87. Пат. США 3427235, 1969. — 88. Пат. США 3632497, 1972. — 89. Корниенко А. Г., Фиошин М. Я., Миркин Л. А. и др. Авт. свид. СССР 370197, 1973; Бюлл. изобр., 1973, № 11. — 90. Корниенко А. Г., Фиошин М. Я., Миркин Л. А. и др. Авт. свид. СССР 376366, 1973; Бюлл. изобр., 1974, № 17.

91. Эмануэль Н. М., Димент О. Н., Блюмберг Э. А. Журн. ВХО им. Менделеева, 1969, т. 14, № 2, с. 248—262. — 92. Фрейдлин Г. Н., Томилов А. П., Безуглый В. Д. В кн.: Электросинтез и механизм органических реакций. М., «Наука», 1973, с. 122—137. — 93. Parker V., Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, № 8, p. 2757—2767. — 94. Parker V. Ibid., p. 2768—2775. — 95. Parker V. Ibid., p. 2775—2784. — 96. Parouchado L., Petrie G., Sharp J. a. o. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 20, p. 5620—5622. — 97. Parouchado L., Petrie G. Adams R. J. Electroanal. Chem., 1972, v. 38, № 2, p. 389—395. — 98. Усанович М. И., Соломин А. В., Крючкова Е. И. «Электрохимия», 1971, т. 7, № 6, с. 915. — 99. Крючкова Е. И., Соломин А. В. «Электрохимия», 1972, т. 8, № 12, с. 1872—1873. — 100. Журинов М. Ж., Миркин Л. А., Фиошин М. Я. «Электрохимия», 1968, т. 4, № 7, с. 885.

101. Susuki T., Koyama K., Otori A. a. o. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, № 11, p. 2663—2668. — 102. Ebersson L., Nilsson S. Discuss. Faraday Soc., 1968, № 45, p. 242—246; 269—277. — 103. Пат. США 34331184, 1969. — 104. Ioshida K. J. Org. Chem., 1972, v. 37, № 25, P. 4145—4147. — 105. Meiner H., Cech D. Z. Chem., 1972, Bd. 12, № 8, S. 291—292. — 106. Ioshida K., Fueno T. Bull. Chem. Soc. Japan., 1972, v. 42, № 8, p. 2411. — 107. Cauquis G., Pierre G. Compt. rend., Ser. C, 1968, v. 266, № 12, p. 883—886. — 108. Cauquis G., Pierre G. Compt. rend., Ser. C, 1971, v. 272, № 7, p. 609—611. — 109. Пат. США 3472747, 1969. — 110. Klein W. Electrochim. Acta, 1973, v. 18, № 6, p. 413—416.

111. Ghosh A., Singh K., Kumar R. a. o. J. Sci. a. Technol., Ser. A, 1969, v. 7, № 1, p. 46. — 112. Nyberg K. Acta Chem. Scand., 1971, v. 25, № 9, p. 3246—3254. — 113. Wright C., Ward G. Abstr. Papers Electrochem. Soc. Meeting, Electroorganic Div. 1965, v. 2, p. 11. — 114. Schjfer H. Chem. Ing. Techn., 1970, Bd. 42, № 4, S. 164—170. — 115. Сасаки К., Кимура Х., Ивата А. и др. Нихон кагаку дзасси, 1968, т. 89, № 12, с. 1196—1201. — 116. Сасаки К., Имаи Х., Танимидзу Й. и др. Нихон кагаку дзасси, 1970, т. 91, № 11, с. 1030—1033. — 117. Parker V., Burgert B. Tetrahedron Letters, 1968, № 20, p. 2411—2414. — 118. Ebersson L., Olofsson B. Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, № 7, p. 2355—2366. — 119. Mayeda E., Miller L. Tetrahedron, 1972, v. 28, № 13, p. 3375—3380. — 120. Ebersson L., Nyberg K. Acta Chem. Scand., 1964, v. 18, p. 1567—1568.

121. Muck D., Wilson E. J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, p. 1358. — 122. Kornprobst J., Laurent A., Laurent-Dienzide E. Bull. Soc. chim. France, 1970, № 4, p. 1490—1497. — 123. Ebersson L. Electrochim. Acta, 1967, v. 12, p. 1473—1478. — 124. Weinberg N., Hoffman A. Can. J. Chem., 1971, v. 49, № 5, p. 740—745. — 125. Koch V., Miller L. Tetrahedron Letters, 1973, № 9, p. 693—696. — 126. Miller L. Tetrahedron Letters, 1968, № 15, p. 1831. — 127. Фиошин М. Я., Миркин Л. А., Журинов М. Ж. «Успехи химии», 1973, т. 42, № 4, с. 677—694. — 128. Torii S., Такака Н., Окатото Т. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, № 9, p. 2783—2787. — 129. Маркушина И. А., Шуляковская И. А. Химия гетероцикл. соед., 1971, № 9, с. 1155—1158. — 130. Маркушина И. А., Шуляковская Н. В. В кн.: Исследования в области гетероциклических соединений. Саратов, изд. Саратовск. ун-та, 1971, с. 87—93.

131. Маркушина И. А., Шуляковская Н. В., Лебедев А. А. и др. В кн.: Новости электрохимии органических соединений. 1973. Рига, «Зинатне», 1973, с. 14. — 132. Weinberg N., Hoffman A. Can. J. Chem., 1971, v. 49, № 5, p. 740—745. — 133. Пат. США 3629080, 1971. — 134. Parker V., Dirlam J., Ebersson L. Acta Chem. Scand., 1971, v. 25, № 1, p. 341—342. — 135. Koyama K.,



Susuki T., Tsutsumi S. Tetrahedron Letters, 1968, № 20, p. 627. — 136. Ioshida K., Fueno T. J. Org. Chem., 1971, v. 36, № 11, p. 1523—1526. — 137. Hirsch J., Szur A. J. Heterocycl. Chem., 1972, v. 9, № 3, p. 523—529. — 138. Wladislaw B., Zimmermann G. J. Chem. Soc., Ser. B, 1970, p. 290—293. — 139. Parker V. Chem. a. Ind., 1968, № 10, p. 1363. — 140. Харитонов Н. П., Нечаев Б. П., Федорова Г. Т. ЖОХ, 1969, т. 39, № 4, с. 824—826.

141. Koyama K., Ebara T., Tsutsumi S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 2668—2671. — 142. Ebersson L., Nyberg K. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 1686—1691. — 143. Parker V. J. Chem. Soc., Ser. D, Chem. Commun., 1969, № 15, p. 848—849. — 144. Ross S., Finkelstein M., Petersen R. J. Org. Chem., 1970, v. 35, № 3, p. 781—785. — 145. Nyberg K. Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, № 2, p. 473—481. — 146. Magnusson C., Olofsson B., Nyberg K. Chem. Sen. Flav. Holland, 1971, v. 1, № 2, p. 57—60. — 147. Svanholm U., Parker V. Tetrahedron Letters, 1972, № 6, p. 471—472. — 148. Dirlam J., Ebersson L., Sternerup H. Chem. Ing. Techn., 1972, Bd. 44, S. 178—180. — 149. Ebersson L., Nyberg K. Accounts Chem. Revs., 1973, v. 6, № 3, p. 106—112. — 150. Koyama K., Ebara T., Tani T. a. o. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, № 13, p. 2484—2487.

151. Bernhardson E., Ebersson L., Nyberg K. a. o. Acta Chem. Scand., 1971, v. 25, p. 1224—1232. — 152. Ebersson L., Parker V. Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, № 10, p. 3553—3562. — 153. Ebersson L., Nyberg K., Finkelstein M. a. o. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 16—21. — 154. Фиошин М. Я., Миркин Л. А. В кн.: Итоги науки. «Электрохимия 1966». М., «Наука», 1968, с. 114—146. — 155. Фиошин М. Я., Миркин Л. А. В кн.: Итоги науки. Серия «Электрохимия». М., «Наука», 1972, т. 8, с. 273—317. — 156. Миркин Л. А., Тюрин Ю. М. В кн.: Электросинтез и механизм органических реакций. М., «Наука», 1973, с. 181—209. — 157. Пат. США 3453188, 1969. — 158. Пат. США 3453190, 1969. — 159. Нагамори Х., Сэкина Т. Денки кагаку, 1969, т. 37, с. 469—474. — 160. Parker V. J. Chem. Soc., Ser. D, Chem. Commun., 1969, № 19, p. 1164, 1165.

161. Пат. США 3252876, 1966. — 162. Арита С., Такэсита К. Корё кагаку дзасси, 1969, т. 72, с. 2289—2292. — 163. Пат. США 3448022, 1969. — 164. Арита С., Такахаси Й., Такэсита К. Кюсю дайгаку сэйсан кагаку, кэнкюсё хококу, 1970, спец. вып., № 8, с. 32—35. — 165. Харитонов Н. П., Нечаев Б. П., Федорова Г. Г. В кн.: Кремнийорганические материалы. Л., «Наука», 1971, с. 64—67. — 166. Ebersson L., Sternerup H. Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, № 4, p. 1431—1442. — 167. Dirlam J., Ebersson R. Ibid., p. 1454—1464. — 168. Ebersson L., Wilkinson R. Ibid., p. 1671—1679. — 169. Арита С., Тасаки К., Ушида С. и др. Кюсю дайгаку сэйсан кагаку, кэнкюсё хококу, 1967, № 44, с. 37—45; Арита С., Хираи Н., Ямамото К. и др. Корё кагаку дзасси, 1968, т. 71, с. 2018—2023. — 170. Арита С., Нисида К., Такэсита К. Корё кагаку дзасси, 1970, т. 73, с. 175—180.

171. Арита С., Хираи Н., Такэсита К. Нихон кагаку кайси, 1973, № 2, с. 302—307. — 172. Пат. США 3448021, 1969. — 173. Пат. США 3252877, 1966. — 174. Фунсухара С., Фудзимото К., Арита С. Кюсю дайгаку сэйсан кагаку, кэнкюсё хококу, 1965, № 39, с. 1—7. — 175. Арита С., Нагазиро Й., Такэсита К. Корё кагаку дзасси, 1969, т. 72, с. 1896—1903. — 176. Takeda A., Torii S., Oka H. Tetrahedron Letters, 1968, № 14, p. 1781—1784. — 177. Taranko L., Perry R. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 226—227. — 178. Goldschmidt S. Angew. Chem., 1967, Bd. 69, S. 132. — 179. Fichter F., Stenzl H. Helv. Chim. Acta, 1939, v. 22, p. 970. — 180. Швелев С. А., Кокорекина В. А., Феоктистов Л. Г. и др. «Электрохимия», 1970, т. 6, № 8, с. 1244—1245.

181. Lund H. Acta Chem. Scand., 1957, Bd. 11, S. 1323. — 182. Manning G., Parker V., Adams R. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4584, 4585. — 183. Blount H. J. Electroanal. Chem., 1973, v. 42, p. 271—274. — 184. Masui M., Ohmori H. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1973, part II, № 8, p. 1112—1117.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

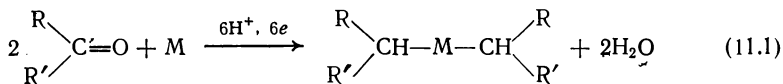
Известны электродные процессы, при которых происходит образование металлорганических соединений из органических веществ, присутствующих в растворе электролита, и растворяющегося металла электрода. Такие процессы протекают как на катоде, так и на аноде.

### 11.1. КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Металлорганические соединения образуются при катодном растворении материала катода в процессе электролиза карбонильных соединений, активированных олефинов, галогенсодержащих соединений и ониевых солей.

#### 11.1.1. Электролиз карбонильных соединений

В 1902 г. Тафель и Шмитц [1] впервые получили металлорганическое соединение при электролизе раствора ацетона в серной кислоте на ртутном катоде. Впоследствии было установлено, что эта реакция характерна и для других кетонов и некоторых альдегидов. В общем виде она выражается уравнением:



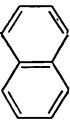
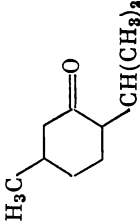
Единого мнения о механизме этой реакции пока не существует. Предполагается, что металл катода вступает во взаимодействие или с органическим радикалом, образующимся на поверхности электрода, или с анионом органического вещества.

Вполне вероятно, что первой стадией реакции образования ртуть-органического соединения из 1-ацетилнафталина является возникновение радикала  $\text{C}_{10}\text{H}_7\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$ , который атакует атом металла на поверхности катодно поляризованной ртути [2]. Такое предположение удовлетворительно согласуется с выводами Тафеля [3], утверждавшего, что катодно поляризованный металл принимает участие в образовании металлорганического вещества в виде свободного атома, а не катиона. Это было доказано опытным путем: при электролизе раствора метилэтилкетона на ртутном катоде введение в католит добавок солей ртути не изменило выхода ди-втор-бутилртути.

На основании анализа литературных данных по электровосстановлению ацетона [4] предлагается схема (см. стр. 112), согласно которой в кислых средах восстанавливается протонированная форма ацетона с присоединением двух электронов. Возникающий анион ацетона реагирует с металлом. Образующееся нестойкое металлорга-

Металлорганические соединения, синтезированные при электролизе карбоновых соединений

| Катод | Исходное вещество   | Продукт электролиза  | Электролит                            | Выход по току, % | Литература |
|-------|---|--|---------------------------------------|------------------|------------|
| Hg    | $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$                                      | $(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{---})_2\text{Hg}$  | 40% $\text{H}_2\text{SO}_4$           | —                | 5          |
|       |   | $\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \text{---} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_2 \text{Hg}$            | $\text{H}_2\text{SO}_4$               | —                | 3          |
|       | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ | $\left( \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH} \text{---} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \text{Hg}$ | $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ | 25—30            | 6          |
|       |   | $\left( \text{Cyclohexyl} \right)_2 \text{Hg}$   | 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$            | 25—30            | 6          |
|       | $\text{H}_3\text{C}-\text{Cyclohexanone}$                       | $\left( \text{H}_3\text{C}-\text{Cyclohexyl} \right)_2 \text{Hg}$  | 3% $\text{H}_2\text{SO}_4$            | 25—30            | 6          |
|       |   | $\left( \text{Cyclopentyl} \right)_2 \text{Hg}$  | $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ | 25—30            | 6          |

|  |  |                             |     |        |
|--|--|-----------------------------|-----|--------|
| $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$<br> | $\left[ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}_{10}\text{H}_7 \right]_2 \text{Hg}$                       | 45% $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 26  | 2      |
|                                     | $\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \right]_2 \text{Hg}$ | $\text{H}_2\text{SO}_4$     | —   | 12, 13 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}$<br>$\text{H}$  | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Hg}$   | 50% $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 8,5 | 8      |
| $\text{Pb}$<br>$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  | $(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{Pb}$<br>$(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_4\text{Pb}$               | 20% $\text{H}_2\text{SO}_4$ | —   | 14     |
| $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}=\text{O}$<br>$\text{CH}_3$  | $\left( \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_3 \right)_4 \text{Pb}$                          | 20% $\text{H}_2\text{SO}_4$ | —   | 15     |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$  | $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}]_4\text{Pb}$   | $\text{H}_2\text{SO}_4$     | —   | 15     |

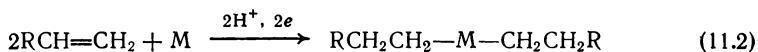
ническое соединение далее восстанавливается до изопропилового спирта или до более устойчивого металлоорганического вещества. По-видимому, ионный механизм более вероятен, так как реакция (11.1), приводящая к металлоорганическим соединениям, не характерна для ароматических карбонильных веществ, для которых доказано образование промежуточных свободных радикалов при электровосстановлении.

