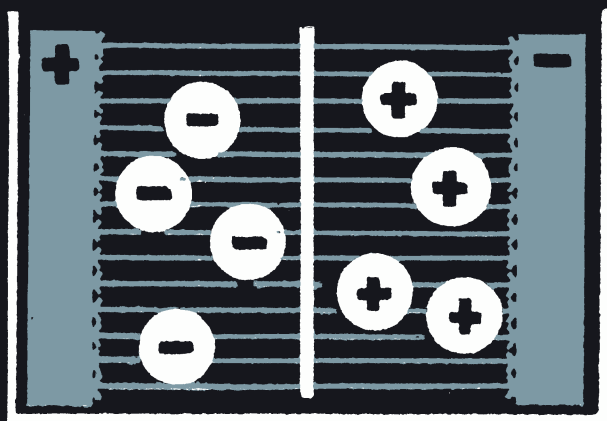


А.П.Томилов, С.Г.Майрановский, М.Я.Фюшин, В.А.Смирнов

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



А. П. Тошлов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1968**

А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов. Электрохимия органических соединений. Изд-во «Химия», 1968.

Монография знакомит читателя с современным состоянием электрохимии органических соединений. В ней подробно рассматриваются механизмы электродных реакций, протекающих с участием органических веществ, обсуждаются основные факторы, определяющие кинетику электрохимических реакций.

Большое внимание уделяется методике проведения электрохимических синтезов и различным типам лабораторных электролизеров, предназначенных для этой цели.

Отдельные разделы книги посвящены описанию катодных и анодных процессов с участием органических веществ, электрохимическому синтезу элементоорганических соединений, реакциям свободных радикалов, ионов и ион-радикалов, возникающих при электролизе, теории амальгамного восстановления и его препаративному использованию.

Книга предназначена для широкого круга химиков и электрохимиков, инженеров, преподавателей вузов и техникумов, а также студентов, специализирующихся в области электрохимии и органического синтеза.

Книга содержит 592 стр., 151 рис., 65 табл., 2510 библиографических ссылок.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Электросинтез органических соединений давно привлекает внимание исследователей как эффективный метод получения многих ценных продуктов, находящих применение в производстве высокомолекулярных соединений, пластификаторов, смазочных масел, фармацевтических препаратов, душистых веществ и т. д. Некоторые процессы электросинтеза органических соединений уже внедрены в промышленности.

Много работ, особенно в последние годы, посвящено исследованию кинетики и механизма электродных процессов. Эти исследования позволили выявить ряд интересных закономерностей, знание которых способствует более успешной разработке эффективных методов электрохимического синтеза.

В настоящее время известно несколько монографий зарубежных авторов (Ф. Фихтер, К. Брокман, Ш. Свен, М. Аллен и др.), в которых обобщены достижения, главным образом, в области препаративного электрохимического синтеза органических соединений на определенном этапе развития.

Огромный поток научной информации, поступающий в последние годы, делает работу по обобщению и систематизации достижений во всех отраслях знаний особенно необходимой. Это учитывали авторы, приступая к написанию настоящей монографии. Предлагаемая читателям книга «Электрохимия органических соединений» является первым отечественным изданием в данной области.

В ней подробно рассматриваются современные представления о механизме электродных реакций, протекающих с участием органических веществ, обсуждаются основные факторы, определяющие кинетику электрохимических реакций, отмечаются особенности, встречающиеся при изучении кинетики электрохимических реакций на твердых электродах.

В отдельных разделах обстоятельно рассматриваются катодные и анодные процессы. Из реакций, протекающих на катоде, рассмотрено электровосстановление азотсодержащих соединений, карбонильных соединений и соединений, содержащих кратные углерод-углеродные связи. Отдельно описаны примеры электровосстановления веществ, имеющих бензойную структуру, гетероциклических соединений с кратными связями в цикле, а также реакции катодного удаления галогена и электровосстановления соединений, содержащих серу, мышьяк и другие элементы.

Из реакций, протекающих на аноде, наиболее подробно описаны электролиз карбоновых кислот, окисление спиртов, кетонов, аминов, ароматических углеводов и их производных, реакции анодного замещения: фторирование, хлорирование, бромирование, алкоксилирование, роданирование и др. Отмечены реакции, имеющие препаративное значение.

В отдельные главы выделены вопросы электрохимии элементарно-органических соединений, а также реакции, протекающие с участием свободных радикалов, ионов и ион-радикалов, возникающих на электроде, реакции аддитивной димеризации и электрохимическое инициирование процессов полимеризации.

Особое внимание уделено вопросу применения амальгам. Излагается теория амальгамного восстановления и приводятся примеры реакций, имеющих препаративное значение. Описано также возможное использование катализаторов-переносчиков заряда с целью осуществления окислительных органических реакций.

Главы II, III, VI, VII, VIII, X, XI и XII написаны А. П. Томиловым, глава I — С. Г. Майрановским, глава IX — М. Я. Фиошиным, глава XIII — В. А. Смирновым, глава IV написана совместно А. П. Томиловым и В. А. Смирновым, а глава V — А. П. Томиловым и М. Я. Фиошиным. Глава II написана при участии Ю. Д. Смирнова.

Исследования, результаты которых рассматриваются в монографии, выполнены в разное время, с различными целями и на разном научном уровне. При их обобщении авторы встретились со многими трудностями, поэтому не исключено, что некоторые вопросы не нашли освещения или рассмотрены недостаточно подробно.

Авторы признательны В. В. Беренблиту за ценные указания, сделанные при просмотре рукописи.

Авторы с благодарностью примут все замечания читателей и постараются учесть их при последующем издании монографии.

Раздел первый

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

1. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

Если погрузить в раствор электролита два электрода и пропустить через них электрический ток, то на электродах начнут протекать электрохимические реакции — перенос электронов с катода на находящееся в растворе вещество и отдача электронов аноду одним из компонентов раствора. Как правило, в анодной и катодной электрохимических реакциях участвуют различные компоненты раствора.

Условия проведения электролиза обычно выбирают так, чтобы проходящий через раствор ток определялся главным образом скоростью электродного процесса, протекающего на том электроде, на котором образуется основной целевой продукт.

Электродный процесс состоит из нескольких стадий. В простейшем случае этими стадиями являются подача реагирующего вещества (деполяризатора) к поверхности электрода, собственно электрохимическая реакция (перенос электронов) и отвод продукта реакции от электродной поверхности. Электродные процессы с участием органических соединений часто включают химические стадии (химическое превращение веществ у электродной поверхности непосредственно до или после переноса электронов); на протекание отдельных стадий электродного процесса сильное влияние оказывают адсорбционные явления на границе раствор — электрод.

Скорость электродного процесса в целом определяется скоростью его отдельных стадий. Скорость основной стадии процесса — электрохимической реакции — зависит от приэлектродной концентрации c_{Ox}^s вступающего в электрохимическую реакцию вещества Ox и потенциала электрода E . Согласно теории замедленного

разряда [1, 2] для скорости электрохимического восстановления вещества Ox по схеме



(n — общее число электронов, участвующих в электрохимической реакции), можно записать:

$$v_k = k_k^0 S c_{\text{Ox}}^s \exp \left[-\frac{\alpha n_e F}{RT} E \right] \quad (\text{I-1})$$

где v_k — скорость катодного процесса; k_k^0 — константа скорости восстановления при $E=0$; S — поверхность электрода; n_e — число электронов, участвующих в потенциал определяющей стадии реакции; α — коэффициент переноса, отвечающий доле потенциала, которая необходима для преодоления активационного барьера катодной электрохимической реакции.

Для скорости обратного процесса — окисления вещества Red можно написать:

$$v_a = k_a^0 S c_{\text{Red}}^s \exp \left[\frac{(1-\alpha) n_e F}{RT} E \right] \quad (\text{I-2})$$

где v_a — скорость обратной электрохимической реакции; $(1-\alpha)$ — коэффициент переноса для анодного процесса (сумма коэффициентов переноса прямого и обратного процессов равна, таким образом, единице). Токи, отвечающие прямой и обратной электрохимическим реакциям, равны соответственно:

$$I_k = nFv_k; \quad I_a = nFv_a \quad (\text{I-3})$$

Считая ток восстановления положительным, а ток окисления отрицательным, для общего (результатирующего) тока обратимой электрохимической реакции можем написать

$$I = I_k - I_a \quad (\text{I-4})$$

или, учитывая уравнения (I-1) — (I-3)

$$I = nFS \left\{ k_k^0 c_{\text{Ox}}^s \exp \left[-\frac{\alpha n_e F}{RT} E \right] - k_a^0 c_{\text{Red}}^s \exp \left[\frac{(1-\alpha) n_e F}{RT} E \right] \right\} \quad (\text{I-5})$$

При равновесном потенциале E_p скорость прямой электрохимической реакции (I-1) равна скорости обратной реакции, следовательно, результирующий ток равен нулю. Учитывая это, на основании формулы (I-5) для $E=E_p$ можно написать *:

$$E_p = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{k_k^0}{k_a^0} + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{c_{\text{Ox}}^s}{c_{\text{Red}}^s} \quad (\text{I-6})$$

* Правильнее использовать вместо концентраций реагентов величины отношения их активностей к коэффициенту активности переходного состояния, однако в целях упрощения будем считать коэффициенты активности равными единице, кроме случаев, где это будет особо оговорено.

Выражение (I-6) представляет одну из форм известного уравнения Нернста, связывающего потенциал электрода с приэлектродными концентрациями компонентов обратимой окислительно-восстановительной системы. Величина первого слагаемого правой части уравнения (I-6) очень близка к значению стандартного потенциала E_0 , так что во многих случаях эту величину можно считать равной E_0 . Нетрудно показать [3], что

$$k_{\kappa}^0 \exp \left[-\frac{an_e F}{RT} E_0 \right] = k_a^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha) n_e F}{RT} E_0 \right] = k_s \quad (I-7)$$

и тогда можно несколько видоизменить уравнение (I-5):

$$I = nFSk_s \left\{ c_{\text{Ox}}^s \exp \left[-\frac{an_e F}{RT} (E - E_0) \right] - c_{\text{Red}}^s \exp \left[\frac{(1-\alpha) n_e F}{RT} (E - E_0) \right] \right\} \quad (I-8)$$

Величину k_s иногда рассматривают как меру обратимости электрохимической реакции. Чем выше значение k_s , тем более обратима эта реакция. Хотя понятие обратимости электрохимической реакции в известной мере условно, тем не менее оно часто оказывается полезным при анализе электродных процессов.

Непосредственно с k_s связан также другой критерий обратимости — так называемый ток обмена i_0 :

$$i_0 = nFSk_s c_{\text{Ox}}^{1-\alpha} c_{\text{Red}}^{\alpha} \quad (I-9)$$

Величина тока обмена равна абсолютному значению плотности тока окисления или плотности тока восстановления при равновесном потенциале E_p , при котором эти токи равны между собой по величине и противоположны по знаку. Ток обмена представляет собой количество электричества, переносимого в единицу времени из раствора на единицу поверхности электрода или обратно в условиях динамического равновесия, при котором суммарное количество переносимого электричества равно нулю.

Величина k_s (или i_0) оказывает существенное влияние на форму поляризационных кривых (кривых зависимости силы тока от приложенного напряжения). На рис. 1 приведены рассчитанные по уравнению (I-8) кривые $I-E$ для нескольких значений k_s . Как

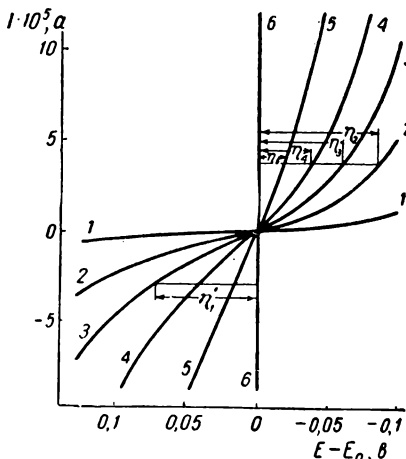


Рис. 1. Поляризационные кривые при $c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}} = 10^{-6}$ моль/см³, $S = 1$ см² и $\alpha = 0,6$ для различных значений k_s (в см/сек):

1 — 10^{-5} ; 2 — $5 \cdot 10^{-5}$; 3 — 10^{-4} ; 4 — $2 \cdot 10^{-4}$; 5 — $5 \cdot 10^{-4}$; 6 — для полностью обратимого процесса ($k_s \rightarrow \infty$).

видно из рис. 1, с ростом k_s кривые поднимаются круче, приближаясь к вертикальной прямой б, отвечающей полностью обратимым процессам в отсутствие концентрационной поляризации.

При протекании тока через электрод из-за расхода в электрохимической реакции одного вещества и образования другого соотношение между приэлектродными концентрациями веществ Ox и Red нарушается; в случае обратимой окислительно-восстановительной системы отношение концентраций (точнее активностей) ее окисленной и восстановленной форм и потенциал электрода связаны между собой уравнением Нернста (I-6):

$$E_p = E_0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \quad (I-6a)$$

Разность между потенциалом электрода при данной плотности тока и потенциалом электрода, который имел бы место в той же окислительно-восстановительной системе при одинаковых прочих условиях, но при полностью обратимом характере электрохимической реакции (т. е. при $k_s \rightarrow \infty$), называется перенапряжением. Чем меньше величина перенапряжения, тем более обратной является электрохимическая реакция. На рис. 1 величина

$$\eta = |E - E_p| \quad (I-10)$$

перенапряжения отвечает расстоянию вдоль прямой, параллельной оси абсцисс, между данной точкой кривой рассматриваемого процесса и прямой б.

Величина перенапряжения, как следует из рис. 1, при постоянной плотности тока растет с уменьшением значения k_s (ср. между собой значения η_5, η_4, η_3 и η_2), а при заданном значении k_s растет с повышением плотности тока. Следовательно, с ростом плотности тока обратимость электрохимической реакции падает. При прочих равных условиях величина перенапряжения растет с уменьшением коэффициента переноса. Кривые на рис. 1 построены для $\alpha=0,6$ (и следовательно, $1-\alpha=0,4$), т. е. для большего коэффициента переноса у катодного процесса, поэтому при одинаковой плотности тока (при одной и той же величине k_s) величина анодного перенапряжения больше, чем катодного. В том случае, когда $\alpha=0,5$ (т. е. при равных значениях коэффициентов переноса анодной и катодной электрохимических реакций), анодная и катодная ветви одинаковы по форме, т. е. поляризационная кривая имеет центр симметрии с координатами $I=0, E=0$.

Из уравнения (I-8) следует, что при достаточно большом перенапряжении (порядка 200 мв для одноэлектронных процессов) результирующее значение тока определяется практически только скоростью прямой электрохимической реакции, поэтому кинетические параметры k_s и α таких полностью необратимых реакций легко найти на основании зависимости тока от потенциала

2. Концентрационная поляризация и диффузия веществ к электроду

электрода. Величина α , например, может быть определена из значения тангенса угла наклона прямолинейного графика поляризационной кривой, построенного в координатах $\lg I - E$. По форме поляризационных кривых могут быть найдены параметры сравнительно медленных электрохимических реакций ($\text{с } k_s < 5 \cdot 10^{-5} \text{ см/сек}$). При уменьшении перенапряжения начинает сказываться обратная электрохимическая реакция. Так, в условиях, с учетом которых построены кривые на рис. 1, при $\eta = 60 \text{ мв}$ абсолютная величина анодного тока (отвечающего обратной электрохимической реакции) составляет около 10%, а при $\eta = 30 \text{ мв}$ — уже около 30% от значения катодного тока. Для таких «квазиобратимых» реакций (значения k_s для них лежат в пределах $2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ см/сек}$) графики в координатах $\lg I - E$ уже не прямолинейны и нахождение параметров электрохимической реакции по поляризационным кривым в этом случае значительно сложнее [4, 5].

При очень малых величинах перенапряжения (до нескольких милливольт), когда электрохимическую реакцию можно рассматривать как практически обратимую, форма поляризационной кривой не зависит от кинетических параметров и определяется лишь приэлектродными концентрациями окисленной и восстановленной форм в соответствии с уравнением Нернста (I-6a). Для оценки величин k_s таких реакций ($k_s > 2 \cdot 10^{-2} \text{ см/сек}$) применяют методы, в которых изучается поведение электрохимической системы под действием переменного напряжения различной формы, чаще всего синусоидального и квадратно-волнового [6], а также при наложении на электрод импульсов тока или напряжения квадратной формы. Краткий обзор такого рода методов и их возможностей дан Рэндлсом [7]. Эти методы позволяют определять константы скорости вплоть до $k_s \approx 5 \text{ см/сек}$, однако, как указывает Баркер [8], с помощью одного из них — метода фарадеевского выпрямления [9] высокого уровня — можно оценить величины k_s до 30, а в наиболее благоприятных случаях, даже выше 100 см/сек.

Величины тока обмена электрохимических реакций могут быть найдены на основании анализа осциллограмм включения и выключения тока [10], из поляризационных кривых анодного и катодного процессов [11], а также методом радиоактивных индикаторов [12]. Как показано Стромбергом и его сотрудниками, ток обмена может быть найден и на основании анализа катодно-анодных поляризационных кривых на капельном электроде, т. е. полярограмм [13—16].

2. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ДИФфуЗИЯ ВЕЩЕСТВ К ЭЛЕКТРОДУ

При прохождении тока через электрод, погруженный в раствор, в приэлектродном пространстве концентрация одной из форм окислительно-восстановительной системы, как уже отмечалось,

падает, а другой возрастает. В случае обратимой окислительно-восстановительной системы потенциал электрода изменяется в соответствии с уравнением Нернста (I-6a). В полностью необратимой электрохимической системе изменение потенциала электрода при прохождении тока определяется уменьшением приэлектродной концентрации вещества, вступающего в прямую электрохимическую реакцию. Изменение потенциала электрода при прохождении тока, обусловленное изменением только приэлектродной концентрации деполяризатора, называется концентрационной поляризацией. Возникающий при этом градиент концентрации вызывает диффузионный поток вещества из области с более высокой в область с более низкой его концентрацией.

Рассмотрим диффузию к плоскому электроду с бесконечно большой поверхностью. Диффузия в этом случае происходит по направлению к электроду (или от него) перпендикулярно к его поверхности и носит название полубесконечной линейной диффузии.

Изменение концентрации диффундирующего вещества со временем в данной точке раствора определяется величиной второй производной концентрации по расстоянию вдоль направления диффузии в этой точке:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} \quad (\text{I-11})$$

Уравнение (I-11) является выражением второго закона Фика.

Обычно для низкомолекулярных органических веществ в водных растворах или смесях воды с органическими растворителями величина коэффициента диффузии D лежит в пределах $3 \cdot 10^{-6}$ — $8 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^2/\text{сек}$.

Вследствие расхода деполяризатора при протекании электрохимической реакции его концентрация становится минимальной непосредственно у электродной поверхности и по мере удаления от электрода концентрация деполяризатора постепенно увеличивается, приближаясь к ее величине в глубине раствора. С увеличением времени электролиза концентрация деполяризатора падает как у поверхности электрода, так и в прилегающем к ней объеме раствора, при этом с увеличением продолжительности электролиза область раствора, обедненного деполяризатором, постепенно расширяется. В случае линейной диффузии распределение концентрации деполяризатора в приэлектродном пространстве определяется следующим выражением (см., например, [3]):

$$c_{l,t} = (c - c_s) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{l}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-y^2) dy \quad (\text{I-12})$$

2. Концентрационная поляризация и диффузия веществ к электроду

В этом уравнении $c_{l,t}$ — концентрация деполяризатора на расстоянии l от поверхности электрода в момент времени t после начала электролиза; c и c_s — соответственно концентрация вещества в массе раствора и на поверхности электрода; y — вспомогательная переменная интегрирования интеграла функции ошибок

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{l}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-y^2) dy \quad (I-13)$$

значение которого является функцией только величины верхнего предела интегрирования. Зависимость величины интеграла от значения его верхнего предела приведена на рис. 2, из которого видно, что с ростом значения $l/2\sqrt{Dt}$ величина интеграла быстро стремится к единице (так уже при $l/2\sqrt{Dt} = 2$ интеграл достигает значения 0,995).

Кривая зависимости концентрации деполяризатора от расстояния до поверхности электрода в соответствии с выражением (I-12) подобна по форме кривой функции ошибок, приведенной на рис. 2, и, следовательно, уже на сравнительно небольшом расстоянии от электрода концентрация деполяризатора практически не отличается от ее величины в объеме раствора (так, при $D = 10^{-5}$ см²/сек и $t = 10$ сек равенство $c_{l,t} = 0,99c$ достигается уже на расстоянии около $1/3$ мм от поверхности электрода).

В случае полубесконечной линейной диффузии величина градиента концентрации у поверхности электрода может быть найдена дифференцированием по l уравнения (I-12) с последующей подстановкой в конечный результат $l=0$ [3]:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial l}\right)_{l=0} = \frac{c - c_s}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (I-14)$$

Если бы распределение концентрации деполяризатора в приэлектродном слое имело линейный характер и $\frac{\Delta c}{\Delta l}$ равнялось бы $\left(\frac{\partial c}{\partial l}\right)_{l=0}$, то величина $\sqrt{\pi Dt}$ соответствовала бы протяженности слоя, в котором концентрация меняется от c до c_s , т. е. отвечала бы

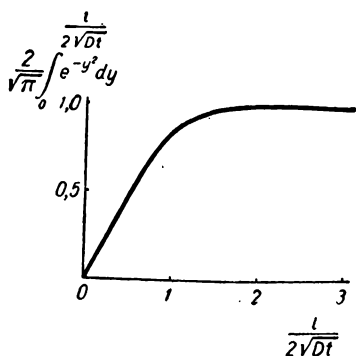


Рис. 2. Зависимость значения интеграла функции ошибок от величины его верхнего предела.

длине диффузионного пространства. Величина $\sqrt{\pi Dt}$ носит поэтому название дифференциальной толщины диффузионного слоя. На самом деле распределение концентрации в случае линейной диффузии к плоскому электроду нелинейно (рис. 3).

Область, в которой концентрация деполяризатора отличается от ее величины в массе раствора, значительно шире, чем $\sqrt{\pi Dt}$, и не имеет строго определенных границ, так как при данном времени диффузии по мере удаления от поверхности электрода величина

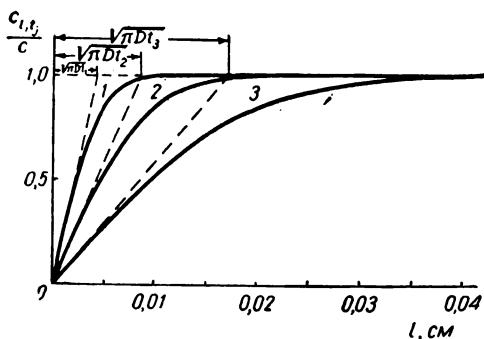


Рис. 3. Распределение концентрации деполяризатора в случае полубесконечной линейной диффузии к плоскому электроду при $D = 6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ для моментов времени:

1 — 1 сек; 2 — 4 сек; 3 — 16 сек.

ласти, в которой происходит обеднение раствора, и величиной дифференциальной толщины диффузионного слоя отчетливо видно из рис. 3, на котором приведены кривые распределения концентрации для нескольких значений времени диффузии в случае предельного тока, т. е. для $c_s = 0$. Наклон касательных, проведенных к этим кривым при $l = 0$, отвечает градиенту концентрации, который определяет диффузионный ток; абсцисса точки пересечения касательных с продолжением прямой, выражающей концентрацию деполяризатора в глубине раствора, отвечает дифференциальной толщине диффузионного слоя.

Диффузия из объема раствора к поверхности электрода стремится выравнять различие в концентрации вещества у электрода и в массе раствора. Чем больше убыль концентрации деполяризатора у электрода, тем выше градиент концентрации и тем больше диффузионная подача деполяризатора к поверхности электрода. При не очень высокой скорости электрохимической реакции с течением времени электролиза происходит постепенное уменьшение приэлектродной концентрации деполяризатора c_s и, как следует из

величины концентрации $c_{i,t}$ асимптотически приближается к значению c . Поэтому понятие протяженности диффузионного слоя в этом случае не имеет четкого физического смысла и ее величина зависит от некоторых дополнительных условий. Так, если условно считать, что внешней границей диффузионного слоя является плоскость, в которой $c_{i,t} = 0,99 c$, то толщина диффузионного слоя в 2,05 раза превышает величину $\sqrt{\pi Dt}$. Соотношение между протяженностью об-

уравнений (I-5) или (I-8), одновременно происходит постепенное падение тока. Скорость электродного процесса в целом, мерой которой является ток, определяется в этом случае не только кинетикой электрохимической реакции, но и скоростью подачи деполяризатора к поверхности электрода.

С повышением скорости электрохимической реакции (например, при увеличении поляризации) скорость падения приэлектродной концентрации деполяризатора со временем возрастает и при достаточно высокой скорости электрохимической реакции весь находящийся в непосредственной близости к поверхности электрода деполяризатор вскоре после начала электролиза вступает в электрохимическую реакцию, так что его приэлектродная концентрация c_s падает практически до нуля. Скорость электродного процесса, а следовательно, и ток в этом случае уже не зависят от скорости электрохимической реакции и определяются лишь скоростью подачи вещества к поверхности электрода. Наблюдаемый при этом ток носит название предельного диффузионного. Особенности диффузионных токов будут рассмотрены в следующем разделе.

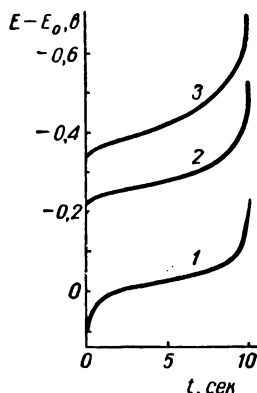
Если пропускать через электрод, находящийся в растворе деполяризатора, постоянный по величине ток, то в начальный период времени вследствие изменения приэлектродной концентрации деполяризатора наблюдается быстрое изменение потенциала электрода. Скорость изменения потенциала затем уменьшается и, достигнув минимума, когда приэлектродная концентрация деполяризатора приближается к половине ее значения в объеме раствора, из-за дальнейшего уменьшения приэлектродной концентрации деполяризатора вновь быстро нарастает. К моменту падения c_s до нуля потенциал электрода достиг бы бесконечности, если бы не протекали другие электрохимические процессы с участием другого деполяризатора или растворителя.

Время τ , за которое приэлектродная концентрация деполяризатора падает до нуля, называется переходным временем [17] («переход» к потенциалу, отвечающему другой электрохимической реакции). Скорость изменения потенциала тем больше, а величина переходного времени τ тем меньше, чем выше плотность тока электролиза и ниже концентрация деполяризатора. При достаточно малых величинах переходного времени, когда толщина диффузионного слоя много меньше размеров электрода, и, таким образом, даже для неплоских электродов диффузию можно рассматривать как линейную, величина переходного времени (в отсутствие перемешивания раствора) определяется следующим выражением [3]:

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F c D^{1/2}}{2i} \quad (\text{I-15})$$

где i — плотность постоянного по величине тока электролиза.

Уравнение кривой зависимости потенциала электрода от времени t для процессов с обратимой электрохимической реакцией было выведено Караоглановым [18]; это уравнение можно представить в виде [3]



$$E = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\pi^{1/2} cnF D^{1/2}}{2t^{1/2} i} - 1 \right) \quad (I-16)$$

или, учитывая (I-15)

$$E = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \quad (I-16a)$$

Величина E'_0 в этих уравнениях очень близка к стандартному окислительно-восстановительному потенциалу обратимой электрохимической системы.

Для процессов с необратимой электрохимической реакцией зависимость потенциала электрода от времени электролиза при постоянной плотности тока в отсутствие перемешивания выражается уравнением [19], в котором потенциал E отсчитан от E_0 :

Рис. 4. Рассчитанные кривые зависимости потенциала электрода от времени при электрохимическом восстановлении при постоянной плотности тока ($i = 10^{-4}$ а/см²; $c = 5$ ммоль/л; $n = 1$; $D = 6,0 \cdot 10^{-6}$ см²/сек): 1 — для обратимой электрохимической реакции; 2 и 3 — для реакции, необратимой при $k_s = 10^{-6}$ см/сек и $\alpha = 0,6$ (2) и 0,4 (3).

$$E = \frac{RT}{\alpha n_e F} \ln \frac{n F c k_s}{i} + \frac{RT}{\alpha n_e F} \ln \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right] \quad (I-17)$$

На рис. 4 представлены кривые, построенные по уравнениям (I-16) и (I-17). В случае обратимой электрохимической реакции, как следует из уравнения (I-16a), при $t = 1/4\tau$ потенциал становится равным нормальному потенциалу обратимой окислительно-восстановительной системы, причем ни форма кривой $E-t$, ни положение ее относительно оси E не зависят от условий электролиза. Последние влияют лишь на величину τ , а следовательно, на положение кривой $E-t$ только относительно оси t . В начальный момент электролиза, т. е. при $t=0$, когда в растворе присутствует лишь одна форма деполаризатора (окисленная при условиях, для которых построены кривые на рис. 4), потенциал электрода в соответствии с уравнением Нернста должен быть равен бесконечности (кривая 1 на рис. 4).

В случае же процессов с необратимой электрохимической стадией начальный потенциал кривой $E-t$ при электролизе постоянным по силе током является конечной величиной, которая определяется, как следует из уравнения (I-17), параметрами электрохимической реакции (n , αn_e и k_s) и условиями проведения электролиза (c, i). При уменьшении концентрации деполаризатора

3. Пределные диффузионные токи

и скорости переноса электронов и увеличении плотности тока кривые $E-t$ удаляются от значения E_0 (для процесса восстановления смещаются в область более катодных потенциалов). Особенно сильно сказывается на величине начального потенциала значение α (кривые 2 и 3 на рис. 4). Изменение потенциала со временем в начальный период времени электролиза в случае необратимой реакции значительно меньше, чем в случае обратимой (см. рис. 4); в средней части кривой (вблизи $t=1/4\tau$) изменение потенциала электрода для необратимой реакции тем больше, чем ниже величина α (кривые 2 и 3 на рис. 4).

Таким образом, изучение зависимости потенциала от времени при электролизе постоянным по величине током позволяет определять параметры необратимой электрохимической реакции. Особенно ценную информацию изучение кривых $E-t$ дает для более сложных электродных процессов, в частности имеющих несколько электрохимических стадий [20], а также процессов, осложненных приэлектродными химическими реакциями и адсорбционными явлениями [3, 21—27], причем при электролизе часто применяют обращение направления тока, а иногда используют ток, определенным образом изменяющийся во времени.

3. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ДИФфуЗИОННЫЕ ТОКИ

При достаточном сдвиге потенциала электрода от равновесного значения скорость электрохимической реакции становится достаточно высокой, так что почти сразу же после начала электролиза при этом потенциале приэлектродная концентрация деполяризатора падает практически до нуля. Общая скорость электродного процесса в этом случае уже не зависит от потенциала, а определяется скоростью доставки деполяризатора к поверхности электрода. В перемешиваемом растворе, содержащем избыток индифферентного электролита, который обеспечивает достаточную электропроводность раствора и устраняет миграцию заряженного деполяризатора под действием электрического поля, в отсутствие каких-либо приэлектродных химических реакций доставка деполяризатора осуществляется только путем диффузии и наблюдаемый при этом ток, как уже указывалось, носит название предельного диффузионного.

Диффузионный ток I_d определяется градиентом концентрации деполяризатора у поверхности электрода

$$I_d = nSF D \left(\frac{\partial c}{\partial l} \right)_{l=0} \quad (I-18)$$

С увеличением времени диффузии, как следует из рис. 3 и уравнения (I-14), градиент концентрации у электрода, а следовательно, и поток диффузии к нему уменьшаются, что приводит

к уменьшению диффузионного тока во времени. Комбинируя уравнения (I-14) и (I-18), получим для тока в случае линейной диффузии выражение

$$I = nSF(c - c_s) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{I-19})$$

или, полагая $c_s = 0$, найдем уравнение для предельного диффузионного тока к плоскому электроду:

$$I_d = nSFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{I-20})$$

Таким образом, диффузионный ток к плоскому электроду изменяется обратно пропорционально квадратному корню из времени электролиза.

На практике, однако, редко проводят электролиз в условиях, при которых подача веществ к электроду происходит строго по законам линейной диффузии: электрод обычно имеет конечные размеры, часто значительно меньшие, чем поперечное сечение электролизера, причем края электрода, как правило, не экранированы. В этом случае диффузионный ток уменьшается во времени несколько медленнее, чем при чисто линейной диффузии, вследствие постепенного расширения фронта диффузии и, следовательно, увеличения области, из которой может быть доставлен к электроду деполяризатор. Отклонения от условий линейной диффузии тем больше, чем меньше размеры электрода по сравнению с площадью фронта диффузии в растворе. Наибольшие отклонения от линейной диффузии, очевидно, имеют место при симметричной сферической диффузии, когда частицы движутся со всех сторон объема раствора к поверхности сферы вдоль продолжения радиусов этой сферы.

Уравнение предельного диффузионного тока в случае сферического электрода имеет вид [3]

$$I_d = nSFcD \left(\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r_0} \right) \quad (\text{I-21})$$

где r_0 — радиус электрода.

Из уравнения (I-21) следует, что диффузионный ток в этом случае состоит из двух слагаемых, первое из которых равно диффузионному току, определяемому линейной диффузией, а второе не зависит от времени, но растет с уменьшением радиуса электрода. При достаточно малых временах от начала диффузии и не очень малых значениях r_0 величиной второго слагаемого, очевидно, можно пренебречь по сравнению со значением первого; диффузионный ток при этом подчиняется тем же законам, что и для линейной диффузии. Такое положение отвечает случаю, когда

толщина диффузионного слоя много меньше радиуса электрода, так что площадь поверхности фронта диффузии, представляющего собой сферу с центром, совпадающим с центром сферического электрода, почти не отличается по величине от площади самого электрода.

По мере увеличения времени электролиза величина первого слагаемого в уравнении (I-21) падает и все большее значение приобретает доля тока, определяемая вторым слагаемым, имеющим постоянную величину. При достаточно продолжительном электролизе предельный диффузионный ток на сферическом электроде перестает изменяться со временем и делается равным второму слагаемому уравнения (I-21) (предполагается, что объем раствора достаточно велик и в нем не происходит заметного уменьшения концентрации деполяризатора).

Особое значение для количественного и качественного полярографического анализа, а также для исследования механизма и кинетики электродных процессов имеет электролиз с использованием ртутного капельного электрода. В случае капельного электрода его поверхность по мере роста капли непрерывно увеличивается, а также смещается в сторону раствора. Увеличение размеров ртутного капельного электрода во времени определяется скоростью истечения ртути из капилляра капельного электрода m , поэтому площадь его является функцией m и t :

$$S = 0,85m^2/3t^{2/3} \quad (\text{I-22})$$

Так как поверхность капельного электрода растет пропорционально $t^{2/3}$, а изменение градиента концентрации деполяризатора у электродной поверхности во времени пропорционально $t^{-1/2}$ [см. выражение (I-14), справедливое в случае сферической диффузии лишь для небольших значений t , при которых толщина диффузионного слоя намного меньше радиуса электрода], то диффузионный ток на капельном электроде изменяется пропорционально $t^{1/6}$: $t^{-1/2} \cdot t^{2/3} = t^{1/6}$. Вывод уравнения для диффузионного тока в предположении о линейном характере диффузии к поверхности электрода впервые был осуществлен Ильковичем [28] и Мак-Гиллаври и Райдилом [29]. Полученное ими выражение, которое с вполне достаточной для большинства практических целей точностью передает все наблюдаемые на опыте закономерности, получило название уравнения Ильковича. Это уравнение (для 25°C) имеет вид:

$$I = 0,732nF(c - c_s) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (\text{I-23})$$

где c и c_s выражены в *моль/см³*; m — в *г/сек*; I — в *а*; t — в *сек*.

Вследствие роста и отрыва капель (продолжительность «жизни» отдельной капли в полярографии обычно не превышает 3—4 сек, а часто бывает значительно меньше [30]) происходят

периодические изменения тока во времени. Поэтому для удобства замеры обычно не мгновенное значение тока, определяемое уравнением (I-23), а среднюю его величину за время жизни капли, наблюдаемую на многих последовательно образующихся каплях. Уравнение Ильковича для среднего предельного ($c_s=0$) диффузионного тока в форме, удобной для практического использования, имеет вид:

$$I_d = 607cnD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \quad (I-24)$$

Числовой коэффициент в этом уравнении справедлив для 25°C , если c выражено в *моль/л*; I_d — в *мка*; D — в *см²/сек*; m — в *мг/сек*; t — в *сек*.

Рядом авторов были выведены уравнения диффузионного тока к растущему капельному электроду с учетом сферического характера диффузии и поправками на некоторые другие эффекты (см., например, [31, 32]). Такие «исправленные» формы уравнения Ильковича незначительно отличаются от первоначального и используются лишь в тех случаях, когда необходимо получить результаты высокой степени точности (например, при полярографическом определении точных значений коэффициентов диффузии).

Важным с практической точки зрения является случай полубесконечной цилиндрической диффузии. Такой характер диффузии реализуется, например, при электролизе на проволочных микроэлектродах с экранированными концами. Точное решение диффузионной задачи для цилиндрической диффузии представляет серьезные трудности, а полученные уравнения для диффузионных токов являются довольно громоздкими [3].

Недавно Эпштейн [33] вывел приближенное уравнение для диффузионного тока на цилиндрическом электроде

$$I_d = \frac{2\pi nF Dch}{\ln\left(1 + \frac{\sqrt{\pi Dt}}{r_0}\right)} \quad (I-25)$$

где h — длина образующей цилиндра; r_0 — радиус цилиндра.

Уравнение (I-25) пригодно для большинства практических расчетов. Найденные с его помощью величины токов отличаются от рассчитанных по точным выражениям менее чем на 1%, если значение безразмерного параметра $\frac{Dt}{r_0^2}$ лежит в пределах от 0,04 до 60 [33].

Анализ точных выражений [3], а также уравнения (I-25) показывает, что при малом времени электролиза, когда толщина диффузионного слоя намного меньше радиуса цилиндрического электрода r_0 , диффузионный ток определяется законами линейной диффузии [в уравнении (I-25) для этого случая, как легко видеть,

знаменатель дроби равен $\frac{1}{r_0} \sqrt{\pi D t}$. При увеличении времени электролиза диффузионный ток непрерывно падает, однако его приближение к нулю происходит очень медленно, так как величина тока пропорциональна $1/\ln t$.

Все предыдущие рассуждения справедливы лишь для тех электродных процессов, скорость которых определяется переносом деполяризатора только путем диффузии. Если же раствор, в котором протекают подобного рода электродные процессы, перемешивается (искусственно или вследствие естественной конвекции), то подача деполяризатора к поверхности электрода увеличивается и скорость электродного процесса повышается. Физическая сущность этого явления заключается в следующем. Перемешивание приводит к выравниванию концентраций в диффузионном слое, затрагивая главным образом его внешнюю, обращенную в сторону раствора часть. При этом протяженность слоя, в котором происходит падение концентрации, сокращается, градиент концентрации увеличивается и, согласно уравнению (I-18), повышается ток, определяемый скоростью доставки деполяризатора к электроду.

В общем случае учесть с достаточной точностью влияние перемешивания на скорость электродного процесса очень трудно, однако для некоторых специальных случаев эта задача была решена.

Наиболее интересен электролиз на вращающемся дисковом электроде, теория которого была разработана Левичем [34, 35]. Этот электрод представляет собой диск, рабочей поверхностью которого служит одна из его сторон [вторая сторона и боковая (цилиндрическая) поверхность изолированы от раствора]. Диск вращается вокруг оси, проходящей через его центр перпендикулярно к плоскости диска. Раствор, соприкасающийся с плоскостью диска, отбрасывается центробежной силой к его краям, благодаря чему вблизи центра диска создается пониженное гидростатическое давление, заставляющее струю свежего раствора двигаться к диску перпендикулярно к его плоскости. Слой жидкости, непосредственно прилегающий к поверхности диска, неподвижен по отношению к этой поверхности, причем толщина этого слоя («граничного слоя Прандтля»), как показано Левичем, постоянна вдоль всей поверхности диска, не зависит от времени и определяется угловой скоростью вращения диска ω и кинематической вязкостью раствора ν . Градиент концентрации деполяризатора в пределах указанного слоя определяет величину диффузионного потока через слой, а следовательно, и ток. Для его величины Левич получил уравнение:

$$I = 0,62 n S F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (c - c_s) \quad (I-26)$$

Из уравнения (I-26) следует, что предельный ток ($c_s=0$) для процессов, определяемых скоростью доставки веществ к поверхности электрода, пропорционален концентрации деполяризатора в массе раствора, корню квадратному из угловой скорости вращения диска и коэффициенту диффузии деполяризатора в степени $2/3$. Эти выводы очень хорошо согласуются с данными эксперимента [36].

Интересной особенностью вращающегося дискового электрода является равнодоступность (для диффундирующих частиц) всех точек его поверхности. Благодаря своим особенностям, а также наличию строгой, хорошо развитой теории процессов на нем, вращающийся дисковый электрод нашел широкое применение для количественного изучения электрохимических явлений [37].

4. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ СКОРОСТЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ДИФфуЗИИ

Для выбора оптимальных условий проведения электролиза, в частности для установления рабочего потенциала электрода (или плотности тока), необходимо знать зависимость между током и потенциалом электрода, которая выражается в виде так называемых поляризационных или вольт-амперных кривых. Если стадией, определяющей скорость электродного процесса, является диффузионная подача деполяризатора, то на характер кривых зависимости между током и потенциалом, как правило, оказывает влияние время, прошедшее с начала электролиза. Ранее (см. гл. I, 2) уже были рассмотрены кривые зависимости потенциала электрода от времени, получаемые при электролизе с постоянной плотностью тока (см. рис. 4). Уравнения для диффузионных токов (см. гл. I, 3) определяют характер изменения тока во времени при постоянном потенциале электрода.

Чтобы получить вольт-амперную характеристику, не искаженную влиянием времени электролиза, можно воспользоваться вращающимся дисковым электродом, на котором ток не зависит от времени, или же — при электролизе на неподвижных электродах — сопоставлять между собой значения тока при различных потенциалах для одного и того же момента времени электролиза, т. е. для определенной толщины диффузионного слоя. Однако особенно удобен для этой цели ртутный капельный электрод, на котором кривые зависимости тока от потенциала, называемые полярограммами, могут быть сняты на большой серии последовательно образующихся капель, так как все явления обычно идеально воспроизводятся при переходе от одной капли к другой.

Полярограммы бывают двух типов: отвечающие мгновенным токам, зафиксированным в определенный момент времени жизни

капли, или же — средним за период жизни капли значениям тока.

Для нахождения полярограмм первого типа снимают обычно кривые зависимости тока от времени в течение жизни капли (с помощью гальванометров с очень малым периодом собственных колебаний [38] или же с помощью осциллографа, впервые использованного чехословацкими учеными [39]), а затем строят зависимость тока, отвечающего выбранному моменту времени, от потенциала. Разработаны также специальные приборы, позволяющие автоматически регистрировать зависимость тока от потенциала в определенный момент жизни капли [40—42]. Обычно же полярографы фиксируют зависимость от потенциала среднего за период жизни ртутной капли тока. Хотя полярограммы, построенные по мгновенным токам в конце жизни капли, имеют ряд существенных достоинств (при таком виде съемки полярограмм удастся, например, почти полностью исключить влияние емкостного тока, обусловленного зарядом двойного электрического слоя растущей поверхности ртутной капли, и таким образом повысить чувствительность и точность полярографических исследований), тем не менее большинству практических целей вполне удовлетворяют полярограммы, отвечающие средним токам.

Полярограммы, как правило, имеют форму ступеньки, которую в полярографической литературе называют волной. Уравнение для формы полярографической волны в случае обратимой электрохимической реакции было впервые выведено Гейровским и Ильковичем [43]; оно может быть получено подстановкой в уравнение Нернста (I-6a) выражений для концентраций окисленной и восстановленной форм депольризатора у электродной поверхности. Если в растворе имеется лишь окисленная форма, то ее приэлектродная концентрация c_{Ox}^s может быть найдена из уравнения Ильковича в виде функции от разности между предельным диффузионным током I_d и током I при данном потенциале E :

$$c_{Ox}^s = \frac{I_d - I}{\kappa_{Ox}} \quad (I-27)$$

где κ — фактор пропорциональности уравнения Ильковича, равный для среднего тока

$$\kappa = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \quad (I-28)$$

[ср. с уравнением (I-24)].

Восстановленная форма окислительно-восстановительной системы возникает на электроде в результате электрохимической реакции, поэтому приэлектродная концентрация этой формы определяется током и скоростью отвода образовавшихся частиц от поверхности электрода за счет диффузии. Считая, что скорость удаления электродного продукта также определяется уравнением

Ильковича, для приэлектродной концентрации c_{Red}^s можно записать

$$c_{\text{Red}}^s = \frac{I}{\kappa_{\text{Red}}} \quad (I-29)$$

причем величина κ_{Red} отличается от κ_{Ox} тем, что в первую входит коэффициент диффузии восстановленной формы D_{Red} . Из уравнений (I-6a), (I-28) и (I-29) нетрудно получить выражение для формы обратимой полярографической волны восстановления:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{\text{Ox}}}{D_{\text{Red}}} \right)^{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_x - I} \quad (I-30)$$

Очень важной характеристикой волны является потенциал точки, в котором значение тока равно половине предельного диффузионного. Этот потенциал называется потенциалом полуволны (обозначается $E_{1/2}$) и его значение, как видно из уравнения (I-30), равно

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{\text{Ox}}}{D_{\text{Red}}} \right)^{1/2} \quad (I-31)$$

Из уравнения (I-31) видно, что $E_{1/2}$ волн с обратимой электрохимической стадией близко к значению E_0 .

Уравнение обратимой волны удобно представить в виде

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_x - I} \quad (I-32)$$

Рис. 5. Обратимая (1) и необратимые (2—4) полярографические волны при различных величинах α (значение $E_{1/2}$ каждой из волн сдвинуто на 0,03 в относительно $E_{1/2}$ соседней волны):

2—0,6; 3—0,5; 4—0,4.

Волна, построенная по этому уравнению, приведена на рис. 5 (кривая 1).

Подобные же уравнения можно вывести для волн окисления, когда в растворе присутствует лишь восстановленная форма, причем величина $E_{1/2}$ обратимой волны окисления равна $E_{1/2}$ волны восстановления, если окисленная и восстановленная формы отвечают одной и той же окислительно-восстановительной системе.

Если в растворе присутствуют и окисленная и восстановленная формы, то на полярограмме наблюдается одна общая анодно-катодная волна, $E_{1/2}$ которой близко к E_0 , а величины предельных анодного и катодного токов (отмеренные от нулевой линии) определяются уравнением Ильковича с коэффициентами диффузии и концентрациями соответствующих форм в растворе.

Уравнение для формы «необратимой» волны (волны с необратимой электрохимической стадией) может быть получено на основании теории замедленного разряда и уравнения Ильковича. В случае полностью необратимой электрохимической реакции можно пренебречь скоростью обратной реакции по сравнению со скоростью прямой и записать уравнение (I-5) для катодного тока в виде

$$I = nFSk_k^0 c_{Ox}^s \exp\left(-\frac{\alpha n_e F}{RT} E\right) \quad (I-33)$$

(подобным же образом может быть записано уравнение для анодного тока).

Из выражений (I-22), (I-27) и (I-33) после несложных преобразований можно найти уравнение для формы необратимой полярографической волны при диффузионной подаче деполяризатора

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{\alpha n_e F} \ln \frac{I}{I_d - I} \quad (I-34)$$

причем значение потенциала полуволны равно

$$E_{1/2} = \frac{RT}{\alpha n_e F} \ln 0,81 t^{1/2} D^{-1/2} k_k^0 \quad (I-35)$$

Строгий вывод [44] уравнения для формы необратимой полярографической волны дает для числового коэффициента под знаком логарифма в выражении (I-35) величину 0,886.

Сравнение уравнений (I-32) и (I-34) показывает, что волны как с обратимой, так и с полностью необратимой электрохимической стадиями описываются одинаковыми по форме выражениями. Подъем тока для обратимых волн, однако, заметно круче, чем для необратимых, причем крутизна последних тем меньше, чем ниже значение коэффициента переноса α (см. рис. 5). Обычно для анализа волн строят полулогарифмические графики в координатах $E - \lg \frac{I}{I_d - I}$. Как у обратимых, так и у необратимых волн при диффузионной подаче деполяризатора полулогарифмические графики прямолинейны. Наклон прямых этих графиков для необратимых волн позволяет определить величину αn_e ; потенциал точки, в которой $\lg \frac{I}{I_d - I} = 0$, отвечает значению $E_{1/2}$.

Значение $E_{1/2}$ обратимой волны близко, как уже указывалось, величине E_0 окислительно-восстановительной системы. В случае же необратимых волн значение $E_{1/2}$ характеризует константу скорости переноса электронов k_k^0 , отнесенную к некоторому потенциалу, принятому за нуль (обычно к потенциалу электрода сравнения). Например, для процессов восстановления константа скорости переноса электронов при прочих равных условиях тем выше, чем менее отрицателен потенциал полуволны. Из уравнения (I-35)

следует также, что $E_{1/2}$ зависит от периода капания капельного электрода; это необходимо иметь в виду при сравнении величин $E_{1/2}$ необратимых волн, снятых в различных условиях.

Наклон волн при квазиобратимых электрохимических реакциях является промежуточным между величинами наклонов обратимых и необратимых волн. Уравнение для формы квазиобратимых волн несколько сложнее, чем уравнения (I-32) и (I-34) (см., например, [32]); полулогарифмический график квазиобратимых волн обычно не прямолинеен: наклон его нижней части приближается к наклону обратимых волн, верхней — к наклону необратимых*.

Если электродный процесс состоит из нескольких электрохимических стадий, протекающих при различных потенциалах, то на полярограммах наблюдается несколько волн, каждая из которых отвечает отдельным ступеням электрохимической реакции.

Многоступенчатые волны на полярограммах наблюдаются и в тех случаях, когда в растворе присутствует несколько видов деполаризаторов, различающихся по своим свойствам; определение $E_{1/2}$ и измерение высот отдельных ступеней позволяют производить качественный и количественный полярографический анализ растворов смесей различных веществ [31, 32].

Рассмотрим теперь кривые зависимости между током и потенциалом на неподвижных электродах при линейном изменении потенциала во времени. Съёмка таких вольт-амперных кривых часто используется для изучения кинетики и механизма электродных процессов, а также в аналитических целях.

Выражения для формы вольт-амперных кривых в случае линейно изменяющегося потенциала при линейной диффузии были впервые выведены независимо друг от друга Рэндлсом [45] и Шевчиком [46] — для процессов с обратимой электрохимической стадией и Делахеем [47] — для случая необратимых электрохимических реакций. Эти кривые имеют характерную горбообразную форму с более или менее крутым подъёмом до максимума и пологим спуском после максимума. Такой характер кривых объясняется следующим. В начале электролиза, когда потенциал электрода очень мал, скорость электрохимической реакции очень низка (предполагается, что в растворе присутствует лишь один компонент окислительно-восстановительной системы), так что ток через электролизер практически не протекает. По мере увеличения потенциала возрастает скорость электрохимической реакции и увеличивается ток.

Протекание электрохимической реакции приводит к уменьшению приэлектродной концентрации деполаризатора (т. е. появлению и росту концентрационной поляризации), что вызывает снижение

* Подробнее о квазиобратимых волнах см. в специальной литературе [4, 32].

скорости нарастания тока. По мере увеличения концентрационной поляризации ее влияние начинает преобладать над влиянием повышения константы скорости переноса электронов вследствие увеличения потенциала, так что ток, достигнув максимума, начинает уменьшаться. При дальнейшем повышении потенциала, когда приэлектродная концентрация деполяризатора падает практически до нуля, ток становится предельным диффузионным, а следовательно, перестает зависеть от скорости переноса электронов и его уменьшение определяется лишь увеличением толщины диффузионного слоя во времени согласно уравнению (I-20). Потенциал максимума $E_{\text{макс}}$ подобных кривых и его высота $I_{\text{макс}}$ (т. е. ток в максимуме) являются характерными для данного электродного процесса. В случае обратимой электрохимической реакции при линейном изменении потенциала и линейном характере диффузии для $E_{\text{макс}}$ и $I_{\text{макс}}$ можно написать [3]:

$$E_{\text{макс}} = E_{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF} \quad (\text{I-36})$$

$$I_{\text{макс}} = 0,452 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{(RT)^{1/2}} S D^{1/2} v^{1/2} c \quad (\text{I-37})$$

где c выражено в *моль/мл*; S — в см^2 ; v — скорость изменения потенциала — в *в/сек*.

Таким образом, в случае обратимой электрохимической реакции значение $E_{\text{макс}}$ не зависит ни от концентрации деполяризатора, ни от скорости изменения потенциала и связано простой зависимостью с величиной $E_{1/2}$.

У процессов с необратимой электрохимической стадией выражение для потенциала $E_{\text{макс}}$ очень сложное: $E_{\text{макс}}$ является функцией константы скорости переноса электронов, коэффициента диффузии, а также скорости изменения потенциала v . Вольт-амперные кривые при необратимой электрохимической реакции более растянутые, чем при обратимой, причем кривая растягивается вдоль оси потенциала тем больше, чем ниже значение αn_e . Максимум на кривой обратимых процессов значительно острее, чем в случае необратимых.

Значение тока в максимуме кривой $I_{\text{макс}}$ при необратимой электрохимической реакции определяется следующим выражением (числовой коэффициент справедлив при 25°C):

$$I_{\text{макс}} = 3,01 \cdot 10^5 n (\alpha n_e)^{1/2} S D^{1/2} c v^{1/2} \quad (\text{I-38})$$

Из уравнений (I-37) и (I-38) следует, что величина $I_{\text{макс}}$ растет пропорционально повышению концентрации деполяризатора в растворе и увеличивается с ростом скорости изменения потенциала пропорционально $v^{1/2}$.

Важно отметить, что все сказанное выше справедливо для процессов, протекающих не только на плоском, но и на цилиндрическом, сферическом и даже ртутном капельном электродах, если время съемки кривых столь мало, что отвечающая этому времени протяженность диффузионного слоя намного меньше размеров электрода и диффузия может рассматриваться как линейная; в случае капельного ртутного электрода, кроме того, за время съемки не должна заметно увеличиваться поверхность электрода.

Изучение электродных процессов при использовании линейно повышающегося потенциала на растущей ртутной капле производится обычно при столь высоких значениях v , что для наблюдения и регистрации кривых используют катодный осциллограф, при этом сам этот метод исследования часто рассматривают как одну из разновидностей осциллографической полярографии. Осциллографическая полярография с линейно изменяющимся напряжением находит широкое применение как для изучения механизма и кинетики электродных процессов, так и в аналитических целях [48]. Если электродный процесс включает в себя две последовательные электрохимические стадии, протекающие при разных потенциалах, или же в растворе присутствуют два деполаризатора, различающиеся по легкости вступления в электрохимическую реакцию, то на осциллополюграммах наблюдается два максимума. Определение $I_{\text{макс}}$ второго максимума представляет известные трудности [48], так как для его нахождения из наблюдаемой величины максимального тока необходимо вычесть значение тока, отвечающего первому электродному процессу, которое обычно находится экстраполяцией [49] ниспадающего участка кривой после первого максимума.

5. АДсорбция на электроде и кинетика электродных процессов

5.1. Общие замечания

Подавляющее большинство органических соединений обладает заметной поверхностной активностью на границе раздела металл—раствор, поэтому адсорбционные явления играют весьма большую роль в электродных процессах с участием органических соединений. Существенное влияние адсорбции деполаризатора на кинетику электродных процессов [50, 51] обусловлено резким увеличением концентрации деполаризатора на поверхности электрода, приводящим к повышению скорости электродного процесса [52, 53], а также изменением реакционной способности деполаризатора под влиянием поля электрода на его определенным образом ориентированные молекулы [54—57]. Это обычно приводит к

увеличению скорости электродного процесса, и, наконец, при адсорбции достаточно больших количеств деполаризатора на поверхности электрода проявляется так называемый эффект больших заполнений [58, 59]. Он представляет собой торможение электрохимической реакции, обусловленное, по-видимому, затруднениями образования переходного состояния электрохимической реакции за счет увеличения объема реагирующей частицы [59].

На электродном процессе сказывается также адсорбция находящихся в растворе поверхностно-активных веществ, непосредственно не участвующих в электродном процессе, а также адсорбция продуктов электрохимических реакций.

Для количественной оценки влияния адсорбционных явлений рассмотрим кратко основные закономерности адсорбции органических веществ на поверхности электрода.

5.2. Некоторые закономерности адсорбции веществ на электроде с однородной поверхностью

Адсорбция вещества на однородной поверхности * раздела фаз (каковой, например, является граница раздела ртути — раствор) в простейшем случае подчиняется изотерме Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{\beta c}{1 + \beta c} \quad (I-39)$$

где Γ — количество молей адсорбированного вещества на 1 см^2 поверхности; Γ_m — максимальное количество адсорбированного вещества при полном монослойном заполнении им поверхности; β — адсорбционный индекс (обычно выражается в $\text{см}^3/\text{моль}$ и характеризует адсорбируемость вещества); c — концентрация адсорбирующегося вещества в растворе.

Для доли поверхности θ , занятой адсорбированным веществом, на основании уравнения изотермы Лэнгмюра (I-39) можно написать следующее выражение:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{\beta c}{1 + \beta c} \quad (I-40)$$

Кривая зависимости θ от c при адсорбции, подчиняющейся изотерме Лэнгмюра, приведена на рис. 6 ($\gamma=0$).

Однако частицы, находящиеся в адсорбированном состоянии, как показал Фрумкин [60], часто взаимодействуют между собой. При этом взаимное притяжение адсорбированных частиц приводит к увеличению адсорбции, отталкивание этих частиц — к уменьшению адсорбции. Очевидно, эффект взаимодействия адсорбированных

* Под однородной понимают такую поверхность, на любых участках которой энергия адсорбции одного и того же вещества одинакова.

частиц тем больше, чем выше степень заполнения ими поверхности. Фрумкин вывел уравнение изотермы адсорбции, учитывающее взаимодействие адсорбированных частиц:

$$\beta c = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2\gamma\theta) \quad (I-41)$$

где γ — аттракционный фактор.

Если $\gamma > 0$, то происходит взаимное притяжение адсорбированных молекул, которое тем сильнее, чем выше значение γ . При

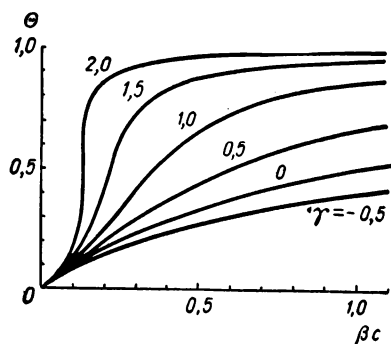


Рис. 6. Изотермы адсорбции на однородной поверхности, построенные по уравнению Фрумкина (I-41), при различных значениях аттракционной постоянной γ ($\gamma = 0$ — изотерма Лэнгмюра).

$\gamma < 0$ адсорбированные частицы взаимно отталкиваются. Нетрудно видеть, что в отсутствие взаимодействия адсорбированных частиц при $\gamma = 0$ изотерма Фрумкина (I-41) переходит в изотерму Лэнгмюра (I-39). Обычно наблюдается взаимное притяжение адсорбированных частиц ($\gamma > 0$), поэтому изотерма Фрумкина, как правило, имеет S-образную форму; подъем средней части изотермы тем круче, чем выше значение γ . На рис. 6 представлены кривые изотермы Фрумкина при различных значениях γ .

При очень малом заполнении поверхности раздела фаз адсорбированным веществом, т. е. при

малых θ , как следует из уравнений (I-39) и (I-41), между θ и c наблюдается линейная зависимость

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \theta = \beta c \quad (I-42)$$

которую иногда называют линейной изотермой Генри.

В ряде работ было показано, что адсорбция органических молекул на поверхности электрода зависит от его потенциала (см., например [61]). Адсорбция вещества достигает наибольшей величины при некотором потенциале $E_{\text{макс}}$ («потенциал максимальной адсорбции»), лежащем вблизи точки нулевого заряда, а при удалении от этого потенциала как в катодную, так и анодную сторону адсорбция уменьшается. Количественная связь между потенциалом электрода и адсорбируемостью на нем органических веществ выражается уравнением Фрумкина [61]:

$$\beta = \beta_0 \exp(-a\varphi^2) = \beta_0 \exp\left(-\frac{C - C_{\text{макс}}}{2RT\Gamma_m} \varphi^2\right) \quad (I-43)$$

где β и β_0 — адсорбционный индекс при данном потенциале и потенциале максимальной адсорбции соответственно; ϕ — потенциал электрода, измеренный по отношению к $E_{\text{макс}}$; C и $C_{\text{макс}}$ — интегральная емкость двойного электрического слоя на границе электрод — раствор при данном потенциале в отсутствие адсорбированного вещества и при полном заполнении им поверхности электрода соответственно.

Из уравнения (I-43) следует, что чем больше величина a , тем сильнее уменьшается адсорбируемость вещества при удалении потенциала электрода от $E_{\text{макс}}$. Величины β_0 и a зависят от природы и строения адсорбирующегося вещества. Следует также иметь в виду, что величина a не является постоянной: вследствие изменения емкости двойного слоя с потенциалом она зависит от потенциала.

При изменении потенциала электрода меняется не только адсорбируемость вещества (адсорбционный индекс β), но и величина аттракционной постоянной γ [62, 63]. Дамаскиным и сотрудниками [62—64] показано, что обычно между величиной аттракционной постоянной и потенциалом электрода наблюдается линейная зависимость, причем иногда γ растет с увеличением катодного потенциала (например, в случае адсорбции бутиламина из раствора KCl), однако чаще γ падает (например, при адсорбции пропилового, бутилового, амилового и изоамилового спиртов, амиламинов и изоамиламинов из раствора Na_2SO_4). Однако в некоторых случаях между γ и E наблюдается параболическая зависимость, например, при адсорбции катионов тетрабутиламмония [65].

Многие органические соединения, имеющие систему сопряженных двойных связей, не десорбируются с ртутного электрода при положительных зарядах его поверхности. Это явление, открытое и изученное Геровичем и сотрудниками [66—68], объясняется взаимодействием π -электронов органической молекулы с атомами ртути.

До сих пор речь шла о равновесных адсорбционных явлениях, когда между адсорбированным на электроде веществом и раствором имеется подвижное равновесие. Однако в некоторых случаях, особенно при электролизе на ртутном капельном или струйчатом электроде, бывает необходимо учитывать кинетику адсорбции.

Скорость накопления адсорбированного вещества на поверхности принципиально может быть ограничена либо скоростью подачи вещества из массы раствора к поверхности электрода, либо скоростью самой адсорбции.

Фрумкин и Мелик-Гайказян [69, 70] показали, что в случае однородной поверхности электрода скорость стадии собственно адсорбции намного выше скорости подачи веществ к электроду из глубины раствора, поэтому скорость адсорбции в целом

определяется скоростью поступления адсорбирующегося вещества в приэлектродное пространство (обычно скоростью диффузии).

Впервые уравнение для зависимости заполнения поверхности адсорбирующимся веществом (в отсутствие электродного процесса) от времени для случая диффузионной подачи вещества к поверхности ртутного капельного электрода при условии, что все подходящие к электроду частицы адсорбируются, вывел Корыта [71]. По этому уравнению поверхностная концентрация адсорбированного вещества при заполнениях, не достигающих монослойного покрытия, увеличивается пропорционально квадратному корню из времени адсорбции. Подобную же зависимость Γ_t от t при малых заполнениях поверхности получили Делахей и Трахтенберг [72], рассмотревшие количественно кинетику диффузионно-ограниченной адсорбции на плоском электроде с учетом влияния десорбции, используя изотерму Генри.

Зависимость степени установления адсорбционного равновесия от времени и других параметров на плоском электроде в случае изотермы Лэнгмюра нашел Рейнмус [73]. Левич, Хайкин и Белокос [74] рассчитали зависимость степени установления адсорбционного равновесия от времени, концентрации и коэффициента диффузии адсорбирующегося вещества для изотермы Фрумкина при различных значениях аттракционной постоянной и для еще более сложной изотермы Темкина (см. гл. I, 5.5). Эти же авторы [74] нашли приближенную зависимость для степени установления адсорбционного равновесия в случае изотермы Генри, которую можно представить в следующем виде [75]:

$$y = \frac{\Gamma_t}{\Gamma} = \frac{\tau^{1/2}}{\tau^{1/2} + 1} \quad (I-44)$$

где Γ_t — количество адсорбированного вещества в момент времени t ; Γ — равновесное количество, определяемое уравнением (I-42); τ — безразмерное время, которое для адсорбции на плоском электроде равно:

$$\tau = \frac{4Dt}{\pi\beta^2\Gamma_m^2} \quad (I-45)$$

При адсорбции на капельном электроде величина τ в $2^{1/3}$ раза больше, чем значение, определяемое выражением (I-45). Уравнения (I-44) и (I-45) наглядно показывают, какие факторы и как влияют на скорость установления адсорбционного равновесия. Ошибка при использовании уравнения (I-44) не превышает 8%, что вполне удовлетворяет многим практическим целям.

Анализ уравнений (I-44) и (I-45) показывает, что при электролизе даже с использованием ртутного капельного электрода на поверхности электрода обычно практически достигается адсорбционное равновесие, так что часто можно не учитывать явления,

обусловленные неполным установлением адсорбционного равновесия. На основании приближенного выражения (I-44) были затем выведены уравнения для количества адсорбированного на поверхности электрода вещества (когда адсорбция подчиняется изотерме Генри) в условиях расхода адсорбированного вещества в электродных реакциях [74]. Весьма важным следствием последней работы является вывод, что и в случае участия адсорбированного вещества в электродных реакциях степень установления адсорбционного равновесия в начальный период адсорбции пропорциональна квадратному корню из времени адсорбции.

5.3. Влияние адсорбции деполяризатора на кинетику электродных процессов

Уже отмечалось, что адсорбция деполяризатора приводит обычно к значительному увеличению скорости электрохимической реакции. Это связано с резким повышением приэлектродной концентрации деполяризатора по сравнению с его концентрацией в растворе, в то время как общая скорость электродного процесса далека еще от уровня, определяемого диффузионной подачей вещества к электроду. В этих условиях вследствие адсорбции вещества скорость его доставки к электроду в начальный период адсорбции близка к предельной диффузионной, что обеспечивает быстрое накопление адсорбированного вещества на электроде вплоть до достижения адсорбционного равновесия. Резкое повышение приэлектродной концентрации вещества при его адсорбции особенно наглядно проявляется в случае электродных процессов, осложненных предшествующей химической реакцией, о чем речь будет идти в одном из следующих разделов.

При участии в необратимой электрохимической реакции восстановления адсорбированного вещества скорость этой реакции пропорциональна поверхностной концентрации этого вещества Γ ; так что по аналогии с уравнением (I-33) можно написать:

$$I = nSFk'_k \Gamma \exp\left(-\frac{\alpha n_e F}{RT} E\right) \quad (I-46)$$

где k'_k — константа скорости переноса электрона на адсорбированное вещество при $E=0$, сек^{-1} .

При малых заполнениях поверхности адсорбированным деполяризатором [см. уравнение (I-42)], т. е. при $\beta c \ll 1$, ток в отсутствие концентрационной поляризации пропорционален объемной концентрации деполяризатора c . В этом случае, как следует из уравнений (I-42) и (I-46)

$$I = nSFk'_k \Gamma_M \beta c \exp\left(-\frac{\alpha n_e F}{RT} E\right) \quad (I-47)$$

Величина β является функцией потенциала [см. уравнение (I-43)]. Из уравнений (I-43) и (I-47) следует:

$$I = nSFk'_m\Gamma_m c\beta_0 \exp(-a\varphi^2) \exp\left(-\frac{an_e F}{RT} E\right) \quad (I-48)$$

Уравнение (I-48) показывает, что ток сложным образом зависит от потенциала: с ростом катодного потенциала, с одной стороны, увеличивается константа скорости переноса электронов, с другой, — для процессов, протекающих при потенциалах, более катодных, чем точка максимальной адсорбции, — уменьшается количество адсорбированного на электроде вещества, и, следовательно, снижается скорость процесса в целом. Такое двоякое влияние потенциала значительно усложняет форму поляризационных кривых, а в некоторых случаях приводит к появлению спадов на поляризационных кривых или полярограммах [52, 53]. Для случая восстановления адсорбированного на ртутном капельном электроде деполяризатора приближенный расчет с учетом концентрационной поляризации и линейной изотермы адсорбции дает выражение для формы волны [57]:

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{bb'}{b' - b} \lg \frac{I}{I_a - I} \quad (I-49)$$

где

$$b = \frac{2,3RT}{an_e F}, \quad b' = -\frac{2,3}{2a\varphi_{1/2}} \quad (I-50)$$

Величина $\varphi_{1/2}$ означает потенциал полуволны, отмеренный от точки максимальной адсорбции [57]:

$$\varphi_{1/2} = \frac{bb'}{b' - b} \left(\lg \frac{0,81k'_m t^{1/2}}{D^{1/2}} + \lg \beta_0 \Gamma_m + 0,43a\varphi_{1/2}^2 \right) \quad (I-51)$$

или

$$\varphi_{1/2} = b \left(\lg \frac{0,81k'_m t^{1/2}}{D^{1/2}} + \lg \beta_0 \Gamma_m - 0,43a\varphi_{1/2}^2 \right) \quad (I-51a)$$

Из сопоставления уравнений (I-34) и (I-49) следует, что форма необратимых полярографических волн с адсорбцией деполяризатора [уравнение (I-49)] и без адсорбции его [уравнение (I-34)] описывается одинаковыми по виду уравнениями, однако наклон полулогарифмического графика в координатах E (или φ) — $\lg \frac{I}{I_a - I}$ для волны восстановления адсорбированного деполяризатора заметно отличается от величины наклона графика обычной необратимой волны. При этом различие между величинами b и $bb'/(b' - b)$ тем больше, чем дальше от точки максимальной адсорбции расположено значение потенциала полуволны $\varphi_{1/2}$. При $\varphi_{1/2} \approx 0$ (т. е.

при $E_{1/2} \approx E_{\text{макс}})$ $bb'/(b' - b) \approx b$, однако в этом случае полулогарифмический график волны перестает быть прямолинейным [76].

Из уравнений (I-49) и (I-50) следует, что по наклону полулогарифмического графика волны восстановления адсорбированного деполяризатора непосредственно определить величину коэффициента переноса α нельзя.

Величина потенциала полуволны для волны восстановления адсорбированного вещества, как показывает сравнение уравнений (I-35) и (I-51a), зависит не только от константы скорости переноса электронов, но и от адсорбируемости этого вещества. Чем выше адсорбируемость деполяризатора (т. е. величина β_0), тем положительнее при прочих равных условиях, как это следует из уравнения (I-51a), значение $E_{1/2}$ его восстановления. В качестве примера можно указать на значительный сдвиг к положительным потенциалам $E_{1/2}$ волн восстановления эфиров α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты при повышении адсорбируемости этих эфиров, описанный Каргиным [77].

При не очень малых заполнениях поверхности электрода, когда уже перестает быть справедливым линейный закон Генри, полулогарифмические графики волн отклоняются от прямолинейных; в случае полярографических волн восстановления веществ, адсорбция которых подчиняется изотерме Фрумкина, на полулогарифмических графиках волн появляются два перегиба [78], отвечающие соответственно началу резкого проявления аттракционного взаимодействия адсорбированных частиц и приближению к полному заполнению ими поверхности электрода.

Отклонение от пропорциональности между объемной концентрацией и количеством адсорбированного на поверхности электрода вещества приводит к нарушению пропорциональности между током и объемной концентрацией деполяризатора (при плотностях тока, намного меньших предельного диффузионного). В этом случае перестает быть справедливым уравнение (I-47) и для подстановки в выражение (I-46) зависимости величины Γ от c следует пользоваться не уравнением (I-42), а уравнениями (I-39) или (I-41). В случае адсорбции деполяризатора, подчиняющейся, например, изотерме Лэнгмюра, из уравнений (I-39) и (I-46) следует:

$$I = nSFk'_m \Gamma_m \frac{\beta c}{1 + \beta c} \exp\left(-\frac{\alpha n_e F}{RT} E\right) \quad (\text{I-52})$$

На рис. 7 приведена взятая из работы [79] зависимость тока при нескольких потенциалах у подножия полярографической волны восстановления этилового эфира α -броммасляной кислоты от его объемной концентрации (выраженной через величину предельного диффузионного тока) через 7 сек после начала электролиза. Из рис. 7 следует, что с увеличением концентрации эфира в

растворе, когда значение Γ в уравнении (I-46) приближается к Γ_m , ток перестает зависеть от объемной концентрации эфира. При полном заполнении поверхности электрода адсорбированным деполаризатором поляризационные кривые, полученные для разных объемных концентраций восстанавливающегося вещества, должны совпадать между собой, что и наблюдается на опыте.

На рис. 8 в качестве примера приведены полярограммы, полученные в растворах с различной объемной концентрацией деполаризатора — метилового оранжевого [80], который в условиях опыта сильно адсорбируется на ртутном электроде. Волны восстановления в своей нижней части (где мала концентрационная поляризация и заполнение поверхности адсорбированным деполаризатором близко к полному) совпадают. Пунктирные линии на рис. 8 соответствуют повышению тока вследствие полярографического максимума, проявляющегося при повышении концентрации деполаризатора. Интересно, что по мере увеличения концентрации деполаризатора в растворе значения $E_{1/2}$ его восстановления становятся отрицательнее. Это явление было описано рядом исследователей [79, 80].

В заключение этого раздела необходимо отметить, что уравнение (I-46), выведенное первоначально для разряда ионов водорода, не учитывает влияния адсорбции активированного комплекса электрохимической реакции на скорость этой реакции [81, 82].

Тедорадзе и Аракелян [82], приняв, что поверхностная концентрация активированного комплекса электрохимической реакции пропорциональна количеству адсорбированного деполаризатора и что некулоновская часть энергии адсорбции активированного комплекса равна некоторой промежуточной величине между некулоновскими энергиями адсорбции деполаризатора и первичного продукта электрохимической реакции, вывели приближенное уравнение для скорости необратимого электродного процесса на ртутном электроде, учитывающее влияние адсорбируемости исходного вещества β_{ox} и первичного продукта реакции β_p :

$$I = S n F k'_k \Gamma \left(\frac{\beta_p}{\beta_{ox}} \right)^a \exp \left(- \frac{a n_e F E}{R T} \right) \quad (I-53)$$

Таким образом, скорость электрохимической реакции повышается, если адсорбируемость первичного продукта реакции (образующегося в результате переноса электрона на частицу деполаризатора) выше, чем адсорбируемость исходного вещества при том же потенциале. Нетрудно видеть, что если изменение с потенциалом адсорбируемости исходного деполаризатора и первичного продукта реакции одинаково (т. е. для деполаризатора и продукта реакции одинаковы значения a и $E_{\text{макс}}$), то величина β_p/β_{ox} становится постоянной и ее можно включить в значение k'_k ; тогда уравнение (I-53) становится идентичным уравнению (I-46). Следует, однако, иметь в виду, что заряд исходного деполаризатора всегда отличается от заряда первичного продукта электрохимической реакции, поэтому величины $E_{\text{макс}}$ и a при адсорбции этих двух веществ обычно различаются.

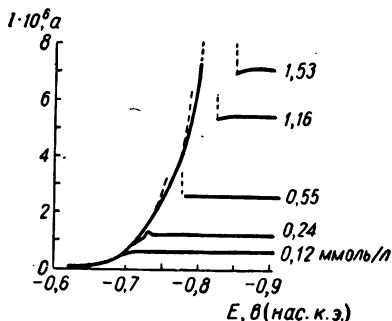


Рис. 8. Полярограммы восстановления метилового оранжевого при различных его концентрациях в растворе [80].

5.4. Торможение электрохимических реакций при адсорбции на электроде посторонних поверхностно-активных веществ и продуктов реакции

Адсорбция на электроде находящихся в растворе поверхностно-активных веществ, непосредственно не участвующих в электрохимической реакции, приводит обычно к снижению скорости электрохимической реакции. Торможение электродного процесса при адсорбции поверхностно-активных веществ проявляется даже при электролизе на ртутном капельном электроде. Одним из первых примеров такого торможения следует, по-видимому, считать наблюдавшееся Кольтгофом и Барнумом [83] уменьшение скорости восстановления цистина на ртутном капельном электроде при введении в раствор поверхностно-активных веществ: тимола, камфоры, желатины, метиленового голубого. Сейчас уже имеется большое число работ, в которых описаны случаи торможения электрохимических реакций адсорбированными на электроде поверхностно-активными веществами [31, 32, 57].

Особое место среди этих работ занимают систематические исследования Лошкарева и Крюковой [84—88], по мнению которых пленка адсорбированного на поверхности электрода вещества затрудняет подход деполаризатора к поверхности электрода и

перенос электронов. Лошкарев и Крюкова рассматривают это явление как особый вид поляризации. В их работах, в частности, впервые показано, что тормозящее действие поверхностно-активных веществ проявляется только в области потенциалов их адсорбции, причем тормозящее действие уменьшается по мере удаления потенциала электрода от точки максимальной адсорбции этих веществ. С ростом температуры вследствие уменьшения адсорбируемости поверхностно-активных веществ их тормозящее действие также уменьшается.

Влияние адсорбции веществ, непосредственно не участвующих в электродном процессе, на токи обмена изучали Стромберг и сотрудники [89—91]. Особый интерес представляет обнаруженное Загайновой и Стромбергом [91] снижение тормозящего действия адсорбированной на электроде камфоры на разряд кадмия при введении в раствор второго поверхностно-активного вещества — желатины. Желатина, которая почти не влияет на скорость разряда кадмия, вытесняет с поверхности электрода камфору, сильно тормозящую эту электрохимическую реакцию.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что одно и то же поверхностно-активное вещество по-разному влияет на различные электрохимические процессы. Это связано, с одной стороны, с тем, что электрохимические реакции протекают при неодинаковых потенциалах, при которых, естественно, неодинакова адсорбция, а следовательно, и тормозящее действие поверхностно-активного вещества на электроде; с другой стороны, проницаемость одного и того же слоя адсорбированного поверхностно-активного вещества при одном и том же потенциале неодинакова для различных деполяризаторов. Так, по Лошкареву и Крюковой, торможение разряда ионов металлов адсорбированным органическим веществом тем сильнее (при прочих равных условиях), чем выше заряд иона и меньше его атомный вес, т. е. чем выше интенсивность поля разряжающегося иона.

В ряду близких по строению поверхностно-активных веществ тормозящее действие на одну и ту же электрохимическую реакцию возрастает с повышением адсорбции этих веществ. Гирст и сотрудники [92] показали, что между логарифмом формальной скорости электрохимической реакции восстановления плюмбат-иона на фоне 1,0 *M* раствора NaOH в насыщенных растворах ряда хлор- и алкилпроизводных пиридина и величиной снижения поверхностного натяжения на границе ртуть — раствор в тех же растворах при одном и том же потенциале имеется приблизительно линейная зависимость. Необходимо отметить, что величина формальной скорости электрохимической реакции в зависимости от природы поверхностно-активных веществ в опытах Гирста и сотрудников менялась почти на пять порядков, тогда как изменение поверхностного натяжения составляло ~ 30 *дин/см*.

Иногда при адсорбции на электроде поверхностно-активного вещества происходит торможение отдельных стадий многоступенчатого электродного процесса. Так, Холлек и сотрудники в ряде работ (см., например, [93]) показали, что при восстановлении в щелочной среде ароматических нитросоединений на ртутном капельном электроде введение в раствор поверхностно-активных веществ тормозит лишь вторую электрохимическую стадию процесса, следующую за обратимым переносом первого электрона на нитрогруппу. В результате такого торможения на полярограмме возникают две волны: первая — отвечающая одноэлектронному восстановлению нитросоединения до соответствующих радикал-анионов, и вторая — дальнейшему необратимому восстановлению этих радикал-анионов.

Тормозящее действие поверхностно-активных веществ («ингибиторов») зависит от степени заполнения ими поверхности электрода, которая, в свою очередь, зависит от концентрации этих веществ в растворе и скорости их доставки к поверхности электрода. Связь ингибирующего действия поверхностно-активных веществ со скоростью покрытия ими поверхности электрода легко наблюдать на примере электродных процессов, протекающих на ртутном капельном электроде.

В предположении, что общая скорость электрохимической реакции является линейной функцией заполнения поверхности ингибитором [94, 95] и что константа скорости на заполненных участках меньше, чем на свободных, а скорость доставки ингибитора к поверхности электрода определяется только диффузией, были выведены уравнения для зависимости мгновенного тока на капельном электроде от времени жизни капли [38, 95, 96]. Рассчитанные кривые находятся в хорошем согласии с найденными на опыте для ингибирования незаряженными поверхностно-активными веществами. В начале жизни капли, когда покрытие ее поверхности адсорбированным ингибитором мало, ток определяется скоростью неингибированного процесса и его увеличение со временем (в отсутствие концентрационной поляризации) отвечает увеличению поверхности электрода вследствие роста капли. По мере накопления на электроде адсорбированного ингибитора увеличение тока со временем замедляется и при достаточно высоких заполнениях поверхности ток начинает более или менее быстро уменьшаться, падая до некоторой величины, отвечающей скорости протекания процесса на полностью покрытой ингибитором поверхности.

При адсорбции заряженных ингибиторов явления резко усложняются вследствие изменения строения двойного электрического слоя.

Если в электрохимической реакции участвует адсорбированный деполяризатор, то введение в раствор посторонних поверхностно-активных веществ уменьшает скорость электрохимической

реакции также из-за вытеснения деполяризатора с поверхности электрода. Особенно заметен этот эффект в условиях почти полного заполнения поверхности электрода поверхностно-активным веществом — ингибитором. Кастенинг [97—99] нашел на опыте и затем обосновал теоретически, что скорость электродного процесса на ртутном электроде при вытеснении ингибитором адсорбированного деполяризатора при $\theta_j \rightarrow 1$ и $\theta_d \ll 1$ (индекс j относится к ингибитору, d — к деполяризатору) пропорциональна концентрации ингибитора в растворе в степени x , где x — отношение площадей A , занимаемых на поверхности электрода соответственно адсорбированными частицами деполяризатора и ингибитора: $x = A_d/A_j$. Величина A_d для одного и того же деполяризатора, как показано Кастенингом, несколько изменяется в зависимости от природы ингибитора вследствие специфического взаимодействия между ними, приводящего к изменению ориентации адсорбированных молекул деполяризатора на поверхности электрода. Кастенинг [99] привел сводку величин A_d , A_j и x при восстановлении *n*-нитрохлорбензола, метилового оранжевого и *n*-аминоазобензола в присутствии различных поверхностно-активных ингибиторов: бензонитрила, *n*-толунистрила, дифенилсульфона, дифенилсульфоксида, трифенилфосфиноксида и тилозы.

Кастенинг установил также весьма интересную приближенную зависимость между ориентацией адсорбированной молекулы деполяризатора (обусловленной присутствием различных адсорбированных ингибиторов) и константой скорости переноса электронов на адсорбированный деполяризатор k'_k : чем больше площадь, занимаемая деполяризатором, т. е. чем ближе к параллельному относительно поверхности электрода положение молекулы деполяризатора, тем выше константа скорости k'_k .

При малой концентрации ингибитора в растворе из-за сравнительно медленной подачи ингибитора к поверхности электрода и выравнивания его концентрации в приэлектродном слое по сравнению с ее величиной в объеме раствора общая скорость электродного процесса является сложной функцией времени. Так как приэлектродная (объемная) концентрация ингибитора вследствие выравнивания его концентраций непрерывно повышается со временем жизни капли, то общая константа скорости электродного процесса, как показал Кастенинг [100], постепенно уменьшается. При этом зависимость между логарифмом константы скорости и логарифмом отношения приэлектродной (объемной) концентрации ингибитора (вычисленной теоретически) к его концентрации в глубине раствора представляет собой прямую, наклон которой определяется величиной $x = A_d/A_j$ [100].

В случае образования поверхностно-активных продуктов электрохимической реакции их влияние на электродный процесс

аналогично действию имеющих в растворе посторонних поверхностно-активных веществ (см. [57], стр. 94). Ингибирующее действие поверхностно-активных продуктов электрохимических реакций особенно сильно сказывается в электродных процессах, протекающих на электродах с необновляющейся поверхностью.

5.5. Об особенностях адсорбции и кинетики электродных процессов на твердых электродах

Поверхность твердых металлов не является однородной или, как говорит Киперман [101], идеальной: на ней имеются участки с большей адсорбционной способностью («адсорбционные центры») и менее активные участки. Каждый из этих участков характеризуется собственной энергией адсорбции.

При равномерном распределении адсорбционных центров по энергиям адсорбции, т. е. в случае равномерно неоднородной поверхности [101], адсорбция на ней при средних величинах заполнения θ в довольно широком диапазоне изменения объемной концентрации адсорбирующегося вещества подчиняется логарифмической изотерме Темкина [102] (см. также [101]):

$$\theta = a + \frac{1}{f} \ln c \quad (I-54)$$

где a — константа; f — так называемый фактор неоднородности поверхности, характеризуемый разностью величин максимальной и минимальной энергии адсорбции $f = \frac{G_{\max} - G_{\min}}{RT}$.

На рис. 9 приведены в качестве примера изотермы адсорбции этиленгликоля и муравьиной кислоты на гладком платиновом электроде, полученные Багоцким и Васильевым [103].

Скорость адсорбции на равномерно неоднородной поверхности описывается уравнением Рогинского — Зельдовича [101, 104]:

$$\frac{d\theta}{dt} = kc \exp(-\alpha f \theta) \quad (I-55)$$

Это уравнение хорошо передает опытные данные для кинетики адсорбции при разных температурах и различных потенциалах электрода [103].

Энергия активации адсорбции на равномерно неоднородной поверхности, как и следовало ожидать, увеличивается с ростом заполнения поверхности [101—103].

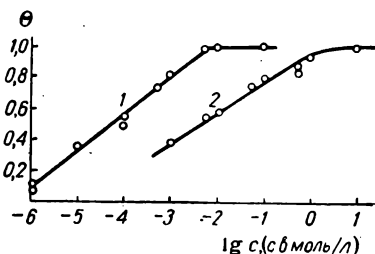


Рис. 9. Изотермы Темкина для адсорбции этиленгликоля при 50°С (1) и муравьиной кислоты при 25°С (2) на гладком платиновом электроде при 0,4 в [103].

Как уже отмечалось, адсорбция органических соединений максимальна вблизи потенциала нулевого заряда электрода *. Потенциалы нулевого заряда электродов из различных металлов заметно различаются между собой [105], следовательно, для электродов из металлов различной природы неодинаковы и потенциалы максимальной адсорбции. Наряду с другими факторами, зависящими от природы материала электрода, неодинаковая адсорбция органических деполаризаторов на различных электродах оказывает существенное влияние на протекание электродного процесса, поэтому Антропов [106] для сопоставления скоростей электродной реакции на электродах из различных материалов предлагает пользоваться значениями потенциалов, отнесенных к нулевым точкам соответствующих электродов (нулевыми точками металлов Антропов называет потенциал незаряженной поверхности электродов из этих металлов в растворах, не содержащих поверхностно-активных веществ).

Потенциал электрода в такой приведенной шкале равен

$$\varphi' = E - E_{\text{нз}} \quad (I-56)$$

где E и $E_{\text{нз}}$ — соответственно потенциал электрода и нулевая точка данного металла, измеренные относительно какого-либо произвольного электрода сравнения.

Необходимо отметить, что значение $E_{\text{нз}}$ хотя и близко, но все же отличается от потенциала максимальной адсорбции $E_{\text{макс}}$, поэтому потенциал φ' , определяемый уравнением (I-56), несколько отличается от величины φ в уравнении Фрумкина (I-43), отмеряемой от точки максимальной адсорбции. Величина φ зависит не только от нулевой точки металла (т. е. природы материала электрода), но и от состава раствора и свойств адсорбирующегося вещества.

Различие в значениях нулевых точек металлов приблизительно соответствует разности работ выхода электронов из этих металлов [2, 105], на основании чего Васенин [107] предложил приближенное уравнение, связывающее значение потенциала нулевой точки металла $E_{\text{нз}}$ (в в) с работой выхода электронов из этого металла W_i :

$$E_{\text{нз}} = -4.25 + 0.86W_i \quad (I-57)$$

Укше и Левин нашли, что величина нулевой точки является периодической функцией атомного веса металла, и показали, что синус величины нулевой точки связан линейно со значением $\sqrt[3]{\frac{d}{A}n}$, где d — плотность металла; A — его атомный вес; n — число свободных электронов в атоме (равное номеру группы

* О потенциалах нулевого заряда см. гл. I, 7.1.

данного металла в периодической системе химических элементов Менделеева) [108].

Позже был предложен еще ряд соотношений между нулевой точкой металла и его свойствами [109—111].

Ряд металлов, например Pt, Pd, Fe, Co, Ni, в заметных количествах адсорбируют водород и кислород. При адсорбции этих газов заметно изменяется значение нулевой точки металла, и, что еще важнее, как показано Фрумкиным [112], даже при очень малых заполнениях поверхности металла водородом или кислородом наблюдается резкое снижение адсорбируемости на ней органических веществ. Поскольку области потенциалов адсорбции кислорода и водорода обычно значительно различаются, то область потенциалов максимальной адсорбции органических соединений на поверхности электрода расположена между областями адсорбции водорода и кислорода [103, 113].

На рис. 10 в качестве примера приведены кривые зависимости адсорбции метанола на гладком платиновом электроде от его потенциала [103]. Максимальная адсорбция метанола наблюдается в области потенциалов 0,35—0,55 в, тогда как точка нулевого заряда для такого электрода лежит в области потенциалов 0,11—0,17 в.

Потенциал нулевого заряда металлов, адсорбирующих кислород и водород, зависит от pH раствора: с ростом pH потенциал смещается к более отрицательным значениям. Зависит от pH и область потенциалов адсорбции кислорода и водорода, поэтому изменение pH раствора оказывает заметное влияние на адсорбцию органических веществ на таких электродах, как Pt, Pd, Fe, Co, Ni, однако pH не влияет на адсорбцию органических веществ на электродах из Hg, Pb, Zn, Ag, Cd, которые водород не адсорбируют.

Изменение адсорбируемости органических веществ может вызываться также их взаимодействием в адсорбированном состоянии с адсорбированными же кислородом или водородом [103].

При изучении кинетики электродных процессов с участием адсорбированных органических веществ на твердых электродах необходимо принимать во внимание также возможность химических превращений этих веществ в результате каталитического воздействия металла электрода. Так, при адсорбции (хемосорбции) некоторых органических веществ на платиновых и палладиевых

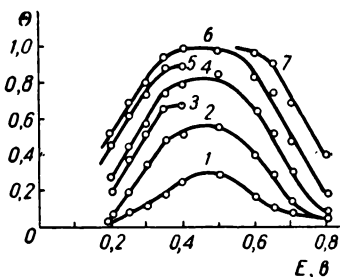


Рис. 10. Зависимость степени заполнения поверхности электрода от потенциала при адсорбции метанола из 1 н. раствора H_2SO_4 при различной концентрации (в моль/л) метанола [103]:

1— 10^{-3} ; 2— 10^{-2} ; 3— $5 \cdot 10^{-2}$;
4— 10^{-1} ; 5— 10^{-1} ; 6—1,0; 7—5,0.

электродах происходит частичное дегидрирование этих веществ [103, 114—116], сопровождающееся образованием соответствующих радикалов, адсорбирующихся на электроде, и выделением водорода. При адсорбции на платине метилового спирта образуются, например, три атома водорода и радикал НСО [103, 116, 117]. Выделяющийся при адсорбции на платине органических соединений водород может вступать в реакции гидрирования [101, 117].

Однако, как это подчеркивает Фрумкин [118], скорость реакций электронного перехода определяется не только положением нулевой точки металла электрода, от которого в первом приближении зависит адсорбируемость органических молекул и строение двойного электрического слоя, но и общим потенциалом электрода, измеренным по отношению к некоторому постоянному электроду сравнения. Поэтому при описании кинетики электродных процессов следует учитывать как удаление потенциала электрода от потенциала нулевого заряда, так и величину потенциала относительно независимого электрода сравнения. Вопрос о значении точек металла электрода в уравнениях электрохимической кинетики в последнее время подробно разобран в уже упомянутой работе Фрумкина [118].

Природа металла электрода оказывает влияние не только на кинетику, но и на механизм и направление электродного процесса [51]. Так, при электровосстановлении на металлах с низким перенапряжением водорода часто гидрирование органических соединений происходит под действием водорода, выделяющегося на электроде, а металл нередко играет роль катализатора. На электродах же с высоким перенапряжением обычно происходит перенос электронов на восстанавливаемое вещество, причем в кислых средах переносу электронов часто предшествует протонизация органических молекул, значительно облегчающая протекание электрохимической реакции (см. гл. I, 6). Поэтому на электродах с низким перенапряжением водорода сравнительно легко протекает электрогидрирование двойных связей неполярных соединений, тогда как на металлах с высоким перенапряжением двойные углерод-углеродные связи не восстанавливаются или же восстанавливаются с трудом, зато сравнительно легко восстанавливаются органические соединения с полярными группами, например альдегиды (см. многочисленные примеры, приведенные в работе Петренко [119]).

В ряде случаев при восстановлении на металлах с одинаковым характером перенапряжения водорода константа скорости восстановления полярных соединений коррелируется с величиной перенапряжения [119]. Величина перенапряжения водорода на различных металлах зависит от их положения в периодической системе элементов Менделеева (см., например, [120]), точно так же характер и скорость электрохимического восстановления

органических соединений на различных катодах в известной степени определяются положением металла, из которого изготовлен катод, в периодической системе. Так, Петренко [119] показала, что электрогидрирование неполярных соединений легче протекает на металлах четных рядов периодической системы, а органических соединений с полярными группами — на металлах нечетных рядов. Хомутов и сотрудники [121] установили, что в пределах одной и той же подгруппы с ростом порядкового номера металла скорость электровосстановления полярных соединений на нем повышается. Скорость восстановления полярных соединений на металлах одного и того же нечетного ряда периодической системы падает с ростом порядкового номера металла, поэтому наиболее эффективными для восстановления полярных соединений являются катоды из металлов, расположенных в левой нижней части периодической системы [119].

Следует, наконец, отметить, что на скорость электрохимических реакций иногда оказывают заметное влияние природа граней кристаллов металлических электродов и способ обработки их поверхности. Такое влияние было продемонстрировано Никулиным в серии электрохимических исследований [122—124], в которых использовались в качестве катода отдельные грани монокристаллов металла. Оказалось, что на различных гранях монокристалла серебра, служащего катодом, скорость электровосстановления малеиновой и фумаровой кислот неодинакова [122]. Скорость электрохимического восстановления цистина до цистина также различна на разных гранях монокристалла цинка; максимальной величины она достигает на поликристаллическом цинковом катоде, однако восстановление цистина на различных гранях монокристалла свинца, служащего катодом, и на поликристаллическом свинцовом катоде происходит с практически одинаковой скоростью [123].

Формальдегид электрохимически восстанавливается с одинаковой скоростью на различных гранях монокристалла цинка, однако энергии активации электродных процессов, происходящих на разных гранях, различны [124]. Наблюдаемое несоответствие между скоростями реакций и энергиями активации процессов на разных гранях кристаллов объясняется [124, 125] проявлением так называемого компенсационного эффекта (т. е. одновременным изменением энергии активации и предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса). Одно из возможных объяснений компенсационного эффекта в реакциях на неоднородных поверхностях основано на предположении, что с повышением числа активных центров на поверхности уменьшается их активность, т. е. повышается энергия активации протекающих на них процессов. Критическое рассмотрение компенсационного эффекта проведено Киперманом [101].

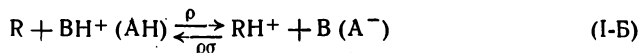
6. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С ХИМИЧЕСКИМИ ПРИЭЛЕКТРОДНЫМИ РЕАКЦИЯМИ

Очень часто перенос электронов при электровосстановлении органических соединений на электродах с высоким перенапряжением водорода сопровождается быстрыми химическими реакциями, протекающими в приэлектродном пространстве. Наиболее распространены электродные процессы с химическими стадиями, представляющими реакции протонизации, протекающие до или после переноса электронов. Иногда в приэлектродном пространстве протекают реакции димеризации образующихся на электроде первичных продуктов электрохимического акта. В случае восстановления некоторых альдегидов и кетонов в водной среде собственно электрохимической стадии предшествует дегидратация карбонильной группы (точнее, *гем*-гликольной группы).

Рассмотрим подробнее электродные процессы с различными химическими стадиями.

6.1. Приэлектродные реакции протонизации и влияние pH на электродные процессы

Некоторые органические соединения, особенно содержащие гетероатомы, могут существовать в растворах в двух равновесных формах — кислотной RH^+ и основной R^- :



В этом уравнении BH^+ и AH — кислотные компоненты раствора; B и A^- — сопряженные с ними основания; ρ — константа скорости протонизации; $\rho\sigma$ — константа скорости обратной реакции (депротонизации). При необратимых процессах электрохимического восстановления электростатические факторы облегчают перенос электронов с катода на кислотные формы деполяризатора, которые всегда имеют более положительный заряд по сравнению с основными формами того же деполяризатора. Если обе формы деполяризатора способны участвовать в электрохимической реакции, то восстановление кислотной формы при прочих равных условиях протекает при более положительных (на 0,2—0,4 в) потенциалах, чем восстановление основной формы. Это наблюдается, например, при восстановлении на ртутном капельном электроде катионных (протонированных по атому азота) форм изомерных пиридинальдегидов [126] и *n*-иоданилина [127] и их незаряженных форм. Точно так же анионы многих органических кислот восстанавливаются значительно труднее, чем недиссоциированные молекулы тех же кислот [128].

Рассмотрим процессы, происходящие при электролизе раствора в условиях, когда равновесие (I-B) сильно сминуто влево

(например, когда pH раствора выше, чем pK_a кислоты RH^+), а потенциал катода выбран так, чтобы он соответствовал предельному току восстановления лишь кислотной формы деполаризатора RH^+ . В этом случае проходящий через электрод ток можно представить в виде двух слагаемых: диффузионного тока разряда частиц RH^+ , доставляемых из объема раствора к поверхности электрода путем диффузии, и тока разряда частиц RH^+ , образующихся вблизи поверхности электрода по прямой реакции (I-Б). Протекание этой реакции обусловлено стремлением выравнять равновесие (I-Б), нарушенное из-за расхода RH^+ в ходе электрохимической реакции. Ток, обусловленный разрядом деполаризатора, образующегося у поверхности электрода вследствие протекания химической реакции, называется кинетическим током. Величина этого тока, очевидно, определяется скоростью образования RH^+ из R и BH^+ .

Явление кинетических токов было обнаружено Брдицкой и Визнером [129] в начале сороковых годов при электролизе на ртутном капельном электроде. В настоящее время известно очень большое число электродных процессов, при которых токи ограничены скоростью химических реакций [57].

Для ртутного капельного электрода, находящегося в буферном растворе, величина предельного кинетического тока ($I_{пр}$), ограниченная скоростью реакции (I-Б), протекающей в объеме раствора вблизи поверхности электрода, т. е. величина так называемого объемного [130] кинетического тока, определяется уравнением [44]

$$\frac{I_{пр}}{I_d} = \frac{0,885 \sqrt{\frac{\rho t}{\sigma}}}{1 + 0,885 \sqrt{\frac{\rho t}{\sigma}}} \quad (I-58)$$

в котором I_d представляет значение предельного диффузионного тока, которое имело бы место, если бы все доставляемые к электроду путем диффузии частицы R превращались в RH^+ и вступали в электрохимическую реакцию.

Значение потенциала полувольты объемного кинетического тока с предшествующей реакцией протонизации определяется следующим уравнением [57, 131]:

$$E_{1/2} = \frac{RT}{an_e F} \ln \frac{0,81 k_k^0 t^{1/2} I_d}{\sigma D^{1/2} I_{пр}} \quad (I-59)$$

Величина константы скорости ρ является суммой

$$\rho = K_{H^+} [H^+] + K_{A_1H} [A_1H] + K_{A_2H} [A_2H] + \dots + K_{H_2O} [H_2O] \quad (I-60)$$

где K_{H^+} , K_{A_1H} , \dots , K_{H_2O} — значения частных констант скорости протонизации основной формы деполаризатора R под действием

соответственно ионов водорода, кислот (компонентов буферного раствора) и воды, выступающей в качестве донора протонов. Константа скорости протонизации ионами водорода K_{H^+} намного больше, чем константы скорости протонизации под действием других кислот, поэтому в достаточно кислых буферных растворах основным протонирующим агентом являются ионы водорода и для таких растворов приближенно можно считать

$$\rho \approx K_{H^+} [H^+] \quad (I-61)$$

Величина σ , входящая в константу равновесия между протонированной и непротонированной формами деполяризатора, определяется только кислотной константой диссоциации деполяризатора и концентрацией ионов водорода, но не зависит ни от состава буферного раствора, ни от природы его компонентов:

$$\sigma = \frac{K_a}{[H^+]} \quad (I-62)$$

Из уравнений (I-58)—(I-62) следует, что с ростом рН раствора величина предельного кинетического тока уменьшается, стремясь к нулю, а потенциал полуволны становится отрицательнее, причем с уменьшением отношения $I_{пр}/I_d$ величина $\Delta E_{1/2}/\Delta pH$ уменьшается, стремясь к нулю [131]. При понижении же рН раствора или увеличении его протонодонорных свойств величина предельного кинетического тока, как видно из уравнения (I-58), асимптотически приближается к I_d , приобретая при этом характерные свойства предельного диффузионного тока. Однако, если $\rho K_a \ll \rho H$, то на потенциал полуволны все еще продолжает оказывать влияние предшествующая переносу электронов реакция протонизации и $E_{1/2}$ зависит от рН раствора, поэтому такие волны получили название квазидиффузионных [132]. По-видимому, большинство полярографических волн восстановления органических соединений, $E_{1/2}$ которых зависит от рН раствора, являются квазидиффузионными: собственно электрохимической стадии их электродного процесса предшествует протонизация деполяризатора [57, 133]. Нетрудно видеть, что в средах, в которых ρK_a деполяризатора меньше рН раствора, величина $\Delta E_{1/2}/\Delta pH$ объемных квазидиффузионных волн равна $-2,3 RT/\alpha n_e F$ [см. уравнение (I-59), в котором в этом случае $I_{пр}/I_d = 1$].

При приближении рН раствора к величине ρK_a деполяризатора все большая часть деполяризатора в растворе находится в протонированной форме, изменение $E_{1/2}$ с рН в этом случае становится меньше, и, наконец, при $\rho H \ll \rho K_a$, когда равновесие (I-Б) сдвинуто вправо и практически весь деполяризатор в растворе находится в протонированной форме, $E_{1/2}$ перестает зависеть от

pH раствора [57, 134]. Таким образом, зависимость $E_{1/2}$ от pH в общем случае имеет вид [134]:

$$E_{1/2} = \text{const} + \frac{RT}{an_e F} \ln \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (I-63)$$

Следует отметить, что волны, отвечающие в кислых средах процессам с предшествующей протонизацией, не всегда снижаются и становятся кинетическими при повышении pH растворов. Снижение тока не наблюдается в тех случаях, когда перенос электронов может происходить и на непротонированную молекулу деполаризатора (например, на молекулы нитросоединений в средах с низкой протонодонорной активностью).

Приведенные выше уравнения справедливы для процессов, предшествующая реакция протонизации которых протекает в объемном реакционном слое, т. е. для случаев объемных кинетических и квазидиффузионных волн. Однако, вследствие поверхностной активности многих органических соединений на границе электрод—раствор даже при заполнении неактивной формой деполаризатора всего лишь 0,5% поверхности электрода, как показывает простой расчет [57, 133], доля поверхностного тока значительно выше, чем объемного. Таким образом, большинство кинетических токов с участием органических деполаризаторов имеет чисто поверхностный характер.

В отличие от объемных кинетических и квазидиффузионных волн на свойства поверхностных волн значительное влияние оказывает изменение адсорбции электрохимически неактивной формы деполаризатора при изменении потенциала. Для анализа этого влияния рассмотрим предельный поверхностный кинетический ток, величина которого определяется только скоростью приэлектродной химической реакции и диффузионной подачи веществ к электроду и не зависит от скорости переноса электронов, которая достаточно высока [132]. Изменение величины предельного поверхностного кинетического тока $I_{\text{пр}}$ с потенциалом, таким образом, зависит только от изменения адсорбции вещества при изменении потенциала электрода [132] и определяется уравнением:

$$\lg \frac{I_{\text{пр}}}{I_d - I_{\text{пр}}} = \text{const} - 0.43a\varphi^2 \quad (I-64)$$

где I_d — величина предельного диффузионного тока данного деполаризатора.

Форма волны с предшествующей поверхностной реакцией при не очень малых значениях предельного тока по сравнению с диффузионным ($I_d > I_{\text{пр}} > 0,5I_d$) описывается уравнением

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{bb'}{b' - b} \lg \frac{I}{I_{\text{пр}} - I} \quad (I-65)$$

которое по форме идентично уравнению (I-49).

Если в области потенциалов, в которой наблюдается волна с предшествующей поверхностной реакцией, величина предельного кинетического тока, определяемого уравнением (I-64), заметно меньше предельного диффузионного, то на волне появляется характерный спад. На рис. 11 приведена в качестве примера [132] первая волна восстановления 2-бром-5-ацетилтиофена в щелочной среде. Электрохимическому разрыву С—Вг-связи, которому отвечает эта волна, предшествует поверхностная протонизация кето-

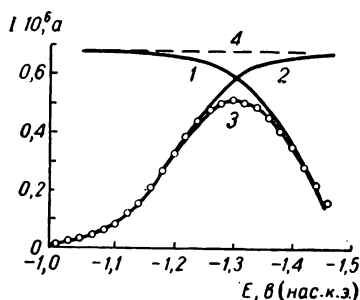


Рис. 11. Волна восстановления 2-бром-5-ацетилтиофена в щелочной среде.

группы под действием воды [135]. Кривая 1 построена по уравнению (I-64) и отражает изменение предельного кинетического тока с потенциалом; кривая 2 построена по уравнению (I-65) в предположении, что $I_{пр} = \text{const} = I_d$; кривая 3 соответствует совокупности уравнений (I-64) и (I-65); прямая 4 показывает уровень предельного диффузионного тока. Найденные на опыте значения токов (точки на рис. 11) хорошо укладываются на теоретически рассчитанную кривую [132].

Если величина $I_{пр}$ близка к I_d , то волна имеет квазидиффузионный

характер; ее форма описывается уравнением (I-65), в котором $I_{пр} \approx I_d$, а значение потенциала полуволны определяется следующим выражением [57]:

$$\varphi_{1/2} = \frac{bb'}{b' - b} \left(\lg \frac{0.81k'_t t^{1/2}}{\sigma_s D^{1/2}} + \lg \beta_0 \Gamma_M + 0.43a\varphi_{1/2}^2 \right) \quad (\text{I-66})$$

где σ_s — константа равновесия между протонированной и непротонированной формами деполаризатора, находящимися в адсорбированном состоянии

$$\sigma_s = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_{RH^+}} = \frac{K_a^s}{[H^+]_s} \quad (\text{I-67})$$

Уравнение (I-66) отличается от уравнения (I-51) — для потенциала полуволны восстановления адсорбированного деполаризатора без предшествующей протонизации — наличием множителя σ_s , который учитывает изменение $\varphi_{1/2}$ волн при изменении рН раствора вблизи электрода. Если считать, что приэлектродная концентрация ионов водорода $[H^+]_s$ изменяется пропорционально их концентрации в объеме раствора (см. гл. I, 7), то, принимая во внимание изменение b' с $\varphi_{1/2}$ [см. уравнение (I-50)] и наличие третьего члена в скобках (I-66), нетрудно показать, что величина

сдвига $\Phi_{1/2}$ к отрицательным потенциалам с ростом рН (т. е. величина $\Delta\Phi_{1/2}/\Delta\text{pH}$) для поверхностных квазидиффузионных волн меньше, чем значение тангенса угла наклона их полулогарифмических графиков $bb'/(b'-b)$. Тем не менее абсолютная величина $\Delta\Phi_{1/2}/\Delta\text{pH}$ для поверхностных волн больше, чем $\Delta E_{1/2}/\Delta\text{pH}$ для объемных квазидиффузионных волн [ср. с уравнением (I-63) при $[\text{H}^+] \ll K_a$], так как значение $bb'/(b'-b)$ обычно значительно больше, чем b [57].

В сильнокислых растворах, в которых $[\text{H}^+]_s$ больше, чем K_a^s деполаризатора, потенциал полуволны, так же как и в случае объемных квазидиффузионных волн, перестает зависеть от рН: волна в этом случае из квазидиффузионной становится чисто диффузионной и ее $\Phi_{1/2}$ определяется уже не уравнением (I-66), а выражением (I-51). Для промежуточного случая, когда $[\text{H}^+]_s \approx K_a^s$, в уравнение (I-66) вместо σ_s следует подставить величину $(1+\sigma_s)$ [57]. На рис. 12 в качестве примера приведены кривые зависимости $E_{1/2}$ восстановления ряда галогенпроизводных имидазола от рН раствора [136], из которых следует, что в достаточно кислых растворах, когда вещество находится в протонированной (по азоту) форме $E_{1/2}$ (или $\Phi_{1/2}$) его восстановления перестает зависеть от рН.

Часто протолитическая реакция протекает после стадии переноса электрона. Если собственно электрохимическая стадия необратима, то кинетика последующей протонизации не влияет на скорость электрохимического процесса в целом, а следовательно, не зависит от рН и потенциал восстановления или $E_{1/2}$. Такой случай имеет место, например, при восстановлении большинства органических галогенпроизводных: на первой стадии процесса происходит обычно необратимый перенос двух электронов с образованием иона галогена и органического анион-радикала, который, присоединяя протон, образует конечный продукт восстановления. Об участии протонов в одной из стадий электродного процесса, следующей за переносом электронов, можно, например, судить по подщелачиванию приэлектродного пространства при протекании такого процесса или по уменьшению волны разряда ионов водорода. Последний способ, предложенный Кемудей и Грабовским [137] и получивший название метода скрытых токов, чрезвычайно удобен для установления протекания последующих протолитических стадий [138, 139].

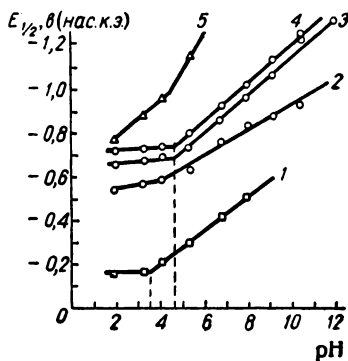
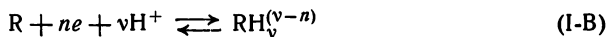


Рис. 12. Зависимость $E_{1/2}$ от рН [136]:

1, 2 и 3 — соответственно первой, второй и третьей волн восстановления 2, 4, 5-триидимидазола; 4 — 2-идимидазола; 5 — 2, 4, 5-трибромимидазола.

Если собственно электрохимическая стадия процесса обратима, т. е. перенос электрона происходит очень быстро как в прямом, так и в обратном направлениях, то не имеет значения, протонируется ли исходное вещество или непосредственно первичный продукт электрохимической реакции:



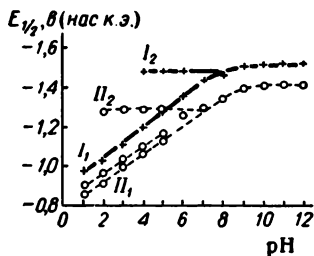
Концентрация ионов водорода в этом случае входит в уравнение Нернста вместе с концентрацией исходных восстанавливаемых веществ, так что зависимость $E_{1/2}$ от рН определяется уравнением

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln [H^+]^{\nu} = E_0 - \frac{\nu RT}{nF} \text{pH} \quad (I-68)$$

где ν — число ионов водорода, участвующих в электрохимической реакции.

Зависимость $E_{1/2}$ от рН выражается в этом случае прямой, наклон которой определяется величиной $-\frac{\nu RT}{nF}$, т. е. зависит от значений n и ν .

Рис. 13. Зависимость $E_{1/2}$ восстановления 2-ацетилтиофена (I) и 2-ацетил-4-бромтиофена (II) от рН (индексы у римских цифр — порядковые номера соответствующих волн) [135].



Если компоненты обратимой окислительно-восстановительной системы (I-B) являются кислотами, способными диссоциировать в данной области рН, то на графиках зависимости $E_{1/2}$ — рН появляются перегибы или изломы, причем рН, при котором наблюдается излом, отвечает pK_a кислоты [32, 140]. Если кислотой является только восстановленная форма, то с ростом рН наклон отрезка зависимости $E_{1/2}$ — рН после перегиба, отвечающего pK_a , уменьшается, так как образующаяся при восстановлении кислота будет диссоциировать, следовательно, общее число потребляемых при протекании процесса ионов водорода ν будет меньше и, таким образом, значение $\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH}$ падает. Если же диссоциирует окисленная форма редокс-системы, то с ростом рН наклон отрезка после перегиба на графике $E_{1/2}$ — рН увеличивается (ν будет больше, так как ионы водорода потребляются не только на электрохимическую реакцию, но и на рекомбинацию аниона исходной кислоты).