Металлоорганические вещества, синтезированные из карбонильных соединений, приведены в табл. 11.1. Наиболее склонны к электрохимическому алкилированию металлов алифатические и алициклические кетоны. Из многочисленных испытанных альдегидов только бензальдегид на ртутном катоде образует металлоорганическое вещество — дибензилртуть [8]. В реакцию с карбонильными соединениями легко вступают лишь свинец и ртуть. Имеются также сведения об образовании соединений кадмия [9] и германия [10] при электролизе ацетона и соединений олова [11], при электролизе пропионового и масляного альдегидов. Однако эти соединения не идентифицированы.

**Условия электролиза.** Металлоорганические соединения из кетонов образуются только в сильноокислых средах. Обычно используют в качестве электропроводящей среды 5—40%-ную серную кислоту. Повышение концентрации кислоты и температуры католита благоприятствует увеличению выхода органических производных металлов [3, 5, 6]. Так, фенилацетон в 5%-ной серной кислоте дает металлоорганическое соединение только при 55 °С, а в 30%-ной серной кислоте или в смеси 6 н. соляной кислоты и ледяной уксусной кислоты ди(β-фенилизопропил)ртуть образуется уже при 18—20 °С [6]. Зависимость выхода по току диизопропилртути от плотности тока при восстановлении ацетона проходит через максимум в области 0,005 А/см<sup>2</sup> [7].

### 11.1.2. Электролиз ненасыщенных соединений

При электролизе ненасыщенных веществ связь металл — углерод возникает по месту разрыва двойной связи, причем один атом углерода протонируется:



Этот тип реакции характерен для активированных олефинов и наиболее подробно изучен на примере электровосстановления акрилонитрила.

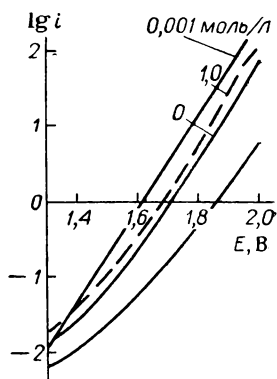
Характер электродного процесса зависит от природы элемента, с которым взаимодействует ненасыщенное соединение. Одно из возможных объяснений данного процесса заключается в допущении образования на первой стадии гидрида материала катода [16, 17], который взаимодействует с присутствующим в растворе акрилонитрилом. Ниже приведены результаты электровосстановления в 1 н. растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> олова, серы, селена и теллура в присутствии акри-

лонитрила, когда образуется элементарорганическое соединение, и без него, когда получается гидрид металла [18]:

|   |       |      |      |      |
|---|-------|------|------|------|
| Металл . . . . .                          | Sn    | S    | Se   | Te   |
| Выход по току, %                          |       |      |      |      |
| гидрида . . . . .                         | Следы | 56,0 | 83,4 | 4,0  |
| элементарорганического вещества . . . . . | 46,2  | 15,1 | 23,0 | 13,4 |

В случае серы и селена образование дианэтильного производного вполне возможно через первичную электрохимическую стадию получения гидридов с последующей их химической реакцией с акрилонитрилом. Для олова и теллура такой механизм маловероятен, так как в одинаковых условиях расход тока на образование гидридов значительно меньше, чем на образование элементарорганического соединения. Последнее подтверждает тот факт, что гидрид олова может быть получен в заметных количествах при плотности тока выше  $1 \text{ А/см}^2$  [19], а максимальный выход тетра(β-цианэтил)олова достигнут при плотности тока  $0,01\text{—}0,02 \text{ А/см}^2$  [20].

Чтобы составить представление о механизме электродной реакции, рассмотрим явления, наблюдающиеся при электровосстановлении акрилонитрила на вращающемся оловянном электроде [21]. На поляризационной кривой, снятой в растворе едкого натра, содержащем акрилонитрил (см. рисунок) в небольшой концентрации ( $0,001 \text{ моль/л}$ ), наблюдается возрастание тока по сравнению с током фона почти в 10 раз; при концентрации акрилонитрила  $0,1 \text{ моль/л}$  ток на порядок ниже тока фона (нижняя кривая). Продуктом электролиза при этом является водород, т. е. следы акрилонитрила катализируют выделение водорода, а в больших концентрациях ( $1,0 \text{ моль/л}$ ) акрилонитрил ингибирует этот процесс. Каталитическое действие акрилонитрила объясняется увеличением активной поверхности катода по отношению к адсорбции протона за счет использования π-электронной системы акрилонитрила. Ингибирование тока разряда  $\text{H}^+$  при увеличении концентрации акрилонитрила возможно лишь в случае блокирования мест адсорбции  $\text{H}^+$  хемисорбированными дианэтильными радикалами  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , образующимися при восстановлении акрилонитрила. Дальнейшее возрастание тока в  $1,0 \text{ M}$  растворе акрилонитрила происходит при быстром удалении ингибитора с поверхности катода по реакции образования тетра(β-цианэтил)олова высшего порядка по отношению к  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , чем реакция ингибирования. На основании вышеизложенного авторы, изучившие эту реакцию, считают, что промежуточным продуктом при образовании оловоорганического вещества из акрилонитрила



Влияние концентрации акрилонитрила на поляризацию оловянного катода в  $0,7 \text{ M}$  растворе едкого натра.

является хемисорбированный цианэтильный радикал. Однако такое толкование процесса не может объяснить всех наблюдаемых закономерностей в образовании оловоорганических соединений и нуждается в дальнейшем уточнении.

Сведения по образованию элементарганических соединений из ненасыщенных соединений приведены в табл. 11.2, из которой видно, что данный тип реакции исследован только для акрилонитрила и метилвинилкетона. Активными металлами по отношению к этим соединениям являются олово, висмут, сурьма и ртуть.

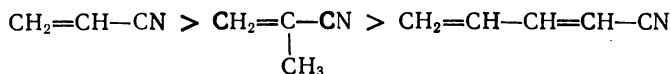
Таблица 11.2

Элементарганические соединения, синтезированные при электролизе ненасыщенных соединений

| Катод       | Исходное вещество                            | Продукт электролиза                                | Электролит                      | Выход по току, % | Литература |
|-------------|--|--|---------------------------------|------------------|------------|
| Гра-<br>фит | $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ , Se               | $(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Se}$            | 1 н. $\text{Na}_2\text{SO}_4$   | 23               | 17         |
|             | $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ , Te               | $(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}$            | 1 н. $\text{Na}_2\text{SO}_4$   | 3,4              | 17         |
|             | $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ , S                | $(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$             | 1 н. $\text{Na}_2\text{SO}_4$   | 15,1             | 16         |
| Sn          | $\text{CH}_2=\text{CHCN}$                    | $(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_4\text{Sn}$            | 0,7 н. $\text{NaOH}$            | 60               | 22         |
|             | $\text{CH}_2=\text{CHCN}$                    | $[(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_3\text{Sn}]_2$        | 0,5 н. $\text{K}_2\text{HPO}_4$ | 24               | 24         |
|             | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$ | $[\text{NCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_4\text{Sn}$ | 0,7 н. $\text{NaOH}$            | —                | 20         |
| Bi          | $\text{CH}_2=\text{CHCN}$                    | $(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_3\text{Bi}$            | 1 н. $\text{NaOH}$              | 44,4             | 23         |
| Sb          | $\text{CH}_2=\text{CHCN}$                    | $(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_3\text{Sb}$            | 1 н. $\text{NaOH}$              | 35               | *          |
| Hg          | $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$                | $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Hg}$ | —                               |                  | 25         |

\* По данным авторов.

Выход металлоорганических соединений определяется в значительной степени структурой исходного ненасыщенного вещества. Так, выходы по току целевых продуктов при прочих равных условиях электролиза уменьшаются в ряду [20]:

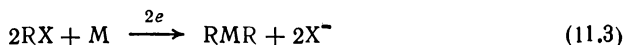


**Условия электролиза.** Наибольшие выходы цианэтилметаллов получены в щелочной среде. При уменьшении pH католита выход снижается [23], при этом может изменяться и состав металлсодержащих продуктов электролиза. Так, при pH 7 на оловянном катоде кроме тетра(β-цианэтил)олова образуется и гекса(β-цианэтил)диолово [24]. При увеличении плотности тока выход цианэтильных

производных металлов падает. Например, при возрастании плотности тока от 0,02 до 0,2 А/см<sup>2</sup> в процессе электролиза акрилонитрила выход по току тетра(β-цианэтил)олова снижается с 60% до 0 [22].

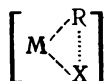
### 11.1.3. ЭЛЕКТРОЛИЗ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Электролизом галогеналкилов, галогенариллов и их производных получены симметричные элементоорганические соединения:

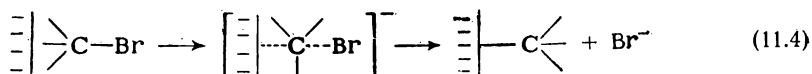


Электровосстановление галогенсодержащих веществ, приводящее к образованию металлоорганических соединений, сопровождается переносом одного электрона на реагирующую молекулу [26—28]. Последовательность отдельных стадий этого процесса, а также структура промежуточных продуктов остаются пока дискуссионными.

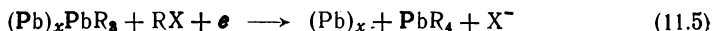
Предполагалось [29], что электровосстановлению подвергается образующийся на поверхности катода адсорбционный комплекс, характер связей в котором не определен:



Высказано предположение [27], что образование соединения со связью металл-углерод при восстановлении бромистого этила на свинцовом катоде происходит по аналогии с реакцией нуклеофильного замещения через стадию промежуточного переходного комплекса, где роль нуклеофила выполняет катод:



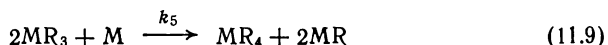
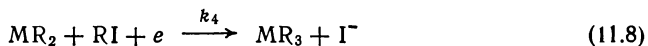
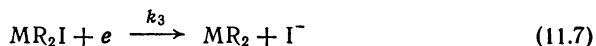
Полученное поверхностное соединение (Pb)<sub>x</sub>PbR<sub>3</sub> или не способно диффундировать в раствор, или дальнейшее его алкилирование протекает с большей скоростью, чем диффузия, и заканчивается на стадии:



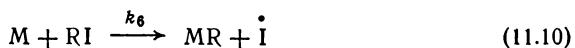
Флейшман с сотрудниками [28, 30], изучив восстановление иодалкилов на электродах из свинца и олова методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии, пришли к заключению, что реакция имеет каталитический характер и катализатор присутствует в виде тонкого слоя на поверхности электрода. Таким катализатором является поверхностное вещество MR, концентрация которого не зависит от потенциала катода. Предлагаемый механизм



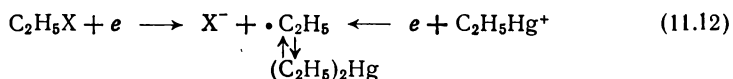
включает медленное получение поверхностных частиц, катализирующих образование металлалкилов:



Предполагается такая последовательность образования катализатора:



Методом вольтамперометрии обнаружен промежуточный продукт при восстановлении этилгалогенидов на ртутном катоде [31]. Окисление этого продукта протекает аналогично окислению хемисорбированного этильного радикала, образующегося при восстановлении этилртутных солей и при разложении диэтилртути:



На этом основании авторы работы [31] утверждают, что промежуточным продуктом при образовании металлорганических соединений является хемисорбированный радикал  $\text{R}\cdot$ ; исходя из этих допущений, они объясняют и особенности восстановления иодистого этила на оловянном катоде [32].

Металлалкилы получены при электролизе галогеналкилов на катодах из ртути, галлия, индия, таллия, олова, свинца, сурьмы и висмута, металларилы известны пока только для ртути и олова (табл. 11.3).

**Условия электролиза и строение реагента.** Наиболее подробно изучено восстановление галогеналкилов на свинцовом катоде, приводящее к получению алкилсвинцовых соединений.

Впервые реакция (11.3) была использована для приготовления тетраэтилсвинца при электровосстановлении иодистого этила в спиртовой и водной щелочи [33]. Выход продукта был незначительный. Так как тетраэтилсвинец за последние десятилетия приобрел большое промышленное значение, то, естественно, этот прямой метод синтеза тетраалкилсвинца привлек внимание исследователей, которые направили свои усилия на оптимизацию процесса. Так удалось довести выход тетраэтилсвинца по току до 70% и по веществу до 80% заменой иодистого этила на бромистый и применением в качестве католита раствора бромистого тетраэтиламмония в ацетонитриле [34].

К существенным недостаткам этого способа относится незначительная скорость реакции. При плотности тока выше  $0,05 \text{ А/см}^2$  выход по току тетраэтилсвинца резко падает и возрастает выход побочных газообразных продуктов. Этот недостаток преодолен в процессе, описанном в американском патенте [35] и касающемся получения тетраметилсвинца, более эффективного антидетонатора по сравнению с тетраэтилсвинцом. Электролиз бромистого метила проводят в смешанном растворителе, содержащем апротонный компонент (ацетонитрил) и гидроксильный компонент (воду и спирты). В катодите, содержащем 9,8% воды, выход по току тетраметилсвинца составил 84%, тогда как при электролизе в чистом ацетонитриле при прочих равных условиях получен выход по току 73%. Кроме того, напряжение на ячейке при добавлении воды снизилось с 26 до 4,9 В. Плотность тока в этом процессе удалось повысить с  $0,05$  до  $0,15 \text{ А/см}^2$  без уменьшения выхода продукта.

Совместным электролизом, например, иодистого метила и иодистого этила может быть получена смесь свинецорганических соединений, состоящая из  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{PbC}_2\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$  [28].

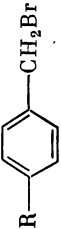

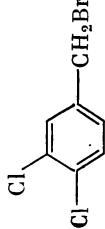
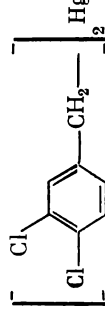
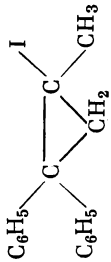
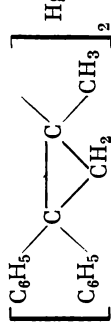
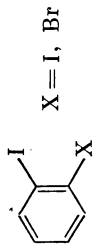
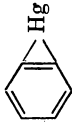
Дальнейшее усовершенствование электрохимического катодного метода получения тетраалкилсвинца идет по линии замены апротонного растворителя на воду. Количественный выход тетраэтилсвинца был получен в водном катодите с незначительной добавкой ацетона, который вводили для увеличения растворимости галогеналкила [36]. При этом в качестве электролита могут быть использованы лишь две соли: бромистый тетрабутиламмоний и бромистый тетрабутилфосфоний. Вообще кинетика катодного процесса очень сильно зависит от системы растворитель — электролит. Так, в пропиленкарбонате тетраэтилсвинец может быть получен только с ониевыми солями [37], а в диметилформамиде тетраалкилсвинцовые соединения образуются с высоким выходом при применении в качестве электролитов перхлората натрия, бромида и иодида натрия [28].

Так же как и для тетраэтилсвинца, наибольший выход всех остальных металлалкилов, полученных электрохимически, зафиксирован в нейтральном органическом катодите при невысоких плотностях тока ( $0,005$ — $0,05 \text{ А/см}^2$ ).

Возможность катодного образования металлорганических соединений определяется природой металла катода и восстанавливаемого органического вещества. Так, при электролизе  $\beta$ -иодпропионитрила получены  $\beta$ -цианэтильные производные индия, галлия, свинца, висмута и сурьмы, а олово и галлий с этим соединением не реагируют. Однако из  $\beta$ -хлорпропионитрила приготовлено гекса( $\beta$ -цианэтил)-диолово.

При электролизе галогеналкилов выход металлорганического продукта уменьшается с увеличением длины углеводородного радикала [23, 44, 45]. Это объясняется не столько возникающими стерическими затруднениями при алкилировании атома металла, сколько уменьшением реакционной способности в ряду галогеналкилов, которая может быть охарактеризована константой Тафта  $\sigma^*$

Элементарноорганические соединения, синтезированные при электролизе галогенсодержащих веществ

| Катод | Исходное вещество   | Продукт электролиза  | Электролит, растворитель   | Выход, % по току | Литература |
|-------|---|--|--|------------------|------------|
| Hg    | <br>R=H, CH <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |  | 1 н. LiBr, CH <sub>3</sub> OH  | 40—60            | 38         |
|       |    |  | 1 н. LiBr, CH <sub>3</sub> OH  | 27               | 38         |
|       |    |  | 0,5 н. (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr,<br>CH <sub>3</sub> CN    | —                | 39         |
|       | <br>X = I, Br  |  | 0,2 н. (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> ,<br>ДМФ    | —                | 40         |
|       | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> I   | (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg                                   | 0,2 н. (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> ,<br>ДМФ    | 95               | 41         |
|       | NCCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I  | (NCCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Hg                              | 0,5 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 45               | 42         |
|       | RI; R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | R <sub>2</sub> Hg  | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 99—97            | 31         |
| Ga    | CH <sub>3</sub> I   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ga   | 0,5 н. NaClO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CN                                     | 77,1             | 43         |

|    |   |   |  |       |                      |
|----|---|---|--|-------|----------------------|
| In | CH <sub>3</sub> I   | R <sub>2</sub> InI  | 0,5 н. NaClO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CN   | 11,5  | 44                   |
|    | NCCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> I   | R <sub>2</sub> InI  | 0,5 н. NaClO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CN   | 53,5  | 44                   |
| Tl | RI; R = CH <sub>3</sub> ,   | R <sub>2</sub> TlI  | 0,5 н. NaClO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CN   | 17—31 | 44                   |
|    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                               |   |  |       |                      |
| Sn | RBr; R = CH <sub>3</sub> ,  | R <sub>4</sub> Sn   | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr,<br>CH <sub>3</sub> CN, H <sub>2</sub> O                 | 10—75 | 45                   |
|    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , |   |  |       |                      |
|    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub>                             |   |  |       |                      |
|    | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl  | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Sn                    | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCl, CH <sub>3</sub> CN                                      | 53    | 46                   |
|    | NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl  | [(NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Sn] <sub>2</sub> | 0,5 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 12    | 42                   |
| Pb | RBr; R = CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | R <sub>4</sub> Pb   | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> PBr,<br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, H <sub>2</sub> O | 99    | 36                   |
|    | NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I   | (NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Pb                | 0,5 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 13    | 42                   |
| Bi | RI; R = CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ,                                       | R <sub>3</sub> Bi   | 0,5 н. NaClO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CN   | 50—60 | 23                   |
|    | NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>   |   |  |       |                      |
| Sb | RI; R = CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ,                                       | R <sub>3</sub> Sb   | 0,5 н. NaClO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CN   | 65—80 | По данным<br>авторов |
|    | NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>   |   |  |       |                      |

алкильного заместителя у  $\alpha$ -углеродного атома по отношению к галогену. Например, выход цианэтилов индия, таллия, висмута и сурьмы, полученных из больших по сравнению с иодистым метилом ( $\sigma^* = +2,85$ ) молекул  $\beta$ -иодпропионитрила ( $\sigma^* = +3,66$ ), превышает в равных условиях выход соответствующих метильных производных.

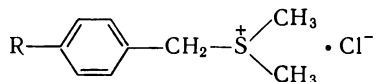
#### 11.1.4. Электролиз ониевых солей

Металлорганические соединения образуются при электролизе аммониевых, сульфониевых и фосфониевых солей. Так, при электролизе раствора хлористого тетраэтиламмония в диметилформамиде разрушаются катоды из свинца и олова; в продуктах реакции обнаружены металлорганические полимеры  $[(C_2H_5)_4Sn]_x$  и  $[(C_2H_5)_4Pb]_y$  [47].

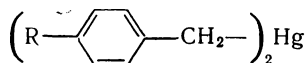
Электролитическим восстановлением водного раствора гидроокиси дифенилиодония и его 4,4-диметил- и 4,4-диметоксипроизводных на ртутном катоде получены дифенилртуть, ди(4,4-диметилфенил)ртуть и ди(4,4-диметоксифенил)ртуть [48]:



При электролизе сульфониевых солей

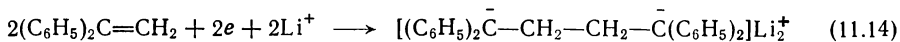


(где  $R = H, Cl, Br, F, CH_3, C_{12}H_{25}, C_6H_5$ ) в 0,5 н. водном растворе хлорида калия на ртутном катоде получены ртутьорганические соединения общей формулы [49]



Выход по току ртутьорганических веществ увеличивается с повышением температуры католита и плотности тока и колеблется в зависимости от природы заместителя от 40% для ди(4-метилбензил)ртути до 90% для дибензилртути.

В группе катодных процессов также следует упомянуть своеобразный путь образования металлорганических соединений, заключающийся в электровосстановлении молекулы органического вещества до аниона, который далее взаимодействует с катионом металла, присутствующим в электролите, а не с атомами металла катода. Так, из 1,1-дифенилэтилена в гексаметилтриамидфосфате, содержащем бромид лития, на платиновом электроде получен 1,1,4,4-тетрафенилбутандилитий [50]:

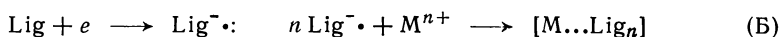
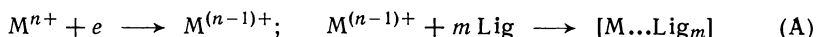


Из тетрафенилэтилена получен тетрафенилэтандилитий, из хлористого трифенилметила — трифенилметиллитий [50]. Выделены также производные натрия и кальция.

### 11.1.5. Электрохимический способ получения комплексов переходных металлов с циклоолефинами

Органические комплексы переходных металлов приобрели за последние десятилетия важное значение в промышленности. Они являются активными катализаторами таких реакций ненасыщенных соединений, как гидрирование, изомеризация, димеризация, полимеризация, гидроформилирование и т. д. Электрохимический способ их получения заключается в катодном восстановлении смесей легкодоступных соединений переходных металлов (галогенидов, ацетил-ацетонатов и т. д.) и циклоолефинов (циклопентадиена, циклооктатетраена, циклооктадиена, циклодodeкатриена и т. д.).

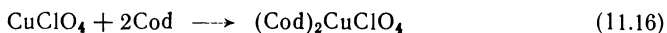
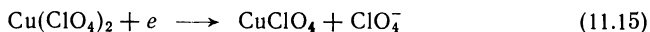
В зависимости от сродства к электрону, критерием которого может служить потенциал полярографической полуволны [51], возможно восстановление металлосодержащего вещества с последующим присоединением лиганда (схема А) или же восстановление лиганда до аниона и дальнейшее взаимодействие его с соединением металла (схема Б):



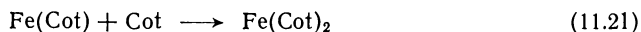
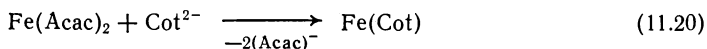
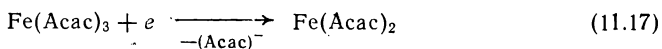
где  $n = 1 \div 4$ .

Впервые электросинтез металлоолефинового комплекса был осуществлен в 1966 г. [52].

Перхлорат меди (II) подвергали электролизу в присутствии 1,5-циклооктадиена (Cod); в качестве основного продукта реакции выделен перхлорат бис(1,5-циклооктадиен)меди [52]:



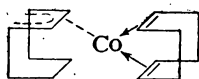
При получении комплексов железа, титана, циркония и гафния из соединений, в которых металлы проявляют высшую валентность, обычно реакция протекает по механизму, включающему обе стадии (по схемам А и Б) [51]:



где Acac — ацетилацетонат-анион; Cot — циклооктатетраен.

Кобальт имеет нечетное число валентных электронов, поэтому комплексы кобальта в нуль-валентном состоянии имеют радикальный характер. Они могут стабилизироваться путем отрыва водорода от растворителя с образованием в случае диолефинового

лиганда  $\pi$ -аллильного производного, например  $\pi$ -циклооктенил-1,5-циклооктадиенкобальта [53, 54]:



В табл. 11.4 приведены комплексы переходных металлов, синтезированные электрохимическим путем.

Т а б л и ц а 11.4

Комплексы переходных металлов, синтезированные химическим способом

| Исходные вещества     |   | Полученный комплекс                             | Растворитель      | Выход по току, % | Литература |
|-----------------------|---|---|-------------------|------------------|------------|
| металл                | лиганд  |   |                   |                  |            |
| Ni-анод               | Циклооктатетраен                                  | Циклооктатетраен-никель                         | ДМФ               | 86               | 56         |
| Ni(Асac) <sub>2</sub> | »   | То же   | ТГФ или пиридин   | 80               | 55, 56     |
|                       | 1,5-Циклооктадиен                                 | Бис(1,5-циклооктадиен)никель                    | Пиридин           | 65               | 55, 56     |
|                       | 1,5,9-Циклододекатриен                            | 1,5,9-Циклододекатриенникель                    | »                 | 25               | 55, 56     |
| Co(Асac) <sub>2</sub> | 1,5-Циклооктадиен                                 | $\pi$ -Циклооктенил-1,5-циклооктадиенкобальт    | »                 | 35               | 53, 54     |
|                       | Циклооктатетраен                                  | $\pi$ -Циклооктатриенил-циклооктатетраенкобальт | ТГФ               | 27               | 53         |
| Fe(Асac) <sub>3</sub> | »   | Бис(циклооктатетраен)железо                     | ТГФ               | 33               | 53         |
| TiCl <sub>4</sub>     | »   | Бис(циклооктатетраен)титан                      |                   | 45               |            |
|                       | »   | Хлорид циклооктатетраентитана                   | ТГФ               | 68               | 53         |
| ZrCl <sub>4</sub>     | »   | Дихлорид циклооктатетраенциркония $\times$ ТГФ  | ТГФ               | 83               |            |
|                       |   | Бис(циклооктатетраен)цирконий                   | ТГФ               | 37               | 53         |
| Mn-анод               | Метилциклопентадиенилнатрий + метилциклопентадиен | Бис(метилциклопентадиенил)марганец              | ТГФ : ДМФ = 1 : 4 | 25               | 57         |

**Условия электролиза.** Большинство соединений переходных металлов отличаются высокой реакционной способностью. Это ограничивает выбор растворителя для проведения электролиза. Наиболее подходящими растворителями являются тетрагидрофуран, диметоксиэтан, пиридин, диметилформамид. Эти растворители восстанавливаются с трудом и обеспечивают удовлетворительную

электропроводность раствора. В качестве электролитов обычно применяют галогениды или перхлораты щелочных металлов и тетраалкиламмония.

Материал катода [51] не оказывает заметного влияния на ход восстановления. Материал электрохимически растворяющегося анода может быть использован для приготовления комплекса в ячейке без диафрагмы. Например, в случае электролиза циклооктатетраена с никелевым анодом и метилциклопентадиена с марганцевым анодом получены соответствующие комплексы никеля [56] и марганца [57] без введения в раствор соединений этих металлов.

Чтобы предотвратить окисление образовавшегося на катоде комплекса можно вместо диафрагмы применять аноды из электроположительных металлов, например, алюминия или магния. Тогда анодная реакция сводится к растворению материала электрода.

При проведении опытов в атмосфере окиси углерода или с добавкой в раствор карбониллов металлов наблюдается образование смешанных комплексов, содержащих кроме органического лиганда еще и карбонил [57].

Комплексы переходных металлов находят применение как катализаторы полимеризации в виде растворов, полученных электролитически без выделения отдельных соединений. Так, электролизом ацетилацетоната никеля в присутствии таких лигандов, как трифенил- и триэтилфосфины, был получен каталитический раствор, который способен превращать бутadiен в смесь *цис-транс*-изомеров 1,5,9-циклододекатриенов [56, 58]. Подобный каталитический раствор приготовлен и при электровосстановлении ацетилацетонатов кобальта и никеля, причем полимеризуемый бутadiен вводили непосредственно в электролизер [54, 55].