Величина рН раствора часто оказывает влияние не только на скорость электродного процесса, но и на его механизм и направление. Влияние рН на направление электродного процесса можно проиллюстрировать следующим примером. На рис. 13 приведена зависимость от рН значений $E_{1/2}$ восстановления 2-ацетилтиофена и 4-бром-2-ацетилтиофена [135]. При $\text{pH} < 8$ на полярограммах

имеются две одноэлектронные волны восстановления: первая, $E_{1/2}$ которой зависит от pH, отвечает восстановлению исходного кетона до соответствующего свободного радикала; вторая, расположенная при более отрицательных потенциалах и $E_{1/2}$ которой не зависит от pH, отвечает дальнейшему восстановлению радикала до спирта. При pH=8 обе волны сливаются в одну двухэлектронную ступень [135]. Если проводить электролиз в кислой среде при потенциале предельного тока первой волны, то восстановление пойдет только до свободных радикалов, димеризация которых приводит к образованию пинаконов.

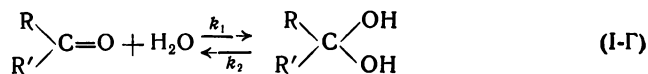
Таким образом, при электролизе ацетилтиофена в достаточно кислых растворах при заданной величине потенциала электрода в качестве конечного продукта можно получить почти исключительно пинакон, тогда как при pH раствора около 8, где на полярограммах имеется лишь одна двухэлектронная волна, электролиз приводит к образованию соответствующего вторичного спирта.

Вследствие расхода ионов водорода при протекании многих электрохимических процессов восстановления величина pH в приэлектродном пространстве может заметно повыситься по сравнению с ее значением в массе раствора. С возможностью обеднения приэлектродного пространства донорами протонов особенно следует считаться в случае электродных процессов, на характер протекания которых оказывает влияние pH раствора. Поэтому такие процессы следует проводить в хорошо забуференных растворах, в которых концентрация действующего кислотного компонента должна быть по меньшей мере в несколько раз больше, чем величина произведения концентрации деполаризатора и числа ионов водорода ν , участвующих в электродном процессе.

Следует отметить, что известной протонодонорной активностью обладает вода, однако эта активность проявляется в заметной степени лишь в щелочных или слабо забуференных растворах. В небуферных же растворах нейтральных солей вода является единственным донором протонов, поэтому проведение электролиза в небуферных водных растворах позволяет изучать кинетику протонизации оснований под действием воды [57, 141].

6.2. Электродные процессы, ограниченные скоростью дегидратации карбонильной группы

Карбонильная группа многих альдегидов и кетонов в водных растворах в большей или меньшей степени гидратирована, причем получающиеся при этом гем-гликоли электрохимически не восстанавливаются:



Однако часто, даже когда равновесие сильно сминуто в сторону образования гидрата, из-за расхода негидратированной формы деполаризатора в результате электрохимической реакции гидратационное равновесие вблизи поверхности электрода непрерывно сдвигается, обеспечивая образование деполаризатора за счет дегидратации его карбонильной группы. Поэтому величина тока при восстановлении альдегидов и кетонв в ряде случаев определяется скоростью их дегидратации по обратной реакции (I-Г).

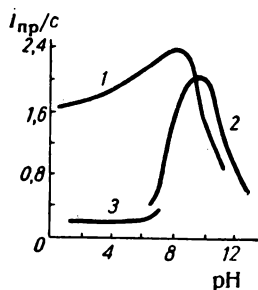


Рис. 14. Зависимость от pH отношения предельных токов восстановления на ртутном капельном электроде изомерных триметил-γ-пиперидонов к их концентрациям в растворе $I_{пр}/с$ [144]:

1 — для суммарной волны 1, 3, 5-изомера; 2 — для суммарной волны 1, 2, 6-изомера; 3 — для первой волны 1, 2, 6-изомера.

Электродный процесс, ограниченный скоростью дегидратации *гем*-гликоля, одними из первых описали Нейман и Гербер [142], наблюдавшие очень низкий предельный ток восстановления формальдегида на ртутном капельном электроде. С ростом температуры предельный ток восстановления формальдегида очень сильно возрастает, так что его температурный коэффициент в несколько раз превышает величины, характерные для предельных токов, ограниченных скоростью диффузии [142]. Веселый и Брдичка [143] первыми дали правильное объяснение необычному характеру восстановления формальдегида и показали, что ионы гидроксила и другие основания каталитически ускоряют процесс дегидратации *гем*-гликоля.

Каталитическое влияние оснований на скорость дегидратации *гем*-гликоля приводит к тому, что с ростом pH раствора скорость электродного процесса, ограниченного кинетикой этой реакции, возрастает. Часто гидратация осложняется протолитическими явлениями. Например, при гидратации формальдегида в сильнощелочной среде происходит кислотная диссоциация гидратированной формы — метиленгликоля [143], что приводит к очень сложной зависимости скорости электродного процесса от pH раствора. На рис. 14 в качестве примера приведена зависимость тока восстановления изомеров триметил-γ-пиперидона [144] от pH раствора, полученная на ртутном капельном электроде. Восстанавливаются на электроде только дегидратированные по группе $C=O$ и протонированные по азоту молекулы пиперидонов, поэтому с ростом pH из-за увеличения концентрации оснований-катализаторов и, следовательно, из-за повышения скорости дегидратации ток сначала увеличивается, однако затем при переходе к щелочным растворам вследствие уменьшения скорости протонизации по атому азота ток падает. В случае 1, 1-диметил-γ-пиперидона, у которого

положительный заряд на атоме азота сохраняется при любых pH, в сильнощелочной среде не наблюдается резкого спада тока, как у триметил-γ-пиперидонов, способных присоединять протон к атому азота [144]. Различие в электрохимическом поведении изомерных γ-пиперидонов (см. рис. 14) обусловлено влиянием положения метильных групп на скорость дегидратации и протонизации молекул.

Влияние природы заместителей на равновесие гидратации карбонильной группы и скорость дегидратации особенно четко проявляется у α-галогенпроизводных альдегидов и кетонов [145, 146]. При полярографировании этих соединений происходит электрохимический разрыв связи углерод—галоген, который облегчается находящейся рядом карбонильной группой. Однако гидратация карбонильной группы резко уменьшает ее электроноакцепторные свойства, поэтому углерод-галогенные связи гидратированных α-галогенпроизводных альдегидов и кетонов электрохимически восстанавливаются значительно труднее. При полярографировании водных растворов таких соединений наблюдается кинетическая волна, высота которой определяется скоростью дегидратации *гем*-гликоля, т. е. скоростью образования соединения, в котором восстановление углерод-галогенной связи активировано свободной карбонильной группой. Высота кинетической волны α-галогенпроизводных альдегидов и кетонов часто намного ниже величины рассчитанного предельного диффузионного тока, причем с увеличением числа галогенных атомов в α-положении кинетический ток резко падает вследствие повышения степени гидратации карбонильной группы и уменьшения скорости дегидратации [145].

Спектроскопически показано [146], что гидратация кетогруппы α-моно- и α-дихлорциклогексанонов растет в ряду: циклогексанон < монохлорциклогексанон < *гем*-дихлорциклогексанон < *цис*-дихлорциклогексанон < *транс*-дихлорциклогексанон. Введение в раствор диоксана сдвигает гидратационное равновесие (I-Г) влево; волна при этом повышается и теряет кинетический характер [146].

Электроноакцепторные свойства карбонильной группы и, следовательно, ее электрохимическая активность в катодных процессах утрачиваются и при образовании ацеталей (кеталей) и полуацеталей. Однако эти реакции идут значительно медленнее, чем гидратация кетогруппы, и, как показали Безуглый и Рапота [147], их кинетику можно проследить по уменьшению во времени предельного тока восстановления альдегидов и кетонов в спиртовых растворах. Подобным образом была изучена [147] кинетика образования полуацеталей ряда ароматических альдегидов и кетонов в кислых водно-спиртовых растворах различных спиртов. Как и следовало ожидать, скорость реакции повышается при увеличении концентрации спирта и резко уменьшается при переходе от метилового спирта к этиловому и далее к пропиловому и бутиловому.

причем равновесие альдегид — полуацеталь в приведенном ряду спиртов значительно смещается в сторону свободного альдегида.

Инактивация карбонильной группы из-за ее гидратации оказывается весьма полезной при электрохимическом препаративном получении альдегидов: Лунд показал [143], что при восстановлении на большом ртутном электроде изоникотиновой кислоты с достаточно высокими выходами образуется γ -формилпиридин, восстановление которого на электроде, по-видимому, тормозится быстрой гидратацией его альдегидной группы. О гидратации формилпиридинов, тормозящей их электровосстановление, свидетельствуют полярографические данные [148, 149].

6.3. О влиянии димеризации электродных продуктов на процессы с обратимой электрохимической стадией

Химические стадии, следующие за переносом электронов, оказывают влияние на электродный процесс лишь в том случае, когда собственно электрохимическая стадия процесса обратима, а скорость удаления электродного продукта в результате химической реакции выше или, по крайней мере, близка к скорости удаления его от поверхности электрода путем диффузии. Удаление продукта обратимой электрохимической реакции из приэлектродного пространства за счет химической реакции, наряду с диффузией, приводит к сдвигу потенциала электрода в соответствии с уравнением Нернста (1-6 а) в сторону потенциалов, при которых в избытке находится исходное вещество. Если рассматриваемым процессом является электрохимическое восстановление, то участие электродных продуктов в химической реакции приводит к сдвигу потенциала электрода к менее отрицательным потенциалам, причем величина этого сдвига тем больше, чем выше скорость химической реакции (см., например, [150—152]).

Для электрохимии органических соединений особый интерес представляют электродные процессы с быстрым переносом электронов и следующей за ним химической реакцией димеризации. Второй порядок химической реакции обуславливает характерные особенности таких процессов [153]. Так, если последующая димеризация электродных продуктов протекает в объеме раствора вблизи поверхности электрода, то для процессов на ртутном капельном электроде форма поляризационной кривой описывается уравнением [153]

$$E = \varepsilon_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I^{2/3}}{I_x - I} \quad (1-69)$$

в котором величина характеристического потенциала ε_0 выражается следующим образом [57, 154]:

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln (nSF)^{2/3} (Dk_d)^{1/3} \kappa^{-1} \quad (1-70)$$

где k_d — константа скорости димеризации электродных продуктов, κ — фактор пропорциональности между предельным диффузионным током и концентрацией деполяризатора в уравнении Ильковича.

Величина характеристического потенциала не зависит от концентрации деполяризатора, в то время как потенциал полуволны $E_{1/2}$ является функцией концентрации деполяризатора c [57, 153, 155]:

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{3nF} \ln \frac{k_d c t}{4.0} \quad (I-71)$$

Из уравнения (I-71) следует, что при десятикратном увеличении c величина $E_{1/2}$ волны восстановления с $n=1$ сдвигается на ~ 19 мВ в положительную сторону.

Сравнение уравнений (I-69) и (I-32), а также (I-71) и (I-31) показывает, что последующая димеризация электродных продуктов существенно влияет на форму обратимой полярографической волны, а также на величину ее потенциала полуволны.

Наиболее подробно изучены на ртутном капельном электроде процессы с обратимой электрохимической стадией и быстрой димеризацией электродных продуктов при восстановлении N-алкилзамещенных солей пиридиния и его гомологов [57, 155], а также при восстановлении ароматических альдегидов и кетонов в кислой среде [57, 154]. В последнем случае происходит димеризация свободных радикалов — продуктов переноса одного электрона и одного протона на карбонильную группу исходного соединения; в результате димеризации образуются соответствующие пинаконы. Промежуточно образующиеся свободные радикалы способны восстанавливаться и дальше до спирта. Этому процессу на полярограммах отвечает вторая волна.

Таким образом, при потенциалах второй волны наблюдается конкуренция двух процессов, приводящих к гибели свободных радикалов: их димеризация и их дальнейшее восстановление. Эта конкуренция обуславливает характерные особенности второй волны. Электрохимическая стадия процесса восстановления радикалов необратима, pH раствора на нее не влияет. Применение уравнений теории замедленного разряда с учетом конкуренции химической и электрохимической реакций дает для второй волны восстановления ароматических альдегидов и кетонов в кислой среде выражение [154]

$$E = \epsilon'_0 - \frac{2}{3} \frac{RT}{an_e F} \ln \frac{I^{3/2}}{I_a - I} \quad (I-72)$$

а для потенциала полуволны

$$E_{1/2} = \epsilon'_0 - \frac{1}{3} \frac{RT}{an_e F} \ln \frac{\kappa c}{2} \quad (I-73)$$

где ϵ'_0 — независящий от концентрации деполаризатора характеристический потенциал:

$$\epsilon'_0 = -\frac{2}{3} \frac{RT}{an_e F} \ln \left(\frac{k_d D}{SF} \right)^{1/2} \frac{10^{-3}}{(k_k)^{3/2}} \quad (I-74)$$

Из уравнений (I-71) и (I-73) следует, что с ростом концентрации ароматического альдегида или кетона при прочих равных условиях $E_{1/2}$ их первой волны становится положительнее, а $E_{1/2}$

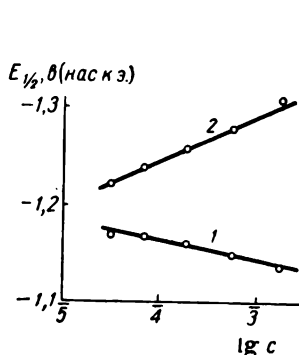


Рис. 15. Зависимость $E_{1/2}$ двух волн (1 и 2) восстановления бензальдегида от его концентрации в ацетатном буферном растворе с $\text{pH} = 4,65$ [154].

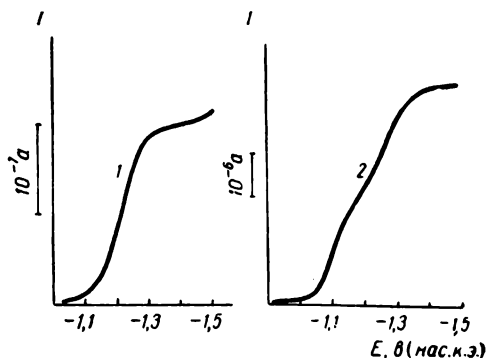


Рис. 16. Полярограммы бензальдегида при концентрациях $6 \cdot 10^{-5}$ (1) и $1,74 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2) [154].

второй волны — отрицательнее, т. е. волны на полярограммах раздвигаются (рис. 15). Это имеет очень большое значение, так как в ряде случаев позволяет получить две разделенные волны на полярограммах (рис. 16).

Следует отметить, что различие в значениях $E_{1/2}$ первых волн восстановления ацетилбромтиофена, приведенных на рис. 13 для двух концентраций этого вещества, также обусловлено влиянием последующей димеризации. При препаративном электролизе альдегидов и кетонов, подобных бензальдегиду или ацетофенону, с целью получения пинаконов при выборе условий электролиза необходимо принимать во внимание, что по мере уменьшения концентрации исходного вещества в растворе значения потенциалов, отвечающих первой и второй электрохимическим ступеням восстановления, сближаются между собой.

К настоящему времени известно довольно много электродных процессов с обратной электрохимической реакцией и димеризацией электродных продуктов; перечень их приведен в [57].

7. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ
НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ7.1. Понятие о строении двойного
электрического слоя и его свойствах

На границе электрод — раствор возникает двойной электрический слой, который образован зарядами на электроде и ионами противоположного знака, находящимися в растворе вблизи поверхности электрода и притянутыми к ней благодаря действию электростатических сил. Согласно Штерну [156], часть этих ионов расположена непосредственно у поверхности электрода, образуя так называемую плотную или гельмгольцевскую часть двойного слоя, другие находятся на некотором расстоянии от нее и образуют диффузную часть двойного слоя. Толщина плотной части двойного слоя определяется минимальным расстоянием между поверхностью электрода и центрами сольватированных ионов, образующих эту часть двойного электрического слоя. Плоскость, в которой находятся центры максимально приближенных к поверхности ионов, получила название плоскости Гельмгольца.

Грэм [157] показал, что в случае адсорбции ионов, в частности адсорбции специфически адсорбирующихся анионов из водных растворов, их центры из-за деформации сольватной (гидратной) оболочки расположены ближе к поверхности электрода, чем центры неадсорбирующихся ионов, например катионов щелочных металлов (за исключением Rb^+ и Cs^+), и предложил поэтому рассматривать две плоскости Гельмгольца: внутреннюю (расположенную ближе к поверхности электрода) и внешнюю.

На рис. 17 схематически показано изменение потенциала в растворе вблизи поверхности электрода. В отсутствие специфической адсорбции ионов потенциал по мере удаления от поверхности электрода монотонно изменяется от некоторого значения φ_a (потенциал непосредственно у поверхности электрода) до нуля — на достаточном расстоянии от электрода (потенциал в глубине раствора принят равным нулю). Часть общего падения потенциала между электродом и точкой в глубине раствора приходится на

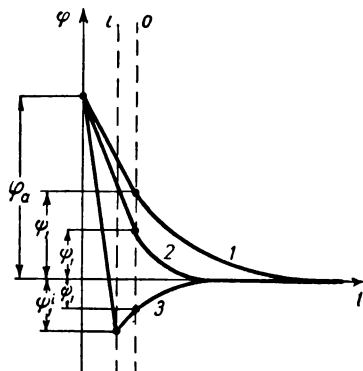


Рис. 17. Распределение потенциала в приэлектродном пространстве: 1 и 2 — в отсутствие специфической адсорбции ионов (концентрация возрастает от 1 до 2); 3 — при сильной адсорбции ионов, знак заряда которых противоположен знаку заряда электрода; l и o — внутренняя и внешняя плоскости Гельмгольца соответственно.

плотный слой, в пределах которого потенциал изменяется линейно с расстоянием, а остальная часть — на диффузный слой. Чем больше концентрация электролита и выше заряд ионов противоположного знака по сравнению со знаком заряда поверхности электрода, тем менее диффузен двойной слой и, следовательно, тем меньшая доля общего падения потенциала приходится на диффузную часть двойного слоя. Это отчетливо видно на рис. 17, на котором кривая 1 отвечает распределению потенциала в растворе с меньшей, а кривая 2 с большей концентрацией электролита, причем падение потенциала в диффузной части двойного слоя обозначена через ψ_1 .

При адсорбции ионов на поверхности электрода характер распределения потенциала значительно сложнее. Кривая 3 на рис. 17 представляет, например, случай, когда на поверхности электрода адсорбируются ионы противоположного с ней знака заряда и скачок потенциала в плотном двойном слое столь велик, что падение потенциала в диффузном слое по знаку противоположно общей разности потенциалов на границе электрод — раствор. Такой случай реализуется при сильной адсорбции анионов, в частности анионов иода, на поверхности электрода, имеющей небольшой положительный заряд. Это явление называется перезарядкой поверхности [2]: при нем φ_a и ψ_1 (или ψ'_1) имеют противоположные знаки.

Строение двойного слоя определяется составом раствора и потенциалом электрода (или зарядом его поверхности). При некотором определенном потенциале электрода (по сравнению с каким-либо электродом сравнения) заряд его поверхности равен нулю. В этом случае $\psi_1 = 0$. Если в растворе отсутствуют поверхностно-активные вещества, то потенциал нулевого заряда является характерной величиной для данного материала электрода и носит название нулевой точки металла $E_{\text{нз}}$. Можно, однако, показать [2], что в присутствии поверхностно-активных веществ, особенно ионов, потенциал нулевого заряда электрода заметно отличается от точки нулевого заряда металла электрода. Некоторое изменение потенциала электрода по сравнению с $E_{\text{нз}}$ обусловлено необходимостью снять с поверхности электрода заряд, возникающий при адсорбции на ней ионов или молекул, имеющих дипольный момент. Нетрудно убедиться, что в случае такой адсорбции сдвиг потенциала нулевого заряда электрода равен по величине и противоположен по знаку скачку потенциала в плотной части двойного слоя. Точка перегиба кривой распределения потенциала в этом случае (см. кривую 3 на рис. 17) расположена на оси абсцисс.

При удалении потенциала электрода от потенциала нулевого заряда как в катодную, так и в анодную сторону абсолютная величина скачка потенциала в диффузной части двойного слоя

(т. е. ψ_1 -потенциал) возрастает. Так, в простейшем случае в отсутствие специфической адсорбции на электроде при отрицательном знаке заряда его поверхности в водных не очень разбавленных растворах одно-однозарядных электролитов при $|\varphi| > 0,1$ в величина ψ_1 для 25°C с достаточной точностью определяется выражением [2]:

$$\psi_1 = -0,06 + \frac{RT}{F} \ln c - \frac{2RT}{F} \ln |\varphi| \quad (I-75)$$

где $|\varphi|$ — абсолютная величина потенциала, отмеренного от точки нулевого заряда $E_{\text{пз}}$. При наличии адсорбции на электроде зависимость ψ_1 от c и φ значительно усложняется.

7.2. Влияние строения двойного слоя на кинетику электродных процессов

Влияние строения двойного слоя на кинетику электродных процессов было впервые учтено Фрумкиным [1, 2, 158] при построении им теории замедленного разряда и перенапряжения водорода. Теоретические положения Фрумкина получили теперь всеобщее признание и успешно развиваются как самим Фрумкиным и его школой в СССР, так и за рубежом [2, 31, 32, 57, 133, 159].

Влияние строения двойного слоя в случае электродных процессов с участием органических веществ проявляется главным образом в изменении эффективного скачка потенциала между электродом и реагирующей на нем частицей, в изменении концентрации заряженных частиц в приэлектродном слое по сравнению с ее величиной в глубине раствора (в частности, в изменении pH), а также в изменении адсорбируемости частиц на поверхности электрода. Двойной слой оказывает влияние на скорость переноса электронов, поэтому влияние строения двойного слоя проявляется лишь в случае электродных процессов с необратимой электрохимической стадией.

Реакционный центр органической молекулы, вступающей в электрохимическую реакцию, по-видимому, не может подойти к поверхности электрода ближе, чем расположена плоскость Гельмгольца. Следовательно, скорость переноса электронов определяется не величиной общего скачка потенциала E между электродом и раствором, а величиной скачка потенциала между электродом и плоскостью Гельмгольца, т. е. величиной общего скачка E за вычетом ψ_1 (см. рис. 17). Таким образом, чтобы учесть влияние строения двойного слоя на скорость электрохимической реакции в уравнениях (I-33) и (I-46) следует заменить значение E на величину $E - \psi_1$.

Влияние строения двойного слоя особенно четко удастся проследить в электродных процессах, протекающих на ртутном

капельном электроде, поэтому большинство исследований такого рода выполнено с использованием ртутного капельного электрода.

В простейшем случае — необратимой электрохимической реакции восстановления без участия ионов водорода в потенциалопределяющей стадии — изменение потенциала полуволны при изменении строения двойного слоя определяется изменением эффективного скачка потенциала между электродом и реагирующей частицей. Принимая во внимание вышесказанное и обозначив через $(E_{1/2})_1$ и $(E_{1/2})_2$ наблюдаемые величины потенциала полуволны без учета влияния на них строения двойного слоя, а через $(\psi_1)_1$ и $(\psi_1)_2$ — значения скачка потенциала в диффузной части двойного слоя соответственно до и после изменения его строения, можно записать

$$(E_{1/2})_1 - (\psi_1)_1 = (E_{1/2})_2 - (\psi_1)_2 \quad (I-76)$$

откуда следует, что

$$(E_{1/2})_2 - (E_{1/2})_1 = (\psi_1)_2 - (\psi_1)_1 = \Delta E_{1/2} = \Delta \psi_1 \quad (I-76a)$$

т. е. сдвиг потенциала полуволны при изменении строения двойного слоя равен изменению скачка потенциала в диффузной части двойного слоя.

Изменение строения двойного электрического слоя может быть достигнуто изменением потенциала электрода, изменением природы материала электрода [160], при котором меняется $E_{\text{нз}}$, а следовательно, и $\varphi = E - E_{\text{нз}}$ (в полярографии для этого пользуются капельными амальгамными электродами [161, 162]), а также изменением состава раствора, например изменением природы или концентрации индифферентного электролита.

В наиболее простом случае — при изменении концентрации одно-однозарядного индифферентного электролита в отсутствие специфической адсорбции его ионов и при потенциале, удаленном от точки нулевого заряда, — изменение потенциала полуволны необратимо разряжающегося незаряженного деполяризатора подчиняется совокупности уравнений (I-75) и (I-76a), т. е. сдвиг $E_{1/2}$ пропорционален изменению логарифма концентрации индифферентного электролита.

Эта зависимость обычно удовлетворительно оправдывается на опыте. Так, на рис. 18 точками обозначены значения $E_{1/2}$ волн восстановления двух органических галогенпроизводных при различных концентрациях хлористого калия в растворе; там же сплошными линиями показано изменение величины ψ_1 -потенциала [163]. Как видно из рис. 18, изменение $E_{1/2}$ приблизительно следует за изменениями ψ_1 -потенциала. Значительно лучшее соответствие между изменением ψ_1 и $E_{1/2}$ при изменении ионной силы раствора наблюдается в случае вторых волн на полярограммах ароматических альдегидов и кетонов в кислой среде [57, 133] (точки у прямых

7. Влияние строения двойного электрического слоя

1б—4б на рис. 19). На рис. 19 приведены значения $E_{1/2}$ первых волн альдегидов и кетонов (точки у прямых 1а—4а), величины которых не зависят от строения двойного электрического слоя из-за достаточно высокой обратимости электрохимической реакции, отвечающей этим волнам.

Различный характер влияния концентрации индифферентного электролита на величины $E_{1/2}$ первых и вторых волн ароматических альдегидов и кетонов позволяет, уменьшая ионную силу раствора (при сохранении прочих условий неизменными), значительно

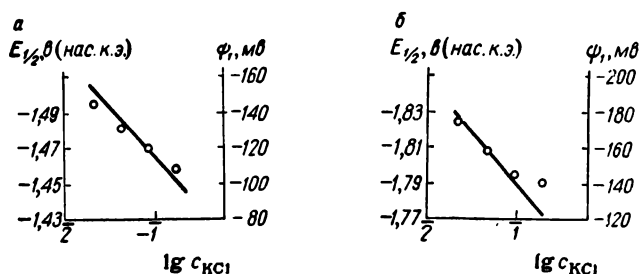


Рис. 18. Зависимость ψ_1 и $E_{1/2}$ полярографических волн восстановления первичного иодистого изобутила (а) и иодметилдиметилфенилсилана (б) от концентрации KCl [163].

раздвинуть области потенциалов, в которых происходит восстановление исходных веществ и образующихся свободных радикалов (см. рис. 19). Это особенно важно для получения высоких выходов пинаконов при препаративном электролизе карбонильных соединений при потенциалах первой ступени восстановления.

Еще большее влияние оказывает строение двойного электрического слоя на необратимые электрохимические реакции с участием ионов. Под действием электростатического поля электрода концентрация ионов того же знака заряда, что и у электрода, в приэлектродном слое понижена по сравнению с ее величиной в глубине раствора, тогда как концентрация ионов противоположного знака выше у поверхности электрода, чем в глубине раствора. В отсутствие специфической адсорбции концентрация ионов в непосредственной близости к поверхности электрода (у плоскости Гельмгольца) c_s по сравнению с ее величиной в глубине раствора c_0 определяется следующим соотношением [2]:

$$c_s = c_0 \exp\left(-\frac{z\psi_1 E}{RT}\right) \quad (\text{I-77})$$

где z — заряд иона.

Подстановка значения c_s в уравнение теории замедленного разряда (I-33) с учетом концентрационной поляризации, т. е. с

учетом изменения концентрации вещества вследствие протекания электродной реакции по уравнению Ильковича, дает для изменения $E_{1/2}$ полярографической волны восстановления иона при изменении строения двойного слоя выражение:

$$\Delta E_{1/2} = \Delta \psi_1 \frac{\alpha n_e - z}{\alpha n_e} \quad (I-78)$$

Из этого уравнения следует, что в случае электровосстановления анионов ($z < 0$) величина $\Delta E_{1/2}$ совпадает по знаку с $\Delta \psi_1$, но значительно больше последней по абсолютной величине, тогда как при разряде катионов направление изменения $E_{1/2}$ с изменением строения двойного электрического слоя противоположно изменению ψ_1 -потенциала. Эти выводы находятся в удовлетворительном согласии с многочисленными данными эксперимента [2, 31, 32, 57, 159].

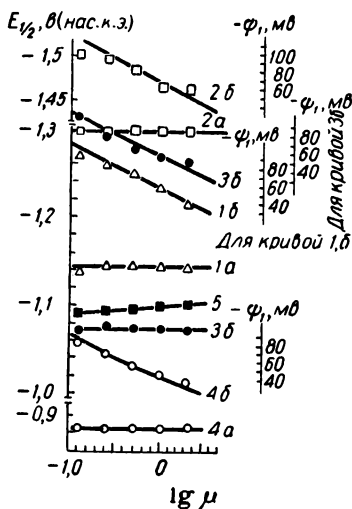


Рис. 19. Зависимость от ионной силы ацетатного буферного раствора ($0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0,1 \text{ M CH}_3\text{COOK} + x \text{ KCl}$) величин $E_{1/2}$ первых (а) и вторых (б) волн восстановления:

1 — бензальдегид; 2 — ацетофенон; 3 — 2-ацетотиофенальдегид; 4 — 2,2-дитиенилкетон; 5 — семикарбазон 2-ацетилтиофена.

На рис. 20 в качестве примера приведены значения $E_{1/2}$ волны восстановления аниона бромуксусной кислоты при различной ионной силе раствора, а также теоретическая прямая, построенная по уравнениям (I-75) и (I-78) и отражающая изменение $E_{1/2}$ с логарифмом ионной силы раствора для $\alpha n_e = 0,36$. Как видно из рис. 20, величина $E_{1/2}$ восстановления аниона очень резко смещается к положительным потенциалам при увеличении ионной силы раствора.

Часто электрохимическое восстановление анионов органических кислот настолько затруднено электростатическим отталкиванием их от

поверхности катода, что не может быть достигнуто до потенциалов начала разряда фона; введение же в раствор индифферентных электролитов, особенно с поливалентными или поверхностно-активными катионами, значительно снижающими абсолютную величину отрицательного ψ_1 -потенциала, позволяет наблюдать четкие волны восстановления анионов [164, 165].

Для нахождения кинетических закономерностей электрохимической реакции, не осложненных влиянием строения двойного электрического слоя, Делакс и сотрудники [166] предложили

7. Влияние строения двойного электрического слоя

строить так называемые исправленные тафелевские прямые, которые в отличие от обычных тафелевских поляризационных прямых в координатах $\lg I - E$ строятся с учетом эффективного скачка потенциала $E - \psi_1$ и электростатического влияния поля на приэлектродную концентрацию ионов по (I-77), т. е. в координатах $(\lg I - \frac{zF}{RT} \psi_1) - (E - \psi_1)$. При наличии концентрационной поляризации вместо $\lg I$ следует брать величину $\lg I / (I_d - I)$ или более точное значение — функцию Коутецкого $\lg \chi$, вычисленную для различных значений I/I_d полярографических мгновенных и средних токов [44]. Построение исправленных тафелевских прямых широко используется в последнее время [159, 160, 162, 167—169].

Уже отмечалось, что для электродных процессов с участием органических соединений характерно протекание приэлектродных протолитических реакций. Скорость этих реакций при прочих равных условиях зависит от концентрации ионов водорода вблизи электродной поверхности.

В любой кислотно-основной системе



независимо от природы кислоты и основания заряд кислотной формы всегда на единицу выше заряда сопряженной с ней основной формы, поэтому электростатические силы, обусловленные полем электрода, по-разному влияют на приэлектродные концентрации кислот и оснований. Если считать, что концентрация кислот и оснований у внешней (обращенной к раствору) границе диффузной части двойного слоя равна их концентрации в массе раствора и что на величину констант диссоциации кислот в приэлектродном объеме

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{или} \quad K_a = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]} \quad (\text{I-79})$$

поле электрода не влияет, то на основании соотношений (I-77) и (I-79) можно написать [57, 170]

$$\left(\frac{[HA]}{[A^-]} \right)_s : \left(\frac{[HA]}{[A^-]} \right)_0 = \left(\frac{[BH^+]}{[B]} \right)_s : \left(\frac{[BH^+]}{[B]} \right)_0 = \frac{[H^+]_s}{[H^+]_0} = \exp \left(- \frac{\psi_1 F}{RT} \right) \quad (\text{I-80})$$

поскольку в отсутствие специфической адсорбции концентрация незаряженных частиц $[HA]$ и $[B]$ в приэлектродном слое та же, что и в объеме раствора, т. е. $[HA]_s = [HA]_0$ и $[B]_s = [B]_0$.

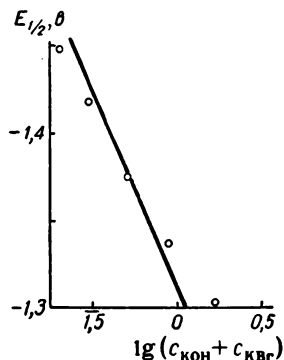


Рис. 20. Зависимость $E_{1/2}$ восстановления аниона бромуксусной кислоты от ионной силы раствора (0,1 н. КОН + x KBr).

Таким образом, в буферном растворе в непосредственной близости к катоду концентрация ионов водорода значительно выше, чем в объеме раствора, у поверхности анода — наоборот. Простой расчет показывает [57, 133], что, например, в буферном растворе, содержащем 0,1 *моль* одно-однозарядного электролита, непосредственно вблизи поверхности ртутного катода при потенциале около $-1,5$ в (относительно нас. к. э.) рН более чем на две единицы ниже, чем в объеме раствора.

Изменение рН раствора под влиянием поля электрода максимально у самой поверхности электрода, и по мере удаления от нее величина рН все больше приближается к ее значению в глубине раствора. Поэтому наибольшее влияние поле электрода оказывает на протолитические реакции, протекающие в очень тонком реакционном слое непосредственно вблизи поверхности электрода, а также на реакции, протекающие с участием адсорбированных веществ [57]. При увеличении протяженности реакционного слоя влияние поля электрода уменьшается, и если толщина реакционного слоя намного превышает толщину диффузной части двойного слоя, то поле электрода вообще не влияет на протекание протолитических реакций [171—173].

Количественный учет влияния поля электрода на электродные процессы с предшествующей реакцией протонизации очень сложен [173, 174], однако для частного случая процесса восстановления с предшествующей поверхностной протонизацией или с объемной протонизацией, протекающей в очень тонком слое вблизи поверхности электрода, влияние поля электрода на скорость процесса в целом может быть учтено сравнительно просто. Так, уравнение для изменения $E_{1/2}$ необратимой волны восстановления заряженного вещества с предшествующей протонизацией, происходящей в очень тонком реакционном слое или на самой поверхности электрода, имеет вид [57, 133, 170]:

$$\Delta E_{1/2} = \Delta \psi_1 \left(\frac{an_e - z}{an_e} + \frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta pH} \cdot \frac{F}{2,3RT} \right) \quad (I-81)$$

где z — заряд частицы до реакции протонизации.

Нетрудно видеть, что в отсутствие предшествующей протонизации, т. е. когда $\Delta E_{1/2}/\Delta pH = 0$, уравнение (I-81) переходит в уравнение (I-78).

Значение $\Delta E_{1/2}/\Delta pH$ для процессов электровосстановления всегда отрицательно и часто близко к -60 *мв/ед* рН, следовательно, величина последнего члена в скобках в правой части уравнения (I-81) близка к -1 . Если, как это характерно для большинства случаев, органический деполяризатор находится в растворе в виде незаряженной молекулы и приобретает положительный заряд в результате приэлектродной реакции протонизации непосредственно перед электрохимической реакцией, то $z=0$ и, как следует из уравне-

ния (I-81), сдвиг $E_{1/2}$, обусловленный изменением эффективного скачка потенциала при изменении строения двойного слоя компенсируется (чаще несколько «перекомпенсируется») противоположным изменением $E_{1/2}$ из-за изменения рН в приэлектродном слое. Такое положение наблюдается при восстановлении семикарбазона ацетилтиофена, $E_{1/2}$ которого в растворах с постоянным рН почти не зависит от ионной силы раствора (см. кривую 5 на рис. 19).

Если индифферентный электролит содержит поверхностно-активные ионы, то изменение ψ_1 -потенциала при изменении их концентрации значительно больше, чем это следует из уравнения (I-75). Заметной специфической адсорбцией обладают даже некоторые ионы щелочных металлов, особенно рубидия и цезия [169, 175]. При увеличении атомного веса щелочного металла индифферентного электролита значительно уменьшается абсолютная величина отрицательного ψ_1 -потенциала катодно-поляризованного электрода, что, в частности, сказывается на облегчении восстановления анионов. Например, значения $E_{1/2}$ волн восстановления в щелочной среде кетил-анионов бензофенона и флуоренона, образовавшихся в результате переноса электрона на молекулу исходного кетона, становятся на 80—140 мВ положительнее при переходе к следующему более тяжелому щелочному металлу [126]. Еще большей, чем Rb^+ и Cs^+ , поверхностной активностью на ртути обладают тетразамещенные аммониевые ионы.

Заметная адсорбция на электроде при положительных и небольших отрицательных зарядах его поверхности наблюдается у многих анионов, в частности у ионов I^- , Br^- и Cl^- . В области адсорбции анионов потенциал ψ_1' (а часто и ψ_1) становится отрицательнее, причем этот эффект возрастает как с ростом концентрации анионов, так и с увеличением их адсорбируемости, например в ряду Cl^- , Br^- , I^- . В некоторых случаях разница между величинами потенциалов ψ_1' и ψ_1 (см. рис. 17) может становиться весьма заметной, что обуславливает более сложную зависимость $E_{1/2}$ от концентрации индифферентного электролита, чем это описывается уравнением (I-81).

Так, на рис. 21 [171] кривая 3 представляет собой изменение $E_{1/2}$ полярографической волны восстановления нитрометана в кислой среде при увеличении концентрации ионов иода; кривая 2—

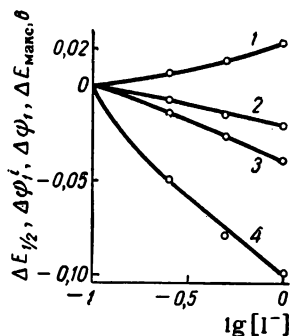


Рис. 21. Зависимость величин ψ_1 (1), ψ_1' (2) и $E_{1/2}$ восстановления нитрометана (3), а также потенциала максимума $\Delta E_{\text{макс}}$ (4) электрокапиллярной кривой от логарифма концентрации ионов иода в растворе $2,1 \cdot 10^{-2} M HI + x KI$ [171].

изменение ψ_1^i , а кривая 1 — изменение ψ_1 -потенциала. Эти кривые построены по данным расчета Грэма [177], выполненного на основании теоретических положений Эршлера [178], Есина и Шихова [179]. Как следует из рис. 21, с ростом концентрации К1 изменения величин потенциалов ψ_1 и ψ_1^i приблизительно одинаковы по абсолютному значению, но противоположны по знаку. Сдвиг $E_{1/2}$ волны восстановления нитрометана (кривая 3 на рис. 21) по знаку совпадает с изменением ψ_1^i -потенциала, но величина изменения потенциала полуволны $\Delta E_{1/2}$ приблизительно вдвое больше, чем $\Delta \psi_1^i$.

Логично предположить, что реакционный центр нитрометана при протекании реакции его электрохимического восстановления расположен у внутренней плоскости Гельмгольца, так что эффективный скачок потенциала между электродом и реакционным центром определяется разностью $E - \psi_1^i$ [171]. Однако концентрация ионов водорода непосредственно у электродной поверхности определяется величиной падения потенциала между внешней плоскостью Гельмгольца (ближе которой ионы водорода подойти к электроду не могут) и глубиной раствора, т. е. величиной ψ_1 . При увеличении концентрации К1 величина ψ_1 становится положительнее (см. кривую 1 на рис. 21), поэтому приэлектродная концентрация ионов водорода, согласно (I-80), уменьшается, что в свою очередь (даже при рН 2—3 [180]) обуславливает смещение волны к отрицательным потенциалам. Следовательно, дополнительный по сравнению с величиной $\Delta \psi_1^i$ сдвиг $E_{1/2}$ волны восстановления нитрометана при увеличении концентрации К1 можно объяснить [133, 181] повышением рН приэлектродного слоя вследствие изменения ψ_1 -потенциала. На рис. 21 приведена также зависимость изменения потенциала электрокапиллярного максимума ртути при повышении концентрации К1 (кривая 4). Характер этой зависимости указывает на сильную адсорбцию ионов иода.

Необходимо иметь в виду, что на скорость необратимого электрохимического процесса при изменении концентрации индифферентного электролита влияет не только изменение строения двойного электрического слоя, но и изменение активности деполяризатора в растворе, влияющей, в частности, на адсорбцию веществ на электроде [182]. Ионная сила раствора влияет на активность как ионов, так и незаряженных органических молекул, вызывая изменение растворимости последних (эффект «высаливания»). Эршлер, Белоколов и Тедорадзе [182], приняв во внимание уравнение Сеченова [183, 184], количественно описывающее влияние концентрации индифферентного электролита в растворе $c_{эл}$ на активность органических молекул

$$\lg \frac{s_0}{s_i} = \lg \frac{f_i}{f_0} = K_c c_{эл} \quad (I-82)$$

7. Влияние строения двойного электрического слоя

где f_0 и s_0 — коэффициент активности и растворимость незаряженного органического соединения в чистом растворителе, а f_i и s_i — то же в растворе электролита с концентрацией $c_{эл}$, на основе теории абсолютных скоростей реакций вывели выражение, связывающее изменение исправленного на строение двойного слоя потенциала полуволны восстановления незаряженного органического соединения с изменением $c_{эл}$. Для случая, когда восстанавливающееся вещество и переходный комплекс адсорбированы на поверхности электрода, это выражение * имеет вид [182]:

$$E_{1/2} - \psi_1 = \frac{2,3RT}{\alpha n_e F} (\text{const} + K_c c_{эл} - 0,5 \lg D) \quad (I-83)$$

Вывод уравнения (I-83) сделан в предположении [182], что при изменении концентрации индифферентного электролита скачок потенциала в плотной части двойного слоя в первом приближении остается постоянным, а следовательно, не меняется при изменении $c_{эл}$ и коэффициент активности адсорбированного на поверхности активированного комплекса. Следует иметь в виду, что несколько меняется при изменении $c_{эл}$ и величина D .

Обычно знак константы K_c положителен, т. е. при увеличении концентрации индифферентной соли в растворе растворимость органических молекул уменьшается, а активность их увеличивается, что приводит к сдвигу $E_{1/2}$ их волн восстановления к менее отрицательным потенциалам. Величина K_c зависит от природы как растворенного вещества, так и добавляемого электролита. Например, для ряда производных бензола (таких, как анилин, нитробензол, фенол, бензойная и салициловая кислоты) величина K_c в растворах KCl близка к 0,15 л/моль [184], следовательно, при увеличении концентрации KCl от $\sim 0,1$ до 1,0 моль/л при $\alpha n_e \approx 0,5$ дополнительный (только за счет эффекта высаливания) сдвиг $E_{1/2}$ волн восстановления производных бензола к положительным потенциалам должен составлять около 10 мв. Близкий к этому эффект действительно наблюдался в случае волны восстановления иодбензола [182].

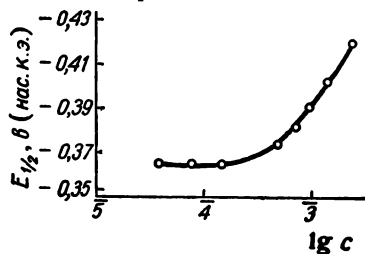


Рис. 22. Зависимость $E_{1/2}$ восстановления нитробензола от его концентрации в ацетатном буферном растворе [185].

* В работе [182] в этом выражении допущена ошибка, поэтому оно взято из кандидатской диссертации А. В. Эршлера (Ин-т электрохимии АН СССР, М., 1965)

В заключение необходимо отметить, что изменение строения двойного слоя может происходить также при адсорбции заряженных или имеющих дипольный момент деполяризаторов или продуктов реакции. Так, при восстановлении нитросоединений образуются соответствующие производные гидросиламинов, адсорбция которых на поверхности электрода может заметным образом влиять на величину ψ_1 -потенциала. Это явление, по-видимому, обуславливает наблюдаемый [185] сдвиг к отрицательным потенциалам $E_{1/2}$ волны восстановления нитробензола при увеличении его концентрации в растворе (рис. 22).

7.3. О влиянии природы растворителя на электродные процессы

В силу очень малой растворимости большинства органических соединений в воде для электролиза таких соединений используют их растворы в смесях воды с органическими растворителями или в чистых органических растворителях. Изменение природы органического растворителя или состава водно-органических смесей оказывает существенное влияние на протекание различных стадий электродного процесса вследствие изменения вязкости среды, влияющей на скорость подачи веществ к электроду, активности деполяризатора в растворе и адсорбции его на электроде, кислотно-основных свойств деполяризатора и среды [57, 186—190].

Изменение вязкости среды влияет главным образом на величину предельного диффузионного тока [186—188, 191]. Так как величина коэффициента диффузии D растворенного вещества изменяется обратно пропорционально вязкости раствора η , то замена в уравнениях для диффузионного тока значения D на величину $D_0\eta_0/\eta$, где D_0 и η_0 — значения коэффициента диффузии и вязкости для какого-либо стандартного растворителя, например для воды, а η — вязкость данной среды, обычно позволяет удовлетворительно описать изменение диффузионного тока при изменении природы или состава растворителя [186—188, 192].

Изменение природы или состава растворителя оказывает большое влияние на кинетику электрохимических реакций, что в случае электролиза на ртутном капельном электроде сказывается на величинах $E_{1/2}$. В простейшем случае обратимого восстановления катионов в отсутствие комплексообразования переход от воды к органическим растворителям или увеличение содержания органического растворителя в водно-органической смеси сдвигает значения $E_{1/2}$ в положительную (по отношению к выносному водному электроду сравнения) область, причем это явление наблюдается при разряде как ионов металлов [188, 189, 193], так и органических катионов, например ионов N-алкилпиридиния [57] (рис. 23, кривые 2 и 3).

7. Влияние строения двойного электрического слоя

Для величин $E_{1/2}$ обратимого восстановления уравнение (I-31) с учетом коэффициентов активности можно записать в виде:

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}} \right)^{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} \quad (I-31a)$$

В этом уравнении f_{Ox} и f_{Red} — «концентрационные» коэффициенты активности, величины которых стремятся к единице при уменьшении до нуля ионной силы раствора и концентрации компонентов редокс-системы в данном растворителе.

При изменении природы растворителя или состава раствора изменяется величина всех трех слагаемых правой части уравнения (I-31a). Изменение D_{Ox}/D_{Red} обычно невелико и легко измеряется, что же касается E_0 и f_{Ox}/f_{Red} , то здесь дело обстоит значительно сложнее.

До сих пор вопрос об абсолютных значениях потенциала еще не решен, поэтому невозможно точно определить изменение E_0 при изменении природы растворителя или состава водно-органической смеси. Положение осложняется еще и тем, что при измерении потенциала изучаемого электрода по отношению к какому-либо электроду сравнения, находящемуся в растворе постоянного состава, на границе двух растворов возникают скачки потенциала жидкостного соединения: диффузионный (обусловленный неодинаковыми коэффициентами диффузии аниона и катиона электролита) и межфазовый (вызванный неодинаковой сольватацией ионов в растворителях разного состава), изменение которых при изменении природы или состава одного из растворов не поддается количественному учету.

Поэтому было предложено относить потенциалы электродов к потенциалу некоторых стандартных редокс-систем, находящихся в тех же растворах. Плесков [194] считает, что системы Rb/Rb^+ и Cs/Cs^+ , ионы которых не обладают склонностью к комплексообразованию и имеют малый заряд, большой радиус, а следовательно, и меньшую энергию сольватации по сравнению с другими ионами, наиболее подходят в качестве таких «нормальных» систем, к редокс-потенциалу которых следует относить потенциалы других электродов в различных средах. Позже для этого были предложены и другие системы, в частности металлоорганические

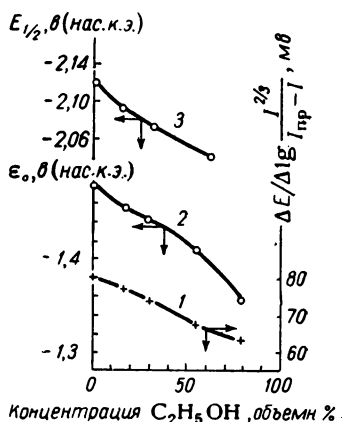


Рис. 23. Зависимость наклона логарифмического графика волны (1) разряда N-этилпиридина и его E_0 (2) — по уравнению (I-69), а также $E_{1/2}$ рубидия (3) от концентрации этанола в водно-спиртовых растворах [57].

производные железа и кобальта [195], например редокс-системы ферроцен/феррициний, кобальтоцен/кобальтициний. Однако поскольку энергия сольватации даже таких ионов, по-видимому, все же меняется при изменении природы растворителя, то использование этих систем в качестве стандарта потенциала не позволяет избежать некоторой ошибки.

Были предложены также приемы, позволяющие если не учесть, то по крайней мере свести к минимуму изменение диффузионного потенциала при работе с выносными электродами сравнения (в частности, применение промежуточных солевых мостиков между электродом сравнения и исследуемым раствором). Однако изменение величины межфазового потенциала при этом остается все же неопределенным. Опыт показывает, что при изменении состава водно-органических смесей в присутствии одного и того же индифферентного электролита значения $E_{1/2}$ различных деполяризаторов, измеренные относительно выносного электрода сравнения в водной среде, смещаются как к положительным, так и к отрицательным потенциалам, причем в общем нельзя отметить какой бы то ни было определенной тенденции в величинах и направлении изменения $E_{1/2}$. Это обстоятельство позволяет сделать вывод, что изменения межфазового потенциала, по крайней мере в смесях воды с низшими спиртами, диметилформамидом или диоксаном, по-видимому, весьма невелики и поэтому с известным допущением их изменения при рассмотрении ряда явлений можно не учитывать. В настоящем изложении все потенциалы отнесены к водному насыщенному каломельному электроду без поправок на диффузионный и межфазовый потенциалы. Что касается величин стандартных потенциалов обратимого разряда катионов, то Бродский [196] на основании теоретических представлений Борна дает для них следующее выражение:

$$E_0 = A + \frac{ez}{2a\epsilon} \quad (1-84)$$

где A — константа; z и a — валентность и радиус катиона; ϵ — диэлектрическая постоянная раствора.

Отсюда следует, что при уменьшении диэлектрической постоянной раствора, например при увеличении доли органического растворителя в водно-органической смеси, E_0 становится положительнее. Такой характер изменения E_0 Маркман и Турьян [188] считают главной причиной наблюдаемого сдвига $E_{1/2}$ разряда Cd^{2+} , Pb^{2+} и Tl^+ (в отсутствие комплексообразования) к положительным потенциалам при увеличении содержания спирта в растворе. Величина сдвига E_0 значительно больше, чем противоположно направленное изменение $E_{1/2}$, обусловленное некоторым уменьшением концентрационного коэффициента активности f_{ox} [188] (на

величину f_{Red} — коэффициента активности металла в амальгаме — содержание органического растворителя, конечно, не влияет).

Подобное же явление имеет место, по-видимому, и при обратимом разряде ионов Rb^+ и N-этилпиридиния в водно-спиртовых (см. рис. 23) и водно-диметилформамидных растворах (см. [57] стр. 259).

Сдвиг $E_{1/2}$ к положительным потенциалам при увеличении доли органического растворителя в водно-органических смесях часто наблюдается также и в случае волн необратимого разряда ионов. Например, он происходит при восстановлении анионов α -бромкарбоновых кислот в щелочной среде [57, 197]. Это явление можно объяснить увеличением коэффициента активности ионов при увеличении концентрации органического растворителя [57, 197]. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Для константы скорости переноса электрона k_k на основании теории абсолютных скоростей реакций [198], считая, что концентрация активированного комплекса пропорциональна приэлектродной концентрации деполяризатора, можно написать

$$k_k = k_{k(0)} \frac{f_{\text{Ox}}}{f^*} \quad (\text{I-85})$$

где f_{Ox} и f^* — коэффициенты активности иона-деполяризатора и активированного комплекса (переходного состояния) соответственно; $k_{k(0)}$ — независимая от величин коэффициентов активности константа скорости переноса электрона.

Если при изменении содержания органического растворителя природа и концентрация индифферентного электролита в растворе остаются неизменными, то, принимая чисто водный раствор индифферентного электролита за стандартный (в котором $f_{\text{Ox}}=1$) и пренебрегая относительно небольшим влиянием растворенного электролита, изменение f_{Ox} иона можно представить как изменение нулевого коэффициента активности [199] или первичный эффект среды [200]. Известно [199, 200], что нулевые коэффициенты активности ионов, как правило, очень сильно возрастают при уменьшении диэлектрической постоянной среды ϵ , причем часто логарифм нулевых коэффициентов активности ионов является линейной функцией обратной величины диэлектрической постоянной $1/\epsilon$ [следует отметить, что в случае обратимого разряда ионов влияние изменения нулевых коэффициентов активности на $E_{1/2}$ учитывается изменением E_0 по уравнению (I-84)].

Что касается нулевого коэффициента активности переходного состояния электрохимической реакции f^* , то можно предположить, что его изменение при изменении состава водно-органической смеси, по-видимому, значительно меньше, чем изменение величины f_{Ox} . Для такого предположения имеются два основания. В переходном состоянии деполяризатор максимально приближен

к поверхности электрода (чаще всего адсорбирован на ней) и между деполяризатором и электродом образуется некоторый комплекс, свойства которого и характер их изменения определяются свойствами как материала электрода, так и реагента-деполяризатора. Так как состав раствора, очевидно, не влияет на активность металла электрода, то изменение содержания органического компонента раствора должно сказываться на величине f^{\neq} значительно меньше, чем на $f_{\text{ох}}$. Кроме того, при достаточно больших зарядах поверхности электрода в растворах, содержащих даже небольшое количество воды, между обкладками двойного электрического слоя находятся почти исключительно молекулы воды [201, 202], обладающие малыми по сравнению с органическими молекулами размерами и большим дипольным моментом. Следовательно, в указанных условиях увеличение доли органического растворителя мало сказывается на величине концентрации воды в слое, непосредственно примыкающем к поверхности электрода и, таким образом, мало влияет на значение f^{\neq} .

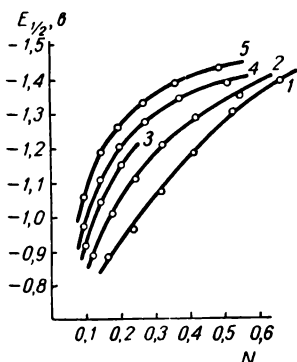


Рис. 24. Зависимость $E_{1/2}$ восстановления γ -гексахлорциклогексана от молярной доли N органического растворителя в водно-органической смеси:

1 — метанол; 2 — этанол; 3 — ацетон; 4 — изопропанол; 5 — пропанол [187].

Увеличение k_k при повышении концентрации органического растворителя вследствие значительного увеличения $f_{\text{ох}}$ аниона приводит, согласно (I-35), к сдвигу $E_{1/2}$ необратимой волны восстановления к положительным потенциалам.

В случае необратимых волн восстановления незаряженных органических соединений без предшествующей переносу электрона химической реакции увеличение доли органического растворителя в растворе всегда приводит к уменьшению общей скорости процесса восстановления, т. е. к сдвигу $E_{1/2}$ к более отрицательным потенциалам [57, 187, 190, 203, 204] (рис. 24).

Как уже отмечалось, по-видимому, большинство органических соединений восстанавливается, будучи адсорбированными на поверхности электрода, поэтому добавление в раствор органического растворителя приводит к уменьшению адсорбции деполяризатора на электроде, т. е. к понижению величины β_0 изотермы адсорбции (см., например, [205, 206]), а следовательно, и к уменьшению скорости электродного процесса [см. уравнения (I-51) или (I-51a)]. При малых концентрациях органического растворителя действие его на $E_{1/2}$, как следует из рис. 24, тем больше, чем выше его поверхностная активность или растворяющая способность. Однако из

рис. 24. также видно, что при высоких концентрациях органического растворителя $E_{1/2}$ почти перестает зависеть от природы органического растворителя. Можно предположить, что в этом случае происходит восстановление вещества, находящегося в некотором состоянии, которое можно обозначить как «квазинеадсорбированное» (или «как бы неадсорбированное») [197, 208]. Возможно, что при этом между частицей деполяризатора и поверхностью электрода находится молекула воды (или иного растворителя), может быть деполяризатор удален от поверхности электрода настолько, что требуется туннельный переход электрона; важно лишь то, что на приэлектродную концентрацию таких квазинеадсорбированных молекул деполяризатора почти не оказывает влияния потенциал электрода, т. е. величина константы a уравнения Фрумкина (I-43) для частиц, находящихся в этом состоянии, очень мала.