## 11. 2. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

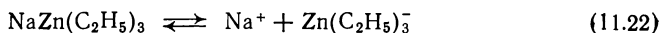
Сущность известных анодных реакций, приводящих к образованию металлорганических соединений, сводится к замене металла в подвергаемом электролизу металлорганическом веществе на металл анода.

Пока достаточно подробно исследован только один тип подобных процессов — электролиз растворов или расплавов органических комплексных электролитов.

Симметричные металлорганические соединения типа RMR сами по себе и их растворы в полярных растворителях обладают незначительной электропроводностью [59, 60] и поэтому не могут быть подвергнуты электролизу. Однако смешение таких соединений с некоторыми солями типа MX, галогеналкилами RX, гидридами металлов MN и, наконец, с другими металлорганическими веществами приводит иногда к образованию электропроводящих растворов. Такое явление объясняется образованием диссоциирующих комплексов. Впервые оно было обнаружено в 1924 г. Хэйном [61], который установил, что смесь диэтилцинка с этилнатрием образует раствор, не уступающий по электропроводности 0,1 н. водному раствору хлорида калия

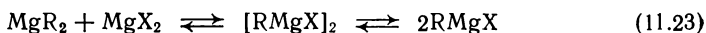


вследствие возникновения комплекса  $\text{NaZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , который диссоциирует в растворе следующим образом:

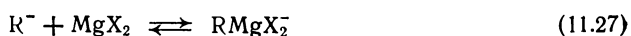
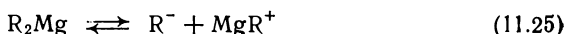
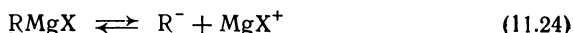


В настоящее время изучено значительное число электропроводящих комплексов, из которых наибольший интерес с практической точки зрения представляют комплексы магния  $\text{RMgX}$ , алюминия  $\text{MX} \cdot \text{AlR}_3$  и  $\text{MR} \cdot \text{AlR}_3$ , бора  $\text{MR} \cdot \text{BR}_3$  и  $\text{MBR}_4 \cdot \text{MAIR}_4$ .

Диссоциация комплексов алюминия и бора протекает аналогично реакции (11.22) для  $\text{NaZnR}_3$ . Магнийорганические соединения — реактивы Гриньяра — представляют собой комплекс двух веществ  $\text{MgR}_2$  и  $\text{MgX}_2$ :



В растворе реактива Гриньяра благодаря электролитической диссоциации содержится целая гамма разнообразных ионов, обеспечивающих его высокую электропроводность. В частности, органический радикал  $\text{R}$  входит в состав анионов, образующихся следующим образом:



В табл. 11.5 приведены данные по электропроводности некоторых органических комплексных соединений, применяемых для получения металлоорганических веществ анодным способом.

Для объяснения аномально высокой электропроводности расплавов триэтилалюминия предполагается, что молекулы комплекса

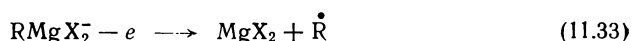
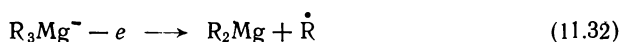
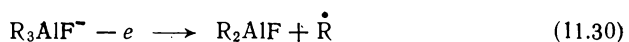
Т а б л и ц а 11.5

Электропроводность некоторых органических комплексных соединений

| Комплекс  | Растворитель                 | Эквивалентная<br>электропроводность,<br>См/м | Литера-<br>тура |
|---|------------------------------|--|-----------------|
| $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | Расплав                      | 4  | 63              |
| $\text{KF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  | »                            | 7  | 63              |
| $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$                 | »                            | 33   | 63              |
| $\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$                  | »                            | 8  | 63              |
| $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$                  | Вода (насыщенный<br>раствор) | 6  | 64              |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$                     | Эфир (1 М раствор)           | 0,006  | 62              |

вследствие своего высокого дипольного момента под действием электрического поля образуют расположенные в направлении силовых линий поля молекулярные цепи, через которые и происходит перенос заряда [65]. Наблюдаемый отчетливый перегиб на кривой зависимости электропроводности расплава от обратной температуры подтверждает возможность ассоциации мономерных молекул при высокой температуре в димеры, например  $[(AlR_3)_2 \cdot NaF]_2$ .

Практически все исследователи, изучавшие анодное растворение металлов при электролизе металлоорганических комплексов, трактуют этот процесс как радикальный, т. е. при окислении на аноде комплексного аниона возникает радикал, который, взаимодействуя с материалом анода, образует новое металлоорганическое соединение:



и далее



Наблюдаемое различие приведенных ниже потенциалов разложения (В) эфирных растворов магниорганических соединений обусловлено природой разряжающихся анионов [62]:

|                        |      |                                |      |
|------------------------|------|--------------------------------|------|
| $C_6H_5MgBr$ . . . . . | 2,17 | $C_2H_5(CH_3)CHMgBr$ . . . . . | 1,24 |
| $CH_3MgBr$ . . . . .   | 1,94 | $(CH_3)_2CHMgBr$ . . . . .     | 0,97 |
| $C_3H_7MgBr$ . . . . . | 1,42 | $(CH_3)_3CMgBr$ . . . . .      | 0,97 |
| $C_4H_9MgBr$ . . . . . | 1,32 | $CH_2=CHCH_2MgBr$ . . . . .    | 0,86 |
| $C_2H_5MgBr$ . . . . . | 1,28 |                                |      |

При электролизе реактивов Гриньяра, например, с химически инертными анодами были выделены продукты димеризации и диспропорционирования первично образующихся радикалов [66], что также свидетельствует в пользу радикального механизма процесса.

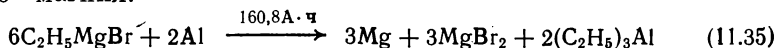
Однако не все явления объяснимы в рамках радикальной теории. Так, в настоящее время не вызывает сомнения, что образование углеводородов при электролизе карбоновых кислот — синтез Кольбе — протекает по радикальному механизму [67]. Несмотря на это, не отмечено ни одного случая образования металлалкилов при окислении карбоновых кислот.

Вероятно, для того чтобы реакция окисления органических анионов привела к образованию связи металл-углерод, необходимо, чтобы возникающий при этом радикал был кинетически связан с металлом анода, т. е. входил бы, по аналогии с подобными катодными процессами, в состав промежуточных адсорбционных комплексов до их разряда или стабилизировался бы после разряда в виде хемисорбированной частицы, т. е. поверхностного соединения. Избирательность металла к адсорбции и хемисорбции различных соединений

и промежуточных частиц. определяет в конечном счете влияние природы материала анода и исходного вещества на направление анодной реакции.

### 11.2.1. Электролиз магниорганических соединений (реактивов Гриньяра)

Впервые растворение анодов из алюминия, цинка и кадмия при электролизе эфирных растворов реактивов Гриньяра наблюдали Френч и Дранэ [68] в 1930 г. В процессе электролиза на аноде протекает образование металлалкилов, а на катоде — выделение металлического магния:



Электролиз реактивов Гриньяра также с успехом может быть использован для электросинтеза органических соединений марганца, висмута, бора, фосфора, кремния (табл. 11.6). Наиболее изучена

Таблица 11.6

Элементорганические соединения, полученные при электролизе реактивов Гриньяра

| Анод                          | Исходное вещество  | Продукт электролиза   | Растворитель  | Выход по току, % | Литература         |
|-------------------------------|--|---|---|------------------|--------------------|
| Al                            | $\text{CH}_3\text{MgI}$<br>$\text{RMgBr} + \text{RBr}$ ;<br>$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_6\text{H}_5$   | $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$<br>$\text{R}_3\text{Al}$                               | Диэтиловый эфир<br>Гексилловый эфир   | —                | 62                 |
| B                             | $\text{RMgCl}$ ;<br>$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5,$<br>$\text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13},$<br>$\text{C}_6\text{H}_5$  | $\text{R}_3\text{B}$  | диэтиленгликоля<br>Диэтиловый эфир  | —                | 72                 |
| P черный                      | $\text{RMgCl}$ ;<br>$\text{R} = \text{Alk}(\text{C}_1 - \text{C}_8),$<br>$\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2,$<br>$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$   | $\text{R}_3\text{P}$  | То же   | —                | 73                 |
| Zn, Mn,<br>Cd, Bi<br>Si<br>Pb | $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$<br>$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$<br>$\text{RMgCl} + \text{RCl}$ ;<br>$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$<br>$\text{CH}_3\text{MgCl} + \text{RCl}$ ;<br>$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$ | Металл-<br>гексил<br>$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$<br>$\text{R}_4\text{Pb}$ | Гексилловый эфир<br>диэтиленгликоля<br>Диэтиловый эфир<br>Диэфиры этилен-<br>гликолей | —<br>85<br>100   | 71<br>74<br>70, 75 |
|                               |  | $(\text{CH}_3)_4\text{Pb} +$<br>$+ \text{R}_4\text{Pb}$                           | Дибутиловый,<br>эфир диэтилен-<br>гликоля, тетра-<br>гидрофуран, бен-<br>зол          | —                | 71, 76             |
|                               | $\text{CH}_2=\text{CHMgCl} + \text{RCl}$ ;<br>$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$   | $(\text{CH}_2=\text{CH})_4\text{Pb} + \text{R}_4\text{Pb}$                        | Дибутылкарбитол,<br>тетрагидрофу-<br>ран, бензол                                      | —                | 77                 |
|                               | $\text{RMgCl}$ ;<br>$\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH},$<br>$\text{CH}_2=\text{CH}$  | $\text{R}_4\text{Pb}$   | 4-Метокситетра-<br>гидрофуран   | —                | 78                 |

реакция образования тетраэтилсвинца. Процесс этот непрерывно совершенствуется, предложено несколько вариантов его технологического оформления [69].

В электролизере со свинцовым анодом и катодом из нержавеющей стали окисляют обычно хлорид этилмагния. В электролит добавляется хлористый этил, который, взаимодействуя с выделяющимся на катоде магнием, частично регенерирует реактив Гриньяра. Опасный в обращении диэтиловый эфир, используемый первоначально в качестве растворителя, был заменен на высококипящие тетрагидрофуран, дибутилкарбитол, гексаметапол, а также диэфиры этиленгликолей общей формулы  $RO(C_2H_4)_nR$  (где  $R = Alk, Ar$ ) или на смешанные растворители, состоящие из перечисленных компонентов.

В зависимости от применяемого растворителя плотность тока при электролизе может колебаться от 0,1 А/см<sup>2</sup> (диэтиловый эфир) до 0,003 А/см<sup>2</sup> (дибутиловый эфир диэтиленгликоля); колебания температуры электролита незначительны от 35 до 60 °С; применение диафрагмы обязательно. Выход тетраэтилсвинца, как правило, близок к количественному.

Электролиз реактивов Гриньяра нашел применение в промышленности. Этим методом фирма Nalco Chemical Co. производит тетраалкилсвинцовые соединения [79].

### 11.2.2. Электролиз алюминийорганических комплексов

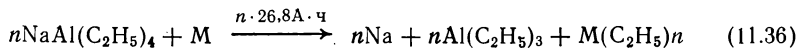
В связи с разработкой Циглером доступного метода получения триэтилалюминия [80, 81] значительно повысился интерес к использованию этого соединения для синтеза других металлалкилов.

Как уже отмечалось выше, расплавы смесей типа  $MX \cdot AlR_3$  или  $MR \cdot AlR_3$  (где  $M$  — одновалентный металл,  $X$  — галоген или водород) обладают достаточно высокой электропроводностью.

В 1956 г. Циглер провел электрохимический синтез тетраэтилсвинца, используя в качестве электролита комплекс  $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$  [82]. При электролизе этого соединения на катоде выделяется металлический алюминий, а на растворяющемся свинцовом аноде образуется тетраэтилсвинец. С электролитом указанного состава проведен синтез этильных производных магния, индия, ртути, олова, цинка, сурьмы при применении анодов из перечисленных металлов [63, 83].

Несмотря на первые успехи в области использования алюминийорганических комплексов, применение их для препаративных целей встретило существенные трудности особенно при проведении длительных опытов. Так, алюминий выделялся на катоде в виде рыхлого осадка, с трудом отделяющегося от электролита. Кроме того, взвешенный в растворе алюминий частично реагировал с металлалкилом. Если электролиз вели достаточно долго, то соотношение  $NaF : Al(C_2H_5)_3$  приближалось к единице и вместе с алюминием на катоде начинал выделяться металлический натрий.