Следует отметить, что при добавлении в раствор обычно применяемых органических растворителей (метиловый и этиловый спирты, ацетон, диоксан, диметилформамид), как правило, не происходит блокирования поверхности адсорбированными молекулами органического растворителя [57, 190], а следовательно, и обусловленного таким блокированием уменьшения константы скорости электрохимической реакции. Так, в частности, методом фарадеевского импеданса было показано [207] отсутствие влияния концентрации этилового спирта на обратимость восстановления ароматических альдегидов и кетонов в кислой среде. Более того, если в результате электродного процесса образуются поверхностно-активные продукты, способные блокировать электрод, то увеличение содержания органического растворителя в растворе уменьшает адсорбцию этих продуктов и, таким образом, снижает их тормозящее действие [57, 190]. Именно снижением тормозящего действия димерных продуктов реакции при повышении концентрации спирта в растворе объясняется приближение наклона логарифмического графика волны восстановления N-этилпиридиния (при сравнительно высоких его концентрациях) к теоретически предсказываемой величине 59 мВ (см. кривую 1 на рис. 23).

Сдвиг $E_{1/2}$ волн восстановления к более отрицательным потенциалам при увеличении содержания органического растворителя в растворе, хотя и в меньшей степени, должен, по-видимому, иметь место и в случае электродных процессов с участием как бы неадсорбированных незаряженных органических деполяризаторов. Такие процессы могут протекать лишь при очень отрицательных потенциалах, при которых почти не происходит адсорбция органических соединений на поверхности электрода. В этих условиях, как уже отмечалось, коэффициент активности переходного комплекса f^\ddagger , по-видимому, мало изменяется при увеличении доли органического растворителя, тогда как коэффициент активности деполяризатора f_{ox} при этом падает (растворимость нейтральных

органических веществ обычно повышается), так что в соответствии с уравнением (I-85) k_k также уменьшается. Подобные рассуждения, по-видимому, применимы и для электродных процессов с участием адсорбированных незаряженных органических соединений, протекающих в области потенциалов, при которых в плотной части двойного слоя находятся лишь молекулы воды, так как в условиях адсорбционного равновесия активность вещества в растворе и в адсорбированном состоянии одинакова (т. е. обе эти

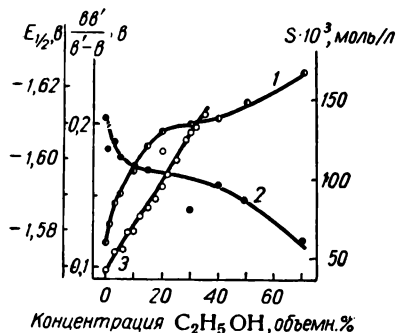


Рис. 25. Зависимость $E_{1/2}$ (1) и наклона логарифмического графика $\frac{\partial \log i}{\partial \log c}$ (2) волны восстановления иодистого метила на фоне 0,1 М раствора KCl, а также растворимости CH_3I (3) от концентрации этанола в растворе [208].

наблюдаемый характер изменения $E_{1/2}$ восстановления иодистого метила при увеличении концентрации этилового спирта в растворе (рис. 25). При малом содержании спирта наблюдается заметная зависимость $E_{1/2}$ от его концентрации, однако при концентрации выше 20% содержание спирта уже мало влияет на $E_{1/2}$. Крутизна логарифмического графика волны с увеличением концентрации спирта сначала быстро растет, затем рост замедляется (кривая 2 на рис. 25). Можно предположить, что при очень малых концентрациях спирта восстанавливаются главным образом адсорбированные на электроде молекулы CH_3I , причем при потенциалах их восстановления в плотной части двойного слоя имеются лишь молекулы воды и нет заметных количеств молекул спирта. Если считать, что в этих условиях k_k не зависит от концентрации спирта, и принять, что β_0 уменьшается обратно пропорционально повышению растворимости CH_3I , то на основании уравнения (I-51) значение $\phi_{1/2}$ (или $E_{1/2}$) восстановления CH_3I

величины одинаково изменяются с изменением состава растворителя, тогда как f^{\neq} при этом должно изменяться меньше).

Если же потенциал электрода недостаточно отрицателен, то при увеличении доли органического растворителя в растворе количество его молекул в пределах плотной части двойного слоя может увеличиваться, что в свою очередь должно больше сказываться на величине f^{\neq} . Если предположить, что в этом случае величина изменения f^{\neq} при изменении состава водно-органической смеси несколько больше и приближается к $f_{\text{ох}}$, то, очевидно, значение $E_{1/2}$ должно меньше зависеть от доли органического растворителя в растворе.

По-видимому, описанными выше явлениями можно объяснить [208]

должно становиться отрицательнее с ростом концентрации спирта, причем если пренебречь небольшими изменениями D и третьего члена в скобках уравнения (I-51), то значение $\Delta\varphi_{1/2}/\Delta\lg S$ (где S — растворимость CH_3I) должно быть близко к величине $bb'/(b'-b)$ этой волны.

Как следует из рис. 26, построенного в координатах $E_{1/2} - \lg S$, наклон начального участка кривой близок к предсказываемому теорией — около 200 мВ^{-1} (ср. с величиной $bb'/(b'-b)$ на рис. 25).

При увеличении концентрации спирта процесс восстановления CH_3I от практически чисто поверхностного переходит постепенно к как бы объемному — с участием квазинеадсорбированных частиц [если считать, что величина α при этом не изменяется, то наклон волны уменьшается от $bb'/(b'-b)$, по-видимому, до b], при этом на поверхности электрода — в области не очень отрицательных потенциалов, в которой происходит восстановление CH_3I , — появляется заметное количество молекул спирта. Если в этих условиях, как уже отмечалось, изменение f^\neq становится больше, то сдвиг $E_{1/2}$ волны восстановления при увеличении концентрации спирта в растворе становится значительно меньше [208].

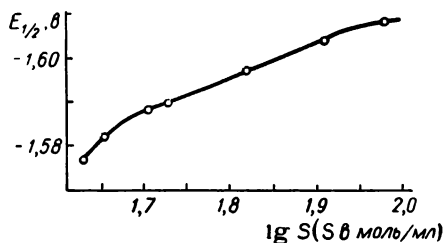


Рис. 26. Зависимость $E_{1/2}$ восстановления CH_3I от логарифма его растворимости при изменении содержания этанола в присутствии $0,1 \text{ M}$ раствора KCl [208].

При изменении состава водно-органического раствора на электродные процессы, потенциалопределяющая стадия которых протекает с участием ионов водорода, оказывает влияние, кроме уже рассмотренных, также ряд дополнительных факторов. При изменении диэлектрической постоянной среды изменяются кислотно-основные свойства как раствора, так и деполяризатора. Если электролиз проводится в буферном растворе, содержащем, как это чаще всего бывает на практике, незаряженные или анионные кислоты (например, в ацетатных, цитратных, верональных и им подобных буферных растворах), то увеличение доли органического растворителя приводит к снижению констант диссоциации кислот — буферных компонентов [209] и тем самым к понижению активности ионов водорода или повышению рН среды. Поэтому в простейшем случае обратимых электрохимических процессов наблюдаемый сдвиг $E_{1/2}$ к отрицательным потенциалам с ростом содержания органических растворителей в растворе определяется, как показано Швабе [187], изменением рН среды в соответствии с уравнением (I-68).

При изменении состава водно-органического растворителя в необратимых электродных процессах с предшествующей реакцией протонизации на скорость процесса влияет также изменение кислотно-основных свойств деполаризатора. Большинство органических соединений в не очень сильнокислых или щелочных растворах находится в виде нейтральных молекул R, которые при протонизации дают катионную кислотную форму RH^+ . Уменьшение

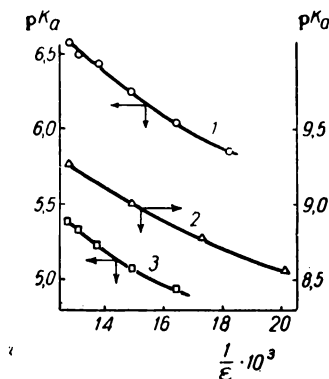


Рис. 27. Зависимость pK_a катионных кислот от обратной величины диэлектрической постоянной в водно-этанольных растворах (значения для кривых 1 и 3 взяты из [206], 2 — из [210]): 1 — 2,6-лутидиний; 2 — аммоний; 3 — пиридиний.

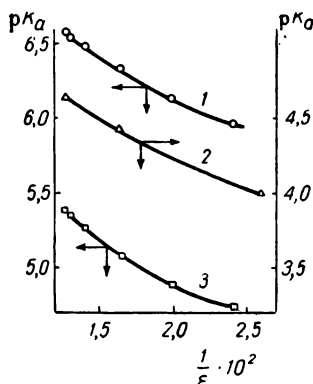


Рис. 28. Зависимость pK_a кислот от обратной величины диэлектрической постоянной в водно-диоксановых смесях (значения для кривых 1 и 3 взяты из [211], 2 — из [212]): 1 — 2,6-лутидиний; 2 — анилин; 3 — пиридиний.

диэлектрической постоянной среды при повышении доли органического растворителя в растворе увеличивает кислотные свойства RH^+ [209], т. е. смещает равновесие (I-Б) влево, уменьшая тем самым долю протонированного RH^+ .

На рис. 27 и 28 приведены в качестве иллюстрации зависимости pK_a некоторых катионных кислот от обратной величины диэлектрической постоянной растворителя (кривые 2 получены в отсутствие индифферентного электролита, кривые 1 и 3 — в 0,5 M растворе KCl, без учета влияния KCl на ϵ). Повышение pH многих буферных растворов и уменьшение pK_a протонированных катионных форм RH^+ деполаризаторов при повышении доли органического растворителя в растворе приводит к значительному увеличению величины σ (или σ_s) деполаризаторов [см. уравнения (I-62) и (I-67)], что в свою очередь обуславливает сдвиг $E_{1/2}$ (или $\Phi_{1/2}$) волн восстановления к отрицательным потенциалам [см. уравнения (I-59) и (I-66)]. Величина этого сдвига как из-за повышения pH

раствора и уменьшения pK_a деполяризатора, так и вследствие снижения его адсорбируемости (в случае поверхностных волн) намного больше, чем изменение $E_{1/2}$ обратимых процессов, которое обусловлено только повышением pH раствора.

Так, при восстановлении некоторых нитросоединений сдвиг $E_{1/2}$ к отрицательным потенциалам значительно больше, чем это соответствовало бы только изменению pH среды [213]. Такое же положение имеет место и при восстановлении ароматических альдегидов и кетонов в кислой среде [57, 187]. В последнем случае большое влияние изменения состава водно-органического растворителя на $E_{1/2}$ обусловлено недостаточно высокой степенью обратимости электрохимической реакции [57].

В случае кинетических волн, ограниченных скоростью предшествующей реакции протонизации, увеличение содержания органического растворителя в растворе приводит не только к смещению потенциала полуволны, но, как правило, и к уменьшению предельного тока, которое обусловлено уменьшением константы скорости протонизации. На рис. 29 приведена в качестве примера зависимость констант скорости протонизации незаряженных молекул (пиридина и 2,6-лутидина) под действием воды от диэлектрической постоянной среды в водно-диоксановых растворах [211]. Как видно из рис. 29, константа скорости резко падает при уменьшении диэлектрической постоянной среды, т. е. при повышении содержания диоксана в растворе. То же происходит и в водно-этанольных растворах [206].

Особенно сильно сказывается повышение доли органического растворителя на высотах поверхностных и смешанных (объемно-поверхностных) кинетических волн [57, 214, 215] как из-за падения констант скорости протонизации, так и в результате значительного уменьшения поверхностной концентрации реагентов.

В некоторых редких случаях увеличение содержания органических растворителей в водно-органических смесях приводит к повышению констант скорости протонизации. Это наблюдается, например, при протонизации водой дианионов малеиновой кислоты с образованием электрохимически активного моноаниона [216]:

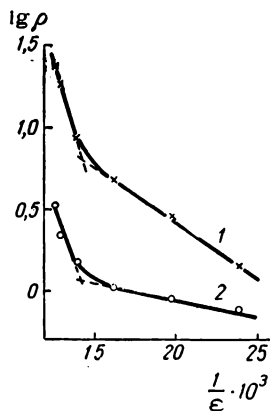
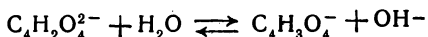


Рис. 29. Зависимость логарифма констант скорости протонизации под действием воды пиридина (1) и 2,6-лутидина (2) от обратной величины диэлектрической постоянной водно-диоксановых растворов [211].

Понижение диэлектрической постоянной среды благоприятствует в данном случае образованию менее полярного, чем исходный дианион, активированного комплекса.

Иногда наблюдается даже повышение кинетической волны при увеличении доли органических растворителей (таких, как диоксан, диметилформамид); это характерно для процессов, ограниченных скоростью дегидратации карбонильной группы: уменьшение содержания воды смещает равновесие гидратации в сторону образования негидратированных альдегидов и кетонов [145]. Однако при добавлении в раствор спиртов, особенно низших, может происходить образование устойчивых электрохимически неактивных полуацеталей или полукеталей, приводящее к уменьшению волны восстановления альдегидов и кетонов [147].

При переходе к растворителям с очень малым содержанием воды в случае многоступенчатых электродных процессов с участием ненасыщенных углеводородов с сопряженными двойными связями часто предельные токи последующих волн меньше диффузионных из-за замедленной протонизации анион-радикалов или дианионов, образовавшихся в первых стадиях процесса [217, 218].

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin, *Z. phys. Chem.*, **A164**, 121 (1933). — 2. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, *Кинетика электродных процессов*, Изд. МГУ, 1952. — 3. П. Делахей, *Новые приборы и методы в электрохимии*, ИЛ, 1957. — 4. Н. Matsuda, Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.*, **63**, 1164 (1959). — 5. J. Koryta, *Electrochim. Acta*, **6**, 67 (1962). — 6. G. C. Barker, I. L. Jenkins, *Analyst*, **77**, 685 (1952). — 7. J. E. B. Randles, *Progress in Polarography*, v. 1, New York—London, 1962, p. 133. — 8. G. C. Barker, H. W. Nürnberg, J. A. Bolzan, Доклад на 14 совещании ЦИТЦЕ, М., 1963. — 9. G. C. Barker, R. L. Faircloth, A. W. Gardner, *Nature*, **181**, 247 (1958). — 10. В. А. Ройтер, В. А. Юза, Е. С. Полуян, *ЖФХ*, **135**, 605 (1939).
11. В. Л. Хейфец, Н. Е. Полякова, *ЖПХ*, **22**, 801 (1949). — 12. Н. Б. Миллер, В. А. Плесков, *ДАН СССР*, **74**, 323 (1950). — 13. А. Г. Стромберг, *ЖФХ*, **29**, 2152 (1955). — 14. А. Г. Стромберг, Х. З. Брайнина, *ДАН СССР*, **97**, 863 (1954). — 15. А. Г. Стромберг, *Теория и практика полярографического анализа*, Изд. «Штиинца», Кишинев, 1962, стр. 177. — 16. А. Г. Стромберг, В. А. Иголинский, *ЖФХ*, **36**, 2714 (1962). — 17. J. A. V. Butler, G. Armstrong, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 1173 (1934). — 18. Z. Karaoglanoff, *Z. Elektrochem.*, **12**, 5 (1906). — 19. P. Delahay, T. Berzins, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2486 (1953). — 20. T. Berzins, P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4205 (1953).
21. P. Delahay, C. Mattax, T. Berzins, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5319 (1954). — 22. M. Ishibashi, T. Fujinaga, A. Saito, K. Izutsu, *J. Electrochem. Soc. Japan, Overseas Ed.*, **27**, E-31 (1959). — 23. G. Sartori, C. Furlani, G. Morpurgo, *Z. Elektrochem.*, **63**, 588 (1959). — 24. T. Kambara, I. Tachi, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1405 (1957). — 25. A. C. Testa, W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, **33**, 1320, 1324 (1961). — 26. O. Fischer, O. Dračka, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **24**, 3046 (1959); **27**, 2727 (1962). — 27. O. Fischer, O. Dračka, E. Fischerová, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 323 (1960); **26**,

1505 (1961). — 28. D. Ilkovič, Coll. Czech. Chem. Comm., 6, 498 (1934); J. chim. phys., 35, 129 (1938). — 29. D. MacGillavry, E. Rideal, Rec. trav. chim., 56, 1013 (1937). — 30. Е. М. Скобец, Н. С. Кавецкий, Зав. лаб., 15, 1299 (1949).

31. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, 1959. — 32. Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии, Изд. «Мир», 1965. — 33. И. М. Эпштейн, Электрохимия, 2, № 6, 734 (1966). — 34. В. Г. Левич, ЖФХ, 18, 335 (1944); 22, 575, 711, 721 (1948). — 35. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1959. — 36. Ю. Г. Сивер, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 22, 53 (1948); 23, 428 (1949). — 37. Ю. В. Плесков, В. Ю. Филиновский, Вращающийся дисковый электрод и его применения, Изд. «Наука», 1966. — 38. I. Smoler, J. Kůta, Z. phys. Chem. (Leipzig), Sonderheft 1958, 58; J. Kůta, I. Smoler, Progress in Polarography, v. 1, New York—London, 1962, p. 43. — 39. J. Heyrovský, Polarographie, Wien, 1941; R. Brdička, Z. Elektrochem., 48, 278, 686 (1942). — 40. E. Wählin, A. Bresle, Acta Chem. Scand., 10, 935 (1956).

41. K. Kronenberger, H. Strehlow, A. Elbel, Polarograph. Ber., 5, 62 (1957). — 42. D. Hume, Analyt. Chem., 34, 172R (1962). — 43. J. Heyrovský, D. Ilkovič, Coll. Czech. Chem. Comm., 7, 198 (1935). — 44. J. Weber, J. Koutecký, Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 980 (1955). — 45. J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc., 44, 327 (1948). — 46. A. Ševčík, Coll. Czech. Chem. Comm., 13, 349 (1948). — 47. P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., 75, 1190 (1953). — 48. J. Vogel, Progress in Polarography, v. 2, New York—London, 1962, p. 429. — 49. Y. Gokhshtein, A. Gokhshtein, Adv. in Polarography, London, 1960, v. 2, p. 465. — 50. Л. И. Антропов, Труды Ереванск. политехн. ин-та, т. 2, 1946, стр. 97.

51. Л. И. Антропов, ЖФХ, 24, 1428 (1950). — 52. А. Б. Эршлер, Г. А. Тедорадзе, С. Г. Майрановский, ДАН СССР, 145, 1324 (1962). — 53. Г. А. Тедорадзе, А. Б. Эршлер, С. Г. Майрановский, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 2, 235 (1963). — 54. Z. Grabowski, E. Bartel, Roczn. Chem., 34, 611 (1960). — 55. Z. Grabowski, W. Kemula, Polarographie in der Chemotherapie, Biochemie und Biologie (I Ienaer Symposium, 1962). Berlin, 1964, S. 377. — 56. В. Д. Безуглый, Тезисы докладов на VIII Менделеевском съезде, вып. 13, Изд. АН СССР, 1958, стр. 37. — 57. С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, Изд. «Наука», 1966. — 58. E. Laviron, Bull. Soc. chim. France, № 3, 418 (1962). — 59. А. Н. Фрумкин, Д. И. Джапаридзе, Г. А. Тедорадзе, ДАН СССР, 152, 164 (1963); Г. А. Тедорадзе, А. Б. Эршлер, Усп. хим., 34, 1866 (1965). — 60. А. Н. Фрумкин, Труды Физ.-хим. ин-та им. Карпова, вып. 4, 1925, стр. 56.

61. А. Н. Фрумкин, там же, вып. 5, 1926, стр. 3; A. Frumkin, Z. phys. Chem., 35, 792 (1926). — 62. Б. Б. Дамаскин, ДАН СССР, 144, 1073 (1962). — 63. Б. Б. Дамаскин, Н. Б. Григорьев, ДАН СССР, 147, 135 (1962). — 64. Р. Леркх, Б. Б. Дамаскин, ЖФХ, 38, 1154 (1964). — 65. Б. Б. Дамаскин, С. Вавржичка, Н. Б. Григорьев, ЖФХ, 36, 2530 (1962). — 66. М. А. Герович, ДАН СССР, 96, 543 (1954); 105, 1278 (1955). — 67. М. А. Герович, Н. С. Поляновская, Научн. докл. высшей школы. Химия и хим. технол., № 4, 651 (1958). — 68. М. А. Герович, Г. Ф. Рыбальченко, ЖФХ, 32, 109 (1958). — 69. А. Н. Фрумкин, В. И. Мелик-Гайказян, ДАН СССР, 77, 855 (1951). — 70. В. И. Мелик-Гайказян, ЖФХ, 26, 560 (1952).

71. J. Koryta, Coll. Czech. Chem. Comm., 18, 206 (1953). — 72. P. Delahay, J. Trachtenberg, J. Am. Chem. Soc., 79, 2355 (1957). — 73. W. H. Reinmuth, J. Phys. Chem., 65, 473 (1961). — 74. В. Г. Левич, Б. И. Хайкин, Е. Д. Белокопос, Электрохимия, 1, 1273 (1965). — 75. Е. Д. Белокопос, Автореф. канд. дисс., Ин-т электрохимии АН СССР, 1966. — 76. С. Г. Майрановский, Электрохимия, 1, 1263 (1965). — 77. Ю. М. Каргин, Тезисы

докладов на III совещании по полярографии, Киев, 1965.—78. S. G. Mairanovskii, *Electrochim. Acta*, **9**, 803 (1964).—79. А. Б. Эршлер, Г. А. Тедорадзе, М. Факми, К. П. Бутин, *Электрохимия*, **2**, 319 (1966).—80. B. Kastening, L. Holleck, *Talanta*, **12**, 1263 (1965).

81. D. M. Mohilner, P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, **67**, 588 (1963).—82. Г. А. Тедорадзе, Р. А. Аракелян, Е. Д. Белокопос, *Электрохимия*, **2**, 563 (1966).—83. I. Kolthoff, C. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 520 (1941).—84. М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова, *ЖФХ*, **23**, 209 (1949).—85. М. А. Лошкарев, А. Кривцов, А. А. Крюкова, *ЖФХ*, **23**, 221 (1949).—86. М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова, *ЖФХ*, **23**, 1457 (1949); **26**, 731, 737 (1952); **31**, 452 (1957).—87. М. А. Лошкарев, *ДАН СССР*, **72**, 729 (1950).—88. А. А. Крюкова, М. А. Лошкарев, *ЖФХ*, **30**, 2236 (1956).—89. А. Г. Стромберг, М. С. Гутерман, *ЖФХ*, **27**, 993 (1953).—90. А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова, *ЖФХ*, **31**, 1042 (1957).

91. Л. С. Загайнова, А. Г. Стромберг, *ДАН СССР*, **105**, 747 (1955).—92. L. Gierst, D. Bermane, P. Corbusier, *Contributi teore e speriment. di Polarografia, suppl. di Ricerca Sci.*, **IV**, 100 (1959).—93. L. Holleck, B. Kastening, *Rev. Polarography (Japan)*, **11**, 129 (1963).—94. R. W. Schmid C. N. Reilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2087 (1958).—95. J. Weber, J. Koutecký, J. Koryta, *Z. Elektrochem.*, **63**, 583 (1959).—96. J. Kůta, I. Smoler, *Z. Elektrochem.*, **64**, 285 (1960).—97. L. Holleck, B. Kastening, R. D. Williams, *Z. Elektrochem.*, **66**, 396 (1962).—98. B. Kastening, H. Gartmann, L. Holleck, *Electrochim. Acta*, **9**, 741 (1964).—99. B. Kastening, *Ber. Bunsenges. phys. Chem. (Z. Elektrochem.)*, **68**, 979 (1964).—100. B. Kastening, *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 41 (1965).

101. С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, Изд. «Наука», 1964.—102. М. И. Темкин, *ЖФХ*, **14**, 1153 (1940); **15**, 296 (1941).—103. В. С. Багоцкий, Ю. Б. Васильев, Особенности адсорбции органических веществ на платине, в сб. «Успехи электрохимии органических соединений», Изд. «Наука», 1966.—104. С. З. Рогинский, Я. Б. Зельдович, *Acta Physicochim. URSS*, **1**, 554 (1934).—105. А. Н. Фрумкин, *ЖФХ*, **5**, 240 (1934).—106. Л. И. Антропов, Труды IV совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 34.—107. Р. М. Васенин, *ЖФХ*, **27**, 878 (1953).—108. Е. А. Укше, А. И. Левин, *ЖФХ*, **29**, 219 (1955).—109. В. М. Новаковский, Е. А. Укше, А. И. Левин, *ЖФХ*, **29**, 1847 (1955).—110. Л. И. Антропов, *Усп. хим.*, **25**, 1043 (1956).

111. Н. Е. Хомутов, *ЖФХ*, **36**, 2721 (1962).—112. А. Н. Фрумкин, *ДАН СССР*, **154**, 1432 (1964).—113. J. O'M. Bockris, D. A. J. Swinkels, M. Greep, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 736, 743 (1964).—114. E. Muller, *Z. Elektrochem.*, **27**, 558 (1921); **29**, 264 (1923); **33**, 561 (1927).—115. А. Г. Поляк, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, *Электрохимия*, **1**, 968 (1965).—116. Б. И. Подловченко, З. А. Иофа, *ЖФХ*, **38**, 211 (1964).—117. Б. И. Подловченко, Е. П. Горгонова, *ДАН СССР*, **156**, 673 (1964); О. А. Петру, B. I. Podlovchenko, A. N. Frumkin, Nira Lal, *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 253 (1965); Б. И. Подловченко, О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, *ДАН СССР*, **153**, 379 (1963); Б. И. Подловченко, *Электрохимия*, **1**, 101 (1965).—118. A. N. Frumkin, *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 173 (1965); А. Н. Фрумкин, *Электрохимия*, **1**, 394 (1965).—119. А. Т. Петренко, *Электрохимия*, **3**, 252 (1967).—120. А. Т. Петренко, *ЖФХ*, **39**, 2097 (1965).

121. Н. Е. Хомутов, Т. Н. Скорнякова, *ЖФХ*, **39**, 195 (1965).—122. В. Н. Никулин, Тезисы докладов на III совещании по электрохимии органических соединений, 1960, стр. 9.—123. В. Н. Никулин, М. А. Хусанов, Тезисы докладов на IV совещании по электрохимии органических соединений, 1962, стр. 37.—124. В. Н. Никулин, *ЖФХ*, **38**, 1103 (1964).—125. В. Н. Никулин, Тезисы сообщений на V совещании по электрохимии органических

соединений, 1965, стр. 51. — 126. E. Fornasari, G. Giacometti, G. Riggi, Adv. in Polarography, v. 3, Oxford — London — New York — Paris, 1960, p. 895. — 127. G. Riggi, *ibid.*, p. 904. — 128. R. Brdička, Coll. Czech. Chem. Comm., 12, 212 (1947). — 129. R. Brdička, K. Wiesner, Naturwiss., 31, 247 (1943). — 130. С. Г. Майрановский, ДАН СССР, 132, 1352 (1960).

131. N. Tanaka, R. Tamamushi, Sbornik I Mezinar polarograf. sjezdu, Praha 1950, Praha, Pfirodoved. vydav. 1951, I díl, str. 486; Я. И. Турьян, ЖФХ, 36, 2103 (1962). — 132. С. Г. Майрановский, сб. «Основные вопросы современной теоретической электрохимии», Изд. «Мир», 1965, стр. 364; S. G. Maïranovskii, Elektrochim. Acta, 9, 803 (1964). — 133. S. G. Maïranovskii, J. Electroanal. Chem., 3, 166 (1962). — 134. E. Laviron, Bull. Soc. chim. France, 1962, p. 418. — 135. С. Г. Майрановский, Н. В. Барашкова, Ю. Б. Волькенштейн, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1965, 1539. — 136. E. Laviron, Die Polarographie in der Chemotherapie, Biochemie und Biologie (I. Jenaer Symposium, 1962), Berlin, 1964, S. 63. — 137. W. Kemula, Z. Grabowski, Compt. rend. soc. sci. lettres Varsovie, Cl. III Sci. mat. phys., 1951, p. 78; Roczn. chem., 26, 266 (1952). — 138. Л. Г. Феоктистов, С. И. Жданов, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1963, 45. — 139. С. И. Жданов, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1964, 966; С. Е. Исабекин, С. И. Жданов, там же, 534 (1965). — 140. P. J. Elving, Pure a. Appl. Chem. (J. JUPAC), 7, 423 (1963).

141. С. Г. Майрановский, ДАН СССР, 149, 1373 (1963). — 142. М. Б. Нейман, М. И. Гербер, ЖАХ, 2, 135 (1947). — 143. K. Veselý, R. Brdička, Coll. Czech. Chem. Comm., 12, 313 (1947). — 144. С. Г. Майрановский, Д. И. Джапаридзе, О. И. Сорокин, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1964, 795. — 145. A. Kirrman, P. Federlin, Bull. Soc. chim. France, 1958, 944; P. Federlin, *ibid.*, 1958, 949. — 146. Dang-Quoc-Quan, Compt. rend., 251, 2927 (1960). — 147. В. Д. Безуглый, Т. М. Рапога, ЖФХ, 38, 2182 (1964). — 148. H. Lund, Acta Chem. Scand., 17, 972 (1963). — 149. J. Volke, Coll. Czech. Chem. Comm., 23, 1486 (1958). — 150. J. Koutecký, Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 652 (1956).

151. D. M. H. Kern, J. Am. Chem. Soc., 76, 1011, 4234 (1954). — 152. P. Kivalo, Acta Chem. Scand., 9, 221 (1955). — 153. J. Koutecký, V. Hanuš, Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 124 (1955). — 154. С. Г. Майрановский, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1961, 2140. — 155. С. Г. Майрановский, ДАН СССР, 110, 593 (1956). — 156. O. Stern, Z. Elektrochem., 30, 508 (1924). — 157. D. C. Graham, Chem. Rev., 41, 441 (1947). — 158. А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 24, 244 (1950). — 159. P. Delahay, Double Layer and Electrode Kinetics, New York, 1965. — 160. A. N. Frumkin, J. Electroanal. Chem., 9, 173 (1965).

161. P. Delahay, M. Kleinerman, J. Am. Chem. Soc., 82, 4509 (1960). — 162. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН СССР, 147, 878 (1962). — 163. С. Г. Майрановский, В. А. Пономаренко, Н. В. Барашкова, А. Д. Снегова, ДАН СССР, 134, 387 (1960). — 164. В. Д. Безуглый, Е. Ю. Новик, ЖФХ, 34, 795 (1960); Зав. лаб., 27, 544 (1961). — 165. J. Volke, V. Volková, Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 1332 (1955). — 166. K. Asada, P. Delahay, A. Sundaram, J. Am. Chem. Soc., 83, 3396 (1961). — 167. A. Aramata, P. Delahay, J. Phys. Chem., 68, 880 (1964). — 168. P. Delahay, E. Solon, J. Electroanal. Chem., 11, 233 (1966). — 169. А. Н. Фрумкин, О. А. Петру, Н. В. Николаева-Федорович, Elektrochim. Acta, 8, 177 (1963). — 170. С. Г. Майрановский, ДАН СССР, 142, 1120 (1962).

171. M. Breiter, M. Kleinerman, P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., 80, 5111 (1958). — 172. H. Matsuda, J. Phys. Chem., 64, 336 (1960). — 173. L. Gierst, H. Hurwitz, Z. Elektrochem., 64, 36 (1960). — 174. H. Hurwitz, *ibid.*, 65, 178 (1961). — 175. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН СССР, 115, 751 (1957). — 176. M. Ashworth, Coll.

Czech. Chem. Comm., 13, 229 (1948). — 177. D. Grahame, Z. Elektrochem., 62, 264, (1958). — 178. Б. В. Эршлер, ЖФХ, 20, 679 (1946). — 179. О. А. Есин, В. М. Шихов, там же, 17, 236 (1943). — 180. M. Suzuki, P. J. Elving, Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 3202 (1960).

181. P. Delahay, Progress in Polarography, v. 1, New York — London, 1962, p. 73. — 182. А. Б. Эршлер, Е. Д. Белокопос, Г. А. Тедорадзе, Электрохимия, 1, 1429 (1965). — 183. J. Setschenow, Z. phys. Chem., 4, 117 (1889). — 184. F. A. Long, W. F. McDevit, Chem. Rev., 51, 119 (1952). — 185. С. Г. Майрановский, Я. П. Страдынь, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1961, 2239. — 186. Н. А. Измайлов, В. Д. Безуглый, Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, 4 (7), 29 (1952). — 187. К. Швабе, Труды IV совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 170. — 188. А. Л. Маркман, Я. И. Турьян, ЖОХ, 22, 1715 (1952); Я. И. Турьян, М. А. Фишман, ЖФХ, 29, 781 (1955); Я. И. Турьян, Ю. С. Мильянский, ЖНХ, 5, 2242 (1960). — 189. R. Takahashi, Rev. Polarography (Japan), 9, 116 (1961); 11, 190 (1963). — 190. S. G. Maïranovskii, Talanta, 12, 1299 (1965); С. Г. Майрановский, сб. «Успехи электрохимии органических соединений», Изд. «Наука», 1966, стр. 115.

191. Л. М. Ивановская, С. В. Горбачев, ЖФХ, 37, 2305 (1963). — 192. Я. И. Турьян, П. А. Высокий, ДАН СССР, 103, 1053 (1955). — 193. K. Schwabe, Adv. in Polarography, v. 3, Oxford—London—New York—Paris, 1960, p. 911. — 194. В. А. Плесков, Усп. химии, 16, 254 (1947); ЖФХ, 22, 351 (1948). — 195. H. Strehlow, Z. Elektrochem., 56, 827 (1952); Н. Коерр, H. Wendt, H. Strehlow, Z. Elektrochem., 64, 483 (1960); I. V. Nelson, R. T. Iwamoto, Anal. Chem., 33, 1795 (1961); I. M. Kolthoff, J. Polar. Soc., 10, № 2, 22 (1964). — 196. А. И. Бродский, Физическая химия, ОНТИ, т. II, 1948. — 197. С. Г. Майрановский, А. Д. Филонова-Краснова, Электрохимия, 4, № 12, (1968). — 198. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948. — 199. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд. Харьковск. ун-та, 1959.—200. K. Schwabe, S. Ziegenbalg, Z. Elektrochem., 62, 172 (1958); K. Schwabe, W. Schwenke, ibid., 63, 441 (1959); K. Schwabe, M. Kunz, ibid., 64, 1188 (1960).

201. A. Frumkin, Z. phys. Chem., 103, 43 (1923). — 202. Р. С. Майзлиш, И. П. Твердовский, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 28, 87 (1954). — 203. A. Cisek, Roczn. Chem., 36, 1895 (1962). — 204. С. Г. Майрановский, Н. В. Барашкова, Ю. Б. Волькенштейн, Электрохимия, 1, 72 (1965). — 205. С. Г. Майрановский, Электрохимия, 1, 164 (1965). — 206. С. Г. Майрановский, В. П. Гулять, Электрохимия, 1, 460 (1965). — 207. В. Н. Павлов, Я. М. Зологовицкий; С. Г. Майрановский, Г. А. Тедорадзе, Электрохимия, 1, 427 (1965). — 208. С. Г. Майрановский, А. Д. Филонова, Электрохимия, 3, 1397 (1967). — 209. А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований. Госхимиздат, 1949, стр. 159. — 210. В. Gutbezahl, E. Grunwald, J. Am. Chem. Soc., 75, 565 (1953).

211. В. П. Гулять, С. Г. Майрановский, Электрохимия, 2, 1414 (1966). — 212. H. Marshall, E. Grunwald, J. Am. Chem. Soc., 76, 2000 (1954). — 213. O. D. Shreve, E. C. Markham, J. Am. Chem. Soc., 71, 2993 (1949). — 214. С. Г. Майрановский, А. Д. Филонова, Электрохимия, 1, 1044 (1965). — 215. С. Г. Майрановский, Е. Д. Белокопос, В. П. Гулять, Л. И. Лишета, Электрохимия, 2, 693 (1966). — 216. В. П. Гулять, С. Г. Майрановский, Электрохимия, 1, 1295 (1965). — 217. G. J. Hoijtink, J. Van Schooten, E. De Boer, W. Y. Aalbersberg, Rec. trav. chim., 73, 355 (1954). — 218. P. H. Given, M. E. Peover, Advances in Polarography, v. 3, Oxford — London — New York — Paris, 1960, p. 948.

Глава II

МЕТОДИКА ЭЛЕКТРОЛИЗА И АППАРАТУРА

1. ВЫБОР МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Наиболее важным условием, необходимым для успешного электросинтеза, является правильный выбор материала электрода.

В качестве *катодов* принципиально можно использовать любые материалы, обладающие достаточной электропроводностью. Одним из главных показателей, характеризующих электрохимическую активность катодного материала, является перенапряжение водорода. По величине перенапряжения водорода большинство электродных материалов можно разделить на две группы: обладающие низким (металлы первой группы) и высоким (металлы второй группы) перенапряжением водорода.

Величина перенапряжения водорода металла характеризуется константами a и b уравнения Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i \quad (\text{II-1})$$

где η — перенапряжение водорода; i — плотность поляризующего тока.

Значения констант a и b для наиболее распространенных металлов представлены в табл. 1. Нетрудно видеть, что к металлам первой группы должны быть отнесены металлы восьмой группы периодической системы химических элементов: платина, никель, железо и некоторые тугоплавкие элементы, такие, как вольфрам, рений и др. Характерными металлами второй группы являются свинец, таллий, цинк, ртуть, кадмий и некоторые другие металлы. Остальные металлы занимают промежуточное положение (рис. 30).

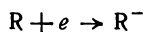
Как уже отмечалось в гл. I, на металлах второй группы кинетику выделения водорода определяет замедленный разряд ионов водорода. На поверхности этих металлов концентрация атомарного водорода незначительна, поэтому восстановление органических веществ на таких электродных материалах атомарным водородом маловероятно. На металлах второй группы органическое вещество может восстанавливаться преимущественно в результате

Таблица 1

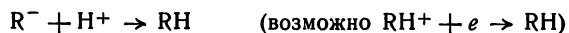
Значение констант a и b для реакции катодного выделения водорода

Металл	Кислая среда		Щелочная среда	
	a	b	a	b
Гладкая платина	0,3	0,14	0,31	0,097
Платинированная платина	0,10	0,13	—	—
Вольфрам	0,23	0,04	—	—
Палладий	0,24	0,03	0,53	0,130
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	—	—

электрохимического процесса, т. е. при непосредственном переходе электрона на молекулу органического вещества



с последующей протонизацией образующегося иона



На металлах первой группы в большинстве случаев происходит восстановление органического вещества атомарным водородом, адсорбированным на электроде.

Различием в механизме восстановления органического вещества на металлах первой и второй групп обуславливается и различная восстановительная способность металлов. На металлах первой группы восстанавливаются преимущественно малополярные соединения, способные восстанавливаться водородом каталитически. На металлах второй группы, напротив, восстанавливаются преимущественно соединения, обладающие достаточной полярностью, причем чем больше величина дипольного момента восстанавливаемого соединения, тем легче оно восстанавливается на металлах с высоким перенапряжением водорода. Легкость, с которой органические вещества подвергаются электровосстановлению на металлах второй группы, обычно характеризуется величиной потенциала полуволны, определяемой полярографически.

1. Выбор материала электродов

Зависимость потенциалов восстановления органических веществ от их дипольных моментов, значения которых заимствованы из работы Войткевича [1], хорошо иллюстрируется табл. 2.

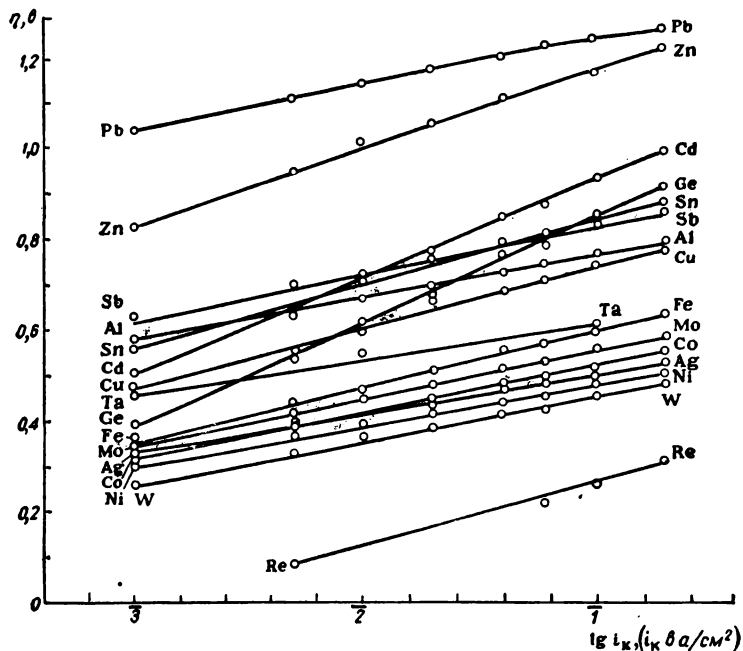


Рис. 30. Перенапряжение водорода на различных металлах в 2 н. растворе серной кислоты.

Таблица 2

Дипольные моменты и потенциалы восстановления различных классов органических соединений

Класс соединений	Дипольный момент, $M \cdot 10^{-12}$ эл.-ст. ед.	$-E_{1/2}$, в
Несимметричные углеводороды с одиночной двойной связью *	0,3—0,5	—
Карбоновые кислоты жирного ряда *	0,8—1,6	—
Спирты жирного ряда *	1,6—1,7	—
Альдегиды жирного ряда	2,3—2,7	1,8—1,95
Кетоны жирного ряда	2,7—2,9	2,3—2,6
Непредельные α , β -альдегиды	3,5—3,6	0,8—1,3
Нитробензол	4,2	0,15
Ароматические моонитросоединения с одним заместителем	3,1—4,8	0,1—0,3

* На ртутном капельном электроде не восстанавливаются.

Та же зависимость сохраняется и в гомологических рядах отдельных классов органических соединений (табл. 3).

Таблица 3

Дипольные моменты и потенциалы восстановления кетонов

Наименование	Формула	Дипольный момент, $M \cdot 10^{-12}$ эл.-ст. ед.	$-E_{1/2}$, в
Ацетон	CH_3COCH_3	2,95	2,2
Ацетофенон	$CH_3COC_6H_5$	2,94	1,52
Бензофенон	$C_6H_5COC_6H_5$	2,99	1,35
Бензоин	$C_6H_5COC(ONC_6H_5)$	3,5	0,7
Бензил	$C_6H_5COCOC_6H_5$	3,71	0,7

Указанное правило позволяет заранее в общих чертах предсказать, на металлах какой группы будет наиболее успешно восстанавливаться исследуемое соединение, и соответственно эту группу подвергнуть более тщательному анализу.

Ориентировочные данные по восстановлению различных классов органических соединений представлены в табл. 4.

Таблица 4

Восстановительная активность металлов первой и второй групп, применяемых в качестве катодов

Тип соединения	Восстанавливаемость		Тип соединения	Восстанавливаемость	
	металлы первой группы	металлы второй группы		металлы первой группы	металлы второй группы
Соединения с изолированными кратными углерод-углеродными связями	++	—	Ароматические кетоны .	++	++
Карбоновые кислоты жирного ряда	—	—	Алифатические альдегиды	+	+++
Ароматические кислоты	—	+	Алифатические кетоны .	—	++
Пиридин и его производные	+	++	Нитрилы	++	—
			Ароматические нитросоединения	++	+++

Примечание: В таблице приняты следующие условные обозначения: — не восстанавливаются, + слабо восстанавливаются, ++ восстанавливаются, +++ очень легко восстанавливаются.

Другой важной величиной, которую необходимо учитывать при выборе материала катода, является значение точки нулевого заряда материала электрода. При потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда (см. гл. I, 5.5), создаются наиболее благоприятные условия для абсорбции неполярных молекул.

1. Выбор материала электродов

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 [2—3]. Потенциалы нулевого заряда различных электродов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Потенциалы нулевого заряда различных электродов

Электрод	$E_{нз}, в$	Литература	Электрод	$E_{нз}, в$	Литература
Двуокись свинца	1,85	[92]	Железо	—0,37	[99]
Платина окисленная	0,4—1,0	[93]	Молибден	—0,39	[95]
Теллур	0,56	[94]	Висмут	—0,40	[101]
Родий	0,28	[95]	Хром	—0,45	[100]
Графит	0,25	[94]	Кобальт	—0,48	[98]
Золото	0,23	[95]	Германий	—0,60	[103]
Платина	0,18	[96]	Свинец	—0,60	[92]
Уголь активированный	0,0—0,2	[97]	Цинк	—0,65	[92]
Серебро	0,05	[98]	Ниобий	—0,66	[102]
Медь	—0,03	[98]	Таллий	—0,67	[94]
Сурьма	—0,20	[92]	Кадмий	—0,68	[98]
Палладий	—0,34	[98]	Галлий	—0,69	[101]
Олово	—0,35	[104]	Индий	—0,80	[105]
Никель	—0,36	[95]	Натрия амальгама (5,58 мол. % Na)	—1,82	[106]
Вольфрам	—0,36	[95]			

Роль потенциала нулевого заряда электрода в процессах восстановления органических веществ можно проиллюстрировать следующим примером: для восстановления алифатических кетонов необходим потенциал около —2,0 в. Такой потенциал может быть достигнут на ртути или на амальгаме натрия. Из табл. 5 следует, что точка нулевого заряда амальгамы значительно ближе к потенциалу восстановления кетонов, чем точка нулевого заряда ртути. Поэтому амальгаму натрия следует признать более подходящим материалом катода для электровосстановления кетонов.

Изложенные выше соображения несколько облегчают выбор материала катода, но не могут дать исчерпывающих сведений по этому вопросу.

Так, следует иметь в виду, что в некоторых случаях при выборе материала катода нужно учитывать состояние поверхности электрода. Например, алифатические нитрилы хорошо восстанавливаются на металлах первой группы (платинированная платина, губчатый никель). Но эти соединения также хорошо восстанавливаются на губчатой меди и не восстанавливаются на других

металлах со средним перенапряжением водорода. Иногда оказываются наиболее эффективными электроды из 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 литературе можно найти много примеров подобных явлений. 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 сплавов и только после этого подвергать более детальному исследованию материалы, показавшие наибольшую активность.

При дальнейшем исследовании выбранных активных материалов необходимо обращать внимание не только на их чистоту, предварительную подготовку электродной поверхности (пескоструйная обработка, шлифовка, травление и т. п.), но также и на микроструктуру электрода. Как неоднократно отмечалось в работах Свэна [4], структура электрода оказывает весьма большое влияние на его активность. Например, далеко не безразличен метод изготовления электрода посредством отливки иликовки и штамповки. Имеет значение даже температура формы, в которую отливается электрод. Например, при электровосстановлении метилэтилкетона на цинковом катоде, отлитом в холодную форму, получены более высокие выходы изобутилового спирта, чем на катоде, отлитом в форму, предварительно нагретую до 370° С. Скорость электровосстановления *n*-нитрофенола до *n*-аминофенола на серебряном катоде выше, если слой серебра осажден гальваническим методом, по сравнению с электродом, обработанным холодной прокаткой.

Способ изготовления электрода необходимо всегда учитывать при окончательном выборе оптимальных условий электролиза.

Выбор материалов, которые можно использовать в качестве *анодов*, чрезвычайно мал, так как большинство металлов при анодной поляризации корродируют.

При работе в кислых растворах наиболее целесообразно применение платинового анода. Однако следует помнить, что в присутствии органических веществ расход платины всегда несколько выше, чем при анодных процессах, протекающих в отсутствие органического вещества. Очень высок расход платины, например,

при электросинтезе Кольбе [5, 6]. В присутствии нитрилов платина разрушается настолько энергично, что применение ее в подобных синтезах по-видимому, экономически не оправдано.

Значительная коррозия платинового анода в процессах электросинтеза потребовала проведения многочисленных исследований для подбора более доступных анодных материалов, стойких в условиях электролиза. Основное внимание исследователей направлено на изучение свойств окисных электродов. Среди последних наибольшего внимания заслуживают электроды из двуокиси свинца, магнетита и двуокиси марганца.

В сернокислых растворах свинцовый анод покрывается слоем двуокиси свинца, которая его предохраняет от дальнейшей коррозии. Поэтому некоторые исследователи рекомендуют применять в процессах электросинтеза свинцовые аноды. Однако образующийся в процессе электролиза 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 [7]. В целом ряде электрохимических синтезов с успехом могут быть использованы аноды, целиком изготовленные из двуокиси свинца [8].

Двуокись марганца также можно электролитически осадить на графитовой основе, но эти аноды в общем обладают значительно более низкой коррозионной устойчивостью [9].

Высокой химической стойкостью обладает двойной окисел железа $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — магнетит. Электроды из этого материала чаще всего получают отливкой. Для приготовления шихты используют природный магнетит [10]. Наибольшей механической прочностью обладает литой магнетит, содержащий небольшой избыток свободной окиси железа Fe_2O_3 . Для того чтобы магнетит не растрескивался при охлаждении, горячие отливки выдерживают в печи, нагретой до 900°C , в течение 3—5 ч, после чего медленно охлаждают. Литой магнетит очень хрупок. Значительно более высокими механическими свойствами обладает магнетит, приготовленный металлокерамическим методом [11]. В лабораторных условиях наиболее простой метод получения магнетитовых электродов заключается в прогревании стальных электродов в атмосфере водяного пара при 900 — 1000°C в течение 10—20 ч [12]. Сталь при этом покрывается слоем магнетита толщиной 1—3 мм. Имеются указания, что присутствие в магнетите двуокиси титана существенно увеличивает его коррозионную устойчивость. Сравнительные данные о коррозионной устойчивости некоторых окисных электродов приведены в табл. 6.

Для проведения синтеза Кольбе в неводных растворах и для большинства реакций анодного замещения с успехом можно использовать графит. Особо высокой стойкостью обладает графит,

Таблица 6

Коррозионная устойчивость различных анодов в серной кислоте

Материал анода	Удельное сопротивление, $\text{ом} \cdot \text{см}$	Метод изготовления	Плотность тока, а/см^2	Время испытания, сутки	Коррозия за сутки, г/м^2
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% двуокиси титана	0,62	»	0,05	30	145,0
Окись железа + 5% двуокиси титана . . .	1,1	»	0,05	25	2,7

имеющий пониженную пористость, так называемый пирографит [13].

При электролизе в щелочных растворах в качестве анодов можно применять никель, а в некоторых случаях даже железо. Так как никель и железо характеризуются низким перенапряжением кислорода, на них почти не окисляются многие органические соединения, что позволяет осуществить ряд катодных процессов в электролизерах без диафрагмы.

Для проведения предварительных экспериментов с целью выбора наиболее подходящего материала электрода, а также некоторых других условий электролиза можно рекомендовать ячейку, изображенную на рис. 31. Электролизер представляет собой 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. Стекланные фильтры обычно впивают, 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 выдавливают 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.

1. Выбор материала электродов

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

$$A_{H_2} = \frac{26,8 \cdot 2 \cdot V_K^0 \cdot 100 \cdot 60}{22,4 \cdot \tau I \cdot 1000} = 14,358 \frac{V_K^0}{\tau I} \quad (II-2)$$

где V_K^0 — объем катодного газа при нормальных условиях, *мл*; τ — время электролиза, *мин*; I — ток, *а*; 26,8 — значение F в *а-час*; 2 — число электронов, необходимых для выделения одного моля водорода; 22,4 — объем одного моля газа при нормальных условиях, *л*.

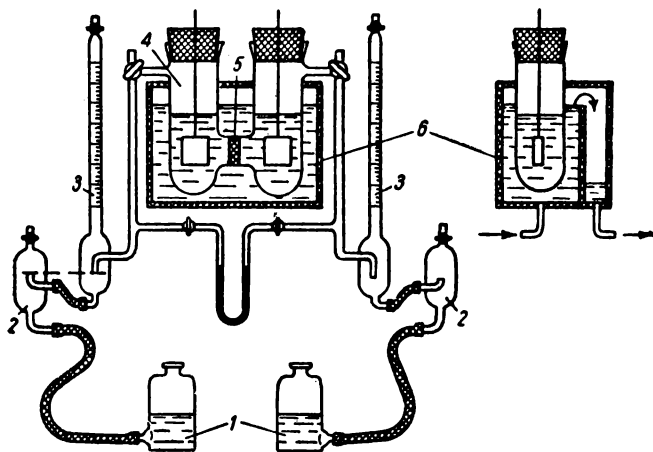


Рис. 31. Прибор для определения выходов водорода и кислорода по току:

1 — уравнивающие склянки; 2 — промежуточные сосуды; 3 — измерительные бюретки; 4 — электролизер; б — диафрагма; б — термостатирующая рубашка.

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

$$A_{O_2} = \frac{26,8 \cdot 4 \cdot V_a^0 \cdot 100 \cdot 60}{22,4 \cdot \tau I \cdot 1000} = 28,716 \frac{V_a^0}{\tau I} \quad (II-3)$$

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

В настоящем разделе мы не будем рассматривать пути подбора других условий электролиза, так как эти вопросы будут обсуждены в последующих главах на конкретных примерах.

В заключение следует остановиться на вопросе применения растворителей. В монографиях Брокмана [14] и Свэна [4] указывается, что для улучшения контакта органического вещества с электродом в электролизер целесообразно вводить дополнительный растворитель, смешивающийся с водой и растворяющий изучаемое вещество. В качестве растворителей рекомендуется применять спирт, ацетон, соли ароматических сульфокислот [15] и другие вещества. Растворителем при катодном восстановлении может служить вещество, само не восстанавливающееся, но хорошо смешивающееся с водой и органическим веществом.

Обычно влияние растворителя рассматривается с чисто механической точки зрения, поскольку его применение позволяет увеличить концентрацию деполяризатора. В действительности растворитель оказывает существенное влияние и на электрохимический процесс (см. гл. I. 7.3).

Практика работы показывает, что применение органических растворителей только с целью повышения растворимости оказывается неэффективным, потому что это затрудняет выделение и очистку продуктов электролиза.

Как правило, того же эффекта, достигаемого за счет повышения концентрации вещества в растворе с применением растворителя, можно добиться путем интенсивного перемешивания раствора, эмульгирования ультразвуком и другими физическими приемами. Этим путем всегда следует отдавать предпочтение. Применение дополнительных растворителей можно рекомендовать только в случае крайней необходимости, которая диктуется природой процесса.

2. АППАРАТУРА

Основным элементом аппаратного оформления электросинтеза является электролизер, принципиальная схема которого приведена на рис. 32. Для разделения анодных и катодных продуктов электролиза электролизер снабжается полупроницаемой диафрагмой. Раствор в катодной камере называется католитом, в анодной камере — анолитом.

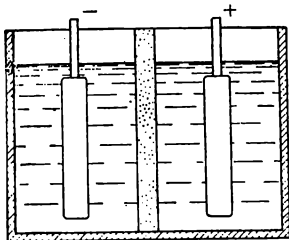


Рис. 32. Принципиальная схема электролизера с диафрагмой.

Всякий электролизер характеризуется рядом параметров и, прежде всего, током, определяющим производительность аппарата. Существенны также объем электролизера $V_{эл}$ и соответственно объемы католита V_k и анолита V_a , рабочие поверхности катода S_k , анода S_a и диафрагмы S_d , а также межэлектродное расстояние l , расстояние между катодами и диафрагмой l_k и между анодом и диафрагмой l_a .

Процесс электролиза в данном электролизере характеризуют следующие показатели.

1. Напряжение на клеммах электролизера $E_{эл}$, которое складывается из потенциала катода E_k , потенциала анода E_a и омического падения напряжения IR . Омическое сопротивление электролизера R

определяется удельным сопротивлением электролита ρ , расстоянием между анодом и катодом l , площадью катода S_k и анода S_a , а также сопротивлением диафрагмы r .

2. Плотности тока на катоде i_k и на аноде i_a , которые находятся как частное от деления тока электролиза I на рабочие поверхности электродов S_a , S_k . В лабораторной практике чаще всего плотность тока выражают в амперах на квадратный сантиметр (a/cm^2). В промышленных процессах — в амперах на квадратный метр (a/m^2). В настоящей монографии для обозначения плотности тока принята первая размерность.

3. Объемная плотность тока j , под которой понимают ток, проходящий на единицу объема электролизера. Размерность объемной плотности тока для лабораторных электролизеров — ампер на кубический сантиметр (a/cm^3).

4. Количество электричества Q , которое определяется произведением тока I на продолжительность электролиза τ и выражается обычно в *а-час*. Эффективность электролизера определяется также удельным количеством электричества q , рассчитанным на единицу объема электролита.

5. Состав и концентрация электролита.

6. Температура электролита t .