Позднее, в 1959 г. Циглер показал, что при электролизе расплава комплекса  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  на катоде выделяется натрий, а на аноде — смесь триэтилалюминия и алкила металла анода [84]:



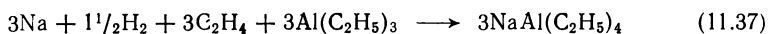
Таким способом приготовлены этильные соединения свинца, цинка, ртути, висмута, кадмия, олова и сурьмы [85]. В этом случае легко решается вопрос регенерации электролита, так как из образо-

Т а б л и ц а 11.7

Металлорганические соединения, синтезированные при электролизе  
алюминийорганических комплексов

| Анод | Исходное вещество (расплав)   | Продукт электролиза  | Выход по току, %   | Литература   |
|------|---|--|--|--|
| Al   | $\text{NaAlR}_4$<br>$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$   | $\text{R}_3\text{Al}$  | 94—99  | 88   |
| Mg   | $\text{RbAl}(\text{CH}_3)_4 : \text{NaAl}(\text{CH}_3)_4 = 1 : 5$<br>$\text{NaAl}(\text{CH}_3)_4 + \text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$<br>$\text{KAl}(\text{CH}_3)_4 : \text{NaAl}(\text{uзо-C}_3\text{H}_7)_4 = 1 : 8$  | $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$<br>$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$<br>$(\text{uзо-C}_3\text{H}_7)_2\text{Mg}$   | —<br>95<br>—   | 89<br>89<br>89   |
| Zn   | $\text{LiAl}(\text{CH}_3)_4 : \text{NaAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_4 = 1 : 3$<br>$\text{NaAl}(\text{CH}_3)_4 : \text{CsAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 = 1 : 2$<br>$\text{KAl}(\text{CH}_3)_4 : \text{KAl}(\text{C}_3\text{H}_7)_4 = 1 : 8$<br>$\text{RbAl}(\text{CH}_3)_4 : \text{NaAl}(\text{CH}_3)_4 = 5 : 1$<br>$\text{LiAl}(\text{CH}_3)_4 : \text{NaAl}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4 = 3 : 10$<br>$\text{NaAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_4 + \text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})]$<br>$\text{NaAl}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4 + \text{Na}[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3(\text{OC}_6\text{H}_5)]$<br>$\text{NaAl}(\text{CH}_3)_4 : \text{NaAl}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 = 1 : 10$   | $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}$<br>$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$<br>$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Zn}$<br>$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$<br>$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{Zn}$<br>$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Zn}$<br>$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Zn}$<br>$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Zn}$   | —<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—                       | 89<br>90<br>90<br>90<br>90<br>85<br>86<br>90                         |
| Hg   | $\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$  | —  | 91   |
| Sn   | $\text{NaAl}(\text{CH}_3)_4 + \text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$<br>$\text{RbAl}(\text{CH}_3)_4 : \text{NaAl}(\text{CH}_3)_4 = 5 : 1$<br>$\text{KAl}(\text{CH}_3)_4 : \text{KAl}(\text{uзо-C}_3\text{H}_7)_4 = 1 : 8$<br>$\text{LiAl}(\text{CH}_3)_4 : \text{NaAl}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4 = 3 : 10$<br>$\text{NaAl}(\text{CH}_3)_4 : \text{NaAl}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 = 1 : 1$  | $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$<br>$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$<br>$(\text{uзо-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$<br>$(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Sn}$<br>$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$  | —<br>—<br>—<br>—<br>—                                      | 92<br>92<br>92<br>92<br>92   |
| Sb   | $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$<br>$\text{NaAl}(\text{C}_3\text{H}_7)_4 + \text{Na}[\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3(\text{OC}_6\text{H}_{11})]$   | $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}$<br>$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Sb}$   | 80—90<br>89  | 83<br>85   |
| Cd   | $3320\text{rNaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 740\text{rKCl}$   | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$  | —  | 85   |
| Bi   | $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)]$   | $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$  | 95   | 86   |
| In   | $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$   | $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{In}$  | —  | 83   |
| Pb   | $200 \text{ г NaAl}(\text{CH}_3)_4 + 400 \text{ г тетрагидрофурана}$<br>$\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$<br>$\text{NaAl}(\text{C}_3\text{H}_7)_4 + \text{Na}[\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3(\text{OC}_6\text{H}_5)]$<br>$\text{K}[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)]$<br>$\text{NaAl}(\text{uзо-C}_4\text{H}_9)_4 + \text{KAl}(\text{uзо-C}_4\text{H}_9)_4$<br>$\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$<br>$\text{LiAl}(\text{CH}_3)_4 : \text{NaAl}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4 = 3 : 10$<br>$\text{NaAl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4 + \text{KAl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4 + (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2$<br>$\text{NaAl}(\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4)_4 + \text{KAl}(\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4)_4$<br>$\text{NaAl}(\text{C}_6\text{H}_{11})_4 + \text{KAl}(\text{C}_6\text{H}_{11})_4$<br>$\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ | $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$<br>$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$<br>$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Pb}$<br>$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Pb}$<br>$(\text{uзо-C}_4\text{H}_9)_4\text{Pb}$<br>$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$<br>$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{Pb}$<br>$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Pb}$<br>$(\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{Pb}$<br>$(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{Pb}$<br>$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ | 90<br>—<br>80<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>— | 93<br>94<br>86<br>95<br>96<br>97<br>98<br>96<br>96<br>96<br>96<br>99 |

вавшегося триэтилалюминия по его реакции с натрием, этиленом и водородом можно снова приготовить исходный комплекс [86]:



Натрий из электролизера может быть выведен в жидком виде при применении твердого вертикального катода [66] и в виде амальгамы при использовании ртутного катода. Амальгамный метод является более перспективным. Амальгамы натрия и калия не реагируют с анодными продуктами даже при достаточно высокой температуре, поэтому электролиз можно вести без диафрагмы.

Процесс получения тетраэтилсвинца электролизом комплекса  $\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  в аппарате со ртутным катодом был оформлен в непрерывную технологическую схему, так называемый метод «трех циклов» [87]. По этому методу электролит полностью регенерируется и, в конечном итоге, исходным сырьем для получения тетраэтилсвинца служат этилен, водород, натрий и свинец.

Дальнейшее развитие этого метода идет в направлении подбора таких электролитов, которые позволяют смягчить условия электролиза и облегчить выделение продуктов реакции. Примеры электро-синтезов различных металлоорганических соединений, приведенные в табл. 11.7, дают представление о многообразии применяемых электролитов. Только при приготовлении тетраэтилсвинца было опробовано более 25 комплексов всех видов, перечисленных в табл. 11.7. Во время опытов температура электролитов колебалась от 28 °C [ $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ] до 105 °C [ $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_5)$ ]; плотность тока изменялась от 0,005 А/см<sup>2</sup> [ $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_5)$ ] до 0,8 А/см<sup>2</sup> [ $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ]. Выход целевого продукта, как правило, оставался высоким (90—100%).

Несмотря на то что электролизом алюминиевых комплексов можно синтезировать большое число различных металлалкилов, использование этих электролитов встречает существенные трудности ввиду их высокой реакционной способности. Достаточно отметить, что триэтилалюминий воспламеняется на воздухе и это заставляет принимать специальные меры предосторожности.

### 11.2.3. Электролиз борорганических комплексов

С точки зрения безопасности работы заслуживают внимания борорганические комплексы типов  $\text{MBR}_4$  и  $\text{MBR}_4 \cdot \text{MAlR}_4$ . Их электролизом приготовлены тетраалкилсвинцовые соединения, диэтилртути и триэтилвисмут [64, 100].

Окисление  $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  с образованием органического соединения металла анода протекает в водном растворе с выходом по току 80—98%. При электролизе  $\text{NaBR}_4$  в сочетании с алюминийорганическими комплексами [ $\text{NaAlR}_4$ ,  $\text{KAlR}_3(\text{OR})$ ], солями (KI, NaF), триалкилбором и триалкилалюминием в качестве растворителей применяют диметилловый эфир диэтиленгликоля, тетрагидрофуран, пиридин, диоксан, бензол и диэтиловый эфир.

#### 11.2.4. Прочие анодные процессы

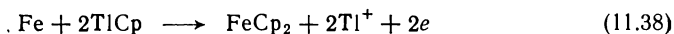
В литературе описано несколько анодных реакций, приводящих к образованию металлоорганических веществ, но не относящихся к перечисленным выше типам анодных процессов.

Разработан новый процесс получения оловоорганических соединений [101, 102], основанный на электролизе бромистых алкилов в бутилакрилате или в другом сложном эфире с добавкой брома и бромистого олова. Анодом служит олово, катодом — магний. В процессе электролиза растворяются и анод, и катод. По-видимому, магний и бромистый алкил реагируют с образованием промежуточного комплекса, окисление которого на аноде приводит к получению оловоорганического продукта. В оптимальных условиях выход, например, дибутилолова по току составил около 60%.

Анодным растворением ферросилиция в абсолютном этаноле, подкисленном концентрированной серной кислотой, получена смесь алкилсиликатов, в которой мольное отношение кремния к этокси-группе составляет 2,4 : 1,9 [103].

При электролизе фенола, в котором растворен хлорид лития, на аноде из ферросилиция приготовлен тетрафеноксисилан [74].

Особо следует отметить сообщение об использовании электролиза для приготовления циклопентадиенилжелеза [104]. Метод основан на электролизе циклопентадиенилталлия в диметилформамиде с железным анодом:



Выход ферроцена составляет 91,2%. Аналогичным путем получен никельцен.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Tafel I., Schmitz K. Z. Electrochem.*, 1902, Bd. 8, S. 287. — 2. *Grimshaw I., Rea E. J. Am. Chem. Soc.*, Ser. C, 1967, № 24, p. 2628—2631. — 3. *Tafel J. Ber.*, 1906, Bd. 39, S. 3626—3631. — 4. *Томилов А. П., Кляев Б. Л.* В кн.: Итоги науки. Серия Электрохимия 1967. М., ВИНТИ, 1969, с. 228. — 5. *Huggarty J. Trans. Electrochem. Soc.*, 1929, v. 56, p. 421—425. — 6. *Arai T. Bull. Chem. Soc. Japan*, 1959, v. 32, p. 184—188. — 7. *Brown O., Lister K. Discuss. Faraday Soc.*, 1968, № 45, p. 106—115. — 8. *Arai T., Oguri T. Bull. Chem. Soc. Japan*, 1960, v. 33, p. 1018. — 9. *Sekine T., Jamura A., Sugimoto K. Paper presented at the Meeting of the Electrochemical Society, New-York*, 1963, № 4. — 10. *Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г. ЖФХ*, 1964, т. 38, с. 2868—2871.

11. *Хомяков В. Г., Томилов А. П., Солдатов Б. Г. «Электрохимия»*, 1969, т. 5, с. 850—856. — 12. *Shall C., Kirst W. Z. Electrochem.*, 1923, Bd. 29, S. 597—646. — 13. *Tafel J. Ber.* 1909, Bd. 42, S. 3146—3148. — 14. *Tafel J. Ber.*, 1911, Bd. 44, S. 323—337. — 15. *Renger G. Ber.*, 1911, Bd. 44, S. 337—338. — 16. *Томилов А. П., Каабак Л. В., Варшавский С. Л. Журн. ВХО им. Менделеева*, 1963, т. 8, с. 703—704. — 17. *Каабак Л. В., Томилов А. П., Варшавский С. Л. Журн. ВХО им. Менделеева*, 1964, т. 9, с. 700—701. — 18. *Томилов А. П. ЖОХ*, 1968, т. 38, с. 214—218. — 19. *Salzberg H. W., Mies F. J. Electrochem. Soc.*, 1958, v. 105, p. 64—66. — 20. *Каабак Л. В., Томилов А. П. ЖОХ*, 1963, т. 33, с. 2808—2810.

21. *Brown O. R., Gonzalez E. R., Wricht A. R.* Electrochim. Acta, 1973, v. 18, p. 555—560. — 22. *Томилов А. П., Каабак Л. В.* ЖПХ, 1959, т. 32, с. 2600—2601. — 23. *Черных И. Н., Томилов А. П.* «Электрохимия», 1974, т. 10, вып. 9, с. 1424—1427. — 24. *Томилов А. П., Каабак Л. В., Браго И. Н.* Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1967, т. 12, с. 472. — 25. *Hollek L., Marguarding D.* Naturwiss., 1962, v. 49, p. 468—470. — 26. *Багоцкая И. А., Дурманов Д. К.* «Электрохимия», 1968, т. 4, с. 1414—1419. — 27. *Uleru H. E. J.* Electrochem. Soc., 1969, v. 116, p. 1201—1205. — 28. *Fleischmann M., Pletcher D., Vance C. J. J.* Electroanal. Chem., 1971, v. 29, p. 325—334. — 29. *Феоктистов Л. Г., Томилов А. П. и др.* «Электрохимия», 1965, т. 1, с. 887—893. — 30. *Fleischmann M., Mengoli G., Pletcher D.* Electrochim. Acta, 1973, v. 18, p. 231—235.

31. *Brown O. R., Taylor K.* Electroanal. Chem., 1974, v. 50, № 2, p. 211—220. — 32. *Brown O. R., Gonzalez E. R., Wricht A. R.* Electrochim. Acta, 1973, v. 18, p. 369—372. — 33. Пат. США 1539297, 1567159, 1925. — 34. Англ. пат. 949925, 1964; пат. США 3197392, 1965. — 35. Пат. США 3392093, 1968. — 36. Пат. США 3649481, 3649482, 1972. — 37. *Galli R., Olivani F. J.* Electroanal. Chem., 1970, v. 25, p. 331—339. — 38. *Grimshaw J., Ramsey J. S. J.* Chem. Soc., Ser. B, 1968, p. 60—62. — 39. *Mann C. K., Webb J. L., Walborsky H. H.* Tetrahedron Letters, 1966, № 20, p. 2249—2255. — 40. *Якобсон Т. Г., Петров В. П.* Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1965, № 7, с. 75.

41. *Петров В. П.* Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1966, № 11, с. 74—77. — 42. *Томилов А. П., Смирнов Ю. Д., Варшавский С. Л.* ЖОХ, 1965, т. 35, с. 391—393. — 43. *Черных И. Н., Томилов А. П.* «Электрохимия», 1973, т. 9, с. 1025—1027. — 44. *Черных И. Н., Томилов А. П.* «Электрохимия», 1974, т. 10, с. 971—974. — 45. *Uleru H. E. J.* Electrochem. Soc., 1972, v. 119, p. 1474—1478. — 46. Пат. США 3823077, 1974. — 47. *Тюрин Ю. М., Коротаевский К. Н.* Тезисы докладов межвузовского совещания по электрохимии. Тбилиси, 1966. — 48. *Ozoo J. A., Coll F. G., Grimshaw I. J.* Chem. Soc., Ser. C, 1969, p. 2521—2522. — 49. Пат. США 3649483, 1972. — 50. *McKeever L., Waack R. J.* Organomet. Chem., 1969, v. 17, p. 142—144.

51. *Lehmkuhl H.* Synthesis, 1973, № 7, p. 377—396. — 52. *Manahan S.* Inorg. Chem., 1966, Bd. 5, S. 2063—2065. — 53. *Lehmkuhl H., Janssen E.* Chem. Ing. Techn., 1972, Bd. 44, № 4, S. 170—173. — 54. *Lehmkuhl H., Leuchte W., Janssen E. J.* Organomet. Chem., 1971, v. 30, p. 407—409. — 55. *Lehmkuhl H., Leuchte W. J.* Organomet. Chem., 1970, v. 23, с. 30—32. — 56. *Lehmkuhl H., Leuchte W., Eisenbach W.* Ann. Chem., 1973, № 4, S. 692—707. — 57. Пат. США 2915440, 1959; 2960450, 1960. — 58. Пат. США 3668086, 1972. — 59. *Dotzer R.* Chem. Ing. Techn., 1964, Bd. 36, S. 616—637. — 60. *Gillet I. J.* Electrochem. Soc., 1961, v. 108, p. 71—73.

61. *Hein F. Z.* anorg. allg. Chem., 1924, Bd. 141, S. 161. — 62. *Evans W., Pearson R. J.* Am. Chem. Soc., 1942, v. 64, p. 2865—2871. — 63. *Ziegler K.* Chem. Ing. Techn., 1963, Bd. 35, S. 325—331. — 64. *Ziegler K., Stendel D.* Ann. Chem., 1962, Bd. 652, S. 1—7. — 65. *Cordes H., Röttger H. Z.* Electrochem., 1959, Bd. 63, S. 1030. — 66. *Evans W., Lee F., Lee C. J.* Am. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 489, 490. — 67. *Свадковская Г. Э., Войткевич С. А.* «Успехи химии», 1960, т. 29, вып. 3, с. 364—403. — 68. *Freuch H., Drane M. J.* Am. Chem. Soc., 1930, v. 52, № 12, p. 4904—4906. — 69. Пат. США 3007857, 3007858, 1961; 3180810, 1965; 3408273, 3380900, 1968; 3458410, 1969; англ. пат. 839172, 1958; 882005, 1960. — 70. Пат. США 3312605, 3298938, 1967; 3380899, 1968.

71. Пат. США 3391066, 1968. — 72. Пат. США 3100181, 1963. — 73. Пат. США 3079311, 1963. — 74. *Крешков А. П., Оленин С. А.* Авт. свид. СССР. 112928, 1958; Бюлл. изобр., 1969, № 2. — 75. Пат. США 3155602, 1965; 3234112, 3256161, 1966. — 76. Пат. США 3391067, 1968. — 77. Пат. США 3458410, 1969. — 78. Пат. США 3522156, 1970. — 79. *Bott L.* Hydrocarbon Proc. a.



Petrol. Ref., 1965, v. 44, № 1, p. 115—117. — 80. Ziegler K., Gellert H. Ann. Chem., 1954, Bd. 589, S. 91—121.

81. Ziegler K. Angew. Chem., 1952, Bd. 64, S. 323—329. — 82. Ziegler K., Lehmkuhl H. Z. anorg. allg. Chem., 1956, Bd. 283, S. 414. — 83. Англ. пат. 814609, 1959; пат. США 2985568, 1961. — 84. Ziegler K. Brennstoff Chem., 1959, Bd. 40, S. 209—211. — 85. Пат. США 3254009, 1966. — 86. Пат. ФРГ 1127900, 1962. — 87. Пат. ФРГ 1166196, 1963. — 88. Пат. ФРГ 1150078, 1963. — 89. Пат. США 3028319, 1962. — 90. Пат. США 3028318, 1962.

91. Пат. США 3372097, 1968. — 92. Пат. США 3028320, 1962. — 93. Бельг. пат. 617128, 1962; пат. США 3254008, 1966. — 94. Англ. пат. 864393, 1961. — 95. Пат. США 3117130, 1965. — 96. Пат. США 3088885, 1963. — 97. Пат. США 2944948, 1960. — 98. Пат. США 3028322, 1962. — 99. Пат. США 3655536, 1972. — 100. Англ. пат. 895457, 1963; пат. США 3028325, 3028328, 1962; пат. ФРГ 1220855, 1967.

101. Коротаевский К. М., Лысенко Е. Н. и др. ЖОХ, 1966, т. 1, с. 167. — 102. Арменская П. В., Монастырский Л. Н., Смолян З. С. и др. Хим. пром., 1968, № 9, с. 665—667. — 103. Англ. пат. 1253274, 1971. — 104. Valcher S., Aluni E. Ric. sci., 1968, v. 38, p. 527—531.

## УКАЗАТЕЛЬ\*

- Адамантан 369  
 Аддитивная димеризация  
     см. Димеризация аддитивная  
 Аденин 106, 285  
 Адипиновая кислота 302, 327  
 Адиподинитрил  
     восстановление 74, 75, 174, 175  
     синтез 73, 76, 197, 198, 199, 210, 224, 225  
 Азидирование 364, 365  
 Азоксibenзол 40  
 Азотетиновые соединения 170—174, 221  
 Азулен 201  
 Акриловая кислота 80, 90, 210  
 Акрилонитрил  
     восстановление 76, 175  
     гидродимеризация 45, 197, 198, 199, 210  
     перекрестное сочетание 224, 225, 230  
     синтез элементоорганических соединений 183, 392, 393, 394, 395  
 Акролеин 211  
 Активация электродов  
     см. Электроды активация  
 Алкалоиды 123  
 Алкиладамантан 340  
 Алкилирование 384  
 Алкилксантогенаты 312  
 Алкилмалоновые эфиры 304  
 Алкоксидимеризация 330, 331  
 Алкоксилрование 71, 370—378  
 Алкоксисочетание 331  
 Аллилмалоновая кислота 88  
 Аллиловый спирт 79, 80, 86, 87, 88  
 Альдегиды 110—125, 275, 276  
 Альдимины см. Основания Шиффа  
 Альдогексоза 279  
 Альдольная конденсация 119, 120  
 Альдоспирты 135  
 Алюминийорганические соединения 407—409  
 Амидины 170  
 Амиды  
     восстановление 137—141  
     окисление 289  
*N*-мет-Амилгидроксиламин 288  
 о-Аминобензойная кислота  
     см. Антралиловая кислота  
 6-Аминокапроновая кислота 300  
 Аминокетоны 115  
 Аминопиримидин 103  
 п-Аминофениларсиноксид 189  
 п-Аминофенол 161, 162  
 2-Амино-4-хлорпиримидин 239  
 Амины дегидродимеризация 320—322  
     окисление 285—288  
 Аммония  
     основания 256, 257  
     соли 200, 257, 352  
 Анизол  
     алкилирование 384  
     ацетоксилирование 379, 381, 382  
     метоксилирование 378  
     цианирование 361, 362  
 Анилин 47, 321, 364  
 Анодная дегидродимеризация см. Дегидродимеризация анодная  
 Анодная димеризация см. Димеризация анодная  
 Анодная конденсация 297—310  
 Антралиловая кислота 131  
 Антрахинон 16, 45  
 Антрацен  
     ацетоксилирование 382  
     бromирование 348  
     восстановление 98  
     гидроксилирование 359, 360  
     дегидродимеризация 318  
     метоксилирование 373  
     окисление 16, 46, 47, 183, 269  
     фторирование 335, 340, 341  
     цианирование 361, 363  
     электрохимическая активность 19  
 Аррениуса уравнение 46  
 Арсиноксиды 187  
 Арсония соли 257; 258  
 Асимметричный синтез 122, 123, 258  
 Аскорбиновая кислота 280  
 Ацетальдегид 276  
 Ацетамидирование 366—370  
 Ацетат калия 43, 298, 299

\* Среди веществ, перечисленных в указателе, приведены в основном вещества, подвергаемые электролизу.

- Ацетиламинокапроновая кислота 305  
 Ацетилацетон 125  
 Ацетилацетонаты 329, 409  
 Ацетилен 46, 80, 340  
 1-Ацетилнафталин 389  
 $\alpha$ -Ацетилтиофен 195  
 Ацетоксилирование 378—384  
 Ацетон  
   бромирование 348, 350, 351  
   восстановление 30, 111, 113, 114, 118, 119, 197  
   гидродимеризация 204  
   окисление 276  
   перекрестное сочетание 225, 230  
   синтез элементоорганических соединений 183, 392, 393, 394, 395  
 Ацетоуксусный эфир 115, 312  
 Ацетофенол  
   восстановление 120, 123, 124  
   гидродимеризация 195, 196, 205  
   окисление 276  
  
 Баландина теория 29  
 Бензальацетон 211  
 Бензальдегид  
   алкилирование 384  
   димеризация 195  
   синтез элементоорганических соединений 392  
   электрохимическая активность 19  
 Бензальдегидоксим 173  
 9-Бензальфлуорен 219  
 Бензамид 383  
 Бензилдиметиламин 361  
*N*-Бензилиден-*n*-анизидин 385  
*N*-Бензил-*N*-метилэтанолламин 378  
 Бензиловый спирт 272  
 Бензоилоксилирование 378—384  
 Бензойная кислота  
   аддитивная димеризация 327, 328  
   восстановление 97, 126, 127  
   фторирование 345  
 Бензол (и его производные)  
   алкилирование 384  
   алкоксилирование 373, 374  
   ацетоксилирование 381, 382  
   восстановление 95, 97, 98  
   гидроксилирование 359  
   дегидродимеризация 317  
   окисление 268  
   получение 259  
   фторирование 335, 340, 341  
   хлорирование 348, 352  
   цианирование 361, 362  
 Бензолсульфонилхлорид 348  
 Бензосульфохлорид 179  
 Бензонитрил 96, 259  
 Бензотрифторид 342  
 Бензофенон 19, 120  
 Бифенил 186, 361  
 Бициклобутан 248  
 Борнан 255, 256  
 Борорганические соединения 409  
 Брауна—Уокера реакция 297, 302, 303, 304  
 Бренстеда классификация растворителей 38  
 1-Бромадамантан 369  
 Бромалкоксилирование 376  
 Бромацетон 235  
 Бромбензол 238, 239, 343, 381, 384  
 $\omega$ -Бромвалериановая кислота 305  
 Бромирование 348—355  
 Бромистый аллил 234  
 Бромистый метил 397  
 Бромистый этил 237, 395  
 $\omega$ -Бромкарбоновые кислоты 305  
 Бромметоксилирование 373  
   1-Бром-1-нитроэтан 149  
   Бромоформ 348, 350, 351, 352  
   Бромуксусная кислота 236  
   11-Бромундекановая кислота 45  
   Бромфенилкарбоновые кислоты 305  
   1,4-Бромфторбензол 343  
 Бутадиен-1,3  
   аддитивная димеризация 325—332  
   алкоксилирование 372, 373  
   гидроксилирование 359, 360  
   тиоцианирование 364  
 1,4-Бутандиолы 344  
 1-*трет*-Бутилаценафтен 382, 384  
*трет*-Бутилгидроксилламин 288  
 Бутилен 268  
 2-*трет*-Бутилиндан 382, 384  
 Бутилксантогенат 313  
 Бутиловый спирт 270, 344  
 4-*трет*-Бутилциклогексанон 122, 123  
 Бутиндиолы 30, 82, 84, 85, 270  
  
 Валериановая кислота 277, 278, 345, 383  
 Ванилин 319  
 Винакрилонитрил 220  
 Винацетилендиметилкарбинол 85  
 Винилиридин 219  
 Винилэтиловый эфир 331, 332  
 Восстановление  
   азометиновых соединений 170—173  
   амидов 137—141  
   альдегидов 110—125  
   ароматических соединений 95—99  
   ацетиленовых соединений 43, 80—85  
   гетероциклических соединений 99—107  
   карбоновых кислот 125—134  
   кетонов 110—125  
   кислородсодержащих соединений 110—141

- Восстановление  
 лактонов 134—137  
 мышьяксодержащих соединений 186—190  
 нитрилов 174—177  
 нитросоединений 43, 144—170  
 серусодержащих соединений 177—186  
 фосфорсодержащих соединений 186—188  
 этиленовых соединений 85—95
- Выход  
 по веществу 6, 45  
 по току 6, 26, 45, 52, 53  
 по энергии 7
- Вюрца синтез 201
- Галогенамидирование 369  
 Галогенарсины 188  
 Гаммета уравнение 20, 21, 23  
 Гаттермана перегруппировка 156, 157, 161, 162  
 Гексаметилбензол 318, 368, 369, 382  
 Гельмгольца плоскость 10  
 Гептиловый альдегид 204  
 Гидразины 33, 288  
 Гидразоны 170, 289  
 Гидрирование 41  
 Гидродимеризация катодная 193—230  
 альдегидов  
 алифатических 204  
 ароматических 205—209  
 ненасыщенных 210, 216, 217  
 амидов 214  
 ионная 196—199  
 карбоновых кислот 210, 212—215  
 кетонов  
 ароматических 204—209  
 ненасыщенных 210, 216, 217  
 нитрилов 214, 215  
 радикальная 194—196  
 сложных эфиров 213  
 углеводов 218, 219
- 2-Гидроксиацетон 285  
 Гидроксиламин 288  
 Гидроксילирование 359—361  
 Гидроксиметоксилирование 373  
 β-Гидроксинитроалканы 152  
 4-(2-Гидроксифенил)семикарбазид 289  
 Гидроциклизация 220—223  
 Гидрохинон(ы) 47, 360, 366  
 Гипоксантин 106, 285  
 Глицериновый альдегид 122, 204  
 Глутаровая кислота 303, 327  
 Глюкоза 25, 26, 122, 280, 281  
 Глюконат кальция 280—282  
 Глюконовая кислота 281  
 D-Глюконо-γ-лактон 135  
 Гофер — Мёста реакция 301  
 Гриньяра реактивы 404—407
- Двойной электрический слой 10  
 Дегалогенирование 44, 233—257  
 Дегидродимеризация анодная 297, 314—323  
 Десорбция 313  
 Десульфирование  
 ароматических соединений 177, 178  
 сульфонов 180, 181  
 Диалуровая кислота 105  
 Диацетон-2-кето-*L*-гулоновая кислота 280, 282  
 Диацетонсорбоза 280, 282  
 Дибензальацетон 19  
 Дибензоилметан 124  
 Дибензтиофен 292  
 9,10-Дибромантрацен 360  
 α,α-Дибромацетон 249  
 1,2-Дибромбензол 243  
*экзо*-2,10-Дибромборнан 255  
*эндо*-2,6-Дибромборнан 255  
 2,4-Дибром-2,4-диметил-3-пентанол 249  
 2,4-Дибромпентаны 255  
 Дибромуксусная кислота 236  
 Дибромэтан 237, 243  
 Дибромэтилены 247  
 2,6-Ди-*трет*-бутил-*n*-крезол 274  
 Дивинилбензол 219  
 Дивинилгликоль 211  
 α,α-Дигалогенкетоны 249  
 Дигалогеннорборнаны 249, 254  
 2,8-Дигидроксиацетон 285  
 2,4-Дигидроксибензофеноноксим 173  
 1,5-Дигидроксинафталин 360  
 2,2-Дигидроксиэтилсульфид 292  
 Дикетоны 124, 125  
 Димедон 205, 312  
 Димеконин 134  
 Димеризация  
 аддитивная 297, 323—332  
 анодная 45, 297—332  
 катодная  
 при разрядке катионов 199—201  
 при удалении галогена 201—203
- N,N*-Диметиланилин 321, 348, 361, 364, 376  
 9,10-Диметилантрацен 316, 318, 382  
*N,N*-Диметилбензиламин 378  
 γ,γ-Диметил-δ-валеролактон 305  
 2,2-Диметилглутаровая кислота 305  
 1,3-Диметил-2-имидазолидинтион 293  
 Диметиловый эфир 346  
*N,N*-Диметилпентафторанилин 348  
 Диметилпропионат 347  
 Диметилсульфоксид 291  
 Диметилтерефталат 98  
 2,5-Диметилтиофен 291, 353, 363, 374  
 Диметилформамид 381, 383  
 2,5-Диметилфуран 361  
*N,N*-Диметилциклогексиламин 348