При проведении электрохимических исследований приходится иметь дело с электролизерами, предназначенными как для изучения механизма реакции, так и для проведения синтезов. В первом случае обычно не преследуют цель выделения образующихся продуктов, поэтому можно использовать микроэлектроды и работать с минимальными количествами исходного вещества.

2.1. Аппаратура и методика изучения кинетики электродных процессов

Метод поляризационных кривых. Один из наиболее старых и широко распространенных методов изучения кинетики электродных реакций — снятие поляризационных кривых, заключающийся в измерении потенциала электрода в зависимости от плотности поляризующего тока.

Естественно, измерить непосредственно скачок потенциала на границе электрод — раствор невозможно. Для измерения необходимо составить элемент из двух электродов, один из которых имеет известный потенциал. Для водных растворов обычно применяют насыщенный каломельный или окисно-ртутный электрод.

Вычитая из величины э. д. с. элемента потенциал электрода сравнения, получаем потенциал электрода по водородной шкале.

В табл. 7 приведены потенциалы электродов сравнения, рекомендуемых для измерения потенциалов электродов в водных и неводных средах.

Таблица 7

Потенциалы различных электродов
сравнения в водных и неводных растворителях при 25° С

Электрод	Растворитель	Электролит	Потенциал, в	Литература
Hg/Hg ₂ Cl ₂	Вода	Нас. KCl	0,2438	[107]
	»	1 н. KCl	0,2828	[107]
	»	То же	0,3365	[107]
	Уксусная кислота	Нас. KCl	0,51	[61]
	То же	Нас. LiCl	0,186	[60]
	Пиколлин	Нас. KCl	0,66	[61]
	2, 4-Лутидин	То же	0,57	[61]
Hg/Hg ₂ SO ₄	2, 6-Лутидин	» »	0,69	[61]
	Вода	1 н. H ₂ SO ₄	0,6141	[107]
	CH ₃ COOH	Нас. K ₂ SO ₄	0,93	[61]
	Пиридин	То же	0,58	[61]
	Пиколлин	» »	0,63	[61]
	2, 4-Лутидин	» »	0,53	[61]
	2, 6-Лутидин	» »	0,60	[61]
Hg/(CH ₃ COO) ₂ Hg ₂	Метанол	Нас. CH ₃ COONa	0,420	[60]
	Изопропанол	Нас. CH ₃ COOLi	0,450	[60]
	Уксусная кислота	Нас. CH ₃ COONa	0,6590	[60]
	То же	3,39 н. CH ₃ COOH	0,590	[60]
	Вода	1 н. NaOH	0,9255	[107]
Hg/HgO	Уксусная кислота	Нас. KCl	0,47	[65]
Ag/AgCl	Хинолин	То же	0,41	[65]
Ag/AgNO ₃	Уксусная кислота	Нас. AgNO ₃	0,11	[65]
Ag	Хинолин	То же	0,58	[65]
	Ацетонитрил	0,1 н. AgNO ₃	0,545	[70, 71]

Исследуемый электрод соединяют со стандартным электродом с помощью электролитического ключа. Электролитический ключ следует подвести возможно ближе к поверхности электрода. Часть ключа, подходящая к электроду, называется гебером. Конец гебера оттягивают в виде тонкой трубки и изгибают, как показано на рис. 33. Срез трубки делают наклонным для предотвращения попадания пузырьков газа. Стекланные геберы часто ломаются даже при аккуратной работе. Значительно удобнее гебер изготовить из тонкой полиэтиленовой трубки. Для придания достаточной жесткости в полиэтиленовый гебер с помощью паяльника вваривают стальную проволоку, которая во избежание коррозии должна быть полностью покрыта полиэтиленом.

Другая, достаточно простая и механически прочная конструкция гебера приведена в монографии Аллена [27]. Гебер рекомендуется изготовлять из толстой стеклянной трубки, на конец которой надевается резиновый колпачок с небольшими разрезами. Такая конструкция удобна в обращении, однако из резины могут

экстрагироваться различные поверхностно-активные вещества, поэтому такой гебер не следует применять при проведении достаточно точных измерений.

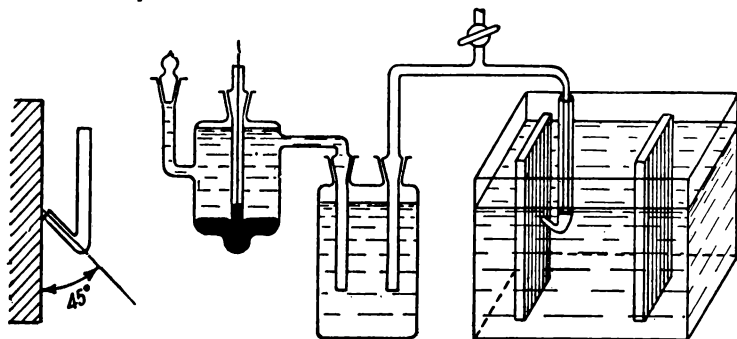


Рис. 33. Электрическая цепь измеряемый электрод — электрод сравнения.

В работах некоторых исследователей приводятся примеры измерений, в которых гебер не касается поверхности электрода. Из рис. 34 следует, что при этом допускается ошибка в определении величины потенциала на величину падения напряжения в растворе. Так как величина ошибки зависит от электропроводности раствора и поляризующего тока, она с трудом поддается оценке и найденные значения потенциала не сопоставимы с данными, полученными другими исследователями.

Измерения э. д. с. элемента необходимо проводить в отсутствие тока в цепи измерения. В противном случае значения измеряемого потенциала будут искажены поляризацией электрода за счет тока измерения. Поэтому для измерения электродных потенциалов обычно применяют компенсационный метод, фиксируя отсутствие тока в цепи с помощью гальванометра высокой чувствительности.

Приборы для измерения потенциала компенсационным методом называют потенциометрами, в них используется схема уравновешенного моста постоянного тока. Основой такого прибора, схема которого изображена на рис. 35, является высокоомный магазин сопротивлений R_m , включенный последовательно с тарированным сопротивлением $10\,183\, \text{ом}$ и переменным сопротивлением R в цепь внешнего источника постоянного тока — аккумуляторной батареи

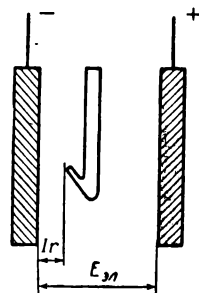


Рис. 34. Возникновение ошибки при неправильной установке гебера.

ВВ. Для калибровки прибора параллельно тарированному сопротивлению напротив полярности внешнего источника через гальванометр включают нормальный элемент Вестона *НЭ*, э. д. с. которого равна 1,0183 в, и с помощью переменного сопротивления *R* компенсируют его э. д. с., добиваясь отсутствия тока в цепи гальванометра *Г*. В результате такой компенсации одному ому сопротивления магазина *R_М* соответствует падение напряжения 0,0001 в. Затем, переключив гальванометр в цепь измеряемой э. д. с., с помощью магазина сопротивлений добиваются отсутствия тока в цепи измеряемой э. д. с. Сняв показания магазина сопротивлений, нетрудно

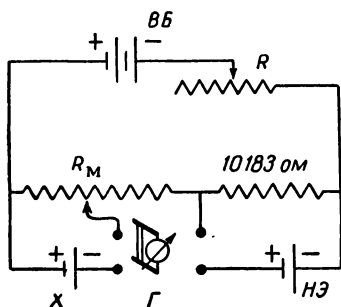


Рис. 35. Схема измерения потенциала электрода компенсационным методом.

рассчитать искомую э. д. с. с точностью до 0,0001 в, что обычно вполне достаточно при поляризационных измерениях. В качестве нуль-инструмента — гальванометра *Г* — обычно применяют приборы с чувствительностью 10^{-8} а/мм шкалы, обеспечивающие отсутствие поляризации электрода за счет тока измерения. В последние годы вместо потенциометра нередко используют катодные милливольтметры с электрометрическими лампами, сеточный ток которых не превышает 10^{-12} а.

Полярографический метод. Одним из вариантов метода поляризационных кривых является полярографический метод, основанный на применении в качестве рабочего электрода капельного ртутного или вращающегося твердого микроэлектрода, для которых достаточно хорошо разработанная теория позволяет разделить диффузионную и кинетическую составляющие поляризации (см. гл. I, 3).

В полярографии потенциал ртутного капельного электрода* нередко выражают в вольтах по отношению к насыщенному каломельному элементу или по отношению к «ртутному дну». Так как потенциал ртутного дна не является постоянной величиной [18], сопоставление потенциалов восстановления различных соединений следует производить относительно электродов сравнения, в частности относительно насыщенного каломельного электрода.

В том случае, когда органическое вещество не восстанавливается на ртутном капельном катоде, или при исследовании анодных процессов применяют вращающийся электрод, обычно изго-

* Методика работы с ртутным капельным электродом достаточно обстоятельно изложена в различных монографиях по полярографии [18—20].

товляемый из платины и при необходимости покрытый другим металлом гальваническим способом.

Вращающийся электрод (рис. 36, а) представляет собой трубку из фторопласта с небольшой внутренней конусностью (не более 1°). В эту трубку вставляют разъемный конус 2, изготовленный также из фторопласта, в пазы которого закладывают платиновую проволоку диаметром 0,01—0,5 мм, и к свободному концу припаивают токоподводящий винт 3. Затем конус с платиновой проволокой запрессовывают в трубку 1 и рабочий торец шлифуют.

Изготовленный таким образом электрод закрепляют на оси, приводимой во вращение электромотором. Удобная настольная установка для работы с вращающимся электродом изображена на рис. 37.

Для исследования нестабильных промежуточных продуктов электрохимической реакции можно использовать вращающийся кольцевой электрод, представляющий собой систему из двух независимых электродов — диска и кольца, расположенных в одной плоскости

и разделенных узкой изолирующей прокладкой [88]. Образующиеся в процессе электролиза на дисковом электроде конечные и промежуточные продукты могут быть изучены при их восстановлении или окислении на кольцевом электроде снятием поляризационной кривой с предельным током диффузии по исследуемому веществу. Электрод (см. рис. 36, б) состоит из латунного цилиндра 1 с припаянным платиновым диском и трубкой 3 из латуни с припаянным кольцом из платины, изолированных друг от друга тонкой (0,25 мм) втулкой 2 из фторопласта. Наружная оболочка электрода 4 также изготовлена из фторопласта; металлические части плотно запрессованы во фторопластовые обоймы. Шпиндель 8, в который ввинчивается электрод, имеет изолирующие втулки 5 между внутренней 7 и внешней 6 его частями, что обеспечивает независимый подвод тока к диску и кольцевому электроду. Теория конвективной диффузии к вращающемуся диску разработана Левичем [89, 90].

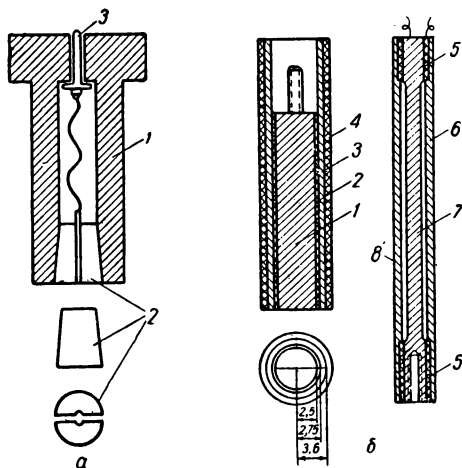


Рис. 36. Вращающиеся дисковый (а) и кольцевой (б) электроды:

а) 1 — трубка; 2 — корпус; 3 — токоподводящий винт.
б) 1 — латунный цилиндр; 2 и 5 — изолирующие втулки; 3 — латунная трубка; 4 — наружная оболочка электрода; 6 — токоподвод к кольцу; 7 — токоподвод к диску; 8 — шпиндель.

Электрокапиллярные измерения. Один из наиболее распространенных методов изучения адсорбции органических соединений на поверхности ртути — измерение зависимости поверхностного натяжения на границе раздела ртуть — электролит от потенциала. Среди различных способов определения величины поверхностного натяжения наиболее точным является измерение капиллярного подъема жидкости, вызванного разностью давлений между вогнутой и выпуклой сторонами поверхности раздела жидкость — жидкость

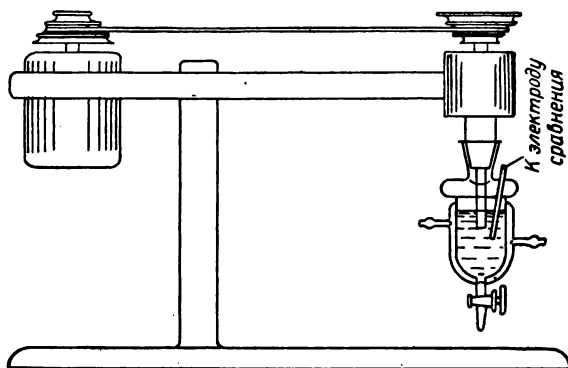


Рис. 37. Настольная лабораторная установка для работы с вращающимся электродом.

[87]. Разность давлений на вогнутой p_1 и выпуклой p_2 сторонах ртутного мениска определяется уравнением

$$p_1 - p_2 = \frac{2\sigma}{R} \quad (\text{II-4})$$

где R — средний радиус кривизны поверхности ртути в капилляре.

Между радиусом капилляра r , краевым углом θ , образуемым ртутным мениском со стенкой капиллярной трубки, и R существует следующая зависимость:

$$R = \frac{r}{\cos \theta} \quad (\text{II-5})$$

Таким образом, можно записать:

$$p_1 - p_2 = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta \quad (\text{II-6})$$

Разность давлений вогнутой и выпуклой поверхностей межфазной границы, вызывающая поднятие ртути в капилляре, уравновешивается давлением столба ртути, т. е.

$$p_1 - p_2 = gHd \quad (\text{II-7})$$

2. Аппаратура

где g — ускорение силы тяжести; H — высота столба ртути; d — плотность ртути, или

$$\frac{2\sigma}{r} \cos \theta = gHd \quad (\text{II-8})$$

откуда

$$\sigma = \frac{rgHd}{2 \cos \theta} \approx \frac{rgHd}{2} \quad (\text{II-9})$$

Уравнение (II-9) показывает, что при постоянстве условий измерения межфазное натяжение пропорционально высоте уравновешивающего столба ртути.

Для проведения электрокапиллярных измерений обычно используют капиллярный электрометр Гуи. Этим прибором измеряется давление, необходимое для удерживания ртутного мениска в коническом капилляре на определенном расстоянии от его конца. Общий вид капиллярного электрометра представлен на рис. 38. Конический капилляр погружен в исследуемый раствор. В U-образную трубку 1 заливают ртуть до такой высоты, чтобы мениск ртути находился на некотором расстоянии от конца капилляра. Положение мениска фиксируют посредством катетометра. Затем ртуть поляризуют с помощью потенциометра, при этом вследствие изменения поверхностного натяжения происходит смещение ртутного мениска. После этого резиновой грушей в пространстве над ртутью создают давление, чтобы возвратить ртутный мениск в прежнее положение. Давление измеряется ртутным манометром 2.

Измерения емкости двойного электрического слоя. Изучать природу процессов, протекающих на границе твердый электрод — электролит, можно также методом измерения емкости двойного электрического слоя. Электрохимическую ячейку приближенно можно представить в виде эквивалентной электрической схемы, приведенной на рис. 39. Каждый электрод в простейшем случае можно рассматривать как конденсатор с утечкой, где емкости конденсатора соответствует емкость двойного электрического слоя, а сопротивлению утечки — величина, обратная скорости электродной реакции. Оба электрода в ячейке также представляют собой конденсатор, так как они несут заряды противоположного знака. Катодный и анодный конденсаторы соединены между собой сопротивлением электролита.

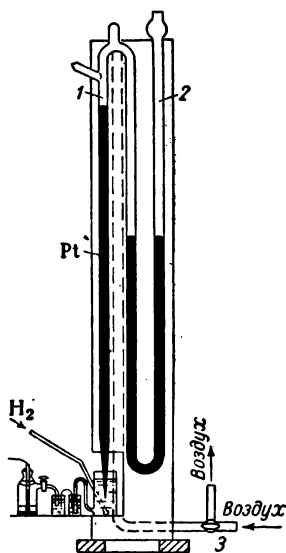


Рис. 38. Общий вид капиллярного электрометра:

1 — U-образная трубка
2 — ртутный манометр; 3 — край

При расстоянии между электродами ~ 1 см значение емкости $C_{к-а}$ незначительно, так как расстояние между обкладками конденсатора исчисляется ангстремами.

Тогда суммарное сопротивление ячейки можно выразить следующим образом:

$$\sum R = \frac{r_a}{1 + \omega C_a r_a} + \frac{r_k}{1 + \omega C_k r_k} + R_{эл} \quad (II-10)$$

где ω — частота переменного тока.

Если необходимо измерить емкость катода, конструкцию ячейки нужно подобрать таким образом, чтобы влияние всех прочих

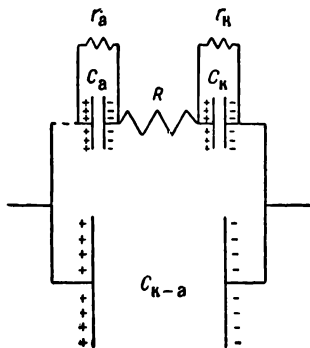


Рис. 39. Электрическая схема, эквивалентная электрохимической ячейке.

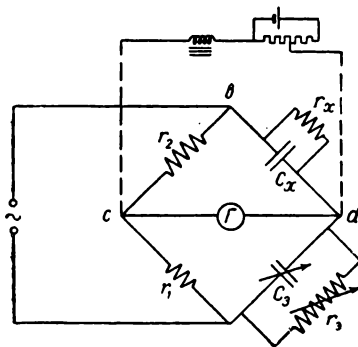


Рис. 40. Принципиальная схема импедансного моста.

величин свести до минимума. Если поверхность анода сделать во много раз больше поверхности катода, то $C_a \gg C_k$ и, следовательно, в общем сопротивлении ячейки сопротивлением анода можно пренебречь. Наконец, размеры ячейки нужно выбрать такими, чтобы сопротивление электролита в ней не превышало 0,1 ом. При соблюдении этих условий практически все сопротивление ячейки сводится к сопротивлению исследуемого электрода.

Сопротивление такой ячейки может быть измерено с помощью импедансного моста, имеющего в одном из плеч параллельно включенные переменные емкость и сопротивление (рис. 40). По такой схеме измеряется емкость C_x и сопротивление утечки r_x электрода. При равновесии моста соблюдаются следующие равенства:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{r_3}{r_x} \quad \frac{r_1}{r_2} = \frac{C_x}{C_3} \quad (II-11)$$

Для изучения влияния поляризации электрода на емкость двойного слоя электрод поляризуют от источника постоянного тока, соединенного через низкочастотный дроссель с плечом импедансного моста. Если источник поляризации присоединяется в точках

b и d , наблюдается изменение измеряемой емкости с частотой, так называемая дисперсия емкости. Дисперсия емкости в разбавленных растворах объясняется параллельным подключением к плечу моста «паразитной» емкости при заземлении сердечника дросселя или экранирования моста [40, 55].

Дисперсия емкости наиболее отчетливо проявляется при работе на низких частотах (до 1000 гц). На этих частотах обычно проводят измерения емкости в разбавленных растворах, так как с ростом частоты емкостная составляющая комплексного сопротивления резко уменьшается по сравнению с омической, понижая тем самым чувствительность моста к емкостной составляющей.

Для того чтобы в значительной степени избежать нежелательных явлений, связанных с дисперсией емкости, целесообразно присоединять источник питания к точкам c и d , как это показано на рис. 40, включая поляризацию постоянным током параллельно измерительной диагонали моста. В этом случае при сбалансированном мосте автоматически исключаются утечки на землю через схему постоянного тока. Такое включение дает более надежные результаты измерения и особенно может быть рекомендовано для измерения емкости электрода в растворах, обладающих высоким омическим сопротивлением.

С целью повышения чувствительности системы на низких частотах вместо дросселя можно использовать контур LC , настроенный в резонанс с рабочей частотой [55]. Этот метод позволяет производить надежные измерения в большом диапазоне частот. (Более подробно о методике измерения емкости двойного электрического слоя см. в работе [81].)

Для исследования кинетики электрохимических реакций в последнее время успешно используют потенциостатические, гальваностатические и переменноточные методы. Эти методы подробно описаны в недавно вышедшей книге Дамаскина [59] и поэтому здесь рассматриваться не будут.

Методика электрохимического синтеза органических веществ в литературе описана значительно хуже, поэтому нам представляется целесообразным остановиться на этом вопросе более детально.

2.2. Электролизеры для осуществления электросинтеза

Конструкция электролизера, предназначенного для проведения электросинтеза, определяется в значительной степени свойствами веществ, подвергаемых электролизу и образующихся в процессе.

Очень важная деталь, определяющая конструкцию электролизера, — диафрагма. Бездиафрагменные электролизеры конструктивно значительно проще, но во многих случаях применение диафрагмы является неизбежным. Конструкции диафрагменных и бездиафрагменных электролизеров будут рассмотрены отдельно.

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

Диафрагменные электролизеры. Диафрагменные электролизеры, рассчитанные на малую нагрузку, целесообразно выполнять

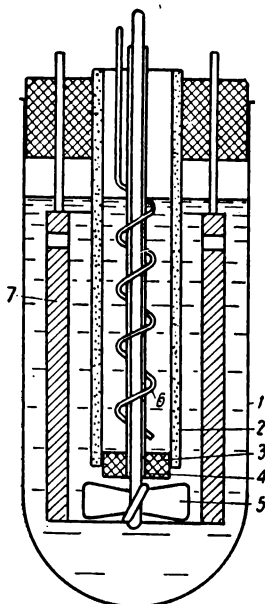


Рис. 41. Диафрагменный электролизер на нагрузку до 10 *a*:

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

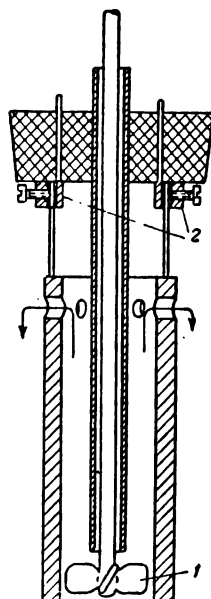


Рис. 42. Правильное расположение мешалки в цилиндрическом электролизере:

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

цилиндрическими. На рис. 41 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 поверх-

ность трубки в 3—4 слоя. Шов заклеивается полихлорвиниловой смолой. Можно использовать и керамиковые диафрагмы, но при малых размерах электролизера применение керамики нежелательно, так как на 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. Для обеспечения интенсивного перемешивания скорость вращения мешалки должна быть не менее 500 об/мин.

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. 42. Катод имеет два токоподводящих штыря диаметром 1,5—2 мм, которые укрепляются в клеммах, расположенных на верхней пробке (см. рис. 42). 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. 43). 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. Это ограничивает максимальный диаметр диафрагмы и, следовательно, предельную нагрузку на электролизер. На практике установлено, что в большинстве случаев диаметр диафрагмы лабораторного электролизера не должен превышать 70 мм, что лимитирует предельную нагрузку на такой электролизер до ~ 20 а.

Повышение тока в электролизерах, рассчитанных на среднюю нагрузку, приводит к необходимости некоторых конструктивных изменений по сравнению с электролизерами, рассчитанными на малую нагрузку. Прежде всего, по мере роста амперной нагрузки увеличивается выделение тепла, что заставляет предусматривать

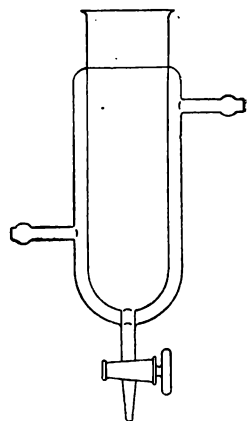


Рис. 43. Стеклянный корпус электролизера с водяной рубашкой и нижним сливом.

дополнительное охлаждение. Увеличение объема заставляет также иначе рассматривать вопросы, связанные с перемешиванием раствора. При электролизе гомогенных растворов роль перемешивания невелика, но при переходе к гетерогенным системам она становится весьма существенной.

На рис. 44 представлен довольно универсальный электролизер на нагрузку 20 а. Корпусом электролизера служит стеклянный батарейный стакан 1 емкостью 1 л. Двойная крышка 2 и 2' выполняется из органического стекла толщиной 5—8 мм. На нижней крышке крепится змеевик, в верхней крышке имеется отвер-

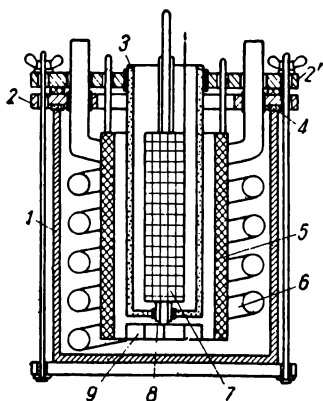


Рис. 44. Электролизер с диафрагмой на нагрузку до 20 а: 1 — корпус электролизера; 2 и 2' — двойная крышка из органического стекла; 3 — керамическая диафрагма; 4 — прокладка из микропористой резины; 5 — катод; 6 — стеклянный змеевик; 7 — анод; 8 — стеклянная трубка; 9 — мешалка.

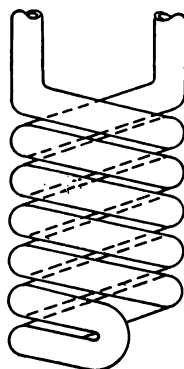


Рис. 45. Устройство змеевика без центральной трубки.

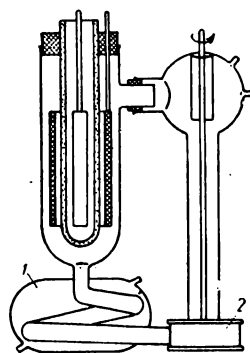


Рис. 46. Электролизер с выносным охлаждением: 1 — выносной холодильник; 2 — центробежный насос.

стие, в котором на резиновом уплотнении крепится керамическая диафрагма 3.

В паз на 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 обычно целесообразно использовать змеевик без центральной отводной трубки (рис. 45), при изготовлении которой 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,

2. Аппаратура

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 мк.

В нижней части диафрагмы (см. рис. 44) 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.

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. 46. Этот электролизер снабжен выносным холодильником 1. Раствор прокачивается через холодильник с помощью миниатюрного центробежного насоса 2, конструкция которого показана на рис. 47. 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.

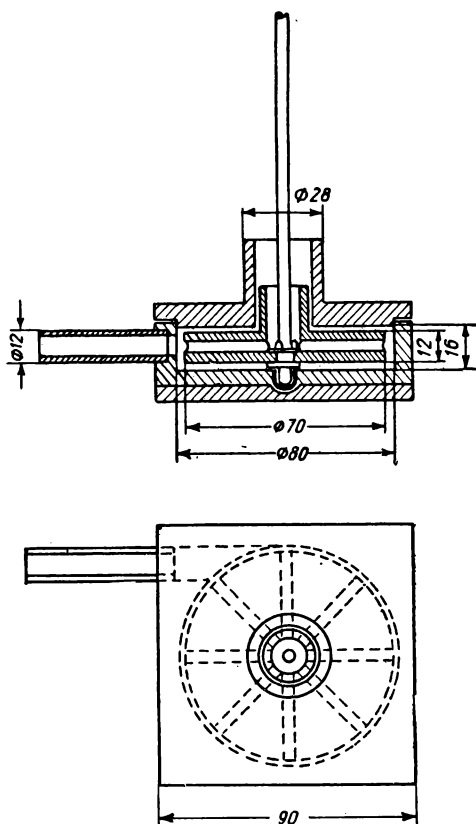


Рис. 47. Конструкция центробежного насоса.

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 *a* или предназначен для проведения электросинтеза в более крупном масштабе.

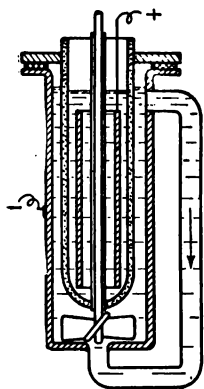


Рис. 48. Электролизер с малым объемом электролита.

С целью уменьшения объема циркулирующего раствора иногда вместо центробежного насоса используют мешалку, помещенную внутри электролизера (рис. 48).

Как уже отмечалось ранее, цилиндрическая диафрагма позволяет сконструировать лабораторный электролизер максимум на 20—25 *a*. Для более мощных лабораторных электролизеров необходимо применять пластинчатые диафрагмы. В качестве керамической плоской диафрагмы можно использовать метлахскую плитку, у которой слой глазури снят плавиковой кислотой.

Варьируя размеры ячейки, можно сконструировать электролизеры с плоскими диафрагмами на нагрузку до 100 *a* и даже более.

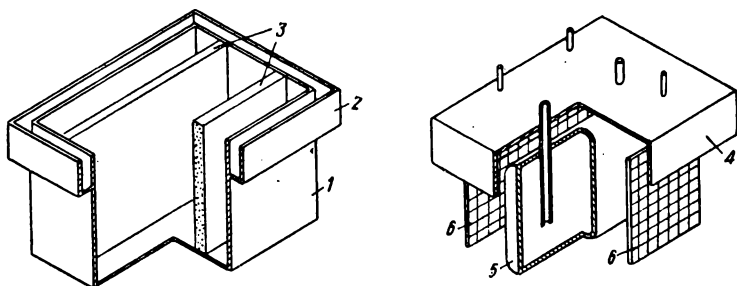


Рис. 49. Электролизер на нагрузку 25—30 *a*:
1 — корпус электролизера; 2 — карман; 3 — диафрагма; 4 — крышка; 5 — катод;
6 — аноды.

На рис. 49 представлена типовая ячейка, рассчитанная на нагрузку 25—30 *a* ($i_k = 0,05 \text{ a/cm}^2$). Корпус электролизера 1 изготовлен в виде прямоугольной коробки из органического стекла или другого неэлектропроводного 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 20 мм друг от друга вертикально расположены диафрагмы 3, приклеенные к корпусу. Керамиковые диафрагмы обычно достаточно хорошо приклеиваются полихлорвиниловой 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. 49 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 град. При необходимости более высоких плотностей тока рекомендуется использовать выносное охлаждение. В последнем случае электролизер включают в систему циркуляции, изображенную на рис. 46. Тогда нет необходимости применять охлаждаемый катод, поэтому его изготовляют из листового материала без перфорации.

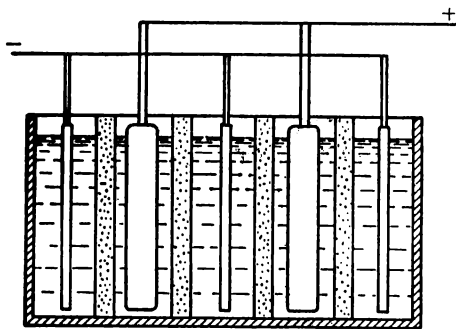


Рис. 50. Схема многокамерного электролизера.

Если одна ячейка не обеспечит требуемой амперной нагрузки, можно увеличить ширину электролизера и разместить в нем 2, 3 и более катодов. Схематически ячейка с тремя катодами изображена на рис. 50. Такие электролизеры вполне могут быть использованы для проведения предварительных длительных лабораторных электролизов, когда разрабатываемый процесс предполагается осуществить в более крупном масштабе или в промышленном производстве.

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, позволяя 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. Такой простой электролизер на нагрузку до 10 а представлен на рис. 51. Корпус электролизера 1

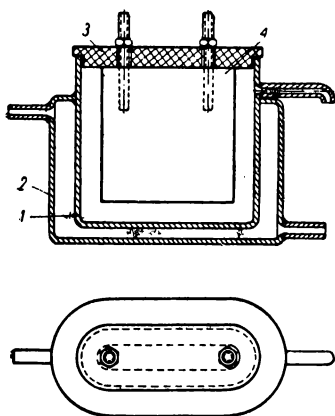


Рис. 51. Бездиафрагменный электролизер на нагрузку до 10 а;

1 — корпус электролизера; 2 — рубашка для охлаждения; 3 — крышка; 4 — анод.

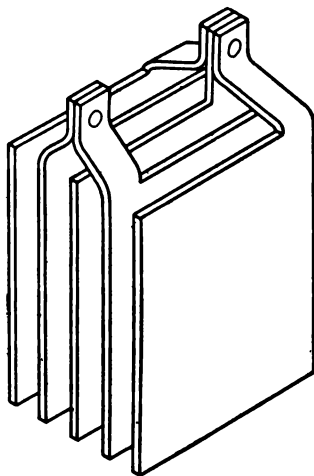


Рис. 52. Устройство электродного пакета небольшого бездиафрагменного электролизера.

служит катодом. К корпусу припаяна железная рубашка 2, охлаждаемая водопроводной водой. На корпусе электролизера с помощью пластмассовой крышки 3 укреплен анод 4.

При конструировании более мощных электролизеров целесообразно применять плоские электроды и собирать на них электродный пакет, как это показано на рис. 52. 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. В электролизерах промышленного образца межэлектродное расстояние достигает 15 мм.

Удобная конструкция электродного пакета с охлаждаемыми катодами представлена на рис. 53. Аноды 1 выполнены в форме перфорированных пластин. Катод 2 представляет собой пустотелую

2. Аппаратура

охлаждаемую коробку. Токоподводы анодов разводятся немного в стороны, что позволяет вынимать катодную коробку вверх без

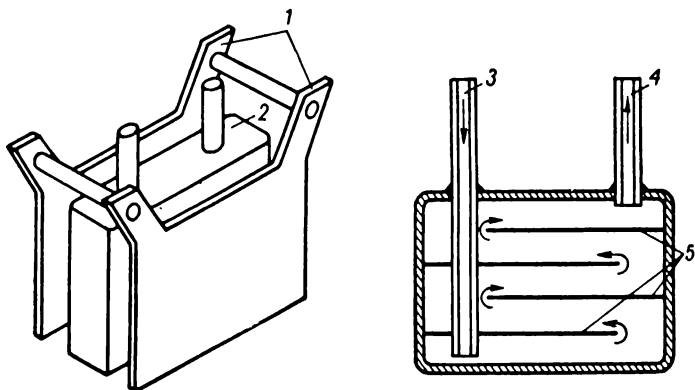


Рис. 53. Электродный пакет с охлаждаемым катодом:
1—аноды; 2—катод; 3 и 4—входной и выходной штуцеры; 5—направляющие пластины.

разборки анодного пакета. Такая деталь существенно облегчает обслуживание электролизера. Катодная коробка (см. рис. 53, 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 катode указан стрелками), а с другой стороны, увеличивают жесткость конструкции, устраняя возможное раздувание коробок под давлением хладагента.

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. 54). Пластины 1 приваривают к токоподводящей шине 2, имеющей стержни 3, с помощью которых

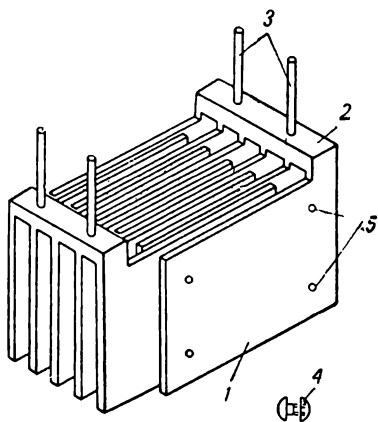


Рис. 54. Электродный пакет на нагрузку выше 20 а:
1—пластины электродов; 2—шина; 3—стержни; 4—изоляторы; 5—отверстия для изоляторов.

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.

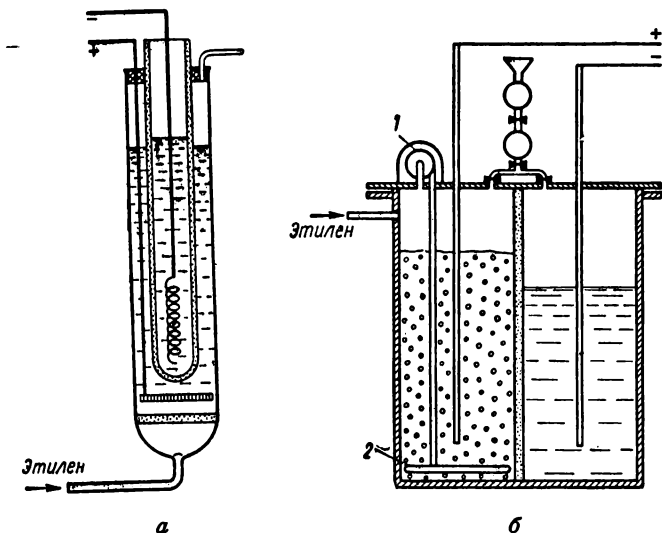


Рис. 55. Электролизеры Стендера (а) и Макелроу (б) для электролиза газообразных продуктов:

1 — вентилятор; 2 — барботер.

Электролизер такого типа, предназначенный для проведения электрохимического фторирования, достаточно подробно описан [21, 22].

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 проведения электросинтеза с газообразными продуктами (рис. 55).

Один из электролизеров, использованный в опытах Стендера [23] для гидрохлорирования этилена, представлен на рис. 55, а. Этилен подается к поверхности анода через стеклянную пористую пластинку. Однако такую конструкцию электролизера нельзя признать удовлетворительной ввиду значительного проскока этилена через электролизер.

Остроумная конструкция промышленного электролизера для этого процесса, предложенная Макелроу [24], изображена на рис. 55, б. Газ под давлением нагнетается в электролизер и барботирует через раствор до тех пор, пока за счет вступления этилена в реакцию давление в электролизере не снизится. После этого подается свежая порция этилена.

Наиболее эффективно в лабораторных условиях применение пористых электродов. Через поры электрода в электролизер могут поступать как газообразные [25], так и жидкие [26] продукты, не растворимые в электролите. Конструкция лабораторного электролизера, снабженного пористым электродом, представлена на рис. 56.

Электролизеры для работы с ртутным катодом. Опыты по электровосстановлению органических веществ на ртутном катоде име-

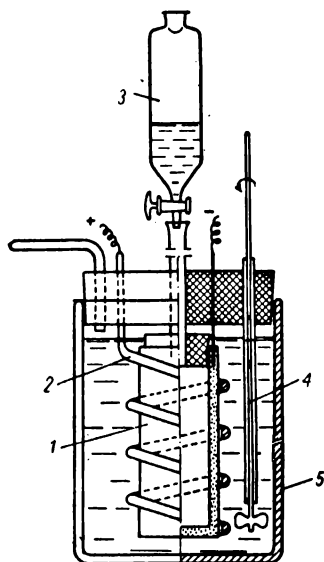


Рис. 56. Лабораторный электролизер с пористым электродом:

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

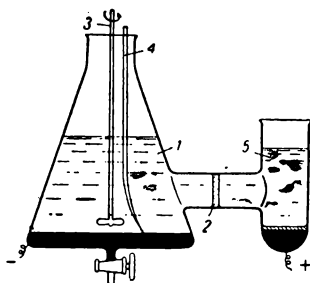


Рис. 57. Электролизер Лингейна:

1 — корпус электролизера; 2 — диафрагма; 3 — мешалка; 4 — электролитический ключ; 5 — анод.

ют большей частью чисто теоретический интерес, так как проводятся для подтверждения механизма процесса при полярографическом восстановлении. Электролиз осуществляют при контролируемом потенциале (см. гл. II, 2.6) для наработки продукта в количестве, достаточном только для его идентификации. В большинстве случаев для этих опытов используют электролизер, конструкция которого была предложена Лингейном [49]. Корпусом электролизера (рис. 57) служит стеклянный двухкамерный сосуд 1, разделенный пористой диафрагмой 2. В качестве диафрагмы используют плотную, пористую стеклянную или лучше

полиэтиленовую пластинку, которую укрепляют в сужении сосуда с помощью кольца из микропористой резины. Катодом служит слой ртути толщиной 4—6 мм, налитый в большее отделение электролизера. Контакт с ртутным катодом осуществляется через платиновую проволочку, впаянную в дно электролизера. В анодную камеру помещается неполяризуемый, например каломельный, электрод. Католит медленно перемешивается мешалкой 3, работающей со скоростью 60 об/мин. Потенциал ртутного катода замеряется с помощью электролитического ключа 4.

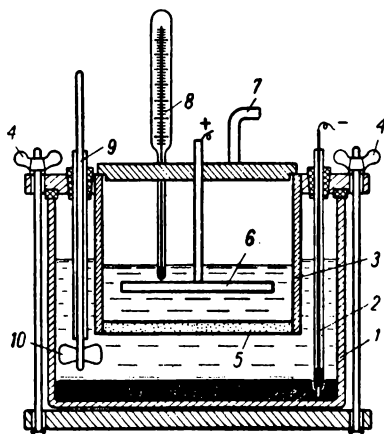


Рис. 58. Диафрагменный электролизер с ртутным катодом:

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

Электролизер Лингейна можно использовать при работе лишь с малыми плотностями тока (не выше 10^{-3} а/см²) поэтому его нельзя рекомендовать для препаративных электролизов с целью наработки хотя бы нескольких грамм вещества. Основная причина малой производительности электролизера Лингейна — большое межэлектродное расстояние и не равномерное 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. 58.

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 трубинами 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 газотводная 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

2. Аппаратура

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 1

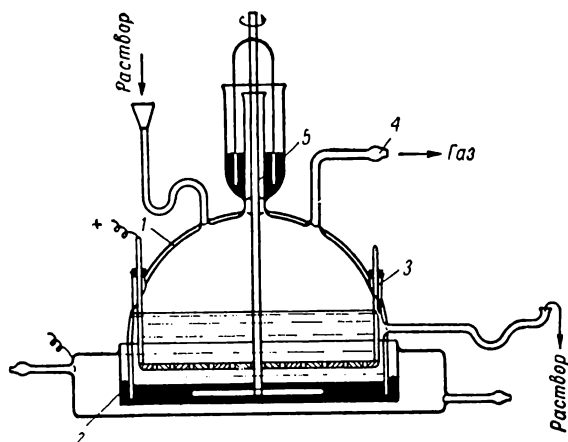


Рис. 59. Электролизер с ртутным катодом без диафрагмы:

1 — колокол; 2 — корпус электролизера; 3 — анод; 4 — газотводная трубка; 5 — мешалка.

(рис. 59), которым накрывается стальной корпус электролизера 2, снабженный водяной рубашкой. В колоколе имеются штуцера для крепления анода 3, газотводная трубка 4 и мешалка с гидравлическим затвором 5.

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.

Для более мощных электролизеров необходимо применение вертикального ртутного катода. Однако до последнего времени в литературе отсутствуют описания удобных лабораторных электролизеров для восстановления органических веществ на вертикальном ртутном катоде.

2.3 Аппаратура для приготовления амальгам щелочных металлов и восстановления ими органических соединений

В руководствах по органическому синтезу амальгамы щелочных металлов обычно рекомендуется готовить химическим способом — растворением щелочного металла в ртути [72—75]. Однако реакция идет очень бурно, особенно в начальной стадии, и трудно предохранить амальгаму от разбрызгивания [72]. Твердую амальгаму натрия получают путем непосредственного сплавления в атмосфере азота ртути и натрия [73—75]. Амальгаму лития можно получать химическим путем только при нагревании до 250°C , но реакция идет настолько бурно, что избежать разбрызгивания амальгамы и сильного испарения ртути весьма трудно. Химическое получение амальгам рубидия, цезия и калия значительно осложняется образованием перекисных пленок на поверхности металлов, иногда приводящих к взрыву при соприкосновении металла с поверхностью ртути.

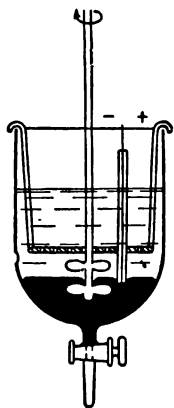


Рис. 60. Лабораторный электролизер для приготовления амальгамы.

Амальгамы щелочных металлов значительно удобнее и безопаснее готовить электрохимическим путем. Основной промышленный способ получения амальгам щелочных металлов — электролиз водных растворов хлоридов соответствующих металлов. Однако выделение хлора на аноде, сопровождающее катодное образование амальгамы, делает этот способ неудобным для исследовательских целей. В связи с этим в лаборатории целесообразнее получать амальгамы электролизом соответствующих гидроокисей. Простейший прибор для приготовления амальгамы представлен на рис. 60. Электролизером служит толстостенный стеклянный сосуд, имеющий в нижней части кран для слива амальгамы. На дно воронки наливают отвешенное количество ртути (200—400 г), поверх которой заливают 25—30% водный раствор гидроокиси щелочного металла, из которого необходимо получить амальгаму. Устанавливают мешалку, лопасти которой расположены в два ряда. Верхний ряд лопастей находится в растворе щелочи, нижний ряд в ртути. Затем в электролизер вводят никелевый перфорированный анод. Для того чтобы никелевый анод не разрушался, концентрация гидроокиси в растворе не должна быть ниже 1,5 г-экв/л. Электролиз ведут при плотности тока 0,1—0,2 а/см². Амальгамы калия, рубидия и цезия лучше готовить при более высоких плотностях тока, чем амальгамы натрия, а для получения

относительно концентрированных амальгам лития целесообразно в процессе электролиза охлаждать раствор.

После пропускания требуемого количества электричества амальгаму сливают через нижний кран. Прибор пригоден только для приготовления жидких амальгам.

Ртуть, предназначенную для получения амальгамы, необходимо подвергать тщательной химической или электрохимической очистке [80—84].

Комплексный катион аммония во многих случаях ведет себя как ион щелочного металла. При электролизе солей аммония с ртутным катодом образуется очень пористая амальгама аммония.

Соединения тетраалкиламмония также образуют амальгамы при электролизе их солей с ртутным катодом, однако только при низких температурах и значительно более отрицательных потенциалах, чем амальгамы щелочных металлов [76—79]. Амальгама тетраметиламмония является очень сильным, но, к сожалению, мало изученным восстановителем [85]. С усложнением алкильных радикалов возрастает трудность образования амальгамы, но одновременно возрастает и ее восстановительная способность.

При хранении амальгамы нужно предохранять от окисления кислородом воздуха. Жидкие амальгамы можно хранить под тонким слоем воды, учитывая, однако, возможность частичного разложения амальгамы, твердые — в закрытых банках под слоем инертного растворителя. Амальгамы тетраалкиламмония хранят в диметилформамиде или этилендиаминае.

Концентрацию полученной амальгамы определяют по количеству водорода, выделяющегося при разложении навески амальгамы, разбавленной соляной кислотой. Прибор для этой цели представлен на рис. 61. Перед загрузкой амальгамы открывают краны 5 и 7, соединяя прибор с атмосферой. Кран 4 закрыт. Затем через воронку 6 загружают навеску амальгамы (~ 1 г) и закрывают кран 5. Доводят воду в бюретке до метки и закрывают кран 7. Открыванием крана 4 амальгаму переливают в сосуд 3, содержащий 10% соляную кислоту. Через 2—3 мин, когда разложение амальгамы закончится, измеряют объем выделившегося водорода по изменению уровня воды в бюретке 8.

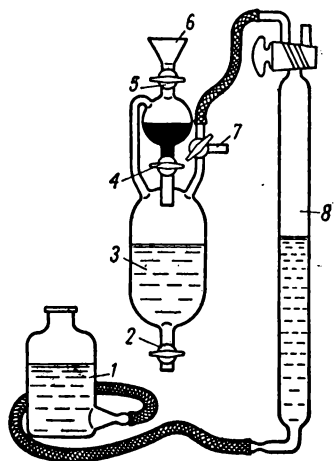


Рис. 61. Конструкция прибора для определения концентрации амальгамы:

1 — уравнивающий сосуд; 2, 4, 5, 7 — краны; 3 — сосуд с соляной кислотой; 6 — воронка; 8 — бюретка.

Концентрацию амальгамы x (в вес. %) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{V_0 \cdot 2A}{22,4p} \quad (\text{II-12})$$

где V_0 — объем водорода при нормальных условиях, мл; A — атомный вес металла; p — навеска амальгамы, г.

В жидких амальгамах концентрация щелочного металла мала, поэтому для восстановления даже небольших количеств органических веществ нужно много ртути (5—15 кг и более). Это обстоятельство заставляет отдать предпочтение аппаратуре, позволяющей осуществлять непрерывную регенерацию амальгамы в процессе восстановления.

Простейший прибор для непрерывной регенерации амальгамы описан в работах Войткевича [1] и с успехом использован (без существенных изменений) в работах Кнунянца [28] и Белова [29]. Общий вид такого прибора представлен на рис. 62. В кристаллизатор 1 наливают ртуть слоем толщиной 6—8 мм. На ртуть ставят стеклянный колокол 2, снабженный стеклянными ножками,

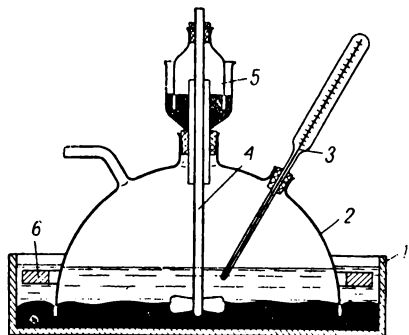


Рис. 62. Прибор для непрерывной регенерации амальгамы:

1 — кристаллизатор; 2 — колокол; 3 — термометр; 4 — мешалка; 5 — ртутный затвор; 6 — анод.

благодаря чему между колпаком и дном кристаллизатора образуется зазор 1—2 мм. В наружное кольцевое пространство заливают 40% раствор едкой щелочи. Туда же на расстоянии 5—10 мм от зеркала ртути помещают кольцевой никелевый анод. Ртуть с помощью платинового контакта поляризуется катодно. Во внутреннее пространство прибора загружают водный или водно-спиртовой раствор вещества, подлежащего восстановлению. Образующаяся при электролизе в наружном пространстве прибора амальгама мешалкой увлекается во внутреннее пространство, где и контактирует с органическим веществом.

Описанный прибор прост по устройству и удобен в эксплуатации, однако в нем невозможно регулировать концентрацию амальгамы, реагирующей с органическим веществом. Этот недостаток

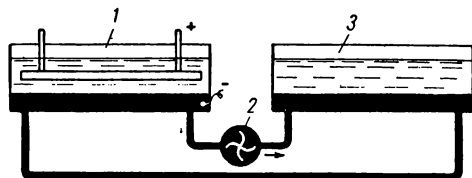


Рис. 63. Схема циркуляции амальгамы через систему электролизер — разлагатель:

1 — электролизер; 2 — насос; 3 — разлагатель.

существенно ограничивает область применения данного прибора для изучения кинетики взаимодействия органического вещества с амальгамой, поэтому его используют только для препаративных целей.

Для восстановления органического вещества амальгамой, концентрация которой колеблется в заданных пределах, необходим прибор с непрерывной циркуляцией ртути. Схема такого прибора изображена на рис. 63. Амальгама образуется в электролизере 1, откуда с помощью насоса 2 ее перекачивают в разлагатель 3. После разложения ртуть или амальгама меньшей концентрации самотеком поступает обратно в электролизер 1. При такой схеме прибора легко контролировать концентрацию амальгамы до и после разлагателя и, меняя скорость циркуляции ртути и ток в электролизере, добиваться требуемой концентрации и амальгамы.

Для проведения электролиза током не выше 5 а вполне себя оправдывает электролизер с круглым катодом (рис. 64). Корпусом электролизера служит бутыл с отрезанным дном 1, в тубусе которой укреплена воронка 2, заполненная ртутью. Ртуть поляризуется катодно с помощью отрезка платиновой проволоки, впаянной в стеклянную трубку 4. Анод 3 в виде перфорированного круга изготовлен из листового никеля толщиной 1,5—2 мм. Ртуть непрерывно поступает в воронку, переливается через край и отводится из электролизера через трубку 5. Электролизер заполняется 25—40% раствором едкого щелочи.

Более мощный электролизер, позволяющий производить электролиз током до 100 а представлен на рис. 65. Корпус электролизера 1 представляет собой прямоугольную коробку из органического стекла с двумя карманами 2 и 7, образованными перегородками 6. Карманы имеют зазор 1—1,5 мм у дна

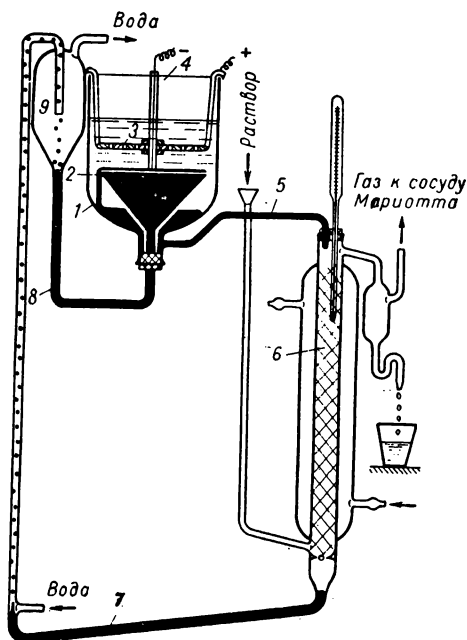


Рис. 64. Электролизер с круглым катодом на нагрузку до 5 а и разлагатель с орошаемой насадкой:

1 — корпус электролизера; 2 — воронка; 3 — анод; 4 — токоподвод к катоду; 5 — отводная трубка; 6 — колонка с графитовой насадкой; 7 — трубка с соплом; 8 — сливная трубка; 9 — фазоразделитель.

электролизера. В центральной части электролизера двумя шпильками укрепляется железный катод 8, который перед работой зачищают мелкой наждачной бумагой и протравливают соляной кислотой. Катод изготовлен из листового железа толщиной 2—3 мм (в зависимости от нагрузки на электролизер).

На крышке электролизера двумя болтами закреплен перфорированный никелевый анод 5. Расстояние между анодом и катодом не должно превышать 5—6 мм. В электролизер непрерывно через воронку 4 поступает концентрированный раствор щелочи, а отработанный раствор через штуцер 3 сливается для донасыщения.

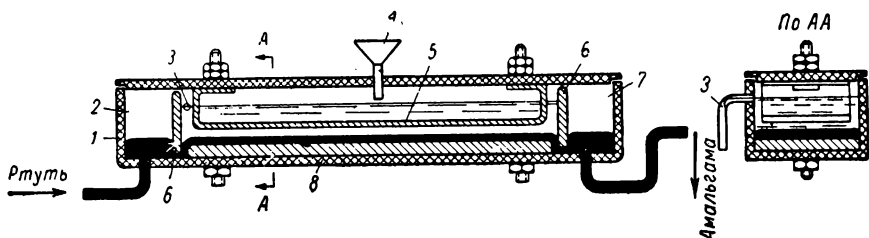


Рис. 65. Большой лабораторный электролизер на нагрузку до 100 а:
1 — корпус электролизера; 2 и 7 — карманы; 3 — штуцер для слива раствора; 4 — воронка; 5 — анод; 6 — перегородка; 8 — катод.

Ртуть поступает в карман 2 и тонким слоем течет по катоду; образующаяся амальгама собирается в карман 7, откуда направляется в разлагатель. Для создания хорошей циркуляции ртути и устранения застоев электролизер устанавливают наклонно под углом 1—3°. Оптимальный наклон в каждом конкретном случае подбирают опытным путем. Циркуляция ртути в системе поддерживается насосом. Наиболее надежны в работе шестеренчатые насосы марки ШН-1, которые способны перекачивать более 1 кг ртути в 1 мин на высоту несколько дециметров.

При отсутствии шестеренчатого насоса для питания электролизера небольшой мощности (до 10 а) можно воспользоваться простыми подъемниками, которые могут быть изготовлены кустарным способом.

Для подъема ртути на высоту 10—15 мм вполне себя оправдывает конусный центробежный подъемник, изготовленный из органического стекла. Общий вид такого подъемника представлен на рис. 66. Ртуть поступает в конусную камеру, в которой вращается ротор 1. Зазор между ротором и стенками камеры ~1 мм. Под действием центробежной силы ртуть забрасывается в карман 2, откуда сливается через отводящий штуцер.

Подъем ртути на высоту в несколько десятков сантиметров может быть осуществлен гидравлическим подъемником работающим от водопроводной сети (см. рис. 64). Ртуть из колонки

сливается через сопло трубки 7, дробится струей воды и отдельными каплями поднимается потоком воды. В фазоразделителе 9 ртуть отделяется и отводится через сливную трубку 8. Гидравлический подъемник удобен в работе. Скорость циркуляции ртути легко регулировать изменением скорости воды в системе. Загрязнения ртути соединениями железа и другими примесями, находящимися в водопроводной воде, можно избежать, если применить замкнутую систему для циркуляции дистиллированной воды, однако это дополнение существенно усложняет всю систему циркуляции и вряд ли может быть признано целесообразным.

Разложение амальгамы органическим веществом осуществляется в специальном аппарате — разлагателе. В зависимости от характера процесса меняется конструкция разлагателя.