9,10-Диметоксianтрацен 378  
 Диметоксibenзол 348, 361, 363  
 2,6-Диметоксипиридин 374  
 2,5-Диметокситолуол 319  
 3,4-Динитробензойная кислота 161  
 Динитробензолы 159, 161  
 2,2-Динитропропан 149  
 1,1-Динитроэтан 148  
 Диселениды 182  
 Диселендиуксусная кислота 182  
 Дисульфиды 182, 184, 185  
 2,6-Дитиопурин 318  
 3,3-Дифенилакриловая кислота 278  
 Дифениламины 321, 361  
 Дифенилантрацены 373, 385  
 1,1-Дифенил-3-бромпропен-2 234  
 Дифенилдисульфид 182  
 Дифенилметан 373  
 Дифениловый эфир 361  
 1,3-Дифенил-1,3-пропандиол 259  
 Дифенилртуть 258, 259  
 Дифенилсульфид 290  
 Дифенилсульфоксид 290  
*N,N*-Дифенил-*n*-толуидин 322  
 1,1-Дифенилэтилен 365, 372  
 9,10-Дихлорантрацен 360  
 Дихлормалеиновая кислота 243  
 1,1-Дихлор-1-нитроэтан 150  
 Дихлоруксусная кислота 238, 239  
 Дихлорфумаровая кислота 243  
 Дихлорэтан 342, 357, 358  
 Диэлектрическая проницаемость 38  
*N,N*-Диэтиламин 361, 364  
 Диэтилкетон 204, 205  
 Диэтилксантоген 313  
 Диэтилмалонат натрия 311, 312  
 Диэтиловый эфир 383  
 Диэтилпропилаантрацен 373  
 Диэтилтерефталат 133  
*N,N*-Диэтил-*n*-толуидин 322  
 Диэтилфталат 133  
 Диэтилцинк 403  
 Дурол 368, 382

**Защитные группы, отщепление** 260—262  
 Зумана уравнение 21

Изобутан 339, 340  
 Изобутиловый спирт 272, 273  
 Изомасляная кислота 272, 273  
 Изопрен 331, 328  
 Изопропилбензол см. Кумол  
 Изопропиловый спирт 348, 352  
 2-Изопропилциклопентанон 122  
 β-Изотруксилловая кислота 279  
 Илиды 187  
 Ильковича уравнение 196  
 Имины 170  
 Индан 373, 382  
 Инден 219  
 Индол 101

β-Индолилнитроакриловая кислота 150.  
 Иодамидирование 370  
 Иодацетон 235  
 Иодбензол 259  
 3-Иодгексен 254  
 Иодирование 348—355  
 Иодистый метил 397, 400  
 Иодистый этил 396, 397  
 ω-Иодкарбоновые кислоты 305  
 Иодония соли 258, 259  
 Иодоформ 236  
 β-Иодпропионитрил 397, 400  
 9-(*o*-Иодфенил)акридин 238  
 Иодхлорэтан 234

Какодиловая кислота 189  
 Камфен 255, 256  
 Камфора 171  
 Каприловая кислота 277, 344  
 Каприновая кислота 277  
 Капроновая кислота 277, 345  
 Карбазол 322  
 Карбоновые кислоты  
   восстановление 125—137  
   окисление 277—279  
   фторирование 344—346  
 Катализаторы-переносчики 15, 16, 46—48  
 Катодная гидродимеризация см. Гидродимеризация катодная  
 Кетимины см. Основания Шиффа  
 Кетовалериановая кислота 307  
 Кетомасляная кислота 307  
 Кетоны  
   восстановление 110—125  
   дегидродимеризация 322, 323  
   окисление 276  
 β-Кетосульфоксиды 178  
 Кинетика электродных процессов 7—16  
 Кольбе реакция (синтез) 43, 45, 58, 71, 297—310, 327, 405  
 Кориаллин 320  
 Коричная кислота 383  
 Коричный альдегид 218  
 Коричный спирт 260  
 Кофеин см. 1,3,7-Триметилксантин  
 Крезолы 97, 359, 360  
 Кротоновая конденсация 119, 120  
*n*-Ксиленгликоль 271  
 2,6-Ксиленол 319  
 Ксилолы  
   ацетамидирование 368, 369  
   ацетоксилирование 382  
   окисление 269  
   цианирование 361  
 Кумарин 123, 318  
 Кумарон 106  
 Кумол  
   алкоксилирование 374

- Кумол  
бензильоксигенирование 382  
метоксигенирование 373  
окисление 269  
хлорирование 348, 352  
цианирование 361, 362, 363  
Лактоза 280  
Лактозы 134—137  
Лауриновая кислота 277  
Левулиновая кислота 133  
Лепидин 100, 101, 102, 199  
Линолевая кислота 88  
Линолиновая кислота 88  
Липиды 262
- Магнийорганические соединения 405—407  
Майрановского уравнение 194  
Малеиновая кислота 79, 80, 218, 327, 328  
Малоновый эфир 310  
Маннит 73  
D-Манноза 122, 136  
Масляная кислота 133, 277, 278, 384  
Масляный альдегид 204, 392  
Мезитилен  
ацетоксилирование 382  
дегидродимеризация 317, 318  
нитрование 364, 365  
Меконин 134  
Ментон 114  
2-Меркаптобензотиазол 319  
Металлорганические соединения 389—410  
Метан  
фторирование 339, 340  
хлорирование 348, 351, 354  
Метилакрилат 224, 225  
N-Метиланилин 364  
Метилацетоуксусная кислота 312  
Метилбензоат 362  
Метилбензойные кислоты 127  
2-Метилбензотриазол 106  
Метилбутилкетон 118  
Метилвинилкетон 91, 394  
Метилгексилкетон 204  
10-Метил-9-антрон 318  
4-Метилкумарин 94  
3-Метилмасляная кислота 278  
Метилнафтаат 133  
2-Метил-5-нитробензойная кислота 164  
Метиловый спирт 15, 271, 373  
4-Метилпирокатехин 361  
N-Метилпирол 374  
α-Метилстирол 372  
n-Метилтионитробензол 164  
Метилциклогексаноны 122  
Метилциклопентандиен 403  
2-Метилциклопентанон 122
- N-Метил-N-этиланилин 361  
Метилэтилкетон 118, 204  
1-Метил-2-этил-3-пиперидон 115, 118  
n-Метоксиацетофенон 43  
Метоксibenзол 361  
Метоксидифениламин 361  
Метоксилирование 58  
10-Метокси-9-метилантрацен 318  
Микродозатор 65  
Монометиладипинат 299, 302, 303  
Монохлоруксусная кислота 236, 238, 239  
Мочевина 347  
Мышьякорганические соединения 187, 189, 190
- Нафталин  
алкилирование 384  
ацетоксилирование 379, 381, 382  
восстановление 96, 97, 98  
гидроксилирование 359  
дегидродимеризация 318  
десульфирование 178  
окисление 45, 46, 47  
фторирование 335, 340, 341  
цианирование 361, 363  
α-Нафтол 45  
Нафтолкарбоновые кислоты 134  
Нернста уравнение 13, 42  
Никельцен 410  
Нитрилы 26, 174—177  
Нитроанилины 168  
N-Нитроамины 153, 154  
o-Нитроацетанилид 169  
o-Нитробензальдегид 168  
Нитробензойная кислота 157, 166, 169  
Нитробензол 154, 155, 156, 159, 162  
o-Нитробензофенон 168  
Нитрование 364, 365  
Нитрогидразоны 152  
Нитрогуанидин 153  
o-Нитродиазосоединения 168  
o-Нитро-N-диметиланилин 169  
N-Нитрозоамины 154, 155  
Нитрозобензол 48, 74  
N-Нитрозодиэтиламин 348  
Нитрозосоединения 145  
3-Нитро-n-крезол 159  
Нитрометан 145, 147, 348  
Нитрометилирование 384  
o-Нитронитрилы 169  
2-Нитро-2-нитропропан 149  
2-Нитропропан 146  
Нитросоединения  
алифатические 144—154  
ароматические 154—170  
Нитротолуолы 159, 164, 166  
ана-Нитро-o-толухинолин 166  
2-Нитрофениларсиновая кислота 189  
o-Нитрофенилтиоцианат 169

- Нитрофенолы 26  
 Нитрохлорбензолы 163  
 Нитроциклогексан 145, 146, 365  
 Нитроэтан 348  
*эндо*-Норборненол 272  
 Норкамфора 171
- Олеиновая кислота 86, 88  
 Олефины  
   аддитивная димеризация 329  
   алкоксидимеризация 330  
   восстановление 87  
   окисление 266—268  
   перекрестное алкоксисочетание 331
- Оловоорганические соединения 410  
 6-Оксикапроновая кислота 305  
 Оксикислоты см. Лактоны  
 3-Оксимасляная кислота 305  
 4-Оксибензиларсиновая кислота 189  
 1-Оксициклогексил-1-уксусная кислота 307  
 Окиси олефинов 268, 355, 356, 358, 359  
 Окись мезитила 91  
 Окись фосфина 219  
 Оксими 145, 170, 171  
 Октагидрокарбазол 101  
 Октиловый спирт 344  
 Ониеые соединения 257—259  
 Опиаиовая кислота 134  
 Оптическая активность см. Асимметричный синтез  
 Основания Шиффа 170, 171, 173, 220
- Паральдегид 47  
 Пентафторбензойная кислота 134  
 Пентахлорэтан 243  
 Пентаэритрит 26  
 Пентаэритроза 26  
 Пептиды 261, 262  
 Перфторглутаровая кислота 304  
 Перфторкарбоновые кислоты 305  
 Перекрестная конденсация 297, 308, 309  
 Перекрестное сочетание 221, 224—331  
 $\beta$ -Пиколин 294  
 Пинаколин 204, 205  
 Пиперидин 101  
 Пиразин 104  
 Пираны 285, 376  
 Пирен 19  
 Пиридазин 104  
 Пиридин  
   алкоксилрование 375  
   восстановление 99, 100, 102, 103  
   гидродимеризация 199  
   окисление 45, 282—284  
   фторирование 347  
   цианирование 361
- Пиридинизация 385  
 Пиримидин 103  
 Пировиноградная кислота 307  
 Пиррол 99, 100, 101, 284, 285  
 Плотность тока 42—44  
 Полиядерные углеводороды 98, 99  
 Поляризационная кривая 42  
 Полярграфический анализ 8  
 Порфирины 106  
 Потенциал  
   нулевого заряда 27, 28, 35  
   полувольты 18, 22, 25  
   электрода 42—44, 82  
 $\psi$ -Потенциал 10  
 Потенциостат(ы) 44, 67, 68  
 Предельный ток 8  
 1,3-Пропандиол 344  
 Пропилен 267, 268, 348  
 Пропиленхлоргидрин 356, 357  
 Пропиловый спирт 344  
 Пропионовая кислота  
   анодная конденсация 299  
   окисление 277, 278  
   пиридинизация 384  
   фторирование 344  
 Пропионовый альдегид  
   гидродимеризация 204  
   восстановление 118, 119, 120  
   синтез элементарорганических соединений 392  
 Псевдонитролы 149  
 Пурбе диаграммы 24  
 Пурины 106, 285
- Растворители 37—40  
 Расходомер 66  
 Рацемизация 253  
 Резорцин 378  
 Ретинол 260  
 D-Рибоза 135, 136  
 D-Рибоно- $\gamma$ -лактон 135, 136  
 Риттера реакция см. Ацетамидирование  
 Роданбензол 183  
 Роданиды 183
- Салициловая кислота 127, 129, 130, 131  
 Себациновая кислота 299, 302  
 Селенианирование 364  
 Семикарбазиды 289, 290  
 Семикарбазоны 170  
 Серусодержащие соединения  
   восстановление 177—186  
   дегидродимеризация 318, 319  
   окисление 290—293  
 Сидноны 107  
 Скелетные катализаторы 71  
 Соли Макки 40  
 Спирты  
   восстановление 84

- Спирты  
 окисление 270—273  
 фторирование 344
- Стереохимия  
 ацетоксилирование 383, 384  
 восстановления 123, 124, 249, 253—255
- Стибония соли 257, 258
- Стильбен 95, 372
- Стирол  
 аддитивная димеризация 329  
 азидирование 365  
 метоксилирование 372  
 перекрестное сочетание 331, 332  
 тиоцианирование 364
- Стрептомицин 25, 26, 29
- Сульфамиды 261
- Сульфирование 366
- Сульфокислоты 177, 178
- Сульфония соли 186, 257, 259
- Сульфоны 177, 178, 180, 181
- Сульфохлориды 178, 179, 182
- Тафеля уравнение 11, 14, 25, 27
- Тафта константа 397, 400
- Темкина — Фрумкина изотерма 15
- Теобромин см. 2,7-Диметилксантин
- Тетра-*n*-анизилэтилен 382
- Тетрабромэтан 247
- Тетрагидрокарбазол 101
- Тетрагидротиофен 376
- Тетрагидрофталевая кислота 327
- Тетрагидрофуран 376
- Тетрагидрофуруриловый спирт 347
- Тетралин 373
- Тетралон 134
- Тетраметилбензолы 269, 318
- Тетраметилвинил 352, 397
- Тетранитрометан 149
- Тетраэтилвинил 76, 396, 407, 409
- Тетраэтилтиурамсульфид 314
- 2-Тиазолкарбоксамид 140
- Тиоамиды 182, 183
- Тиобензамид 182
- Тиодипропионовая кислота 292
- Тиомочевина 318
- 6-Тиопурин 318
- Тиосемикарбазоны 170
- Тиофен 374
- 2-Тиофенкарбоновая кислота 383
- Тиоцианирование 364
- Тиразин 361
- Тирозин 361
- Толуидин 364
- Толуол  
 алкоксилирование 373, 374  
 ацетамидирование 367, 368  
 ацетоксилирование 382  
 гидроксильное 359, 360  
 дегидродимеризация 318  
 окисление 46, 47, 48, 269
- Толуол  
 хлорирование 348  
 цианирование 361, 362, 363
- Толуолсульфохлориды 179
- Триазол 168
- Три-*n*-анизилэтилен 382
- Трибромуксусная кислота 236
- 2,4,6-Три-*трет*-бутиланилин 287
- 2,4,6-Три-*трет*-бутилфенол 319
- 1,2,4-Триметилбензол 318
- 1,3,7-Триметилксантин 285
- 3,3,5-Триметилциклогексанон 122, 123
- Тринитрометан 384
- Триптофан 150
- Трифенилметан 340, 369
- Трифенилциклопропан 201
- Триформетиланилин 237
- Трифторуксусная кислота 278
- Трифторхлорбромэтан 237
- 2-(1,1,1-Трихлор-2-гидроксипропил)-пирдин 239
- 1,1,1-Трихлор-2,2-дифенилэтан 239
- Трихлорнитрометан 150, 239
- Трихлоруксусная кислота 237, 238, 239
- Трициклен 255
- Триэтилалюминий 405, 407
- Триэтилсилан 378, 383
- Тропилиден 269
- Тропилий-ион 201
- Трополон 201
- Тропон 195, 269
- $\alpha$ -Труксилловая кислота 279
- Углеводороды  
 восстановление 83  
 дегидродимеризация 314—318  
 окисление 265—269  
 фторирование 339—344
- Углеводы 279—282
- Уксусная кислота  
 анодная конденсация 298, 299  
 окисление 278  
 фторирование 335, 344
- Урацил  
 бромирование 348  
 фторирование 338, 347  
 хлорирование 348  
 цианирование 361, 363
- Фарадея закон 6
- Фенантрен 47, 98
- Фенетидин 156
- 9-Фенилантрацен 318
- Фениларсиновая кислота 189
- Фенилацетон 392
- Фенилацетонитрил 384
- 1-Фенилбутен-2 370
- Фенилгидразин 288
- Фенилгидразон нитроацетальдегида 152