Наиболее просто оформляются процессы, в которых взаимодействие амальгамы с органическим веществом протекает достаточно интенсивно. Разлагатель амальгамы (рис. 67) в таком случае представляет собой круглодонную колбу, снабженную штуцерами для подвода и отвода амальгамы. В разлагатель погружается водный или водно-спиртовой раствор восстанавливаемого вещества. Для увеличения интенсивности разложения скорость вращения мешалки выбирается такой, чтобы ртуть разбрызгивалась в водном растворе, что увеличивает поверхность контакта и соответственно скорость процесса.

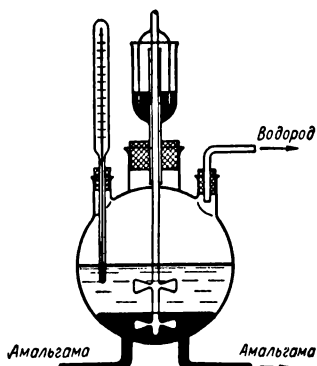


Рис. 67. Разлагатель с само-разлагающейся амальгамой.

присутствии контактных тел можно применять различные разлагатели, отличающиеся по способу контактирования графита с амальгамой.

Наиболее просты горизонтальные разлагатели, которые по своему устройству подобны электролизеру, изображенному на рис. 65. Отличие состоит в отсутствии анода и катода. На дно разлагателя помещается брусок графита с канавками шириной 3—4 мм.

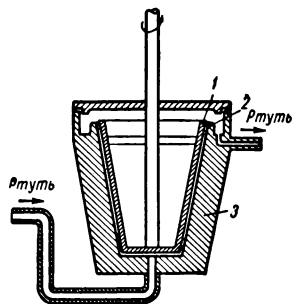


Рис. 66. Конусный центробежный ртутный подъемник.

1 — ротор; 2 — карман; 3 — корпус.

Поперечный разрез такой графитовой гребенки представлен на рис. 68.

Значительно более эффективны в работе разлагатели, в которых графит загружают в виде небольших зерен размером 3—5 мм в поперечнике. Такие разлагатели могут быть выполнены с орошаемой (см. рис. 64) и погружной насадкой. Разлагатель с орошаемой насадкой представляет собой стеклянную трубку диаметром 25—30 мм, снабжен-

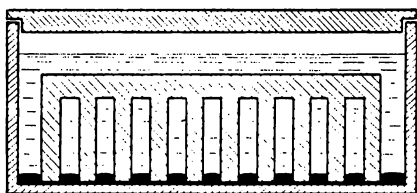


Рис. 68. Разрез горизонтального разлагателя с графитовой гребенкой.

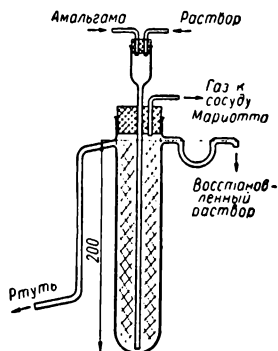


Рис. 69. Разлагатель с погружной насадкой.

ную водяной рубашкой. Трубка заполнена графитовой насадкой. Амальгама подается в верхнюю часть колонки, стекает по насадке и собирается в нижней части колонки, откуда насосом возвращается в электролизер. Навстречу потоку амальгамы движется раствор органического вещества, подлежащего восстановлению.

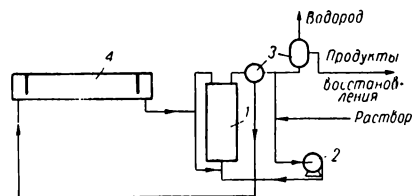


Рис. 70. Схема погружного разлагателя с принудительной циркуляцией раствора, подвергаемого восстановлению амальгамой:

1 — разлагатель; 2 — центробежный насос; 3 — сепараторы; 4 — электролизер.

Разлагатель с погружной насадкой (рис. 69) представляет собой стеклянную пробирку, которую заполняют графитовой насадкой и заливают ртутью. В центре разлагателя расположена доходящая до дна трубка с внутренним диаметром 1—3 мм, имеющая в верхней части воронку, в которую непрерывным потоком поступает амальгама и раствор органического вещества. Амальгама увлекает капли раствора органического вещества в низ разлагателя, где оно и контактирует с амальгамой и графитом.

В заключение следует рассмотреть еще одну схему разлагателя с погружной насадкой (рис. 70). Разлагатель 1 выполнен в виде стеклянной или железной колонки с водяной рубашкой. Раствор органического вещества циркулирует через разлагатель

под действием центробежного насоса 2. Идущий через разлагатель поток раствора органического вещества увлекает частично амальгаму в виде эмульсии. Увлеченные капли амальгамы отделяются в сепараторе 3 и самотеком поступают на донасыщение в электролизер 4. При данной системе разлагатель выполняет также роль и подъемника ртути.

Свежий раствор органического вещества поступает во всасывающую линию центробежного насоса и отводится через сливной трубопровод, расположенный после фазоразделителя. Такая система обеспечивает наилучший контакт органического вещества с поверхностью насадки и с амальгамой, обладает наибольшей производительностью. Однако в некоторых случаях, когда реакция органического вещества с амальгамой протекает с достаточно высокой скоростью, более высокие показатели могут быть достигнуты в разлагателях, описанных ранее.

2.4. Некоторые особенности аппаратурного оформления процессов органического электросинтеза

Для проведения электросинтеза необходим источник постоянного тока. Наиболее целесообразно в лаборатории в качестве источника тока использовать селеновые двухполупериодные выпрямители. Отечественной промышленностью выпускаются выпрямители, предназначенные для зарядки аккумуляторных батарей (тип ВСА) и для нанесения гальванических покрытий (тип ВСГ). Основные характеристики этих выпрямителей представлены в табл. 8.

Таблица 8

Основные показатели выпрямителей, выпускаемых отечественной промышленностью

Марка	Напряжение сети, в	Число фаз	Выпрямленное напряжение, в	Выпрямленный ток, а	Вес, кгс
ВАГЗ-12/24	127/220	1	12/24	10/20	34
ВАЗ-50-125	220/380	3	30/55	60/125	270
ВСА-0,5	127/220	1	4/6	0,5	0,6
ВУ 12/600	220/380	3	6/12	600	165
ВСА-4	110/220	1	120/240	2	43
ВСА-5М	110/220	1	0—64	12/24	53
ВСА-6М	110/220	1	12/24	12/24	45
ВСА-10	110/220	1	6/12	6/12	10
ВСА-111А	110/220	1	80	2,0	50
ВСГ-3А	220	1	3,5/6,0	200	75
ВСА-11	220/380	1	36	20	110
ВСМР-200-6	220	1	12/6	100/200	220
ВСГ-6	220	1	3/6	200	95

Для проведения электролиза наиболее удобен выпрямитель ВСА-5М, который позволяет получить ток до 24 а при регулируемом напряжении от 0 до 60 в. При электролизе неводных растворов, обладающих высоким омическим сопротивлением, желательно применять выпрямитель ВСА-4 или ВСА-111А. Для электролизеров на нагрузку выше 25 а необходим выпрямитель ВСГ-6 или ВСМР-200-6.

В том случае, когда выпрямитель не имеет регулятора, выходное напряжение можно регулировать изменением напряжения на входе выпрямителя лабораторным автотрансформатором. Для выпрямителей ВСА, входное напряжение регулируется автотрансформатором ЛАТР-1. Схема включения выпрямителя в сеть представлена на рис. 71.

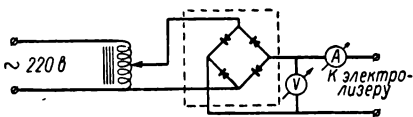


Рис. 71. Схема включения выпрямителя для питания электролизера.

Двухполупериодный выпрямитель не дает строго постоянного напряжения, однако пульсация выпрямленного тока не превышает 2% и 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 табл. 9.

При организации рабочего места следует обратить внимание на удобство расположения электролизера. В лаборатории должно

Таблица 9

Допустимые токи в изолированных проводах при продолжительной работе (в а)

Материал провода	Сечение, мм ²							
	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	—

2. Аппаратура

быть отведено постоянное место для прибора, на котором производится предварительное испытание восстановительной и окислительной способностей органического вещества. Питание этого прибора наиболее целесообразно осуществлять от выпрямителя ВСА-111А, 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. 72).

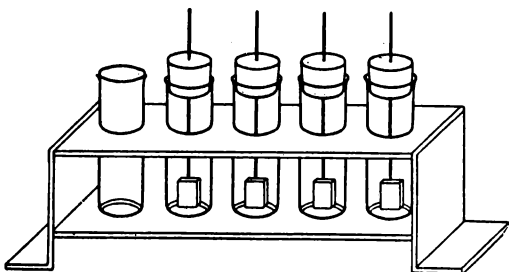


Рис. 72. Штатив с набором электродов.

Опыты по препаративному органическому синтезу проводят в вытяжном шкафу. Типовая схема расположения приборов для проведения электросинтеза представлена на рис. 73. Электролизер 3 снабжен выносным холодильником 1 и насосом 2, обеспечивающим циркуляцию электролита. Газообразные продукты

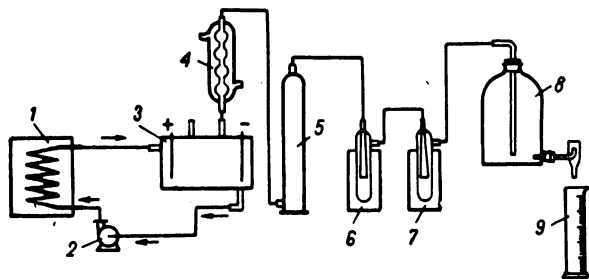


Рис. 73. Типовое расположение приборов для проведения электросинтеза (стрелками показана циркуляция электролита):

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

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.

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

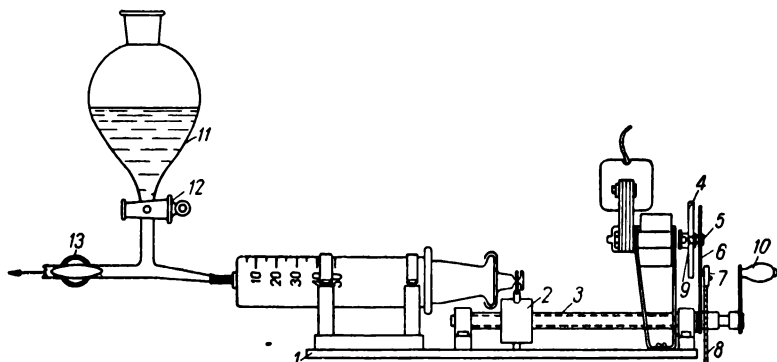


Рис. 74. Микродозатор:

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

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 с большой силой. 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 осуществлять 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 непрерывном электролизе. Для большинства электрохимических реакций степень превращения органического вещества составляет 30—50%.

Практически длительный электролиз осуществляется непрерывным добавлением в электролизер органического вещества и водного раствора электролита и отводом продуктов реакции. Если органическое вещество растворимо в водном растворе электролита, в электролизер дозируется этот раствор.

Дозировка вещества осуществляется различными дозировочными приспособлениями [108]. При дозировке жидкостей со скоростью 0,01—2 мл/мин очень удобен микродозатор (рис. 74), основной частью которого является медицинский шприц емкостью 2—100 мл [109].

Для больших подач целесообразнее применять электромагнитное устройство, изображенное на рис. 75. Принцип действия дозировочного приспособления состоит в следующем. Подлежащая электролизу смесь находится в сосуде 1. Раствор на электролиз поступает через периодически открывающиеся ртутные затворы 3 и 4, представляющие собой U-образные трубки с боковым отводом, в нижнюю часть которых заливают ртуть. В колено каждой трубки со стороны отвода помещают оттянутую трубку через которую поступает раствор. Конец трубки оттянутую трубку через которую поступает раствор. Конец трубки устанавливают так, чтобы он находился над поверхностью ртути. Когда трубки, подводящие раствор установлены, в противоположное колено U-образной трубки опускают железный поплавок, который, вытесняя часть ртути, закрывает отверстие трубки, подающей раствор. На внешней поверхности колена с поплавком укрепляют электрообмотку. При включении тока в обмотке электромагнита железный поплавок втягивается внутрь катушки, уровень ртути понижается и трубка подающая раствор, открывается; после выключения тока трубка снова закрывается, так как железный поплавок возвращается в прежнее положение. Попеременное включение и выключение обмоток электромагнитов, осуществляется с помощью ртутных контактов, приводимых в движение мотором Уоррена.

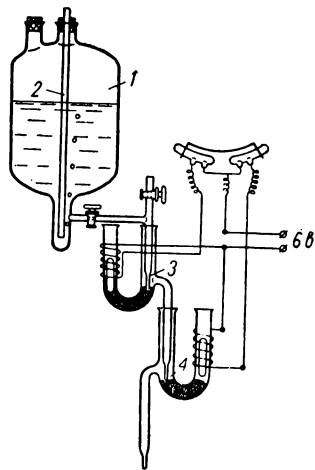


Рис. 75. Электромагнитное дозировочное приспособление:

1 — сосуд; 2 — трубка; 3 и 4 — ртутные затворы.

Проследим последовательность работы затворов. Начальное состояние: затвор 3 закрыт, затвор 4 открыт, все содержимое из затвора 4 свободно сливается в электролизер, затем затвор 4 закрывается и открывается затвор 3. Раствор из сосуда 1 начинает заполнять колено затвора 3 до тех пор, пока уровень раствора в затворе 3 и уровень трубки 2 в сосуде 1 не сравняются, тогда наполнение затвора 3 прекращается. Затем закрывается затвор 3 и открывается затвор 4. Отмеренное количество жидкости сливается в электролизер. Регулирование количества жидкости, подаваемой дозировочным приспособлением, достигается подниманием или опусканием трубки 2. Это устройство позволяет дозировать жидкость со скоростью от 50 до 500 мл/ч.

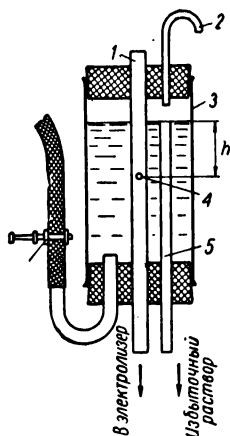


Рис. 76. Щелевой расходомер:

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

Очень удобное дозировочное приспособление может быть изготовлено из сосуда Мариотта, в который заливают раствор, подлежащий электролизу. Жидкость из сосуда Мариотта выдавливается водородом, выделяющимся при электролизе водного раствора щелочи. Скорость подачи жидкости регулируется током, подаваемым на этот «дозировочный» электролизер. Указанное приспособление удобно в том отношении, что легко позволяет изменять скорость подачи жидкости в широких пределах.

Наконец, для подачи $< 0,5$ л/ч жидкости вполне себя оправдывает простейший щелевой расходомер, изображенный на рис. 76. 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. 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 засорялось калиброванное отверстие.

Если органическое вещество мало растворимо в водном растворе электролита, в электролизер подают органическое вещество и выводят из него только органический слой жидкости. На рис. 77 изображено устройство для отвода органического слоя из гетеро-

генной смеси. Гетерогенная смесь, находящаяся в электролизере, попадая в трубку 1, расслаивается и верхний слой сливается из отстойника 3 по сливному штуцеру 2.

Особенность процессов органического электросинтеза — отравление электродов в процессе непрерывного электролиза. Это явление особенно отчетливо проявляется при проведении катодных процессов и по своему характеру подобно отравлению катализаторов в непрерывном каталитическом процессе.

Описано немало примеров, когда исследователи, изучая тот или иной процесс, отмечали сравнительно быстрое отравление катодов при электролизе.

Так, Фокин [30] при электровосстановлении олеиновой кислоты на никелевом катоде наблюдал постепенное снижение активности электрода. В работе Фаворского и Лебедевой [31] отмечалось, что при восстановлении ацетилениловых спиртов на медно-серебряном катоде восстановительная способность последнего быстро снижается. Мюллер [32] при восстановлении ацетофенона на платиновом катоде отметил изменение скорости выделения водорода в течение электролиза. Вначале поглощение водорода незначительно, к пятому

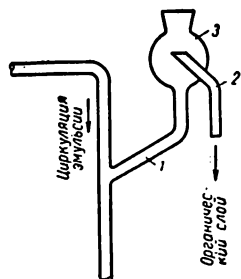


Рис. 77. Устройство для отвода органического слоя из электролизера:

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

часу электролиза достигает 73% и затем начинает снижаться. Лоу [33] заметил постепенное уменьшение активности медного катода в опытах по электровосстановлению окиси мезитила. При восстановлении ацетона на медно-свинцовом катоде Слоттербек [34] также наблюдал падение восстановительной активности катода в ходе длительного опыта. Он отметил следующее изменение состояния катодной поверхности в процессе электролиза: в первый период электролиза свинец осаждается на медную поверхность, затем блестящее свинцовое покрытие темнеет и переходит в чёрный рыхлый аморфный осадок. В начале электролиза выход пинакона по току не превышает 40%; через 4—6 ч работы выход достигает 65—68%, однако примерно через 24 ч выход пинакона вновь снижается до 40%. Падение активности никелевого катода в процессе электровосстановления цианамида отмечено в работе Трюмплера [35]. Уже через 10 мин электролиза восстановительная активность катода снижается вдвое. Аналогичные явления происходят также при восстановлении адипонитрила в кислой среде на никелевом катоде [36] и в щелочной среде на железном катоде, покрытом губчатой медью [37]. Непрерывно изменяется активность цинкового катода при электровосстановлении ацетона в щелочных растворах.

Перечисленные примеры показывают, что явление «старения» катодов весьма распространено при электровосстановлении органических соединений.

Отдельные авторы высказывают различные суждения о природе этого явления. Большинство [30, 35, 36] считает, что «старение» связано с адсорбцией продуктов восстановления или побочных продуктов реакции на катодной поверхности, что затрудняет контакт восстанавливаемого соединения с катодом и тем самым приводит к снижению выхода продуктов восстановления по току. По мнению Арямовой [38], наибольшая активность медного электрода, покрытого тонким слоем свинца, наблюдается только при определенной структуре свинцового покрытия. По мере изменения структуры покрытия во время электролиза активность катода теряется. Слоттербек [34] считает, что потеря активности связана с изменением потенциала катода.

Совершенно очевидно, что электродная поверхность при проведении самых разнообразных электроорганических синтезов подвергается весьма существенным изменениям. В настоящее время можно считать установленным, что отравление катодов главным образом связано с адсорбцией на поверхности катода побочных высокомолекулярных смолообразных продуктов катодного процесса.

Для активации электродов различные исследователи предлагают следующие приемы: 1) добавление к католиту соли того металла, из которого изготовлен электрод [33, 36]; 2) наложение несимметричного переменного тока [39]; 3) периодическая механическая или химическая обработка катода [40]. Для разных процессов эти методы имеют различную эффективность. Хотя механическая обработка электродов является наиболее универсальным методом, рекомендовать ее для полупромышленных и промышленных электролизеров нельзя, так как она связана с разборкой электролизера.

Одним из авторов настоящей монографии разработан метод активации электрода без разборки электролизера [91]. 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 высокомолеку-

лярных 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.

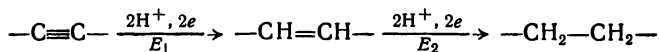
3. ОСОБЫЕ СЛУЧАИ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Иногда для повышения выхода целевого продукта рекомендуется проводить электролиз: 1) при контролируемом потенциале, 2) пульсирующим и несимметричным переменным током, 3) в ультразвуковом поле. Рассмотрим коротко, в каких случаях перечисленные приемы оказывают положительный эффект, а также технические средства их осуществления.

3.1. Электролиз при контролируемом потенциале

Применение электролиза при контролируемом потенциале целесообразно только в том случае, когда вещество может восстанавливаться (или окисляться) в несколько стадий, причем необходимо получить продукт частичного восстановления (или окисления).

Например, тройная связь в органических соединениях первоначально восстанавливается до двойной, при более отрицательном потенциале последняя восстанавливается до простой:



Для того чтобы получить преимущественно соединение с двойной связью, необходимо поддерживать потенциал электрода отрицательнее E_1 и положительнее E_2 .

Если вещество восстанавливается в одну стадию, применение контролируемого потенциала практически не оказывает эффекта.

Описано большое количество различных конструкций потенциостатов для проведения электролиза при контролируемом потенциале [46—53].

При малых токах, не превышающих 0,1 а, целесообразно применять ламповые электронные потенциостаты [41, 42]. Принципиальная схема такого потенциостата показана на рис. 78. На сетку электрометрической лампы L_1 подается разность потенциалов между исследуемым электродом и электродом сравнения, которая может быть в той или иной степени скомпенсирована обратной э. д. с. Сигнал управляющей лампы усиливается (лампы L_2 и L_3) и после выпрямления диодом L_4 поступает на сетку выходной лампы L_5 , регулируя величину тока, поступающего на электролиз.

Электронные потенциостаты просты по устройству и надежны в эксплуатации, однако они позволяют проводить электролиз только в микромасштабах. Поэтому в последнее время уделяется значительно больше внимания конструированию потенциостатов, рассчитанных на большие токи.

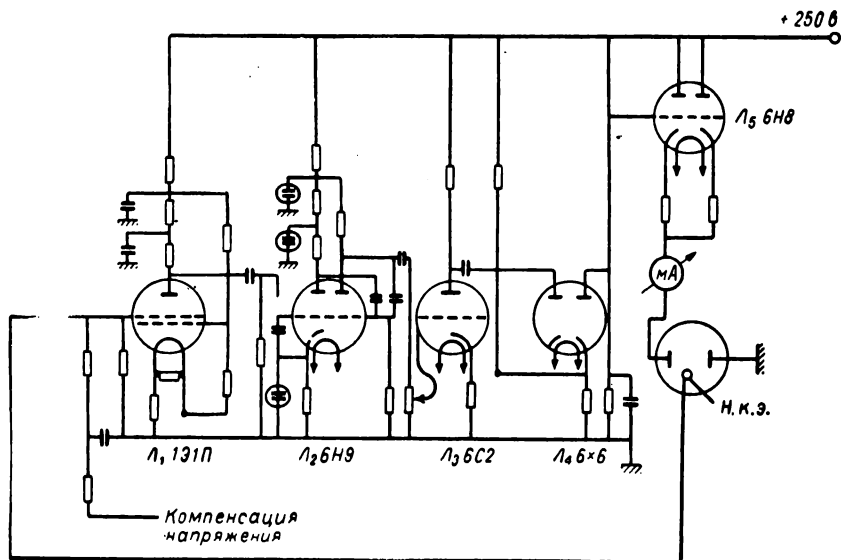


Рис. 78. Принципиальная схема электронного потенциостата.

Алленом [27, 43] сконструирован потенциостат, в котором питание электролизера осуществляется от электромашиного усилителя. Принципиальная схема такого потенциостата представлена на рис. 79. Электромашиный усилитель представляет собой генератор постоянного тока с внешним приводом. Он позволяет во много раз усиливать подаваемый малый входной сигнал благодаря наличию короткозамкнутой поперечной цепи якоря и компенсационной обмотки.

Необходимый электродный потенциал может быть задан потенциометром навстречу э. д. с. цепи рабочий электрод — электрод сравнения. При равенстве противобьюченных э. д. с. сигнал ошибки равен нулю. При изменении потенциала рабочего электрода возникает разность потенциалов, что приводит к возникновению падения напряжения на сопротивлении сигнала ошибки. Это напряжение подается на вход машинного усилителя, в результате чего изменяется выходное напряжение генератора. Такой прибор может дать ток до 20 а при напряжении 75 в. Точность регулировки составляет $\pm 0,005$ в.

Несмотря на простоту и оригинальность потенциостат Аллена сложен в изготовлении. Значительно проще в исполнении потенциостат, в котором изменение тока достигается изменением подводимого к выпрямителю напряжения с помощью автотрансформатора, движок которого приводится в движение реверсивным двигателем с помощью червячной передачи.

Принципиальная схема такого потенциостата [42—45] представлена на рис. 80. Разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения компенсируется так же, как и в потенциостате Аллена. В случае отклонения потенциала электрода от заданной величины в управляющий блок 1 поступает сигнал ошибки, который усиливается и приводит в движение реле, включающее двигатель 2. Направление вращения двигателя определяется полярностью сигнала ошибки. Предложено значительное количество различных вариантов конструкции исполнительного механизма, преобразующего сигнал ошибки в импульсы, позволяющие осуществлять включение и выключение реверсивного двигателя.

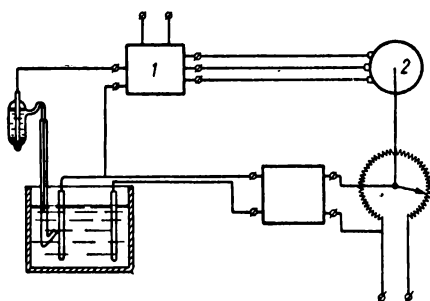


Рис. 80. Схема потенциостата с реверсивным двигателем:

1 — управляющий блок; 2 — двигатель.

(рис. 81). Схема позволяет поддерживать потенциал электрода с точностью $\pm 0,9$ мВ.

В потенциостате, сконструированном Хольтеном [45], в качестве чувствительного милливольтметра рекомендуется использовать ламповый рН-метр, по которому устанавливают требуемое значение потенциала электрода. При отклонении потенциала электрода от заданной величины сигнал ошибки, усиленный триодом, поступает в магнитное реле, которое включает ту или иную обмотку реверсивного двигателя. Вращение двигателя

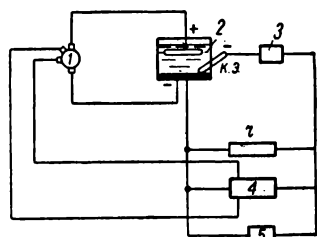


Рис. 79. Схема потенциостата с электромашиным усилителем:

1 — генератор; 2 — электролизер; 3 — потенциометр; 4 — усилитель; 5 — катодный вольтметр.

Сытылин [44], например, использовал в управляющей схеме фотореле. Сигнал ошибки поступает на зеркальный гальванометр. В зависимости от полярности сигнала зайчик гальванометра отклоняется вправо или влево и падает на фотоэлемент, который включает поляризованное реле, управляющее включением обмоток реверсивного двигателя.

продолжается до тех пор, пока уменьшение сигнала ошибки не приведет к выключению поляризованного реле.

Для проведения опытов при контролируемом потенциале током в несколько миллиампер с успехом может быть использован осциллографический полярограф ЦЛА модель 02, имеющий потенциостатирующее устройство.

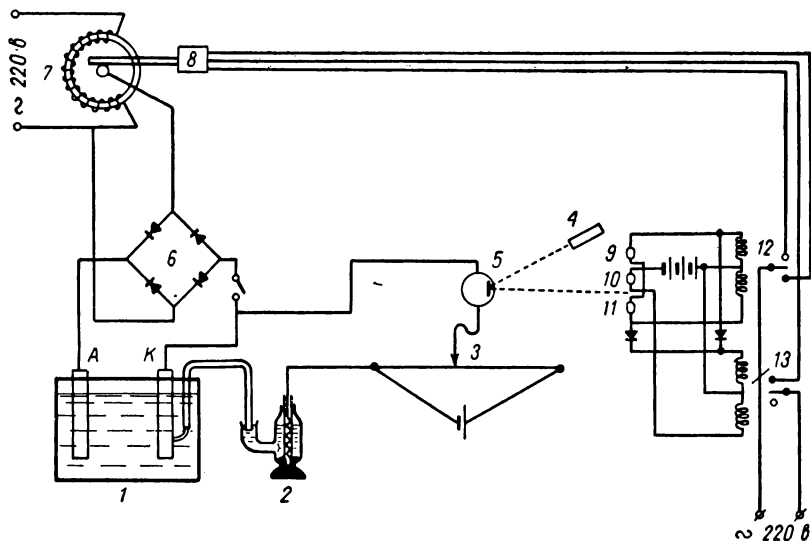


Рис. 81. Схема потенциостата с зеркальным гальванометром:

1 — электролизер; 2 — электрод сравнения; 3 — потенциометр; 4 — осветитель; 5 — зеркальный гальванометр; 6 — выпрямитель; 7 — автотрансформатор; 8 — реверсивный двигатель; 9, 10 и 11 — фотосопротивления; 12 и 13 — реле.

Предложено поддерживать заданный потенциал электрода не посредством изменения тока, поступающего на электролиз, а регулированием концентрации органического вещества в растворе [54]. Использование такого прибора (редоксистата) может оказаться полезным для изучения окисления или восстановления легко реагирующих веществ, существенно снижающих потенциал электрода.

3.2. Электролиз несимметричным переменным и пульсирующим током

Иногда для достижения более стабильной работы электрода при непрерывном электролизе рекомендуется применять несимметричный переменный ток. На рис. 82 представлена для примера синусоида несимметричного переменного тока. Как видно из

рисунка, в течение одного периода катод кратковременно поляризуется анодно током i_2 . Такой поляризации в некоторых случаях оказывается достаточно для разрушения пленки адсорбированных смолообразных продуктов.

Несимметричный переменный ток можно генерировать последовательным включением источников постоянного и переменного тока. В качестве источника постоянного тока может быть использована аккумуляторная батарея или генератор постоянного тока; источником переменного тока может служить ток от трансформатора или генератор переменного тока.

Наиболее простая схема генератора несимметричного переменного тока показана на рис. 83. Трансформатор 1 питается от сети через автотрансформатор 5. В цепь электролизера кроме вторичной обмотки трансформатора включается также аккумуляторная батарея 2. Напряжение на обмотке трансформатора v_2 устанавливается на 3—5% выше, чем на аккумуляторной батарее. Требуемый ток устанавливается с помощью реостата 3 и измеряется амперметром

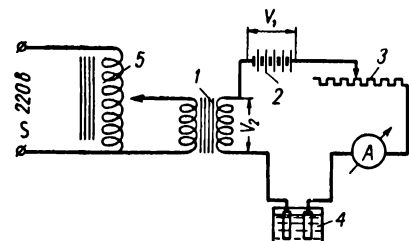


Рис. 83. Схема генератора несимметричного переменного тока:

1 — трансформатор; 2 — аккумуляторная батарея; 3 — реостат; 4 — электролизер; 5 — автотрансформатор.

t_1 и t_2 определяется размерами медных пластин на коммутаторе, частота импульсов — скоростью вращения его.

Подобный переключатель впервые использован в работах Калоусека [57]. В дальнейшем механический переключатель был заменен поляризованным реле с очень коротким временем переключения [58]. Реле возбуждается с помощью электронной схемы.

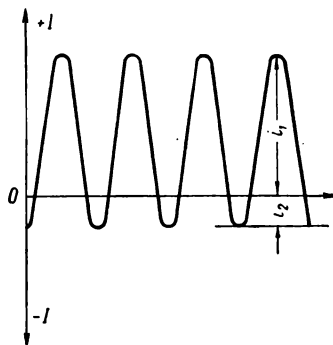


Рис. 82. Синусоида несимметричного переменного тока.

Для изучения кинетики электрохимических реакций с успехом можно применять электролиз пульсирующим током, форма которого представлена на рис. 84. Генерация такого тока достигается включением в цепь электролизера коммутатора (рис. 85), представляющего собой вращающийся цилиндр, к которому прижимаются щетки. Соотношение между

Этот прибор позволяет изменять в широких пределах (то 0 до 100 гц) частоту переключения при сохранении высокой стабильности частоты и очень малого времени переключения.

Переключатели такого типа употребляются в потенциостатических и гальваностатических методах исследования электродных реакций [59].

3.3. Электролиз в ультразвуковом поле

Электролиз в ультразвуковом поле повышает качество гальванических покрытий при электроосаждении металлов, позволяет несколько снизить перенапряжение при выделении на электродах

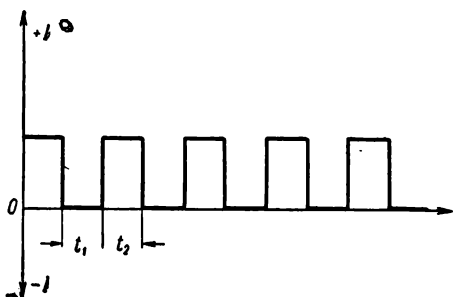


Рис. 84. Пульсирующий ток.

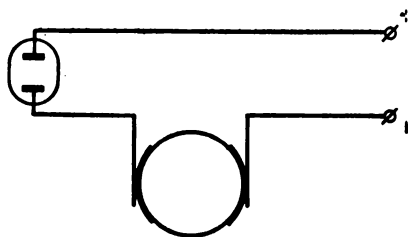


Рис. 85. Простейший коммутатор для генерации пульсирующего тока.

газообразных продуктов. Влияние ультразвукового поля на процесс электросинтеза до настоящего времени очень мало исследовано. По-видимому, следует ожидать, что ультразвуковое поле

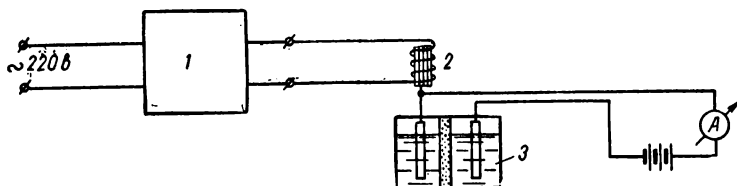


Рис. 86. Схема электролиза в ультразвуковом поле:
1 — ультразвуковой генератор; 2 — магнитостриктор; 3 — электролизер.

может оказывать существенное влияние на ход восстановительного процесса, поэтому в некоторых случаях наложение ультразвукового поля безусловно может оказать благоприятное влияние на процесс электролиза. Этот вопрос заслуживает тщательного исследования [86].

Наиболее эффективно для электродного процесса сообщать ультразвуковые колебания непосредственно электроду. Для этого электрод крепят к магнитострикторному преобразователю, питаемому током высокой частоты от ультразвукового генератора. В лабораторных условиях лучше всего использовать ультразвуковой генератор УЗГ-10.

Принципиальная схема электролиза в ультразвуковом поле представлена на рис. 86. Однако при такой схеме нельзя пропускать через электрод значительный ток во избежание разрушения электрода. Если необходимо подвести к электролизеру ультразвуковое поле большей мощности, электролизер делают металлическим и укрепляют магнитостриктор на дне электролизера. Такая конструкция позволяет, например, проводить электролиз органического вещества, находящегося в состоянии эмульсии, без дополнительного перемешивания раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Войткевич, Автореф. канд. дисс., М., 1949. — 2. Л. И. Антропов, ЖФХ, 24, 1428 (1950). — 3. Л. И. Антропов, Труды АН УССР, 1949, стр. 138. — 4. Ш. Свэн, Электрохимические методы получения органических соединений, ИЛ, 1951. — 5. М. Я. Фиошин, Э. А. Джафаров, Вестн. техн. и экон. информ., вып. 6, 22 (1964). — 6. М. Я. Фиошин, Л. И. Казакова, Хим. пром., № 10, 760 (1963). — 7. Н. Г. Бахчисарайцян, Э. А. Джафаров, Азерб. хим. ж., № 3, 109 (1962). — 8. A. Legendre, Chem. Ing. Techn., 34, № 5, 379 (1962). — 9. Н. Разина, Каталитические реакции в жидкой фазе, Изд. АН КазССР, 1963, стр. 207. — 10. В. В. Стендер, Производство хлора и щелочей, Госхимиздат, 1935.
11. Пат. ФРГ 1068675, 1960; Пат. ФРГ 85519, 1957; С. А., 53, 11070g (1959). — 12. Голл. пат. 71830, 1953; С. А., 47, 9191e (1953); Япон. пат. 7062, 1955; РЖХим, № 10, 35073 (1957). — 13. А. С. Фиалков, А. И. Бавер, Н. М. Сидоров, М. И. Чайкун, С. М. Рабинович, Усп. хим., 34, № 1, 132 (1964). — 14. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, Химтеорет, 1937. — 15. Р. McKee, K. Brockman, Trans. Electrochem. Soc., 62, 203 (1932). — 16. Л. И. Антропов, Т. И. Почекаева, ЖФХ, 27, 1711 (1953). — 17. W. Franse, A. Turk, J. Phys. Chem., 53, 422 (1949). — 18. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, 1959. — 19. Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии, Изд. «Мир», 1965. — 20. И. Кольтгоф, Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948.
21. Фтор и его соединения, под ред. Дж. Саймонса, т. 1, ИЛ, 1953, стр. 347. — 22. F. Dvorkak, Chem. průmysl, 15, № 6, 334 (1965). — 23. М. А. Калинин, В. В. Стендер, ЖПХ, 19, № 10—11, 1045 (1946). — 24. К. McElroy, пат. США 1253617, 1918. — 25. N. Schmeisser, F. Sartari, Chem. Ind. Tech., 30, 9 (1964). — 26. F. Ruehlen, G. Wills, H. Fox, J. Electrochem. Soc., 111, № 10, 1107 (1964). — 27. М. Дж. Аллен, Электродные процессы в органической химии, Госхимиздат, 1961, стр. 55. — 28. И. Л. Кнунянц, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 2, 238 (1957). — 29. Л. Н. Лаврищева, Н. М. Пржиягловская, В. Н. Белов, ЖОХ, 31, 2762 (1961). — 30. С. Фокин, ЖРФХО, 38, 413 (1906).

31. А. Е. Фаворский, А. И. Лебедева, ЖОХ, 8, 879 (1938). — 32. E. Muller, Z. Elektrochem., 16, 236 (1910). — 33. H. Law, J. Chem. Soc., 99, 1115 (1911); 1544 (1912). — 34. O. Slotterbeck, Trans. Electrochem. Soc., 92, 377 (1947). — 35. G. Trumpler, R. Schmid, Helv. Chim. Acta, 40, 1940 (1957). — 36. В. Г. Хомяков, Д. Я. Гусакова, А. С. Подберезина, сб. «Исследования в области электрохимии», МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1961, стр. 41. — 37. А. П. Томилов, Ю. Д. Смирнов, М. Т. Куликов, С. Л. Варшавский, Хим. пром., № 5, 329 (1965). — 38. И. И. Арямова, Автореф. канд. дисс., М., 1950. — 39. Англ. пат. 629042, 1949. — 40. D. Graham, J. Am. Chem. Soc., 68, 301 (1946).
41. М. Фокин, М. Куртепов, В. Журавлев, А. Виноградов, Зав. лаб., 26, 219 (1960). — 42. А. Самилин, Е. Зидаш, Зав. лаб., 26, 223 (1960). — 43. M. Allen, Anal. Chem., 22, 804 (1950). — 44. М. С. Сытылин, Зав. лаб., 26, 1424 (1960). — 45. C. Holten, Acta. Chem. Scand., 15, 956 (1961). — 46. C. Caldwell, R. Parker, H. Dieh, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 332 (1944). — 47. J. Lingane, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 332 (1945). — 48. C. Penzance, D. Pompeo, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 21, 178 (1949). — 49. J. Lingane, J. Jones, Anal. Chem., 22, 1169 (1950). — 50. R. Lamphere, L. Rodgers, Anal. Chem., 22, 463 (1950).
51. R. Lamphere, Anal. Chem., 23, 258 (1951). — 52. R. Schindler, H. Will, L. Hollek, Z. Elektrochem., 63, 596 (1959). — 53. Ю. Клячко, Ю. Лабутьев, В. Мильчев, Зав. лаб., 26, 217 (1960). — 54. М. С. Сытылин, ЖФХ, 38, 518 (1964). — 55. Б. Б. Дамаскин, ЖФХ, 32, 2199 (1958). — 56. Г. А. Тедорадзе, ЖФХ, 38, 334 (1964). — 57. M. Kalousek, Coll. Czech. Chem. Comm., 13, 105 (1948). — 58. M. Kalousek, M. Rálek, Coll. Czech. Chem. Comm., 19, 1099 (1954). — 59. Б. Б. Дамаскин, Принципы современных методов изучения электрохимических реакций, Изд. МГУ, 1965. — 60. К. Швабе, Основы техники измерения pH, ИЛ, 1962.
61. П. Тутунцић, П. Путанов, Гласник Хем. друштва, 21, № 5, 257 (1956). — 62. L. Mukherjee, J. Am. Chem. Soc., 79, 4040 (1957). — 63. R. Larson, R. Iwamoto, R. Adams, Anal. Chim. Acta, 25, 371 (1961). — 64. H. Chateau, M. Moncet, Compt. rend., 256, № 7, 1504 (1963). — 65. П. Тутунцић, П. Путанов, Гласник Хем. друштва, 21, № 1, 19 (1956). — 66. M. Mandel, P. Decroly, Nature, 182, № 4638, 794 (1958). — 67. C. Ligny, A. Wienoke, Rec. trav. Chim., 79, 268 (1960). — 68. H. Taniguchi, G. Jauz, J. Phys. Chem., 61, 688 (1957). — 69. А. Шкодин, Л. Каркузак, Укр. хим. ж., 27, 48 (1961). — 70. H. Ulich, G. Spiegel, Z. phys. Chem., 178, 187 (1937).
71. Ch. Mann, Anal. Chem., 36, 2425 (1964). — 72. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауер, ИЛ, 1956. — 73. K. Haufe, Z. Elektrochem., 46, 348 (1940). — 74. F. A. Hochstein, G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 71, 2257 (1949). — 75. Современные методы эксперимента в органической химии, под ред. И. Л. Кнунянца, Госхимиздат, 1960. — 76. З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Э. А. Мазниченко, ЖФХ, 31, вып. 9, 2042 (1957). — 77. McCoy, Moore, J. Am. Chem. Soc., 33, 273 (1911). — 78. G. Porter, J. Chem. Soc., 1954, 760. — 79. R. Robinson, R. Stokes, Electrolyte Solutions, London, 1955. — 80. С. М. Мельников, Ртуть, Металлургиздат, 1951.
81. Н. В. Федорович, Б. Б. Дамаскин, Руководство к практикуму по теоретической электрохимии, ч. 1, Изд. МГУ, 1965. — 82. П. П. Пугачевич, Техника работы со ртутью в лабораторных условиях, Госхимиздат, 1961. — 83. В. А. Пьянков, ЖПХ, 11, 6, 931 (1938). — 84. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1955. — 85. G. V. Porter, J. Chem. Soc., 1954, 760. — 86. Ф. И. Кукоз, Л. И. Антропов, ЖФХ, 32, 2294 (1958). — 87. А. И. Левин, А. В. Помосов, Лабораторный практикум

Литература

- по теоретической электрохимии, Изд. «Металлургия», 1966, стр. 177.—88. А. Н. Фрумкин, Л. Н. Некрасов, ДАН СССР, 126, № 1, 115 (1959).—89. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1952, стр. 50.—90. Л. Н. Некрасов, Н. П. Березина, Теория и практика электрографического анализа, Изд. «Штиинца», Кишинев, 1962, стр. 289.
91. В. Г. Хомяков, А. П. Томилов, Авт. свид. 114840, 1958.—92. Ф. И. Кукоз, С. А. Семенченко, Электрохимия, 2, 74 (1966).—93. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1936, 773.—94. Е. К. Вейстрем, П. А. Ребиндер, ДАН СССР, 8, 329 (1949).—95. Б. С. Красиков, Потенциалы нулевого заряда металлов и сплавов, ЛДНТП, 1963.—96. Б. Е. Казаринов, Н. А. Балашова, ДАН СССР, 157, 1174 (1964).—97. Е. М. Кучинский, Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 14, 441 (1940).—98. Б. С. Красиков, В. Л. Хейфец, ЖФХ, 31, 1992 (1957).—99. Э. О. Аязян, ДАН СССР, 100, 473 (1955).—100. Е. А. Укше, А. И. Левин, ДАН СССР, 105, 119 (1955).
101. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая, Электрохимия, 2, 329 (1966).—102. Н. М. Кожевникова, А. Л. Ротинян, Электрохимия, 1, 664 (1965).—103. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ЖФХ, 33, 441 (1959).—104. М. С. Грилихес, Б. С. Красиков, Вестн. ЛГУ. Сер. физ. и хим., № 22, 131 (1965).—105. В. А. Кузнецов, Л. С. Загайнова, ЖФХ, 35, 1640 (1961).—106. В. А. Смирнов, Л. И. Антропов, Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 34, 1956, стр. 48.—107. Справочник химика, т. III, 2-е изд., Изд. «Химия», стр. 547.—108. К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, 1954.—109. В. О. Рейхсфельд, В. Л. Рубан, И. Е. Саратов, В. В. Королько, Лабораторный практикум по технологии основного органического синтеза, Изд. «Химия», 1966, стр. 151—152.
-

Раздел второй

КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава III

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КРАТНЫХ УГЛЕРОД- УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Органические соединения, имеющие в своей молекуле кратные углерод-углеродные связи, в большинстве случаев могут быть восстановлены электрохимическим путем. Однако в зависимости от строения молекулы реакционная способность кратных связей существенно различна, их восстановление протекает по разным механизмам и требует соответственно различных условий для электровосстановления.

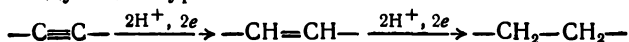
По характеру электрохимической активности ненасыщенные соединения могут быть разбиты на три основные группы. К первой группе следует отнести соединения с изолированными кратными связями, т. е. те соединения, в которых кратная связь отделена по крайней мере двумя атомами углерода от другой кратной связи или какой-либо функциональной группы, обладающей достаточно заметными электроноакцепторными свойствами.

Совершенно иная реакционная способность кратной углерод-углеродной связи проявляется в соединениях, в которых либо имеется сопряженная система кратных связей, либо кратная связь находится в непосредственной близости к функциональной группе, обладающей отчетливыми электроноакцепторными свойствами.

Несколько особняком стоят ароматические соединения, а также небензойные ароматические соединения. Электровосстановление этих соединений имеет свои специфические особенности и их катодное восстановление следует рассматривать самостоятельно. Также самостоятельно мы рассмотрим электровосстановление ненасыщенных гетероциклических соединений, которые в некоторых случаях ведут себя подобно ароматическим системам.

1. СОЕДИНЕНИЯ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СВЯЗЯМИ

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



В определенных условиях гидрирование может быть остановлено на стадии этиленового соединения. Восстановление ацетиленовых соединений до этиленовых имеет важное значение в препаративной органической химии, поэтому изучению этого процесса посвящено большое количество исследований [1].

1.1. Механизм электровосстановления ацетиленовых связей

Механизм электровосстановления ацетиленовых соединений в значительной степени зависит от общей структуры соединения. Изолированные ацетиленовые связи восстанавливаются каталитически адсорбированным водородом. В таких случаях процесс электровосстановления принципиально не отличается от каталитического гидрирования в жидкой фазе [2]. Применение метода кривых заряжения для изучения механизма реакции каталитического и электрохимического восстановления ацетиленовых спиртов показало, что электровосстановление последних протекает через адсорбированный водород [3, 4].

По рассмотренному механизму происходит электровосстановление на платине, палладии, никеле, кобальте и других металлах, обладающих низким перенапряжением водорода.

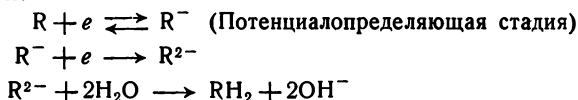
Механизм гидрирования ацетиленовых соединений на меди и серебре не подвергался столь тщательному исследованию, однако высказывались предположения, что активную роль в этом процессе играют промежуточные металлорганические комплексы [5—8].

Одним из доказательств этого является, например, образование медьорганического соединения при электровосстановлении диметилацетиленилкарбинола на меди. Это соединение разрушается при насыщении раствора, полученного после восстановления, двуокисью углерода и отделяется в виде осадка состава C_5H_7OSu [6]. В свете этих представлений пониженная способность к восстановлению фенилацетиленилкарбинола объясняется непрочностью образуемых им металлорганических комплексов [9].

Ацетиленовые соединения, имеющие в молекуле двойные связи или электроакцепторные функциональные группы, сопряженные с ацетиленовыми связями, восстанавливаются на катодах с высоким перенапряжением водорода (медь, ртуть и т. п.) по электронному механизму. Такие соединения восстанавливаются на капельном ртутном катоде; последнее обстоятельство позволило детально изучить механизм их электровосстановления [10—17].

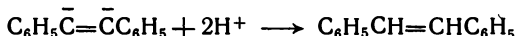
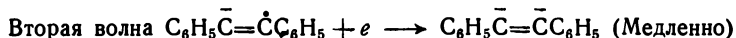
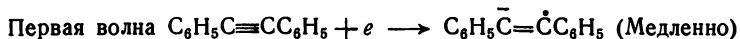
Например, в водном растворе диоксана фенилацетилен и дифенилацетилен восстанавливаются на капельном ртутном катоде с образованием одной четырехэлектронной независимой от pH волны, что свидетельствует о том, что в изученных условиях восстановление протекает в одну стадию до полного насыщения ацетиленовой связи.

Механизм восстановления в данном случае может быть выражен схемой:

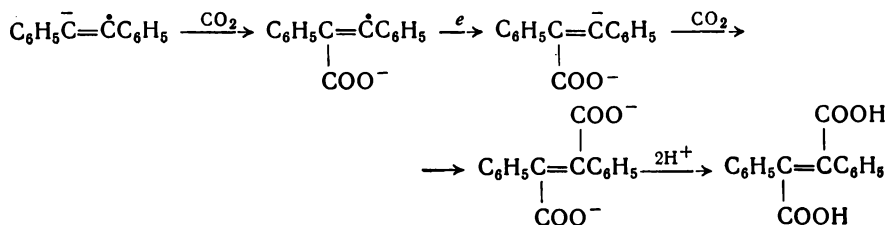


В результате образуется этиленовое соединение, для восстановления которого требуется менее отрицательный потенциал, поэтому оно немедленно восстанавливается далее до предельного соединения.

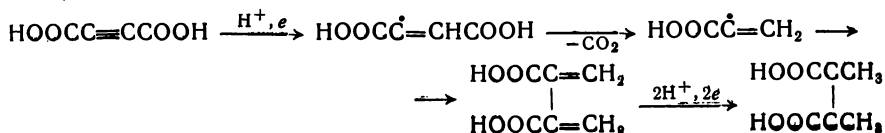
Несколько меняется механизм восстановления в некоторых неводных растворителях, например диметилформамиде [10, 11, 18]. В этом растворителе процесс протекает с образованием промежуточных анион-радикалов, о чем свидетельствует появление на полярограмме двух одноэлектронных волн. Восстановление дифенилацетилена в этих условиях протекает по уравнениям



Устойчивость анион-радикала экспериментально подтверждает ся образованием дифенилмалеинового ангидрида и дифенилфумаровой кислоты при электровосстановлении дифенилацетилена в присутствии двуокиси углерода. Процесс образования дифенилфумаровой кислоты можно представить следующей схемой [10]:



Восстановление ацетилендикарбоновой кислоты протекает по аналогичной схеме, но образующийся анион-радикал неустойчив и декарбоксилируется [15]; возникающие при этом радикалы димеризуются и димерный продукт восстанавливается при том же потенциале:



1.2. Влияние условий электролиза

Материал электрода. Природа продуктов восстановления в значительной степени определяется выбором материала катода.

На катодах из платины, платинированной платины, палладия, никеля и кобальта восстановление протекает, как правило, без остановки на стадии этиленового соединения и при этом образуется смесь как этиленового, так и предельного соединения [6, 9, 19—25]. Однако в силу того, что ацетиленовая и этиленовая связи гидрируются с разными скоростями и при различных потенциалах

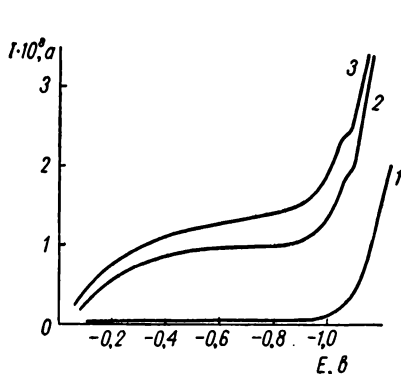


Рис. 87. Поляризационные кривые платинового катода:

1 — в 2% растворе едкого кали;
2 — то же + 0,5 г/л бутиндиола;
3 — то же + 0,5 г/л бутиндиола.

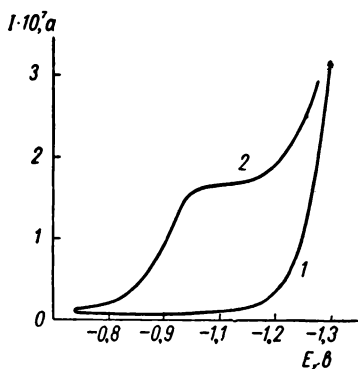


Рис. 88. Поляризационные кривые медного катода:

1 — в 2% растворе едкого кали и то же + 0,5 г/л бутиндиола; 2 — в 2% растворе едкого кали + 0,5 г/л бутиндиола.

(рис. 87) [8, 20] оказывается возможным селективное восстановление до этиленового соединения при электролизе с контролируемым потенциалом.

Наиболее пригодными электродными материалами для селективного гидрирования ацетиленовых соединений до этиленовых являются медь, серебро и медно-серебряные сплавы [6, 7, 9, 20—22, 24, 26—43]. На этих металлах практически не происходит восстановления двойных связей, в то время как ацетиленовые связи восстанавливаются с достаточно большой скоростью (рис. 88).

Для успешного электровосстановления огромную роль играет подготовка поверхности катода. Для создания активной поверхности медный катод перед началом работы рекомендуется предварительно окислить путем прокаливания в пламени горелки. Возможное образование окислов меди на поверхности катода при такой его обработке способствует образованию ацетиленидов меди, роль которых в качестве промежуточных металлорганических соединений отмечалась выше. Во время работы медный электрод

быстро теряет активность и его активацию окисдированием 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 азотнокислого серебра, на несколько минут. Такой катод может быть применен в нескольких последовательных опытах без какой-либо дополнительной обработки. Однако по-видимому, и в случае употребления медно-серебряных катодов невозможно обеспечить длительную работу электрода без проведения процесса активации.

Соединения, имеющие сопряженную ацетиленовую связь, как уже отмечалось ранее, восстанавливаются на ртути [12—15, 18], причем происходит полное насыщение ацетиленовой связи. Эти соединения так же восстанавливаются амальгамами щелочных металлов [26]. При электролизе на ртути наблюдается образование тяжелых ртутьорганических соединений [6, 9, 21, 22].

Кроме ртути для электровосстановления соединений с сопряженными ацетиленовыми связями можно применять и другие катоды с высоким перенапряжением, например цинк [44, 45]. Цинковый электрод, однако, быстро теряет свою активность, и для достижения стабильной работы в электролит рекомендуется добавлять соли цинка, а также встряхиванием катода периодически удалять осевшую на катоде цинковую губку.

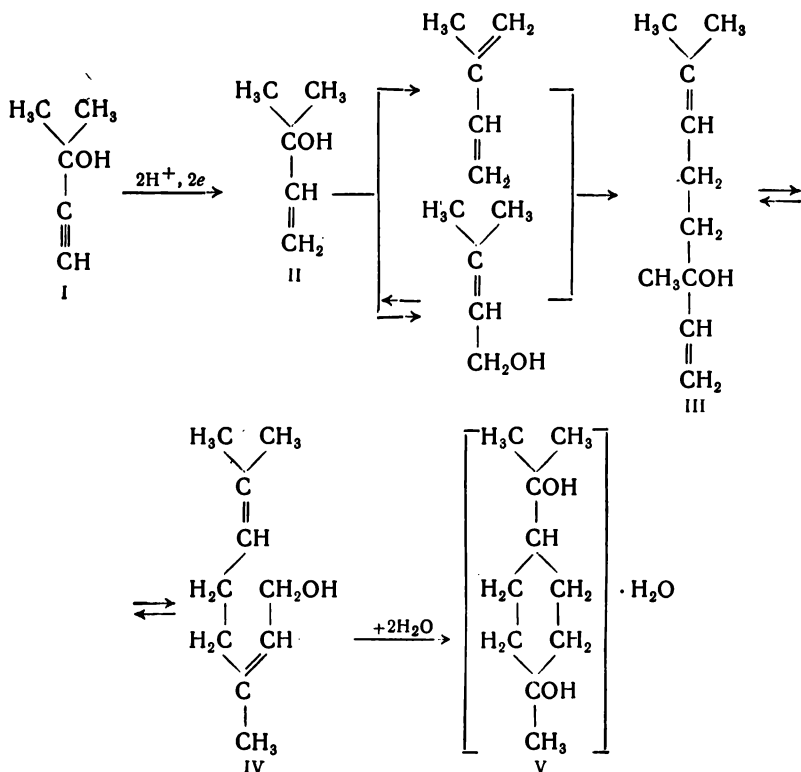
Плотность тока. На платиновом катоде повышение плотности тока способствует восстановлению до предельного соединения [46]. При гидрировании винилацетилена на амальгамированном медном катоде при повышении плотности тока от 0,01 до 0,02 a/cm^2 наблюдается значительное увеличение образования смолоподобных продуктов, которые оседают на поверхности катода, приводя к снижению выхода продуктов гидрирования от 45 до 36% по веществу. На вращающемся никелевом катоде при удвоении плотности тока выход продуктов восстановления 5-децина снижается с 75 до 50% [47]. Снижение выхода продуктов восстановления с увеличением плотности тока наблюдалось при электровосстановлении бутиндиола на медно-серебряном катоде [43]. Авторы объясняют это явление повышением катодного потенциала и приводят следующую зависимость выхода бутендиола от катодного потенциала:

Потенциал катода, в	—1,50	—1,40	—1,30	—1,20
Выход бутендиола по току, % . . .	55,0	57,5	65,8	76,7

В связи с изложенным, селективное гидрирование ацетиленовых соединений обычно проводят при плотностях тока, не превышающих 0,01—0,02 a/cm^2 [28, 31, 33, 34, 38—42].