- Фенилгидроксиламин 155, 156  
 Фенилглиоксиловая кислота 205  
 Фенилглицин 287  
 Фенилдисульфид 292  
*n*-Фенилендиамин 366  
 Фенилуксусные кислоты 97, 299, 376  
 Фенол(ы)  
     восстановление 97  
     дегидродимеризация 319, 320  
     окисление 273—275  
     синтез элементоорганических со-  
         единений 410  
     тиоцианирование 364  
 Ферроцен 410  
 Фика закон 8  
 Флорин 106  
 Фоновые электролиты 37, 40—42  
 Формальдегид 183, 204  
 Форманилид 383  
 Формилакриловая кислота 9  
 4-Формил-4-метилпентанкарбоновая  
     кислота 305  
 Фосфазорены 187  
 Фосфиноксиды 186  
 Фосфинселениды 186  
 Фосфинсульфиды 186  
 Фосфины 186  
 Фосфония соли 187, 200, 257, 258  
 Фосфороорганические соединения 186—  
     188  
 Фрейндлиха уравнение 12  
 Фталазин 104  
 Фталевая кислота 98, 327  
 1-Фторадамантан 369  
 Фторацетофенон 237  
 Фторбензол 342, 343  
 Фторирование 58, 59, 335—348  
 $\alpha$ -Фторкапроновая кислота 304  
 $\alpha$ -Фторэнантовая кислота 304  
 Фторэтилены 341, 342  
 $\alpha$ -*L*-Фукоза 280  
 Фуран  
     алкоксилирование 374, 375  
     ацилоксилирование 382, 383  
     цианирование 362  
 Фурфурол  
     восстановление 114, 118  
     димеризация 195  
     окисление 9, 33, 46  
  
 Хемосорбция кислорода на аноде 32  
 Хиназолин 105, 199  
 Хинальдин 100, 102, 103, 199  
 Хинидин 124  
 Хиноксалин 199  
 Хинолин 33, 102, 199, 282—284  
 Хиноны 47, 162, 163, 274  
 1-Хлорадамантан 369  
 Хлораль 275  
 Хлоральгидрат 239  
 Хлорацетон 235  
  
 Хлорбензойные кислоты 127  
 Хлорбензол 343, 384, 384  
 $\omega$ -Хлорвалериановая кислота 325,  
     326, 327  
 $\alpha$ -Хлоргидрин глицерина 343  
 Хлоргидрирование 355—359  
 2-Хлор-3,4-динитробензол 161  
 Хлорирование 348—355  
 Хлористый бензоил 346  
 $\alpha$ -Хлоркарбоновые кислоты 304  
 Хлормалеиновая кислота 243  
 Хлорметан 342  
 Хлорнитровая кислота 150  
 6-Хлор-2-нитротолуол 162  
 Хлороформ 342  
 $\omega$ -Хлорпеларгоновая кислота 327  
 3-Хлоргирин 347  
 1-Хлорпропан 343  
 $\beta$ -Хлорпропионитрил 397  
 $\beta$ -Хлорпропионовая кислота 327  
 8-Хлортеофиллин 238  
 Хлортетрациклин 238  
 Хлоруксусные кислоты 236, 238, 239,  
     327  
 Хлорфенилкарбоновые кислоты 253,  
     305  
 1,4-Хлорфторбензол 343  
 Хлорфумаровая кислота 243  
 $\omega$ -Хлорэтановая кислота 327  
 Хлорэтилен 343  
 Хризен 19  
  
 Цианамид 174, 175  
 $\omega$ -Цианвалериановая кислота 224,  
     225  
 4-Циан-2,2-диметилмасляная кислота  
     278  
 Цианирование 361—363  
 Цианпиридины 259  
 Циглера метод 407, 408  
 Циклобутан 248  
 Циклогексадиен 372  
 Циклогексадиенон 211  
 Циклогексан 266, 349, 351, 352  
 Циклогександион-1,3 323  
 Циклогексанон 204, 276  
 Циклогексен 348, 365, 370, 372  
 Циклододекатриен 401  
 Циклооктадиен 401  
 Циклооктатетраен 401, 403  
 Циклооктен 365  
 Циклопентадиен 401  
 Циклопропан 248, 348  
 Циннолины 104  
 Цитозин 103  
  
 Четыреххлористый углерод 236, 237—  
     239  
  
 Штерна теория 9  
  
 Щавелевая кислота 33, 127, 327

Электровосстановление см. Восстановление

Электрод(ы)

- активация 30, 31, 67, 81, 82, 274
- анодные материалы 31—37
- вращающийся дисковый 8
- катодные материалы 24—30
- окисные 34, 37
- потенциал 17, 42—44, 82
- сферический 8
- цилиндрический 8

Электродные процессы

- восстановительные 11—13
- кинетика 7—16
- классификация 5, 6
- лимитируемые диффузией 7—9
- лимитируемые электрохимическими стадиями 9—15
- окислительные 13—15
- с участием катализаторов-переносчиков 15, 16

Электродный пакет 59

Электрокатализ 71, 72

Электролиз при контролируемом потенциале 44, 67—69, 100, 113, 236, 238

Электролизер(ы)

- бездиафрагменные 53, 58—60
- диафрагменные 53—58
- для работы с контролируемым потенциалом 61, 62
- для фторирования 71
- для хлорирования метана 354
- промышленные 69—77
- с активным слоем катализатора 72
- с выносным охлаждением 56, 73
- с пористым электродом 62
- с псевдооживленными электродами 72, 73
- с ртутным катодом 61, 62

Электролизер(ы)

универсальный 70

Электролиты фоновые см. Фоновые электролиты

Элементорганические соединения 389—410

Энантовая кислота 345

Эпимерные спирты 123

Эруктовая кислота 88

Этан 339, 340, 348

Этиламин 286

N-Этиланилин 364

Этилацетат 312

Этилбензойная кислота 346

Этилбензол 269, 362, 373, 382

Этилен

- восстановление 85, 86
- метоксилирование 373
- окисление 266, 267, 268
- фторирование 340
- хлорирование 348

Этиленгликоль 270, 344

Этилендиамин 287

Этилениодгидрин 243

Этиленовые соединения

- с активированными связями 89—95, 210—220
- с изолированными связями 85—88

Этиленхлоргидрин 343, 357, 358

Этилкакодиловая кислота 189

Этилнатрий 403

Этилниитроловая кислота 149

Этиловый спирт 15, 45, 271

4-Этилпиридин 284

Этилфенилацетат 312

Этилфталат 133

1-Этилциклогексен-1 372

Янтарная кислота 303, 327, 347

## СОДЕРЖАНИЕ

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Предисловие . . . . . | 3 |
|-----------------------|---|

### РАЗДЕЛ I

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

|   |    |
|---|----|
| Глава 1. Основы подбора условий электросинтеза . . . . .                      | 5  |
| 1.1. Классификация процессов электросинтеза органических веществ . . . . .    | 5  |
| 1.2. Кинетика электродных процессов с участием органических веществ . . . . . | 7  |
| 1.3. Электрохимическая активность органических соединений . . . . .           | 16 |
| 1.4. Выбор условий электролиза . . . . .                                      | 23 |
| Литература . . . . .  | 48 |
| Глава 2. Методика электролиза и аппаратура . . . . .                          | 52 |
| 2.1. Лабораторное оборудование для электросинтеза . . . . .                   | 52 |
| 2.2. Методика проведения лабораторных электросинтезов . . . . .               | 63 |
| 2.3. Электролиз при контролируемом потенциале . . . . .                       | 67 |
| 2.4. Промышленные электролизеры . . . . .                                     | 69 |
| Литература . . . . .  | 77 |

### РАЗДЕЛ II

#### КАТОДНЫЕ СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

|  |     |
|--|-----|
| Глава 3. Электровосстановление ненасыщенных соединений . . . . .                           | 79  |
| 3.1. Соединения с ацетиленовыми связями . . . . .  | 80  |
| 3.2. Соединения с изолированными этиленовыми связями . . . . .                             | 85  |
| 3.3. Соединения с активированными этиленовыми связями . . . . .                            | 89  |
| 3.4. Ароматические соединения . . . . .  | 95  |
| 3.5. Гетероциклические соединения . . . . .  | 99  |
| Литература . . . . .   | 107 |
| Глава 4. Электровосстановление кислородсодержащих соединений . . . . .                     | 110 |
| 4.1. Альдегиды и кетоны . . . . .  | 110 |
| 4.2. Карбоновые кислоты . . . . .  | 125 |
| 4.3. Лактоны . . . . .   | 134 |
| 4.4. Амиды кислот . . . . .  | 137 |
| Литература . . . . .   | 141 |
| Глава 5. Электровосстановление соединений, содержащих азот, серу, мышьяк, фосфор . . . . . | 144 |
| 5.1. Нитросоединения . . . . .   | 144 |
| 5.2. Азотинитовые соединения . . . . .   | 170 |

|  |            |
|--|------------|
| 5.3. Нитрилы . . . . .   | 174        |
| 5.4. Серусодержащие соединения . . . . .   | 177        |
| 5.5. Фосфор- и мышьяксодержащие соединения . . . . .   | 186        |
| Литература . . . . .   | 190        |
| <b>Глава 6. Катодная гидродимеризация . . . . .</b>  | <b>193</b> |
| 6.1. Влияние условий электролиза на выход димерного продукта . . . . .                           | 194        |
| 6.2. Примеры реакций гидродимеризации . . . . .  | 199        |
| 6.3. Гидроциклизация . . . . .   | 220        |
| 6.4. Перекрестное сочетание . . . . .  | 221        |
| Литература . . . . .   | 230        |
| <b>Глава 7. Катодное удаление функциональных групп . . . . .</b>                                 | <b>233</b> |
| 7.1. Дегалогенирование . . . . .   | 233        |
| 7.2. Катодное отщепление кислород-, азот- и серусодержащих групп . . . . .                       | 257        |
| Литература . . . . .   | 262        |
| <b>РАЗДЕЛ III</b>  |            |
| <b>АНОДНЫЕ СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. ПОЛУЧЕНИЕ<br/>МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ</b>         |            |
| <b>Глава 8. Электрохимическое окисление органических соединений различных классов . . . . .</b>  | <b>265</b> |
| 8.1. Углеводороды . . . . .  | 265        |
| 8.2. Спирты и фенолы . . . . .   | 270        |
| 8.3. Карбонильные соединения и карбоновые кислоты . . . . .                                      | 275        |
| 8.4. Углеводы . . . . .  | 279        |
| 8.5. Гетероциклические соединения . . . . .  | 282        |
| 8.6. Азотсодержащие соединения . . . . .   | 285        |
| 8.7. Серусодержащие соединения . . . . .   | 290        |
| Литература . . . . .   | 293        |
| <b>Глава 9. Анодная димеризация и конденсация . . . . .</b>                                      | <b>297</b> |
| 9.1. Анодная конденсация типа Кольбе . . . . .   | 297        |
| 9.2. Анодная димеризация при окислении некарбоксилатных анионов . . . . .                        | 310        |
| 9.3. Анодная дегидродимеризация при окислении неионизированных органических соединений . . . . . | 314        |
| 9.4. Электрохимическая аддитивная димеризация . . . . .  | 323        |
| Литература . . . . .   | 332        |
| <b>Глава 10. Анодное замещение и присоединение . . . . .</b>                                     | <b>335</b> |
| 10.1. Фторирование . . . . .   | 335        |
| 10.2. Хлорирование, бромирование, иодирование . . . . .  | 348        |
| 10.3. Хлоргидрирование . . . . .   | 355        |
| 10.4. Гидроксилирование . . . . .  | 359        |
| 10.5. Цианирование . . . . .   | 361        |
| 10.6. Тиоцианирование и селеницианирование . . . . .   | 364        |
| 10.7. Нитрование и азидирование . . . . .  | 364        |
| 10.8. Сульфирование . . . . .  | 366        |
| 10.9. Ацетиламидирование . . . . .   | 366        |
| 10.10. Алкоксилирование . . . . .  | 370        |
| 10.11. Апетоксилирование и бензоилоксилирование . . . . .  | 378        |
| 10.12. Прочие реакции электрохимического замещения и присоединения . . . . .                     | 383        |
| Литература . . . . .   | 385        |
| <b>Глава 11. Электрохимический синтез металлоорганических соединений . . . . .</b>               | <b>389</b> |
| 11.1. Катодные процессы . . . . .  | 389        |
| 11.2. Анодные процессы . . . . .   | 403        |
| Литература . . . . .   | 410        |

*Андрей Петрович Томилов, Михаил Яковлевич Фиошин,  
Владимир Александрович Смирнов*

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Редактор *А. Е. Пинчук*  
Технический редактор *Ф. Т. Черкасская*  
Корректор *М. З. Басина*  
Переплет художника *Л. А. Яценко*

М-17132. Сдано в наб. 24/II 1976 г. Подп. к печ. 13/VIII 1976 г.  
Формат бумаги 60 × 90<sup>1/16</sup>. Бум. тип. № 2. Усл. печ. л. 26,5.  
Уч.-изд. л. 31,02. Тираж 3700 экз. Заказ 852. Изд. № 536.  
Цена 3 р. 26 к.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение  
191186 г. Ленинград, Д-186. Невский пр., 28

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при  
Государственном комитете Совета Министров СССР по делам  
издательства, полиграфии и книжной торговли  
196006 г. Ленинград, Московский пр., 91.