Выбор электролита и растворителя. Отмечается отсутствие принципиальной разницы в применении щелочного или кислого электролита для гидрирования тройной связи [47, 48]. Например, ацетилен одинаково гидрируется до этилена как в 10% серной кислоте, так и 10% растворе едкого натра [47].

Однако многие этиленовые соединения неустойчивы в кислых растворах и подвергаются дальнейшим превращениям. Например, при электровосстановлении ацетилена в 65% серной кислоте образующийся этилен взаимодействует с серной кислотой с образованием этилсерной кислоты, при гидролизе которой получается этиловый эфир [46]. Еще более сложные реакции наблюдаются при электровосстановлении ацетиленовых спиртов в кислых растворах [49, 50]. Так, при электровосстановлении диметилацетиленилкарбинола (I), кроме диметилвинилкарбинола (II), наблюдается образование линалоола (III), гераниола (IV) и терпингидрата (V), возникновение которых является результатом ряда превращений диметилвинилкарбинола в соответствии с уравнениями:



Поэтому во избежание возможных дальнейших превращений обычно процесс электровосстановления проводят в слабощелочной среде, применяя в качестве электролита разбавленный водный раствор едкого натра [6, 7, 24—26, 30, 32, 35, 36, 41], едкого калия [20, 33, 43] или бикарбоната натрия [19, 28, 37—39, 42]. При этом отмечается отсутствие различий в продуктах восстановления как в щелочных, так и в содовых растворах [9]. В качестве анолита можно применять также водный раствор хлористого натрия и таким образом использовать анодный процесс для одновременного получения хлора [51].

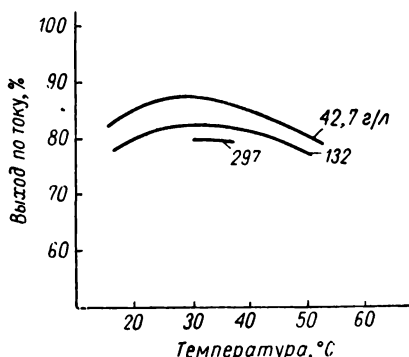


Рис. 89. Зависимость выхода бутендиола на серебре при плотности тока $0,05 \text{ а/см}^2$ от температуры при различных концентрациях (в г/л) бутиндиола.

Ввиду того, что большинство ацетиленовых соединений слабо растворимо в воде, рекомендуется добавлять в электролит растворитель, в качестве которого обычно применяют этиловый спирт [7, 26, 30, 32, 35, 39, 41]. Для полярографических исследований употреблялись водные растворы этилового спирта [13] и диоксана [11, 12, 14], а также безводный диметилформамид [10, 18].

Концентрация восстанавливаемого вещества. Несмотря на то что для достижения максимальной скорости процесса и устра-

нения концентрационных явлений желательно работать с возможно высокими концентрациями органического вещества, при повышенных концентрациях, однако, наблюдается ряд побочных процессов, приводящих к уменьшению выхода этиленовых соединений. Так, при электровосстановлении диметилацетиленилкарбинола (I) найдена следующая зависимость выхода диметилвинилкарбинола (II) от концентрации восстанавливаемого вещества [9, 31]:

Концентрация I, г/л .	50	100	150	200
Выход II, %	78,3	72,6	73,0	69,5

Хотя наибольшая скорость гидрирования наблюдается при концентрации 150 г/л, уменьшение концентрации восстанавливаемого вещества способствует образованию диметилвинилкарбинола. Повышение концентрации бутиндиола в растворе уменьшает выход бутендиола [43].

В связи с указанной тенденцией в большинстве работ не изучалось влияние концентрации восстанавливаемого вещества на процесс восстановления и употреблялись разбавленные растворы с концентрацией не более 5—10% [6, 7, 26, 28, 30, 32, 33, 41, 42].

Отмечается, что перемешивание раствора благоприятно сказывается на процессе восстановления.

Температура. Изменение температуры в большинстве случаев мало влияет на ход процесса. При восстановлении диметилацетиленилкарбинола [28] продукты электролиза существенно не меняются при изменении температуры от 15 до 50°С. Не меняются они и при изменении температуры от 0 до 80°С в процессе восстановления бутиндиола [33] и в пределах температур от 20 до 80°С при восстановлении ацетиленовых углеводородов на губчатом никелевом катоде [47]. При электровосстановлении бутиндиола на серебре оптимальный выход бутендиола достигается при температуре около 30°С (рис. 89). По мере повышения температуры значительно возрастают потери гидрируемого вещества в результате испарения и наблюдается образование смолообразных продуктов [9], поэтому для получения чистых продуктов желательно применение невысоких температур.

1.3. Влияние строения вещества

В табл. 10 представлены результаты электровосстановления различных ацетиленовых углеводородов. Как следует из таблицы, 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 [26]. Удлинение углеродного скелета и особенно разветвление углеродной цепи ацетиленового соединения приводят к некоторому увеличению потенциала восстановления ацетиленовой связи, что обусловлено, по-видимому, пространственными затруднениями [14].

Наиболее детально изучено электролитическое восстановление ацетиленовых спиртов и их ацеталей (табл. 11).

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 [20, 43].

Состав продуктов электролиза существенно усложняется при восстановлении веществ с двумя сопряженными ацетиленовыми связями или при сопряжении этиленовой и ацетиленовой связи. В этих случаях в качестве промежуточных продуктов восстановления образуются диены, которые подвергаются внутримолекулярным перегруппировкам и способны дегидратироваться. Указанные вторичные процессы приводят в конечном итоге

Электровосстановление

Исходное вещество	Продукт восстановления	Условия	
		материал катода	температура, °C
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$; CH_3CH_3	Pt	—
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{OH}$	Pt	—
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Co, Ni	—
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Zn	—
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	Cu (Pt)	—
	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	Cu (Pt)	20
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Hg	—
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Hg	—
$\text{CH}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	Hg	—
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Hg	—
$\text{CH}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	Hg	—
$\text{CH}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	Hg	—
$\text{CH}_3=\text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	Cu	—
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	Cu — Hg	—
	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	Ni	—
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}_3$	Hg	—
		Hg	—
		Hg	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	Hg	—
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	Hg	—
$\text{CH}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CHCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CHCH}_3$	Hg	—
$\text{CH}\equiv\text{CC}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}_5\text{H}_{11}$	Ni	20—80
$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Hg	—

* Выход по веществу.

ацетиленовых углеводородов

электролиз		плотность тока, а/см ²	потенциал полу- волны восстано- вления, в	Выход по току, %	Лите- ратура
среда					
электролит	растворитель				
HCl; NaOH	—	—	—	—	[48, 60, 61]
65 % H ₂ SO ₄	—	—	—	—	[46]
NaOH	—	—	—	—	[25]
—	—	—	—	—	[45]
Na ₂ CO ₃	—	0,01—0,015	—	95,8 *	[34]
—	—	—	—	100 *	[27]
(C ₂ H ₅) ₄ NBr	—	—	—2,23	—	[12]
(C ₄ H ₉) ₄ NBr	75 % диоксан	—	—2,4	—	[14]
(C ₂ H ₅) ₄ NBr	—	—	—2,27	—	[12]
(C ₄ H ₉) ₄ NI	75 % диоксан	—	—2,63	—	[14]
(C ₄ H ₉) ₄ NI	То же	—	—2,51	—	[14]
(C ₄ H ₉) ₄ NI	» »	—	от —2,61 до —2,62	—	[14]
5 % NaOH	C ₂ H ₅ OH	0,02	—	20	[26]
5 % NaOH	C ₂ H ₅ OH	0,02	—	42	[26]
5 % NaOH	C ₂ H ₅ OH	—	—	20—22	[26]
5 % NaOH	C ₂ H ₅ OH	—	—	42	[26]
(C ₄ H ₉) ₄ NI	Диоксан	—	E ₁ = —2,07 E ₂ = —2,55	—	[12]
(C ₄ H ₉) ₄ NI	Диметил- формамид	—	E ₁ = —1,74 E ₂ = —2,22	—	[18]
(C ₄ H ₉) ₄ NI	75 % диоксан	—	от —2,60 до —2,61	—	[14]
(C ₄ H ₉) ₄ NI	То же	—	—2,80	—	[14]
(C ₄ H ₉) ₄ NI	» »	—	от —2,55 до —2,56	—	[14]
H ₂ SO ₄ ; KOH	95 % C ₂ H ₅ OH	—	—	65	[47]
(C ₄ H ₉) ₄ NI	75 % диоксан	—	—2,56	—	[14]

Глава III. Электровосстановление кратных углерод-углеродных связей

Исходное вещество	Продукт восстановления	Условия	
		материал катода	температура, °C
$\text{CH}\equiv\text{CC}=\text{CH}_2$ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Hg	—
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Ni	20—80
$\text{C}_3\text{H}_7\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Hg	—
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$	Ni	20—80
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}=\text{CH}_2$ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Hg	—
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Hg	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}=\text{CH}_2$ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Hg	—
<i>цис</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9$	<i>цис</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHC}_4\text{H}_9$	Ni	20—80
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Ni	20—80
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Hg	—
	$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ C}_6\text{H}_5 \text{ C}_6\text{H}_5 \text{ C}_6\text{H}_5$	Hg	—
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 + \text{CO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ C C O O	Hg	—
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{COOH})=\text{C}(\text{COOH})-\text{C}_6\text{H}_5$		

1. Соединения с ацетиленовыми связями

Продолжение

электролиза		плотность тока, а/см ²	потенциал полу- волны восстано- вления, в	Выход по току, %	Лите- ратура
электролит	растворитель				
(C ₄ H ₉) ₄ Ni	75 % диоксан	—	от —2,58 до —2,59	—	[14]
H ₂ SO ₄ ; KOH	95 % C ₂ H ₅ OH	—	—	—	[47]
(C ₄ H ₉) ₄ Ni	70 % диоксан	—	—2,376	—	[11, 12]
H ₂ SO ₄ ; KOH	95 % C ₂ H ₅ OH	—	—	80	[47]
(C ₄ H ₉) ₄ Ni	75 % диоксан	—	от —2,83 до —2,84	—	[14]
(C ₄ H ₉) ₄ Ni	То же	—	от —2,54 до —2,55	—	[14]
(C ₄ H ₉) ₄ Ni	75 % диоксан	—	—2,82	—	[14]
H ₂ SO ₄ ; KOH	95 % C ₂ H ₅ OH	—	—	75	[47]
H ₂ SO ₄ ; KOH	95 % C ₂ H ₅ OH	—	—	80	[47]
(C ₄ H ₉) ₄ Ni	80 % C ₂ H ₅ OH	—	—2,195	—	[11, 12]
(C ₄ H ₉) ₄ Ni	75 % диоксан	—	—	—	[10]
(C ₄ H ₉) ₄ Ni	То же	—	—	—	[10]

Электровосстановление ацетиленовых

Исходное вещество	Продукт восстановления
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{C}\equiv\text{CH} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \diagup \text{CH} \text{---} \text{C}\equiv\text{CH} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \diagup \text{CH} \text{---} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{C}\equiv\text{CH} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

* Выход по току.

1. Соединения с ацетиленовыми связями

Таблица 11

спиртов и их ацеталей

Условия электролиза				Выход по веществу, %	Литература
материал катода	среда		плотность тока, а/см ²		
	электролит	растворитель			
Ag	NaOH	H ₂ O	—	—	[33]
Cu — Ag	2% KOH	H ₂ O	0,01	90 *	[20, 43]
Cu	Na ₂ CO ₃	H ₂ O	0,005—0,01	95	[6, 9, 21, 22, 28]
Cu — Ag	—	—	—	87	[31]
Ag	—	—	—	—	[24, 39]
Ni (губчатый)	—	—	—	—	[3, 6]
Pt (платинир.)	H ₂ SO ₄	H ₂ O	—	—	[49, 50]
Cu	—	—	—	46	[6]
Pt (платинир.)	—	—	—	46	[6]
Cu — Ag	Na ₂ CO ₃	H ₂ O	—	59,6—63,4	[9]
Cu — Ag	NaOH	C ₂ H ₅ OH	—	—	[40]
Cu	—	—	—	—	—
Cu — Ag	Na ₂ CO ₃	C ₂ H ₅ OH	—	—	[35]
Cu — Ag	—	—	—	80—90	[5]
Cu	Na ₂ CO ₃	—	0,005—0,02	57—60	[19, 38]
Cu — Ag	NaOH	—	—	75—80	[37]
Cu — Ag	NaOH	C ₂ H ₅ OH	—	80—82	[32]
Cu	NaOH	C ₂ H ₅ OH	—	60—65	[32]
Cu	NaHCO ₃	—	0,0005—0,001	60—70	[39]
Cu	—	—	—	—	—
Cu — Ag	1% NaOH	C ₂ H ₅ OH	—	—	[40]

Исходное вещество	Продукт восстановления
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}\equiv\text{CH} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{Cyclohexane ring} \text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{Cyclohexane ring} \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{изо-C}_3\text{H}_7 \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{C}\equiv\text{CH} \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{изо-C}_3\text{H}_7 \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}\equiv\text{CH} \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9 \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{C}\equiv\text{CH} \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9 \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{изо-C}_8\text{H}_{11} \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{C}\equiv\text{CH} \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{изо-C}_8\text{H}_{11} \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$

1. Соединения с ацетиленовыми связями

Продолжение

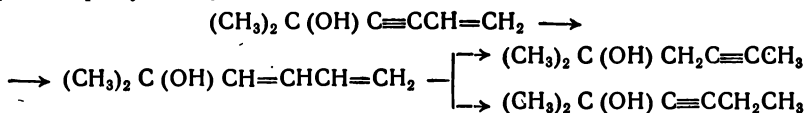
Условия электролиза					
материал катода	среда		плотность тока, а/см ²	Выход по веществу, %	Лите- ратура
	электролит	растворитель			
Cu` Cu — Ag	1% NaOH	C ₂ H ₅ OH	—	—	[40]
Cu — Ag	1% NaOH	C ₂ H ₅ OH	—	52	[30]
Cu	1% NaHCO ₃	—	—	88—89	[36, 42]
Cu — Ag	1% NaHCO ₃	C ₂ H ₅ OH	—	—	[40]
Cu — Ag	1% NaHCO ₃	C ₂ H ₅ OH	—	—	[40]
Cu — Ag	1% NaHCO ₃	C ₂ H ₅ OH	—	—	[40]
Cu — Ag Cu	NaOH	C ₂ H ₅ OH	—	—	[34, 41]
Cu — Ag	1% NaHCO ₃	C ₂ H ₅ OH	—	—	[40]
Cu — Ag	—	—	—	—	[5]
Cu Cu — Ag	NaOH	—	—	—	[7]

Таблица 12

Электровосстановление прочих ацетиленовых соединений

Исходное вещество	Продукт восстановления	Условия электролиза			Литература
		материал катода	pH раствора	потенциал полувольного восстановления, в	
$\text{CH}_2\text{BrC}\equiv\text{CH}$	—	Hg	5,45 9,10	—0,84 —0,91	[13]
$\text{HOOC}\equiv\text{CCOOH}$	$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{CHCH} \quad \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Hg	—	—	[15]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\equiv\text{CCOOH}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{OOC} \quad \text{CHCH} \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Hg	—	—	[15]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\equiv\text{CCOOC}_2\text{H}_5$	—	Hg	—	—	[15]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCHO}$	—	Hg	1,3 4,9 7,2 8,6	—0,64 —0,84; —1,30 —0,95; —1,25 —1,25	[13]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOC}_2\text{H}_5$	—	Hg	1,3 4,9 7,2 8,6	—0,53; —0,96 —0,74; —1,06 —0,89; —1,08 —1,08; —1,57	[13]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	—	Hg	1,3 7,2 8,6 11,3	—0,39 —0,73 —0,85 —0,93	[13]

к образованию сложной смеси продуктов. Например, при гидрировании винилацетиленилдиметилкарбинола образуется диметилбутадиенилкарбинол, который в силу своей нестабильности частично изомеризуется с образованием смеси по крайней мере трех изомерных продуктов [5]:



Аналогичные превращения, осложненные дегидратацией, наблюдаются при электровосстановлении диметил-2,7-октадин-3,5-диола-2,7 [41].

Прочие производные ацетиленовых соединений изучены мало (табл. 12).

Ацетиленовые связи, активированные полярными группами (COOH ; CO ; CH_2Br), восстанавливаются на ртутном капельном катоде при потенциалах, значительно более положительных, чем необходимы для углеводородов с сопряженными двойными и тройными связями.

Интересные процессы гидродимеризации наблюдаются при электровосстановлении ацетилендикарбоновой кислоты и ее моноэтилового эфира [15] (см. стр. 140).

2. СОЕДИНЕНИЯ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ ЭТИЛЕНОВЫМИ СВЯЗЯМИ

Сведения об электрохимическом восстановлении изолированных этиленовых связей чрезвычайно ограничены. Систематические исследования механизма их электровосстановления почти отсутствуют. Такое положение можно объяснить тем, что реакции этого типа достаточно эффективно осуществляются при каталитических процессах; целесообразность использования электролиза для препаративных целей, как правило, не очевидна, поэтому в большинстве случаев изучение электровосстановления изолированных двойных связей носило чисто теоретический характер.

Исследование кривых заряжения однозначно показывает, что восстановление изолированных связей протекает главным образом через адсорбированный водород [52—54]. Введение в раствор каталитических ядов приводит к существенному торможению [55—59], а иногда к полному прекращению восстановительного процесса. Однако на основании того, что под действием каталитических ядов (мышьяк) в кислой среде не удается полностью подавить восстановление этиленовых связей, Кулакова и Шашкина [55, 57] высказали предположение, что в кислых растворах восстановление протекает одновременно как через сорбированный водород, так и по электронному механизму. Введение ядов должно

подавлять только каталитический процесс, протекающий через сорбированный водород. Такое представление о характере электрохимического процесса является весьма любопытным, однако приведенное доказательство нельзя считать достаточно строгим и, по-видимому, оно требует более веских подтверждений, так как в свете рассмотренных предположений трудно объяснить тот факт, что в кислых растворах соединения с изолированными связями совершенно не восстанавливаются на металлах с высоким перенапряжением водорода, например на ртути [60].

2.1. Влияние условий электролиза

Материал электрода. Для электровосстановления изолированных этиленовых связей можно применять электроды только с низким перенапряжением водорода (палладий, платина, никель) и, по-видимому, решающим фактором в данном процессе является структура поверхности катода.

Например, согласно данным Петерсена [61], спиртовые растворы олеиновой кислоты не восстанавливаются на гладкой платине, а на гладком никеле выход стеариновой кислоты не превышает 15—20%. Однако если в качестве катодов использовать пластины из платинированной платины, палладиевые электроды, покрытые слоем палладиевой черни, или, наконец, никелевые электроды, покрытые губчатым никелем [62, 63], то гидрирование олеиновой кислоты протекает со значительной скоростью.

Фокин [64] применил пористый графитовый цилиндр, через который продавливался спиртовой раствор олеиновой кислоты. Для нанесения слоя активного никеля в катодит были добавлены соли никеля, из которых никель осаждался на катоде в виде тонкодисперсной никелевой губки. Можно также в качестве катода применять никелевую сетку, покрытую гальваническим никелем. В последнем случае восстановление олеиновой кислоты протекает с выходом по току выше 80%. Попытки электровосстановления изолированных этиленовых связей в различных ненасыщенных органических кислотах на свинце, ртути, железе, меди и цинке, а также на катодах, покрытых губчатым оловом, молибденом, титаном и ванадием [61], не дали положительных результатов.

Интересно отметить, что восстановительная способность как никеля, так и других губчатых металлов (палладий, платина) заметно понижается при длительной работе. При нагревании из таких потерявших активность катодов возгоняется белое кристаллическое вещество, адсорбция которого на поверхности катода, по-видимому, и вызывает наблюдаемую пассивацию [64].

Выбор электролита и растворителя. Восстановление изолированных кратных связей может быть осуществлено как в кислых,

так и в щелочных растворах. На рис. 90 представлены кривые заряжения электрода из платинированной платины в присутствии аллилового спирта [53]. В щелочном растворе кривая заряжения идет заметно ниже, поэтому можно сделать вывод о том, что скорость электровосстановления аллилового спирта в щелочном растворе ниже, чем в кислом. По-видимому, этим обстоятельством и можно объяснить тот факт, что большинство исследователей применяли для электровосстановления этого класса соединений кислые растворы [61, 64—69].

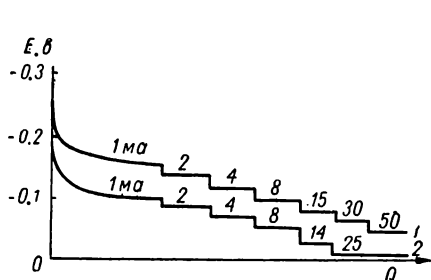


Рис. 90. Кривые заряжения на платиновом катоде в присутствии аллилового спирта:

1—1 н. раствор H_2SO_4 ; 2—1 н. раствор NaOH .

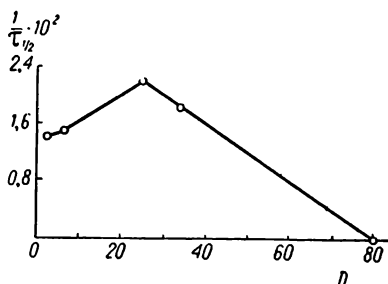


Рис. 91. Зависимость скорости гидрирования аллилового спирта от диэлектрической постоянной растворителя ($\tau_{1/2}$ — время полугидрирования).

В процессе электровосстановления этиленовых связей очень важно правильно выбрать растворитель. Согласно данным Антропова и Почекаевой [52], наибольшая скорость электровосстановления достигается в том случае, когда диэлектрическая постоянная растворителя близка к диэлектрической постоянной восстанавливаемого вещества. Этот вывод хорошо подтверждает рис. 91, где приведены данные скорости гидрирования аллилового спирта в растворителях с различной диэлектрической постоянной.

Влияние температуры. 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 энергия активации процесса электровосстановления аллилового спирта, которая составляет 11,9 ккал/моль, что очень близко к энергии активации гидрирования этилена (10,7 ккал/моль) [70].

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

Таблица 13

Электровосстановление соединений с изолированными кратными связями

Исходное вещество	Продукт восстановления	Условия электролиза			Выход по току, %	Литература
		материал катода	температура, °C	электролит		
$H_2C=CH_2$	C_2H_6	Pt (платинир.)		NaOH	—	[48]
$CH_2=CHCH_2OH$	$CH_3CH_2CH_2OH$	Pt		H_2SO_4 NaOH	20—35	[69]
$CH_2=CH(CH_2)_2COOH$	C_4H_9COOH	Ni	25	0,55 н. H_2SO_4	—	[65]
$CH_2=CHCH_2CHCH_2COOH$ COOH	$C_3H_7CHCH_2COOH$	Ni	25	0,55 н. H_2SO_4	—	[65]
$CH_2=CH(CH_2)_8COOH$	$C_{10}H_{21}COOH$	Ni	25	0,55 н. H_2SO_4	—	[65]
$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	$C_{17}H_{35}COOH$	Ni Pt (платинир.)	20—30	50% H_2SO_4	15—30* 100*	[61, 65—69]
$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	$C_{17}H_{35}COOH$	C—Pd C—Pt C—Ni	25	H_2SO_4	67 45 80	[65—69] [65—69] [65—69]
$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	$C_{17}H_{35}COOH$	Ni	25	0,5 н. H_2SO_4	—	[65]
$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$	$C_{21}H_{43}COOH$	Ni	25	0,5 н. H_2SO_4	—	[65]

* Выход по веществу.

2.2. Влияние строения вещества

В табл. 13 собраны данные об электровосстановлении соединений, содержащих изолированные двойные связи.

Среди изученных соединений наибольшее место занимают кислоты. Так как кислоты, имеющие длинную углеродную цепь, почти нерастворимы в воде, электролизу подвергали их метанольные растворы.

Определенный интерес представляют данные Петерсона [61] о влиянии структуры ненасыщенных кислот на их способность к восстановлению. На рис. 92 представлены данные по выходу продуктов восстановления водно-спиртовых растворов кислот на никелевом сетчатом катоде. Из рисунка следует, что наиболее интенсивное восстановление наблюдается при электролизе линолевой кислоты, содержащей в молекуле две двойные, но не сопряженные связи. Кислоты с тем же числом углеродных атомов в молекуле, но содержащие соответственно одну или три двойных связи восстанавливаются значительно хуже. Очевидно, взаимное расположение даже изолированных двойных связей в молекуле существенно влияет на их способность к восстановлению. Однако экспериментальных данных слишком мало, чтобы с уверенностью делать какие-нибудь обобщения.

Данные рис. 92 также заставляют предполагать, что 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.

Рассматривая влияние строения вещества на реакционную способность кратной связи, следует несколько остановиться на электровосстановлении аллилового спирта. Присутствие в молекуле аллилового спирта двойной связи существенно увеличивает лабильность гидроксильной группы, в результате чего в процессе электролиза в значительной степени происходит отщепление группы OH, приводящее к образованию пропилена [71, 72]. Процесс образования пропилена (с участием противоположно заряженных ионов водорода) может быть представлен следующими

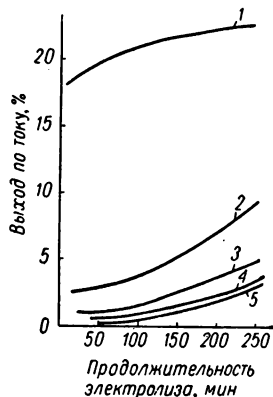
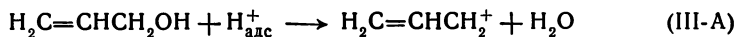


Рис. 92. Зависимость выхода продуктов восстановления водно-спиртовых растворов ненасыщенных кислот на никеле от продолжительности электролиза:

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

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	C_3H_6	C_3H_6	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	CH_4
Содержание, %	29	66,3	1,3	1,2

Состав газов, выделяющихся на катоде, указывает на то, что кроме основной реакции, выражаемой уравнением (III-A), протекает также частичное расщепление связи С—С, приводящее к образованию углеводородов с меньшим молекулярным весом.

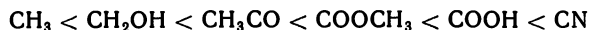
В щелочных растворах, благодаря уменьшению концентрации ионов водорода в двойном электрическом слое и замене их ионами натрия, скорость отщепления группы ОН уменьшается и главным продуктом гидрирования в этом случае становится пропиловый спирт.

Аналогично с разрушением основной цепи атомов протекает восстановление аллилсульфоната натрия [73]. В результате катодного процесса на никеле образуются пропан, пропилен, сернистый газ, сероводород, сера и ряд других продуктов, возникающих в результате разрыва связи С—S.

3. СОЕДИНЕНИЯ С СОПРЯЖЕННЫМИ 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. Чем больше электроотрицательность группы, тем сильнее смещение электронов и соответственно более отчетливо у молекулы проявляется способность к восстановлению по электронному механизму.

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



Достаточно отчетливо влияние функциональных групп можно проследить на примере α , β -ненасыщенных кислот, сложных эфиров и нитрилов. Реакционная способность двойной связи в таких

соединениях в основном определяется электроноакцепторными свойствами функциональной группы. Например, двойная связь алилового спирта по своему поведению мало отличается от изолированной двойной связи. Метилакрилат и акриловая кислота могут быть восстановлены как на металлах с высоким, так и с низким перенапряжением водорода [74], а в молекуле ненасыщенных нитрилов [75] двойная связь поляризована настолько, что практически не восстанавливается на металлах с низким перенапряжением водорода.

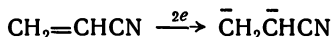
Рассматривая восстановление ненасыщенных соединений с сопряженными двойными связями, следует разбить их на две группы.

К первой группе относятся соединения, в которых функциональная группа восстанавливается труднее сопряженной двойной связи. В этом случае в продуктах электровосстановления содержатся только вещества, образующиеся при восстановлении кратной связи. У веществ второй группы происходит одновременное восстановление как кратной связи, так и функциональной группы. К этому последнему случаю прежде всего следует отнести электровосстановление α , β -ненасыщенных альдегидов и кетонов. Типичным примером реакции первой группы является восстановление α , β -ненасыщенных нитрилов.

3.1. Ненасыщенные нитрилы

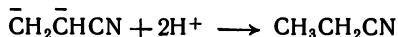
Рассмотрим основные закономерности электровосстановления этого класса соединений на примере акрилонитрила, который восстанавливается на ртутном капельном катоде на фоне солей лития или четвертичных солей аммония. Потенциал восстановления акрилонитрила в значительной степени зависит от концентрации и природы фона и колеблется от $-1,83$ до $-1,92$ в. Потенциал полуволны в растворах диметилформамида имеет почти то же значение, что и в водных растворах [76—84]. Как в водных, так и в апротонных средах диффузионный ток акрилонитрила соответствует переходу двух электронов [85, 86].

Отсутствие различия в поведении акрилонитрила на ртутном капельном катоде как в водных растворах, так и в растворах диметилформамида показывает, что стадия протонизации не тормозит присоединения второго электрона и, по-видимому, восстановление протекает через промежуточную стадию бианиона [85, 87]:

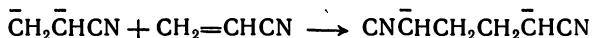


В зависимости от концентрации акрилонитрила, протонодонорных свойств среды и ряда других факторов дальнейшие превращения бианиона приводят к образованию различных продуктов. При большом избытке донора протонов и малой концентрации

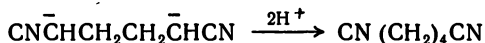
акрилонитрила в приэлектродном слое бианион протонируется с образованием пропионитрила:



По мере увеличения концентрации акрилонитрила становится возможным нуклеофильное присоединение бианиона к молекуле акрилонитрила,



с последующей протонизацией димерного аниона



Этот процесс получения адипонитрила из акрилонитрила имеет большое практическое значение.

Наконец, если концентрация доноров протонов очень мала, бианионы подглотить начало ионной полимеризации акрилонитрила (подробнее см. гл. XII, 3.2).

Таким образом, в результате электровосстановления акрилонитрила возможно образование по крайней мере трех продуктов восстановления: адипонитрила, пропионитрила и полиакрилонитрила.

3.1.1. Влияние условий электролиза

Материал электрода. В кислых водных растворах акрилонитрил восстанавливается с очень малой скоростью на металлах как с высоким, так и с низким перенапряжением водорода, тогда как в щелочных растворах он является легко восстанавливаемым соединением (табл. 14).

Таблица 14

Выход по току продуктов восстановления акрилонитрила
(насыщенные растворы) в щелочных и кислых средах
на различных катодах [88]

Материал катода	Средний выход по току, %		Материал катода	Средний выход по току, %	
	0,7 н. раствор NaOH	0,8 н. раствор HCl		0,7 н. раствор NaOH	0,8 н. раствор HCl
Ртуть	91,7	—	Свинец	70,0	21,9
Медь	90,9	Нет	Графит	62,4	53,1
Цинк	89,6	—	Тантал	54,6	—
Кадмий	85,0	Нет	Кобальт	53,9	Нет
Олово	83,3	67,5	Никель	44,2	»
Серебро	82,4	—	Железо	39,3	»

3. Соединения с сопряженными этиленовыми связями

Состав продуктов восстановления всецело определяется природой материала катода. На никеле, свинце, кобальте, цинке, кадмии, таллии, ртути и сурьме основным продуктом восстановления является пропионитрил. Образование адипонитрила наблюдалось только на свинце и на таллии с выходом по току соответственно 5,0—6,6% и 10—15,3%. Значительно лучший выход адипонитрила (до 17% по току и 50% по веществу) наблюдается на железе. На меди адипонитрил получается с выходом 4,4—5,5%; наряду с этим, кроме образования пропионитрила, происходит также восстановление нитрильной группы до амина (подробнее см. гл. V, 3).

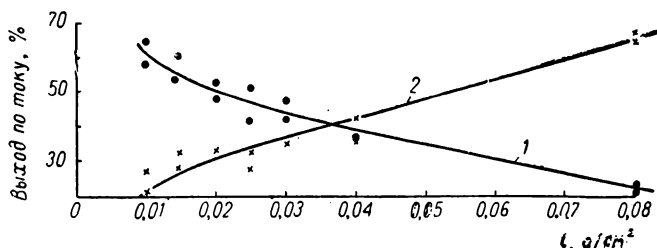


Рис. 93. Зависимость выхода адипонитрила (1) и пропионитрила (2) от плотности тока при электровосстановлении акрилонитрила в щелочной среде на графитовом катоде.

Катод из олова в процессе электролиза в растворе акрилонитрила интенсивно растворяется с образованием оловоорганического соединения (подробнее см. гл. XI, 1.1). Пропионитрил и адипонитрил получают с незначительным выходом.

Наиболее интересным является электровосстановление на графитовом катоде. В щелочных растворах это единственный электродный материал, на котором процесс гидродимеризации протекает со значительной скоростью.

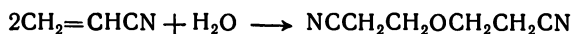
Работами Байцера [89, 90] было показано, что при использовании в качестве электролита растворов четвертичных солей аммония значение природы катодного материала отходит на второй план. В этих растворах основным продуктом восстановления становится адипонитрил с небольшой примесью полимерных продуктов. Специфическое действие катионов четвертичной соли аммония иллюстрируется следующими данными по выходу адипонитрила:

Материал катода .	Hg	Pb	Ni
Выход по току, % .	99,0	88,4	81,0

Плотность тока. В водных растворах щелочей на графитовом катоде плотность тока является одним из основных факторов, определяющих соотношение между мономерным и димерным продуктами восстановления (рис. 93). Повышение плотности тока

уменьшает выход димерного продукта в основном за счет образования мономерного продукта восстановления пропионитрила [88]. В водных растворах четвертичных солей аммония, наоборот, повышение плотности тока способствует образованию адипонитрила по крайней мере в области плотностей тока 0,055—0,127 а/см² [90].

Выбор электролита и растворителя. Как уже отмечалось ранее, акрилонитрил в щелочных растворах восстанавливается со значительно большей скоростью, чем в кислых растворах. Однако в водных растворах щелочей при комнатной температуре акрилонитрил достаточно легко вступает в реакцию цианэтилирования с образованием β , β' -дициандиэтилового эфира [88] по следующей реакции:



В связи с этим электролиз щелочных растворов акрилонитрила можно проводить только при температуре, не превышающей 0—2° С. Значительно удобнее вести электролиз в нейтральных растворах солей щелочных металлов или четвертичных солей аммония. В этом случае основная масса раствора будет нейтральной, а подщелачивание приэлектродного слоя за счет катодного процесса вполне достаточно для достижения стабильного выхода адипонитрила при комнатной температуре без существенных потерь акрилонитрила на реакцию цианэтилирования.

Очень важную роль в процессе электровосстановления акрилонитрила оказывает природа катиона. В присутствии катиона четвертичной соли аммония $[\text{NR}_4]^+$ выход димерного продукта существенно возрастает и образование пропионитрила почти полностью подавляется.

Аналогично сказывается уменьшение протонодонорных свойств раствора, в котором протекает процесс восстановления [91]. Так, при электровосстановлении акрилонитрила в смеси диметилформамид — вода по мере понижения концентрации воды в растворе выход адипонитрила существенно возрастает главным образом за счет уменьшения выхода пропионитрила. Повышение выхода адипонитрила происходит до тех пор, пока концентрация воды в растворе не упадет ниже 5%. По мере дальнейшего снижения содержания воды выход адипонитрила начинает уменьшаться, но при этом наблюдается образование значительного количества полимера. Влияние протонодонорных свойств растворителя на выход отдельных компонентов представлено на рис. 94. По-видимому, влияние понижения содержания воды в системе диметилформамид — вода и действие добавок в водный раствор катионов четвертичных солей аммония имеют общую природу. Благодаря высокой специфической абсорбции катионы четвертичных солей аммония, абсорбируясь на поверхности электрода, вытесняют молекулы воды из двойного электрического слоя, образуя своего рода орга-

нический слой, обладающий низкими протонодонорными свойствами. Понижение протонодонорной способности двойного электрического слоя замедляет скорость протонизации и благоприятствует образованию димерного продукта.

В том случае, когда концентрация протонов очень мала, анионы могут десорбироваться в толщу раствора, инициируя образование полимерного продукта. Таким образом, представления о ионном механизме процесса электровосстановления акрилонитрила находятся в полном соответствии с имеющимися экспериментальными данными по влиянию природы катиона и растворителя на выход димерного продукта.

Концентрация акрилонитрила. Чем выше концентрация акрилонитрила в растворе, тем выше выход димерного продукта. Это положение остается справедливым как в отсутствие четвертичных солей аммония, так и в присутствии их. Для иллюстрации в табл. 15

представлены данные Байцера [90] о влиянии концентрации исходного вещества на выход димерного продукта. Влияние концентрации исходного продукта на выход димера находит свое закономерное объяснение, поскольку образование димера является следствием взаимодействия бианиона с молекулами исходного вещества, поэтому как повышение концентрации ионов на поверхности

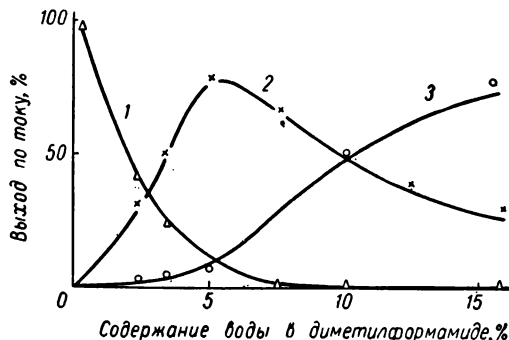


Рис. 94. Зависимость выхода полимера (1), адипонитрила (2) и пропионитрила (3) от содержания воды при электровосстановлении акрилонитрила в среде диметилформамида на ртути.

Таблица 15

Зависимость состава продуктов восстановления акрилонитрила от его концентрации

Концентрация акрилонитрила в катодите, %		Адипонитрил: пропионитрил
начальная	конечная	
40,0	21,5	92,5:1
20,6	10,8	99,0:1
10,0	6,4	7,1:1
5,0	0,38	1,7:1

Таблица 16

Зависимость выхода продуктов электровосстановления акрилонитрила в нейтральной среде от температуры

Температура, °С	Выход по веществу, %	
	адипонитрила	пропионитрила
8—10	74,2	25,8
18—20	76,4	25,6
34—42	61,2	38,8

электрода, так и повышение концентрации исходного вещества в равной степени будет способствовать образованию димерного продукта.

Температура. В нейтральных растворах (табл. 16) по мере повышения температуры выход адипонитрила несколько снижается, т. е. понижение температуры благоприятствует образованию димерного продукта.

Обобщая данные по влиянию условий электролиза на процесс электровосстановления акрилонитрила можно сделать вывод, что образованию димерного продукта благоприятствуют высокая концентрация восстанавливаемого вещества в растворе и пониженная концентрация протонов (или доноров протонов) в приэлектродном пространстве, а также низкая температура.

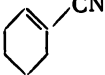
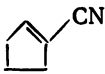
Отмеченные закономерности позволяют, в зависимости от задачи эксперимента, провести процесс преимущественно с образованием димерного или мономерного продукта восстановления.

С практической точки зрения реакция гидродимеризации представляет собой значительно большую ценность, так как химическими средствами она не всегда может быть реализована со значительным выходом. Напротив, электрохимическое восстановление кратных связей с образованием дигидросоединений в большинстве случаев не имеет практической ценности, так как этот процесс, как правило, более целесообразно проводить каталитическим гидрированием на платиновом, кобальтовом или палладиевом катализаторах.

3.1.2. Влияние строения ненасыщенных нитрилов

Акрилонитрил с достаточно высокой скоростью восстанавливается на металлах с высоким перенапряжением водорода, его ближайшие гомологи восстанавливаются несколько труднее, т. е. требуют соответственно более отрицательного потенциала для восстановления (табл. 17). Введение в молекулу акрилонитрила алифатических заместителей особенно заметно повышает потенциал восстановления и затрудняет процесс димеризации. Например, 1,2,2-триметилакрилонитрил не образует димерного продукта даже в растворах четвертичных солей аммония. В щелочных растворах наилучший выход гидродимера наблюдается при электровосстановлении акрилонитрила. Введение метильной группы как в α -, так и в β -положение существенно снижает выход димера, причем присутствие метильной группы в α -положении значительно более резко подавляет процесс гидродимеризации. Такое поведение находит объяснение с точки зрения ионной схемы восстановления нитрилов. Более высокая способность акрилонитрила к

Влияние структуры нитрила на процесс восстановления сопряженной этиленовой связи [92—95]

Нитрил	Потенциал полуволны восстановления, в	Выход димерного продукта	
		в щелочном растворе	в растворе четвертичной соли аммония
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	-1,67 *	74,7	75,0
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$	-1,79 *	12,9	75,3
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCN}$	-1,91 *; -2,08	56,8	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCN}$	-1,91 *; -1,97	—	58,0
$\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCN}$	-1,73 *	Нет	—
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCN}$	-1,31 *; -1,91 *	52,4	65,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCN}$	-1,32 *; -1,81 *	—	60,3
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCN}$	—	—	87
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$	-2,15	—	0
	-2,15	—	66,4
	-2,13	—	29
$\text{CNCH}=\text{CHCN}$	-1,00	—	—

* Потенциал полуволны восстановления в диметилформамиде.

гидродимеризации по сравнению с метакрилонитрилом и кротононитрилом соответствует склонности первого к нуклеофильному присоединению. Меньший выход гидродимера в случае метакрилонитрила по сравнению с кротононитрилом, вероятно, связан как с трудностью нуклеофильного присоединения аниона к молекуле метакрилонитрила, так и с тем, что анион кротононитрила стабилизирован сопряжением присоединившихся электронов с π -электронами этиленовой связи.

Нарушение сопряжения между π -электронами этиленовой связи и нитрильной группы введением между ними метиленовой группы вообще подавляет возможность образования гидродимера.

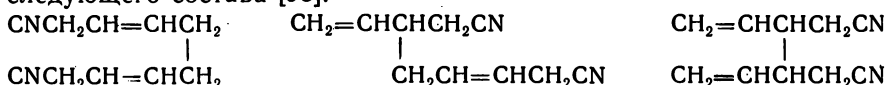
Напротив, при наличии в молекуле сопряженной системы углерод-углеродных связей, как, например, в молекулах цианбутадиена и нитрила коричной кислоты, существенно облегчает восстановление кратной связи. Присоединение первого электрона к этим нитрилам протекает при потенциале около -1,3 в.

Следует отметить, что нитрилы, имеющие сопряженную систему кратных углерод-углеродных связей, восстанавливаются на ртутном капельном катоде в две стадии, каждая из которых соответствует переходу одного электрона. Это свидетельствует о том, что механизм восстановления этих нитрилов существенно отличается от рассмотренного выше случая восстановления акрилонитрила тем, что их восстановление протекает через образование свободного радикала. Первой стадией процесса является присоединение одного электрона и одного протона:

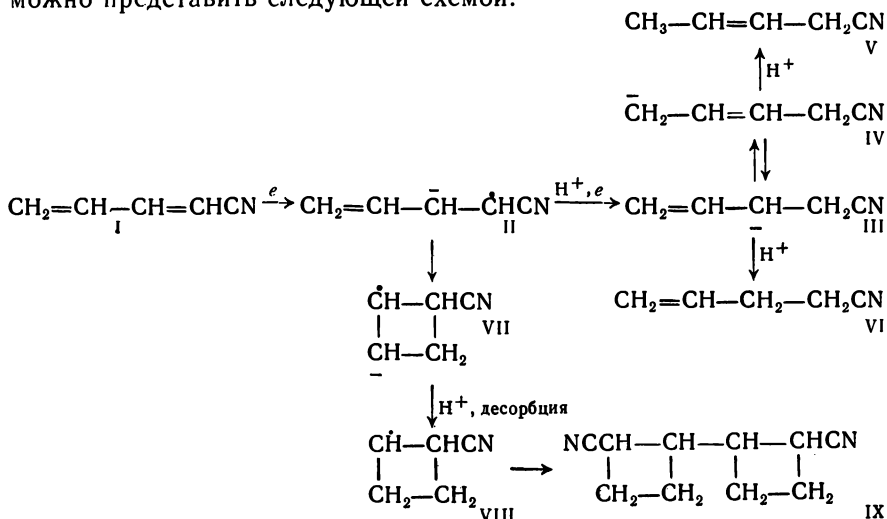


Образующиеся радикалы либо димеризуются, либо, если потенциал катода достаточно отрицателен, восстанавливаются далее с образованием дигидросоединения.

Отдельного рассмотрения заслуживает механизм электровосстановления цианбутадиена, который легко образует димерный продукт с достаточно высоким выходом. В соответствии с радикальным механизмом восстановления можно ожидать, что в результате восстановления будет образовываться смесь продуктов следующего состава [93]:



Однако в результате восстановления образуются два продукта, не содержащих двойных связей [94] и, как показало их изучение, представляющих собой стереоизомеры дициандициклобутила. Механизм процессов, сопровождающих восстановление цианбутадиена, можно представить следующей схемой:



Анион-радикал (II), возникающий при переходе первого электрона, стабилизирован в результате сопряжения нечетного электрона с π -электронами кратной углерод-углеродной связи. Благодаря такой стабилизации возможны два направления реакции:

1) в результате присоединения к анион-радикалу (II) второго электрона и протона образуется электромерный анион (III—IV), протонизация которого приводит к нитрилам β , γ и γ , δ -пентеновых кислот;

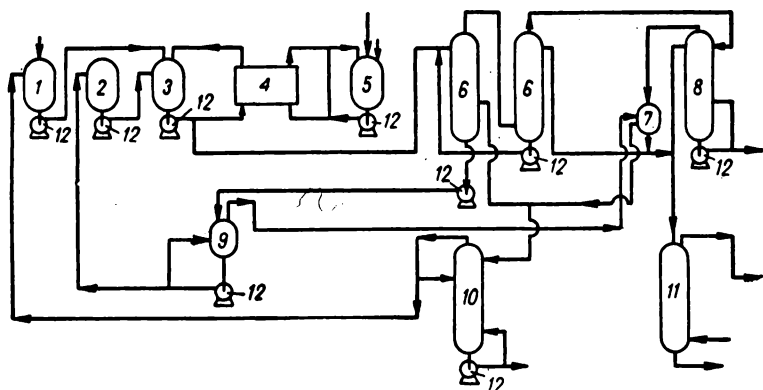


Рис. 95. Технологическая схема производства адипонитрила гидродимеризацией акрилонитрила:

1—емкость рециркулирующего акрилонитрила; 2—емкость рециркулирующего раствора соли Макки; 3—резервная емкость католита; 4—блок электролизеров; 5—резервная емкость анолита; 6—колонны экстракции адипонитрила; 7—колонна для экстракции соли Макки; 8—отпарная колонна для акрилонитрила; 9—концентратор соли Макки; 10—колонна для отделения акрилонитрила; 11—колонна для отделения пропионитрила; 12—насосы.

2) при циклизации анион-радикала (II) образуется анион-радикал (VII), который, десорбируясь с катода, протонируется до свободного радикала (VIII), радикалы (VIII) димеризуются.

Таким образом, в результате электровосстановления циан-бутадиена образуется бициклический димер — дициандициклобутил (IX).

Это, по-видимому, один из немногочисленных примеров, когда электрохимическая димеризация приводит к образованию циклического продукта. Как правило, процесс катодной димеризации приводит к образованию линейной углеродной цепи, причем возникновение новой углерод-углеродной связи протекает по β -углеродному атому по отношению к нитрильной группе.

Заканчивая рассмотрение электровосстановления ненасыщенных нитрилов, необходимо отметить, что фирмой Монсанто [245] разработан и осуществлен в промышленном масштабе электрохимический метод получения адипонитрила, основанный на катодной гидродимеризации акрилонитрила. Технологическая схема этого процесса представлена на рис. 95. Акрилонитрил из емкости 1 и водный раствор четвертичной соли аммония n -толуолсульфокислоты (соль Макки)

из емкости 2 через промежуточную емкость 3 непрерывно поступают в катодную камеру электролизера 4. Анолит, представляющий собой разбавленную серную кислоту, поступает из емкости 5. Электровосстановление акрилонитрила протекает на свинцовом катоде, причем выход адипонитрила по току может быть выше 90%. Католит из электролизера поступает в экстракционные колонны 6, где обрабатывается акрилонитрилом, который извлекает из раствора образовавшийся в процессе электролиза адипонитрил и некоторое количество соли Макки. Для освобождения от соли Макки органический слой в колонне 7 промывается водой, после чего поступает в колонну 8 и затем в колонну 11, где происходит последовательно отпарка акрилонитрила и отгонка пропионитрила. Из колонны 11 выходит адипонитрил-сырец, который подвергается дальнейшей очистке. Отогнанный на колонне 8 акрилонитрил поступает в колонну 10, с помощью которой отгоняется чистый акрилонитрил, который возвращается в процесс. Промывные воды из аппарата 7 концентрируются в аппарате 9 и регенерированный раствор соли Макки поступает на приготовление католита.

3.2. Эфиры и амиды α , β -ненасыщенных кислот

Эфиры ненасыщенных кислот и их амиды по своему поведению близки к нитрилам, однако двойная связь в этих соединениях

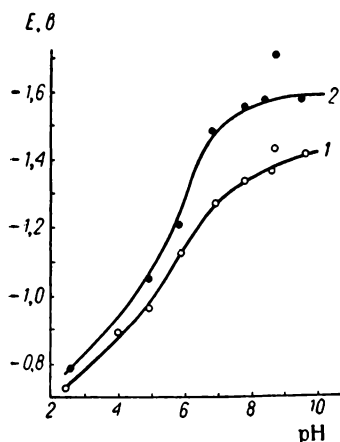


Рис. 96. Зависимость потенциала полуволны малеиновой (1) и фумаровой (2) кислот от pH раствора.

поляризована в меньшей степени, поэтому они могут быть восстановлены с высоким выходом до дигидросоединений на металлах с низким перенапряжением водорода. На металлах с высоким перенапряжением наблюдается образование димерных продуктов, причем полностью сохраняются все закономерности влияния условий электролиза, которые отмечены при электровосстановлении акрилонитрила. Также, как и в случае ненасыщенных нитрилов, применение в качестве электролита четвертичных солей аммония способствует образованию димерных продуктов. В табл. 18 суммированы данные по гидродимеризации эфиров и амидов ненасыщенных кислот. Интересно отметить, что в щелочных растворах увеличение молекулярного веса спиртового алифатического радикала

существенно затрудняет образование димерного продукта. В присутствии катионов четвертичных солей аммония это влияние выражено в значительно меньшей степени.

3.3. Ненасыщенные кислоты

По электрохимическому восстановлению карбоновых ненасыщенных кислот имеется довольно обширная литература. Эти соединения восстанавливаются на ртутном капельном катоде и механизм их восстановления исследован достаточно подробно.


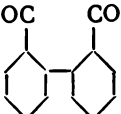
3. Соединения с сопряженными этиленовыми связями

Таблица 18

Гидродимеризация эфиров и амидов ненасыщенных кислот [93, 96]

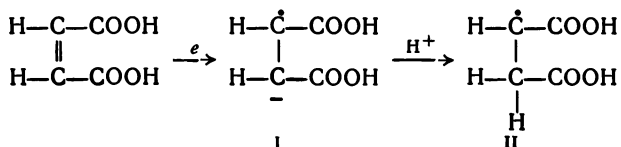
Исходное вещество	Продукт гидродимеризации	Выход гидро- димера по веществу, %	
		в спирточном растворе	в растворе четвертичной соли аммония
$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	$[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3]_2$	71,6	—
$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$	43,0	74, 87
$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$	$[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9]_2$	Нет	—
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$[(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$	—	66,2
CHCOOCH_3 \parallel CHCOOCH_3	$\left[\begin{array}{c} -\text{CHCOOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array} \right]_2$	94,1	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$	—	28,0
$\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ \parallel $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$\left[\begin{array}{c} -\text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_2$	Следы	61,5
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$[\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	—	61,4
$\text{CH}_2=\text{CHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	—	73,3
$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	$[\text{CH}_2\text{CHCONH}_2]_2$	—	39,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$	—	57~
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Cl} \\ \parallel \\ \text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ <i>цис</i>	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_2$	—	66
$\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ \parallel $\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$\left[\begin{array}{c} -\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array} \right]_2$	—	70

Продолжение

Исходное вещество	Продукт гидродимеризации	Выход гидродимера по веществу, %	
		в щелочном растворе	в растворе четвертичной соли аммония
$\text{транс} \parallel \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_2$	—	80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_2$	—	45
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	$[\text{CH}_3\text{CHCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_2$	—	90
		—	—*
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	—	—*

* Выход продукта димеризации не определен.

Рассмотрим главные особенности восстановления этих кислот на примерах малеиновой и фумаровой [97—100]. Отличительная особенность полярографического поведения этих кислот — сильная зависимость потенциала полуволны от pH раствора (рис. 96). Эта зависимость носит характер растянутой буквы S. Наиболее резкое изменение потенциала наблюдается в пределах pH 5—7. Это, очевидно, связано с различной легкостью восстановления неионизированной, частично ионизированной и полностью ионизированной форм молекул малеиновой и фумаровой кислот. Высота волны диффузионного тока для обеих кислот достаточно стабильна и соответствует переходу одного электрона. Отсюда может быть сделан вывод, что первой обратимой ступенью восстановления является образование ион-радикала, который незамедлительно протонируется:



3. Соединения с сопряженными этиленовыми связями

Следует ожидать, что радикал II будет иметь свободное вращение вокруг связи С—С и, таким образом, он будет идентичен как в случае малеиновой, так и фумаровой кислот. Зависимость потенциала от рН свидетельствует о том, что присоединение протона протекает прежде, чем начнется присоединение второго электрона. Присоединение второго электрона не определяет потенциала процесса и протекает по уравнению:

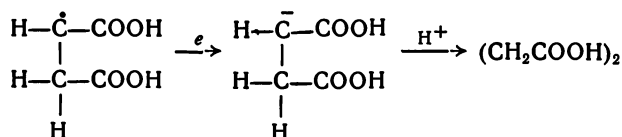



Таблица 19

Потенциалы полуволн восстановления
наиболее распространенных α, β-ненасыщенных кислот

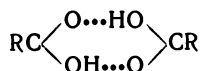
Кислота		-E _{1/2} , в		Литература
название	структурная формула	щелочная среда	кислая среда	
Малеиновая	$ \begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array} $	1,89 *	0,4—1,0	[98, 99]
Фумаровая	$ \begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array} $	1,63 *	0,4—1,0	[98, 99]
Итаконовая . . .	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array} $	—	0,57—1,46	[98, 99]
Цитраконовая . .	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array} $	—	0,515	[101]
Мезаконовая . . .	$ \begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array} $	—	0,515	[101]
Аконитовая . .	$ \begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{C}=\text{CHCOOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	1,90	0,495	[101]
Коричная . .		—	E ₁ 1,49—1,56 E ₂ 1,86—2,03	[103]

* Из работы [102].

Рассмотренный механизм восстановления малеиновой и фумаровой кислот, впервые предложенный в работах Эльвинга [97], по-видимому, справедлив для восстановления других α , β -ненасыщенных кислот, о чем свидетельствует близость потенциалов их восстановления и существенное изменение потенциала полувольты с изменением рН. В табл. 19 приведены значения величин потенциалов полувольт наиболее часто встречающихся ненасыщенных органических кислот.

Карбоксильная группа обладает достаточно высокими электроноакцепторными свойствами, и можно было бы ожидать образование димерных продуктов при восстановлении непредельных карбоновых кислот. Однако в литературе отсутствуют сведения о гидродимеризации при их восстановлении (за исключением кислот, имеющих сопряженную систему углерод-углеродных связей).

Причина такого аномального поведения карбоновых кислот в литературе не обсуждалась. Можно высказать предположение, что оно связано с возможностью образования водородных связей, уменьшающих подвижность молекул и тем самым исключает возможность их димеризации



3.3.1. Условия препаративного восстановления

Отличительная особенность электровосстановления этого класса соединений — способность их достаточно хорошо восстанавливаться на металлах как с высоким, так и с низким перенапряжением водорода. Например, малеиновая кислота восстанавливается на различных катодах следующим образом [104—107]

Материал катода	Hg	Tl	Pb	Графит	Ni	Zn
Выход по току, %	95	99	77,8	76,0	71,0	74

Электровосстановление двойной связи малеинимида может быть с одинаковым успехом проведено на катодах из меди и свинца. Для достижения более устойчивых выходов рекомендуется в катодлит добавлять суспензию никелевого порошка [108].

Акриловая кислота с хорошим выходом может быть восстановлена на платиновом [109] и палладиевом [110] электродах. Для электровосстановления аконитовой кислоты с успехом применяется ртутный катод [111, 112]. Винилакриловая и сорбиновая кислоты восстанавливаются как на губчатом никеле [113, 114], так и на ртути, олове, свинце [115] и галлии [116]. Таким образом, выбор электродного материала для данного процесса обусловлен исключительно требованиями технологического характера, в основном стабильностью работы катода. Например, цинк в процессе элек-

тролиза интенсивно разрушается и теряет активность, поэтому применять его явно не целесообразно [106]. Хорошие результаты получены на катоде из титана, и есть указание о том, что он является одним из наиболее стабильных электродных материалов для данного процесса.

Восстановление α , β -ненасыщенных кислот протекает относительно легко и может быть осуществлено как в кислой, так и в щелочной средах [108, 117]. Применение кислой среды предпочтительнее, поскольку в этом случае восстановление протекает при более положительных потенциалах, что соответственно снижает расход энергии.

По-видимому, важную роль играет концентрация кислоты — деполаризатора. Малые концентрации приводят к низкой скорости восстановления. По мере повышения концентрации кислоты скорость катодного процесса растет, но при очень больших концентрациях образуются смолистые вещества и выход предельных соединений снижается. Сказанное можно иллюстрировать на примере малеиновой кислоты [106]:

Концентрация малеиновой кислоты, г/л	20	41	94	139
Выход янтарной кислоты по току, %	74	88	90	75

Изменение температуры от 30 до 80°C и плотности тока от 0,03 до 0,10 а/см² практически не влияет на выход по току в процессе восстановления [106].

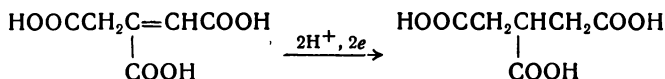
3.3.2. Влияние строения кислоты

Простейшие алифатические α , β -ненасыщенные кислоты восстанавливаются исключительно до предельных кислот:

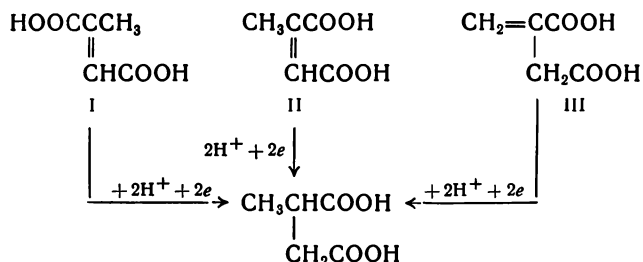


Так, акриловая кислота может быть восстановлена до пропионовой [109, 110]; малеиновая и фумаровая кислоты практически с количественным выходом (до 99%) восстанавливаются до янтарной кислоты [105, 106, 117]. Аналогично восстанавливаются некоторые их производные, например малеинимид [108] и гидразид малеиновой кислоты [118].

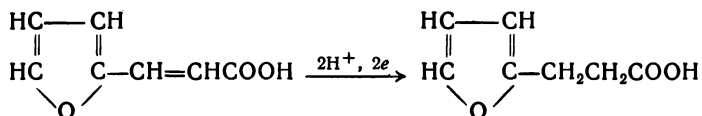
Аконитовая кислота легко восстанавливается до трикарбаллиловой кислоты с выходом 97% [111, 112]:



Высказывалось предположение, что в результате катодного процесса возможно частичное декарбоксилирование, приводящее к образованию янтарной кислоты [119]. Однако это предположение не нашло подтверждения в более поздних исследованиях. Мезаконовая (I), цитраконовая (II) [101, 120] и итаконовая (III) [104, 120] кислоты при электролитическом восстановлении образуют один и тот же продукт — метилянтарную кислоту (IV):



Фурилакриловая кислота почти с количественным выходом восстанавливается до β-фурилпропионовой кислоты [121]:

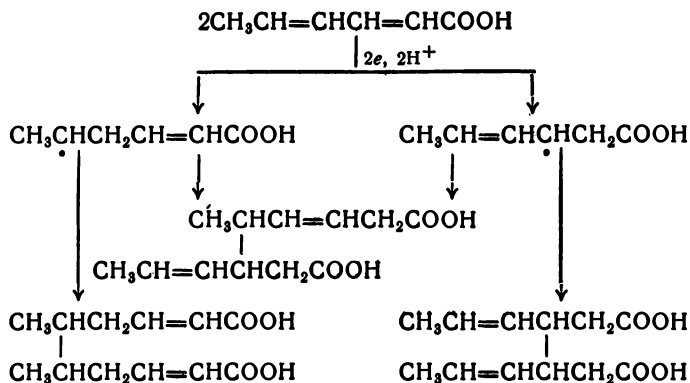


Во всех рассмотренных выше случаях не обнаружены бимолекулярные продукты восстановления, сообщения об образовании последних в определенных условиях имеются только при электровосстановлении кислот, имеющих сопряженную систему двойных связей. Из соединений этого типа наиболее подробно исследованы винилакриловая и сорбиновая кислоты. На примере электровосстановления этих кислот рассмотрим основные закономерности поведения подобных соединений.

Продуктами восстановления этих кислот могут быть три ненасыщенные мономерные кислоты (α, β и γ) и предельная кислота. Количество и взаимное соотношение продуктов восстановления в значительной степени определяются условиями электролиза, причем основным фактором в данном случае является материал катода [113—115, 122].

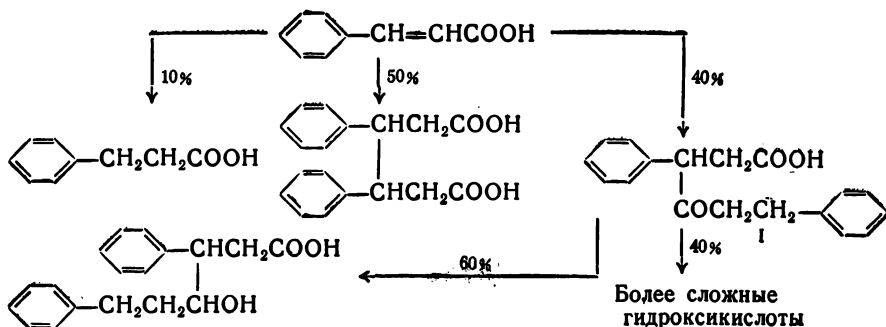
Интересная особенность восстановления рассматриваемых кислот на ртути — образование димерного продукта. Например, процесс димеризации сорбиновой кислоты может быть представлен

следующими уравнениями:



Совершенно аналогично димеризаций сорбиновой кислоты протекает димеризация винилакриловой кислоты [113, 116]. Димер также образуется на галлиевом катоде [115, 116], причем выход димера существенно возрастает при плавлении галлия, т. е. при переходе к восстановлению на жидком катоде.

pH раствора мало влияет на процесс восстановления двойной связи, но оказывает существенное влияние на образование бимолекулярного продукта [116]: образование димера сорбиновой кислоты происходит преимущественно в кислой среде. Выход димера имеет тенденцию к повышению с ростом применяемой плотности тока [123]. Со значительным выходом димерных продуктов электролиза восстанавливается также коричная кислота. В работах Вильсона [124] было показано, что в щелочной среде на ртутном катоде общий выход димерных продуктов при восстановлении коричной кислоты достигает 90%. Общая картина протекающих при этом электродных процессов может быть представлена следующей схемой:



На свинцовом катоде в тех же условиях выход димеров не превышает 15% [125].

Самым неожиданным в этой схеме является образование кетокислоты (I). Ее возникновение может быть объяснено как результат конденсации коричной кислоты с коричневым альдегидом, являющимся одним из возможных продуктов восстановления коричной кислоты, хотя механизм данной реакции практически не исследовался.

Представляются весьма любопытными данные относительно влияния заместителей в бензольном ядре на реакционную способность замещенных коричных кислот. *о*-Хлор, *п*-метокси, *п*-метил- и *м*-оксикоричные кислоты образуют димерные продукты, хотя и с более низким выходом, чем свободная коричная кислота:

Кислота	Выход димера, %
<i>п</i> -Метилкоричная	55,5
<i>о</i> -Хлоркоричная	23,3
<i>м</i> -Оксикоричная	6,6

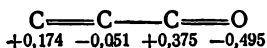
Напротив, *о*-циан- и *п*-аминокоричные кислоты восстанавливаются только с образованием мономолекулярных продуктов [126].

Из этого можно сделать вывод, что наличие в ядре полярных заместителей затрудняет образование димера и облегчает образование мономолекулярного продукта восстановления. По-видимому, эти заместители существенно влияют на сложное адсорбционно-десорбционное равновесие на катоде, уменьшая число адсорбированных молекул. Поэтому вероятность приобретения молекулой двух электронов ранее, чем произойдет десорбция, возрастет и, следовательно, образование димерного продукта должно снизиться [127].

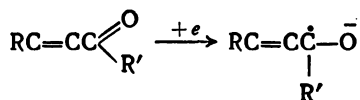
Однако имеющихся экспериментальных данных далеко не достаточно, чтобы можно было сделать какие-либо обобщения о влиянии заместителей на выход димерных продуктов.

3.4. α , β -Ненасыщенные альдегиды и кетоны

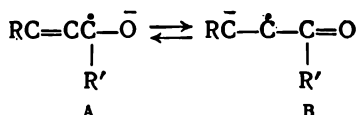
В отличие от рассмотренных выше ненасыщенных нитрилов, карбоновых кислот и их эфиров карбонильная группа альдегидов и кетонов обладает значительно более низким индукционным эффектом. В силу этого в цепи атомов углерода наиболее положительным оказывается атом углерода карбонильной группы. В акroleine, например, заряды атомов цепи распределяются следующим образом [128]:



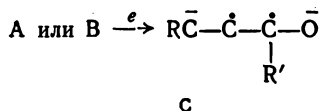
У окиси мезитила, благодаря наличию метильных групп, отрицательный заряд α -углеродного атома увеличится. Таким образом, наиболее положительным звеном молекулы и в этом случае будет атом углерода карбонильной группы, поэтому при электровосстановлении переход первого электрона происходит именно к этому углеродному атому, т. е. восстановление начинается с карбонильной группы [129]:



Образующийся ион-радикал, благодаря кето-енольной таутомерии может существовать в двух формах:



Оба изомерные ион-радикалы (А и В) могут присоединить еще один электрон, что приводит к образованию бианиона:

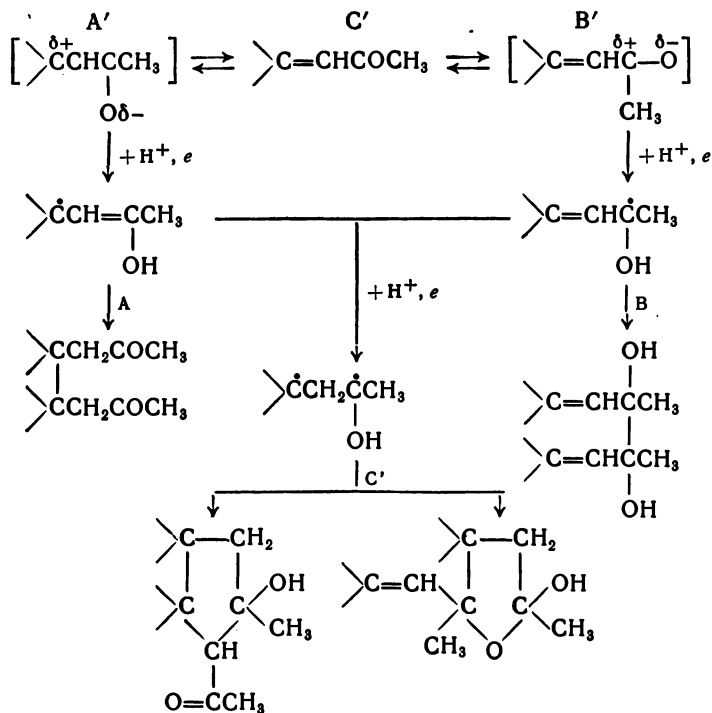


Анион-радикалы (А и В) после протонизации и последующего присоединения второго электрона могут образовывать мономолекулярные продукты восстановления, соответственно



Однако эти анион-радикалы могут димеризоваться, образуя смесь трех димерных продуктов; кроме того, бианион (С) может присоединять вторую молекулу исходного вещества. При этом образуются два димерных продукта, представляющих собой производные циклопентана и тетрагидрофурана. Все многообразие

соединений, возникающих при электровосстановлении α, β -ненасыщенных карбонильных соединений, представлено на схеме:



Такое большое количество различных продуктов восстановления естественно чрезвычайно усложняет их выделение и идентификацию, в силу чего процесс электровосстановления этого класса соединений изучен сравнительно слабо. Наиболее подробные сведения относятся к электровосстановлению акролеина и окиси мезитила. На примере этих двух соединений проследим влияние условий электролиза на процесс их электровосстановления.

3.4.1. Влияние условий электролиза на процесс восстановления акролеина и окиси мезитила

Акролеин на свинцовом катоде образует пропионовый альдегид с выходом 6%, аллиловый и пропиловый спирты и димерный продукт — цикlopентеновый альдегид с выходом 20% [130].

Соотношение между мономерными и димерными продуктами восстановления, а также природа димерных продуктов в значительной степени определяются материалом катода. Так, Виeman

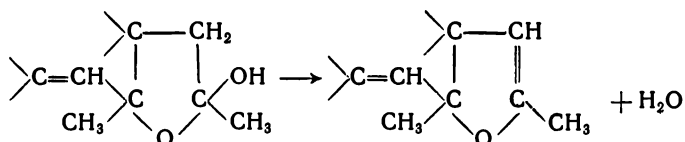
[128] приводит следующие интересные данные о влиянии материала катода на процесс восстановления окиси мезитила:

Материал электрода	Pb	Cd	Sn
Выход, %:			
производного тетрагидрофурана	20	18	22
гликоля	7	10	25

По мнению Виемана, выход гликоля в значительной степени определяется не природой электрода, а его потенциалом, хотя в той же работе имеется указание, что плотность тока почти не влияет на характер восстановления, если не считать интенсивного выделения водорода при достаточно высокой плотности тока на электроде ($0,03 \text{ а/см}^2$ для твердого катода и $0,05 \text{ а/см}^2$ для ртути).

Некоторые дополнительные сведения заставляют признать справедливость вывода Виемана. Например, как уже отмечалось выше, при восстановлении акролеина на свинце образуется значительное количество бимолекулярных продуктов. Если в раствор, подвергаемый электролизу, добавлять соли двухвалентного железа, то образование димерных продуктов почти полностью прекращается и в этих условиях с выходом по току $\sim 50\%$ может быть из акролеина получен аллиловый спирт [131]. По-видимому, уменьшение выхода димерного продукта связано с уменьшением потенциала катода за счет осаждения железа на катоде.

Относительно влияния прочих условий электролиза на процесс восстановления акролеина и окиси мезитила сведения очень ограничены. Указывается [128, 132], что реакцию следует проводить в нейтральных растворах для того, чтобы избежать дегидратации образующихся продуктов. Например, в кислых растворах производное тетрагидрофурана легко теряет молекулу воды с образованием производного дигидрофурана:



Лучше всего в качестве электролита употреблять 5—10% раствор бикарбоната натрия. Применение спирта в качестве растворителя снижает выход димерного продукта.

Желательно вести электролиз при низкой температуре ($0\text{—}5^\circ \text{C}$), так как по мере повышения температуры скорость процесса восстановления уменьшается и существенная доля тока начинает расходоваться на выделение водорода. Применение повышенной температуры нежелательно также потому, что приводит к ускорению побочных химических реакций.

3.4.2. Влияние строения вещества

Несмотря на немногочисленность литературных данных по электровосстановлению ненасыщенных альдегидов и кетонов совершенно очевидно, что в ряде случаев влияние заместителей на образование димерных продуктов может быть интерпретировано на основе схемы восстановления, рассмотренной на стр. 180.

Изменение структуры восстанавливаемого вещества будет изменять вероятность образования анион-радикалов А и В и тем самым приведет к изменению соотношения образующихся ϵ -дикетона и гликоля. На основании этой схемы восстановления следует ожидать, что по мере повышения заряда у β -углеродного атома за счет сверхсопряжения выход ϵ -дикетона и фуранового соединения должен возрастать, а выход гликолей уменьшаться. Такой вывод полностью согласуется с литературными данными [133] по восстановлению некоторых простейших гомологов в ряду α, β -ненасыщенных кетонов (табл. 20).

Т а б л и ц а 20
Электровосстановление α, β -ненасыщенных кетонов

Исходное вещество	Выход продуктов восстановления, %		
	производное фурана	ϵ -дикетон	гликоль
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CHCOCH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	60	35	5
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$	40	22	35
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CHCH}=\text{CHCOCH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	33	13	35

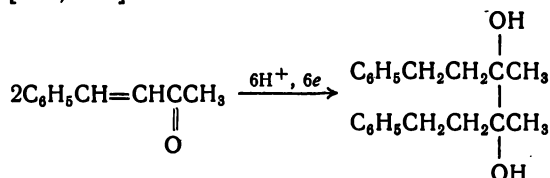
Аналогичное влияние оказывают алкильные заместители и при восстановлении α, β -ненасыщенных альдегидов, но их влияние выражено значительно слабее [134]:

Альдегид	Выход гликоля, %
Акролеин	60
Крононовый альдегид	60
α -Метилакролеин	60
α, β -Диметилакролеин	35

Введение одной метильной группы в α - или β -положение не влияет на выход гликоля. Однако одновременное введение двух метильных групп обуславливает весьма существенное снижение

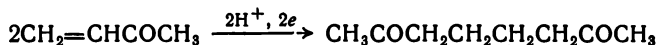
выхода. Таким образом, накопление алифатических заместителей в молекуле восстанавливаемого вещества препятствует образованию димерного продукта и выход мономерного дигидросоединения независимо от условий электролиза существенно возрастает.

Интересно отметить, что в противоположность рассмотренным выше примерам при восстановлении бензальацетона на свинцовом катоде образуется димер только в результате пинакового восстановления [135, 136]:



По-видимому, введение бензольного ядра затрудняет образование бирадикала, благодаря чему образование циклических продуктов димеризации становится невозможным.

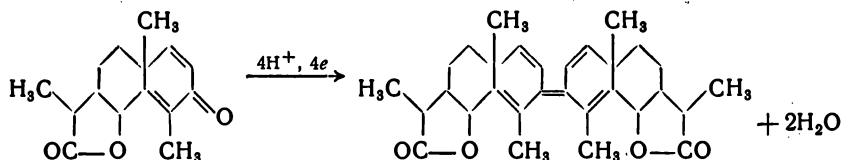
Восстановлением винилметилкетона, как полагают, может быть приготовлен октадион-2, 6 [137]:



Высказывалось предположение, что такого же типа реакции могут протекать при электровосстановлении на ртутном капельном катоде окиси мезитила, форона, бензальацетона, бензальацетофенона [138, 139], но аргументы, приводимые в пользу этого предположения, не убедительны.

Коричный альдегид на ртутном катоде с хорошим выходом образует α, α -дистирилгликоль [140].

Несколько необычно, с отщеплением кислорода карбонильной группы, протекает электровосстановление сантонины [141]:



За последнее время опубликован ряд работ по электровосстановлению на ртутном катоде стероидных кетонов [142, 143]. Восстановление этих кетонов приводит к образованию димерных продуктов.

По мнению авторов, изучавших эту реакцию, электрохимический метод позволяет получить значительно более высокие выходы бимолекулярных продуктов, чем в случае восстановления стероидных кетонов амальгамой натрия.

4. СОЕДИНЕНИЯ, ИМЕЮЩИЕ «БЕНЗОИДНУЮ» СТРУКТУРУ

4.1. Бензол и его гомологи

Бензол до последнего времени не удавалось восстановить электрохимическим путем. Методом кривых заряжения [144] было установлено, что скорость гидрирования бензола на катоде из платинированной платины исключительно мала. Такая низкая скорость гидрирования свидетельствует об отсутствии непосредственного обмена электронами между абсорбированным на поверхности электрода бензолом и поверхностью электрода.

Только в 1963 г. показано [145, 146], что процесс восстановления бензола может быть осуществлен электрохимически в безводной среде. В качестве растворителя использовали этилендиамин, электролитом служил хлорид лития. В этих условиях бензол восстанавливается с выходом около 50%. Продукты восстановления содержат 38,0% циклогексадиена и 14,4% циклогексена, остальную часть продуктов гидрирования идентифицировать не удалось.

В описанных условиях при потенциале от $-1,85$ до $-1,90$ в хорошо восстанавливается тетралин. Выход продуктов восстановления в значительной степени зависит от материала катода:

Материал катода . . .	Платина	Графит	Уголь
Выход по току, % . .	52,9	70,5; 64,3	80,3; 81,3

Выход на графитовом катоде ниже, чем на угольном, по-видимому, из-за частичного гидрирования графита, обуславливающего его сильное разрушение. Изменение температуры почти не влияет на характер процесса.

Очень интересны данные относительно влияния природы электролита:

Электролит	LiCl	$(C_4H_9)_4NI$	NH_4Cl	$[NH_4Cl, LiCl]$
Выход по току, % . . .	80,3	17,5	0	70,5

Авторы, исследовавшие эту реакцию, полагают, что электрохимическое восстановление бензольного ядра в этилендиамина протекает с участием сольватированного катиона лития, причем донором протонов служит этилендиамин.

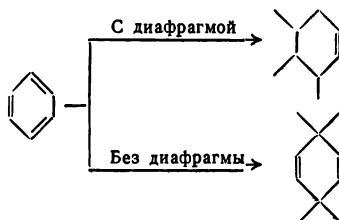
Отсутствие восстановления бензольного ядра в присутствии солей аммония является косвенным подтверждением справедливости данной гипотезы. Таким образом, потенциал полуволны на фоне хлорида лития в этилендиамина, равный $-1,89$ в, соответствует разряду гидратированного иона лития, а не восстановлению бензола или тетралина.

Состав продуктов восстановления в значительной степени зависит от условий проведения электролиза. При осуществлении процесса с асбестовой диафрагмой образуются преимущественно

4. Соединения, имеющие «бензоидную» структуру

тетрагидросоединения, в отсутствие же диафрагмы — дигидросоединения.

Процесс восстановления в суммарном виде может быть представлен следующей схемой:



Таким путем на платиновом аноде при плотности тока 0,06—0,1 а/см² [147, 148] было проведено гидрирование ряда ароматических соединений (табл. 21).

Т а б л и ц а 21

Гидрирование ароматических соединений

Исходное вещество	Электролизер без диафрагмы			Электролизер с диафрагмой		
	содержание продукта гидрирования, %		выход по току, %	содержание продукта гидрирования, %		выход по току, %
	ди-	тетра-		ди-	тетра-	
Бензол	100	Нет	49	4,0	95,0	49
Толуол	86	—	44	5,0	94	64
Этилбензол	96	—	63	4	93	73
Кумол	89	—	75	6	78	82
трет-Бутилбензол . .	53	—	81	5	68	85

В качестве растворителя более целесообразно использовать метиламин, который образует более электропроводящие растворы, но и с этим растворителем напряжение на электролизере достигает 90 в.

4.2. Производные бензола

Введение в бензольное ядро электроотрицательных групп 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 [149, 150]. Аналогично протекает гидрирование крезолов с образованием метилциклогексанола и метилциклогексанола.

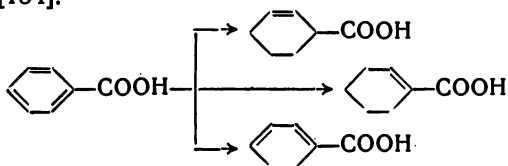
На катодах, покрытых палладием, образуется больше кетона, чем на катодах из платинированной платины [151].

При повышенном давлении (до 30 ат) на платиновом катоде бензойная кислота гидрируется до циклогексанкарбоновой кислоты, причем выход продуктов гидрирования увеличивается с повышением давления. Аналогично гидрируется фенилуксусная кислота [152].

Среди продуктов восстановления диметилтерефталата выделен и идентифицирован диметил-2, 5-дигидротерефталат [153].

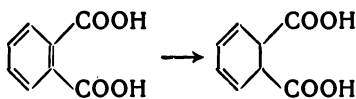
Введение в молекулу ароматического соединения карбоксильной группы существенно меняет реакционную способность бензольного ядра, которое приобретает способность восстанавливаться на металлах с высоким перенапряжением водорода.

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 [154]:

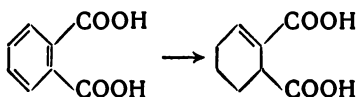


Выход смеси ди- и тетрагидробензойной кислот существенно возрастает при электровосстановлении в 52% растворе едкого кали на ртутном катоде. В этом случае выход продуктов гидрирования по току достигает 76% [155].

Значительно легче, чем бензойной кислоты, протекает восстановление фталевых кислот и их эфиров [154, 156, 157]. Фталевая кислота в 15% серной кислоте на свинцовом катоде восстанавливается до дигидрофталевой кислоты [54]:



В щелочном растворе на ртутном катоде основным продуктом восстановления является тетрагидрофталевая кислота [156]:



Интересно отметить, что в тех же условиях моноэтиловый эфир терефталевой кислоты восстанавливается только до дигидропроизводного.

Совершенно аналогично фталевой кислоте с образованием дигидропроизводных в водно-спиртовом сернокислом растворе на свинцовом катоде протекает восстановление терефталевой кислоты и ее диметилового эфира [154].

Для того чтобы бензольное ядро приобрело способность восстанавливаться на металлах с высоким перенапряжением водорода, карбоксильная группа не обязательно должна быть непосредственно связана с бензольным ядром, а может быть отделена от него одним атомом углерода или углеродной цепью с сопряженными связями; при этом также наблюдается увеличение реакционной способности ароматического ядра. Фенилуксусная кислота, например, восстанавливается электролитически до циклогексилуксусной кислоты. Максимальный выход 81,5% получен при 30°С и плотности тока 0,005 а/см² в 50% растворе Н₂SO₄.

4.3. Полициклические ароматические углеводороды

В отличие от бензола ароматические полициклические углеводороды восстанавливаются электролитически на металлах с высоким перенапряжением водорода. Их поведение достаточно хорошо изучено на ртутном капельном катоде [158]. В результате проведенных в последнее время исследований [159—162] выяснен механизм электровосстановления этих углеводородов.

Первая стадия процесса заключается в переходе электрона от электрода к незанятой молекулярной орбите в молекуле ненасыщенного углеводорода [163—165].

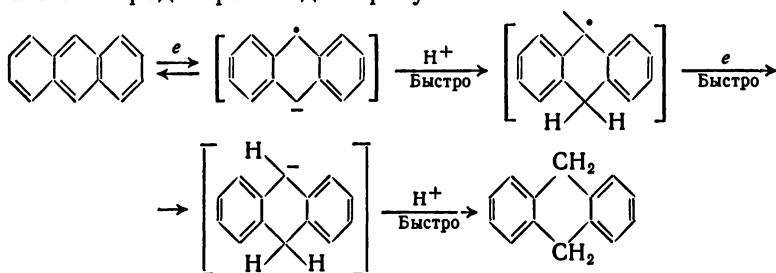
Возникающее возмущение электронов облегчает переход второго электрона [165, 166]. Сольватация и спаривание ионов уменьшают эффект электронного возмущения. Перечисленные явления подвергались более тщательной теоретической обработке [166—168].

Полученные данные совершенно однозначно подтверждают, что присоединение электронов протекает в две одноэлектронные стадии [159, 167—171]. Этот эффект впервые наблюдался Хойтингом методом осциллографической полярографии с использованием апротонных растворителей [159, 168, 169, 172].

Проследим основные особенности полярографического поведения ароматических углеводородов на примере антрацена, у которого при изменении электродного потенциала наблюдаются две отдельные волны, причем предельный диффузионный ток каждой из них соответствует переходу одного электрона. Эти волны соответствуют одноэлектронному восстановлению углеводорода до анион-радикала и более трудному восстановлению анион-радикала до дианиона. Детали механизма электровосстановления антрацена были выявлены при его осциллополярографическом изучении. При

наложении треугольного импульса в катодной области наблюдается два пика, высота и форма которых соответствуют ожидаемому для обратимого одноэлектронного восстановления. Форма анодной половины цикла, однако, не соответствует обратимому окислению продуктов восстановления (рис. 97, а). Эта картина находится в согласии с допущением Хойтинга [159] о том, что образующийся дианион быстро и необратимо взаимодействует с растворителем. Благодаря этой реакции пик обратимого окисления меньше, чем соответствующий пик восстановления, так как часть первоначально образующегося продукта восстановления необратимо удаляется во время второй ступени восстановления. При уменьшении амплитуды развертки настолько, чтобы предотвратить вторую необратимую ступень восстановления, высота анодного и катодного пиков становятся почти равными (рис. 97, б).

В растворителе, в котором возможна быстрая протонизация моноанионов, механизм восстановления может быть изучен полярографически. Реакция протонизации приводит к образованию незаряженных свободных радикалов, потенциал восстановления которых ниже, чем антрацена. Благодаря этому переход второго электрона с электрода происходит сразу же:



Полициклические углеводороды восстанавливаются при достаточно отрицательных потенциалах, значительно превышающих $-2,0$ в:

Вещество	$E_{1/2}$, в	Вещество	$E_{1/2}$, в
Нафталин	-2,49	Антрацен	-1,94; -2,53
1, 2-Дигидронафталин	-2,57	Фенантрен	-2,46; -2,71
Дифенил	-2,70	Пирен	-2,10; -2,46; -2,67

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 $-2,46$ в, отвечает его гидрированию в положение 9,10, а вторая волна соответствует восстановлению двойной связи в одном из боковых ядер в положении 1,4,

4. Соединения, имеющие «бензоидную» структуру

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 отсутствуют сведения о применении этого метода в препаративных целях.

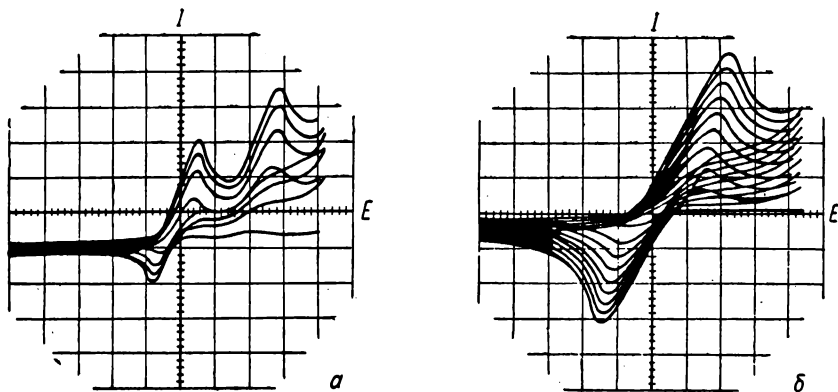


Рис. 97. Осциллополярограммы восстановления антрацена: *а* — катодная поляризация отрицательнее потенциала второй волны; *б* — катодная поляризация до значения потенциала первой волны.

Работами Левченко и Мелешко [155] 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 восстанавливается до дигидросоединения в растворе этилового спирта, содержащем сульфат аммония и водный аммиак на ртутном катоде. В сернокислом растворе, содержащем сульфат аммония, антрацен не подвергается восстановлению.

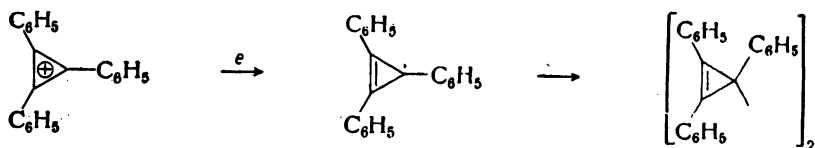
4.4. Небензойные ароматические соединения

За последнее время значительно возрос интерес к электровосстановлению небензойных ароматических соединений. К этим соединениям относят углеводородные циклы с замкнутой системой

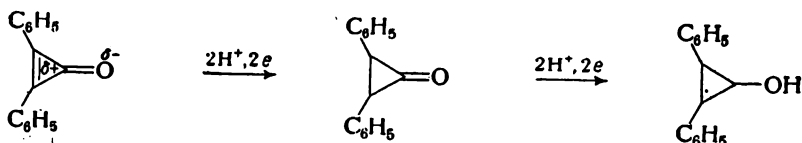
π -электронов, число которых удовлетворяет правилу $4n+2$. Синтезированы подобные соединения с 3, 5 и 7 атомами углерода в цикле, содержащие одну и три пары π -электронов.

К соединениям с трехчленным циклом относятся катион трифенилциклопропия [229] и дифенилциклопропенон [230, 231].

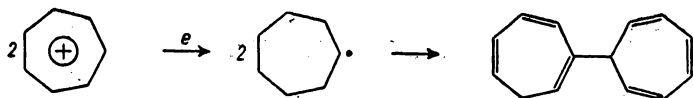
Первое соединение на ртутном капельном катоде присоединяет электрон при потенциале $-0,88$ в; возникающие в результате перехода электрона радикалы димеризуются:



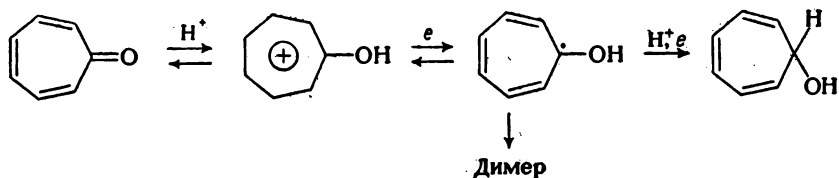
Во втором соединении в нейтральном растворе последовательно восстанавливаются двойная связь и карбонильная группа:



В кислых растворах процесс осложняется предшествующей протонизацией. Аналогично протекает восстановление катиона тропиллия [232—235]. Радикал, возникающий после перехода одного электрона, как полагают, димеризуется:

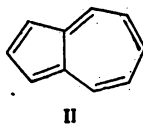
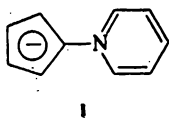


Электровосстановление тропона протекает совершенно аналогично электровосстановлению ароматических кетонов [236, 237]. Так, в кислых растворах первая волна соответствует образованию радикала, который восстанавливается при более отрицательном потенциале:

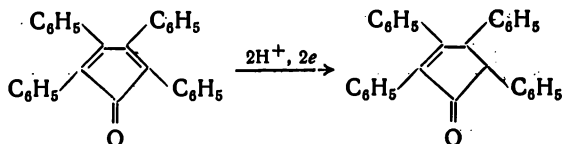


С образованием димерных продуктов протекает восстановление циклопентадиенилпиридиния (I) и азулена (II) [238].

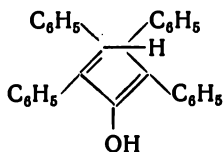
4. Соединения, имеющие «бензoidную» структуру



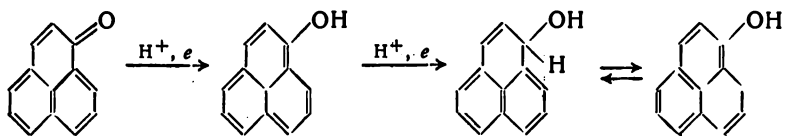
Тетрациклон при потенциале $-1,0$ в восстанавливается до тетрафенилциклопентанона [239]:



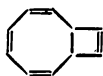
Предполагается, что в кислой среде восстановление протекает с предшествующей протонизацией через промежуточную стадию тетрафенилциклопентадиенола:



По своим свойствам очень близок к тропону перинафтенон. Первая волна его восстановления соответствует образованию радикала, вторая — необратимому переносу второго электрона с образованием вторичного спирта, который таутомерно превращается в более устойчивый фенол:



Сообщается о полярографическом восстановлении циклооктатетраена и винилциклооктатетраена на ртутном катоде [174], на котором также может быть восстановлен углеводород следующей структуры [175]

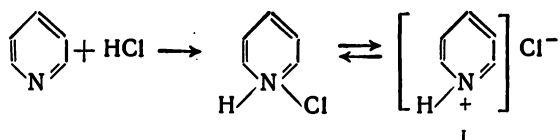


Как в кислой, так и в щелочной среде в спиртовом растворе при плотности тока $0,1-0,2$ а/см² и температуре $0-80^\circ\text{C}$ циклооктатетраен восстанавливается до 1,3,6-циклооктатриена [176].

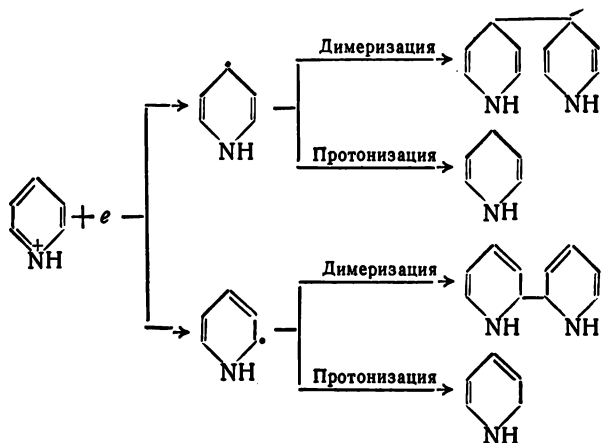
5. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кратные углерод-углеродные связи в некоторых гетероциклических соединениях значительно более реакционны, чем в бензольном ядре и относительно легко подвергаются катодному восстановлению. Наиболее легко восстанавливаются двойные связи, примыкающие к гетероатому, например в группировках $C=C-O-$ или $C=C-N=$. Двойные связи в этих группировках достаточно полярны и восстанавливаются на металлах второй группы. Вместе с этим имеются указания, что некоторые соединения этого класса могут быть с успехом восстановлены также и на платиновом катоде.

Механизм восстановления этих соединений изучен очень мало. Наиболее подробные исследования относятся к электровосстановлению пиридина. Азот в пиридине обладает достаточной основностью, благодаря чему молекулы пиридина в кислых растворах существуют в виде иона пиридиния (I), который и подвергается восстановлению на катоде:



Майрановским [177] было показано, что первой стадией катодного процесса является присоединение одного электрона с образованием свободного радикала, который может протонироваться или, взаимодействуя с подобным радикалом, димеризоваться:



Продукты протонизации могут восстанавливаться далее до полного насыщения всех двойных связей. В результате протекающих

процессов. образуется смесь димерных и мономерных продуктов восстановления.

По-видимому, гидрирование других соединений, содержащих атом азота, происходит по аналогичному механизму.

Механизм электровосстановления кислородсодержащих ненасыщенных гетероциклических соединений до настоящего времени не исследовался и реакции этого типа могут быть иллюстрированы лишь единичными примерами.

5.1. Влияние условий электролиза

Материал катода. Большинство исследователей применяют для электровосстановления ненасыщенных гетероциклических соединений свинцовый [178—192] и ртутный катоды [186, 193—202]. 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 [203] 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.

Сообщается [205], что электровосстановление пиридина можно осуществить на никеле при добавлении в раствор сулемы и мышьяка. Каталитический эффект добавления мышьяка быстро уменьшается, и через 10—15 мин восстановление прекращается вследствие удаления мышьяка с поверхности катода в виде мышьяковистого водорода. В отсутствие катализаторов пиридин на металлах первой группы (Pt, Cu, Fe) восстанавливается с небольшой скоростью [186], несколько лучше он восстанавливается на катодах из серебра [186] и графита [191].

Плотность тока. Применение низких плотностей тока способствует образованию продуктов частичного восстановления. Так, на свинцовом катоде при плотностях тока 0,01—0,02 a/cm^2 основным продуктом восстановления пиррола является 2,3-пирролин; повышение плотности тока приводит к образованию пирролидина [179]. Левченко [194] показал, что при электровосстановлении хинаяльдина выход дигидрохинаяльдина резко снижается при повышении плотности тока выше 0,14 a/cm^2 ; при этом главным продуктом восстановления является тетрагидрохинаяльдин. Наилучший выход дигидролепидина из лепидина получен при плотности тока 0,354 a/cm^2 ; при дальнейшем увеличении плотности тока выход дигидролепидина падает, а тетрагидролепидина возрастает.

Выбор электролита и растворителя. 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 дипиперидилами [190]. Чем меньше концентрация серной кислоты, тем более интенсивно протекает образование дипиперидилов; для гладкого восстановления пиридина в пиперидин необходим избыток серной кислоты [183, 186, 188—190, 205]. Как уже отмечалось, при электролизе кислых растворов нет необходимости применения растворителей, несмотря на это ряд авторов рекомендует осуществлять электровосстановление пиррола [178] и некоторых алкалоидов в спиртовых растворах [206—214].

Концентрация восстанавливаемого вещества и температура. 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 [197, 198, 206].

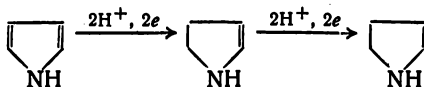
Напротив, если вещество восстанавливается практически в одну стадию, как это имеет место при электровосстановлении пиперидина, изменение концентрации восстанавливаемого вещества и температуры раствора (в пределах от 15 до 35°С) практически не влияют на характер восстановительного процесса [190].

Высказанное ранее предположение, что для образования дипиперидилов необходима высокая концентрация пиридина в растворе, подвергнутом электролизу [205], не подтвердилось последующими исследованиями [190]. По-видимому, концентрация пиридина оказывает влияние только на скорость восстановительного процесса и не влияет на образование отдельных возможных продуктов восстановления.

5.2. Влияние строения вещества

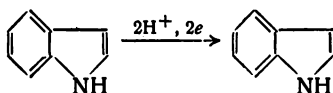
5.2.1. Азотсодержащие соединения

Простейшим представителем рассматриваемого класса соединений является пиррол. Восстановление пиррола протекает ступенчато:

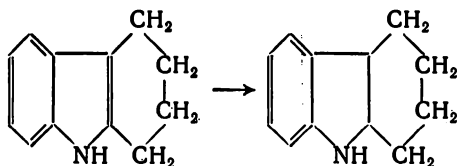


Первая ступень восстановления — образование пирролина, который гидрируется далее до пирролидина [178, 179]. Введение метильных и этильных заместителей в положение 1 [178—180], а также метильных, этильных, пропильных, бутильных, бензильных и фенильных заместителей в положение 2 [178—182] не оказывает существенного влияния на реакционную способность пиррольного ядра. В табл. 22 приведен список соединений пиррола, электровосстановление которых было изучено.

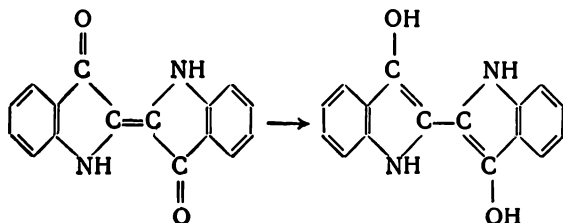
Аналогично пирролу восстанавливаются некоторые конденсированные системы, содержащие ядро пиррола, например индол, который в спиртовом растворе на свинцовом катоде с хорошим выходом образует индолин [215]:



В тех же условиях тетрагидрокарбазол восстанавливается до гексагидрокарбазола [216]:




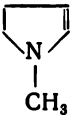
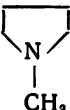
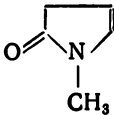
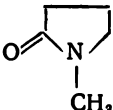
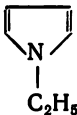
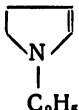
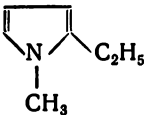
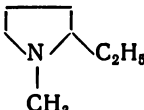
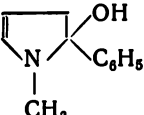
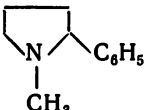
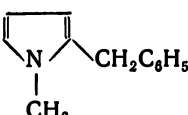
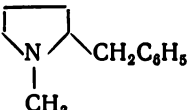
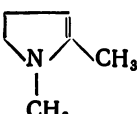
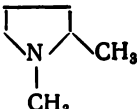


Индиго в слабом растворе щелочи без доступа воздуха легко восстанавливается электролитически до белого индиго [217]:



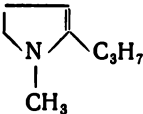
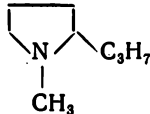
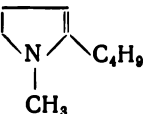
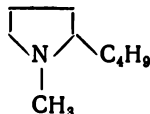
Т а б л и ц а 22

Электровосстановление пиррола и его производных

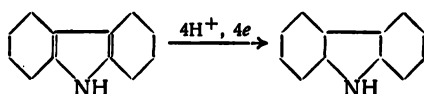
Исходное вещество	Продукт восстановления	Литература
		[178, 179]
		[203]
		[181]
		[181]
		[178, 179]
		[181, 182]
		[181]
		[181]
		[182]

5. Гетероциклические соединения

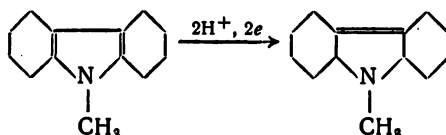
Продолжение

Исходное вещество	Продукт восстановления	Литература
		[182]
		[182]

При малых плотностях тока выход белого индиго достигает 94 %. Октагидрокарбазол присоединяет четыре водорода с образованием додекагидрокарбазола [216]:

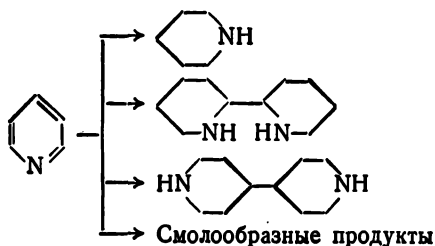


9-Метилсекстагидрокарбазол восстанавливается до 9-метилдодекагидрокарбазола:

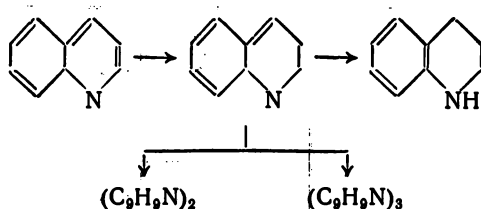


Достаточно подробно изучено электровосстановление пиридина [183—192, 204, 205, 218—223].

В зависимости от условий электролиза основным продуктом электровосстановления может быть пиперидин или дипиперидилы:

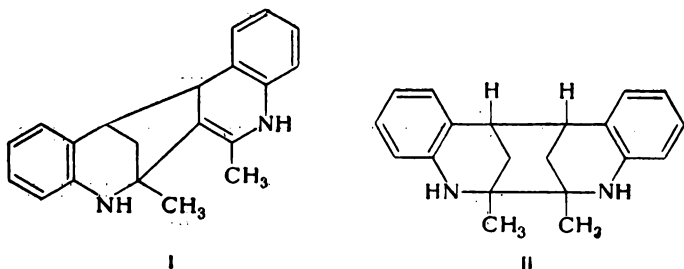


При электровосстановлении хинолина, гидрированию подвергается ядро, содержащее атом азота [193—197]:



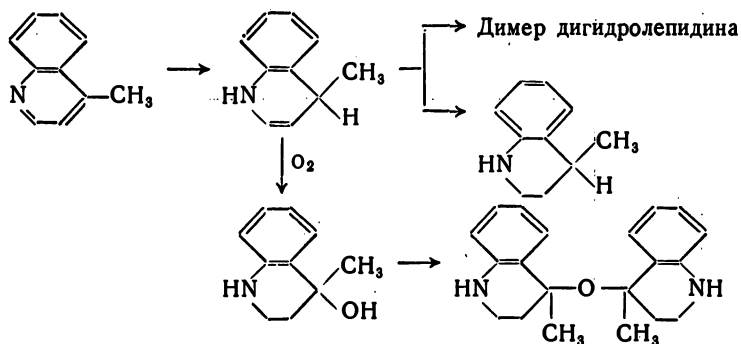
Первой ступенью восстановления является дигидрохинолин, который из-за высокой реакционной способности подвергается либо дальнейшему восстановлению в тетрагидрохинолин, либо образует ди- и тримеры. Строение этих продуктов не установлено. Наличие кислоты благоприятствует процессу полимеризации, поэтому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

Аналогично электровосстановлению хинолина протекает электровосстановление хинальдина (2-метилхинолина). Интересно отметить, что димер хинальдина, полученный электрохимическим путем (I), отличается от димера, образующегося при восстановлении хинальдина цинком в уксусной кислоте (II) [224, 225]:



Электровосстановление лепидина осложняется тем, что накапливающийся в некоторой степени мономерный дигидролепидин крайне неустойчив и легко окисляется кислородом воздуха [197]. Продукт окисления теряет воду с образованием окиси дигидролепидина. Общая схема протекающих процессов может быть изо-

бражена следующим образом:



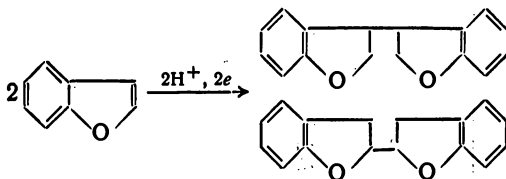
Аналогично хиолину восстанавливаются его некоторые производные: 8-метилхиолин [193], 8-гидроксихиолин [198], 8-хиолинкарбоновая кислота [199], 7-хиолинкарбоновая кислота [200], 6-хиолинкарбоновая кислота [200] и 2-фенилхиолин-4-карбоновая кислота [202].

Группировка $C=C-N$ имеется во многих алкалоидах. Такие алкалоиды также могут быть восстановлены в кислой среде на свинцовом катоде. В табл. 23 приведены некоторые алкалоиды, которые могут быть восстановлены электролитическим путем с высокими выходами.

5.2.2. Кислородсодержащие соединения

Реакции электровосстановления кислородсодержащих соединений, имеющих группировку $C=C-O$, могут быть иллюстрированы лишь немногочисленными примерами.

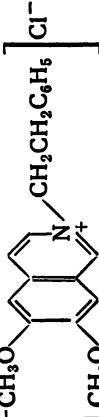
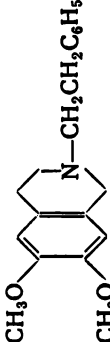
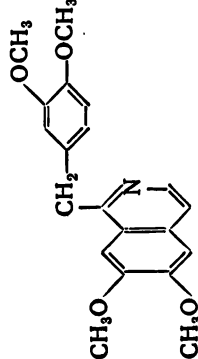
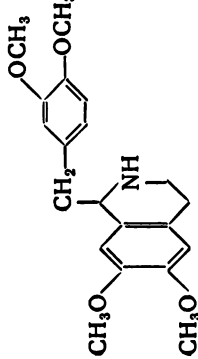
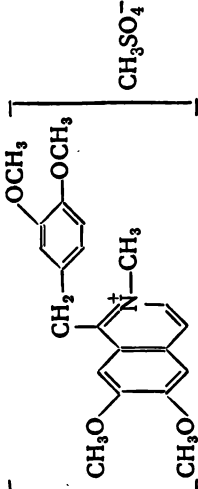
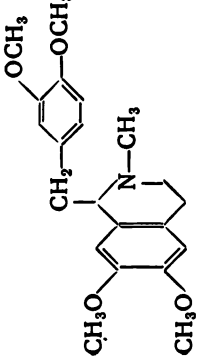
Например, кумарон легко восстанавливается на ртутном капельном катоде [226]. Предполагается, что процесс его восстановления протекает с образованием смеси изомерных димеров согласно уравнению:



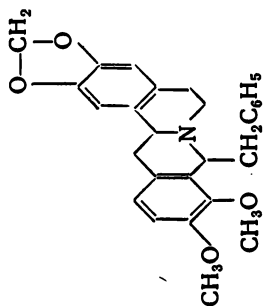
Несколько особняком стоят процессы электровосстановления сиднонов [240—244]. В нейтральных и щелочных растворах

Таблица 23

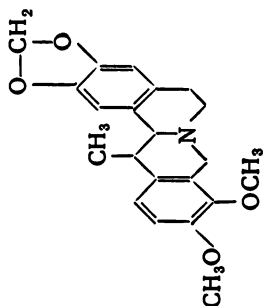
Электровосстановление алкалоидов, имеющих в структуре ядро изохинолина

Исходное вещество	Продукт восстановления	Литература
		[207]
		[208, 209]
		[210]

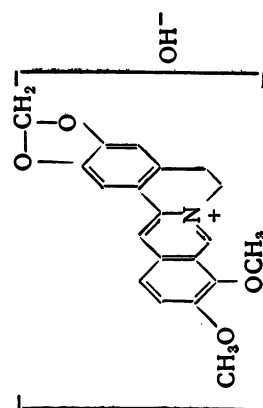
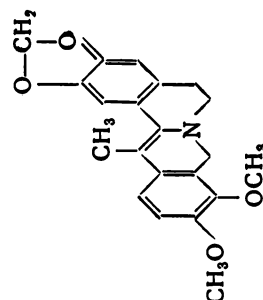
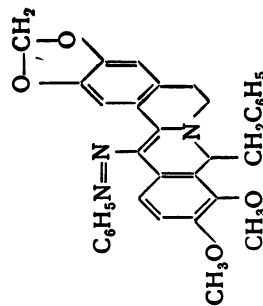
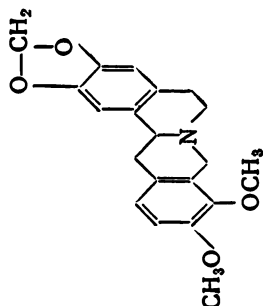
[212]



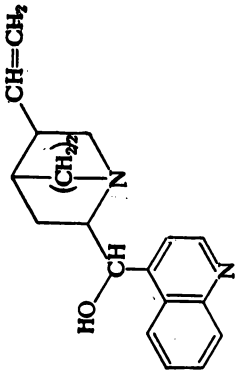
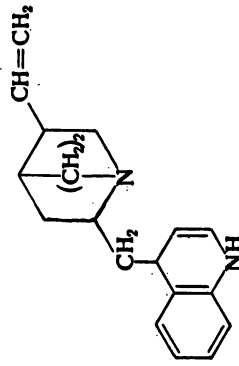
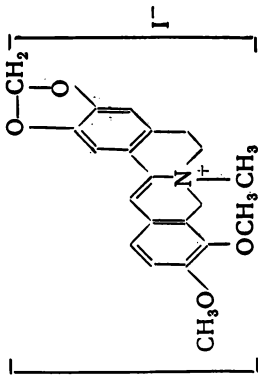
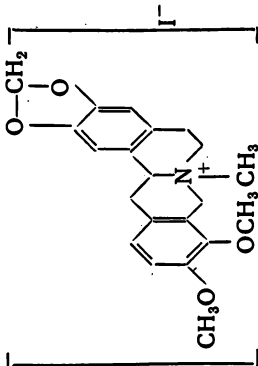
[211]



[211]

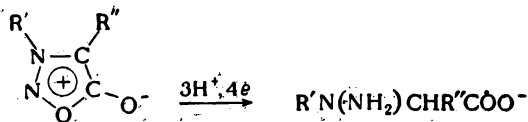


Продолжение

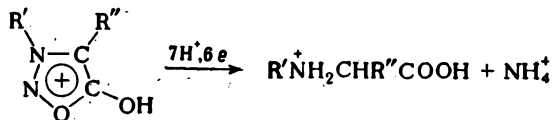
Исходное вещество	Продукт восстановления	Литература
		[213, 214]
		[227]

Литература

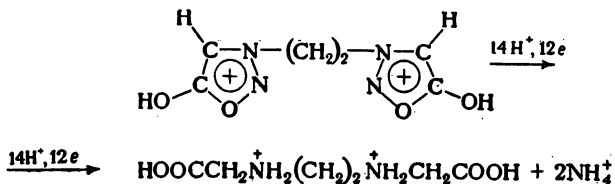
происходит образование производных гидразина:



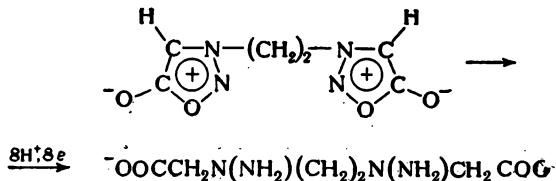
В кислой среде протонированная форма присоединяет шесть электронов:



N, N'-Этиленбиссиднон в кислой среде восстанавливается с присоединением 12 электронов



а в слабощелочных растворах волна снижается до уровня восьми-электронной:



ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский, Труды Сиб. отд. АН СССР, вып. 4, 1956, стр. 67. — 2. Р. А. Карпова, И. П. Твердовский, Сб. трудов ГИПХ по физической химии, вып. 42, 1959, стр. 224. — 3. А. И. Шлыгин, Труды III совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 322. — 4. А. В. Шашкина, Вестн. МГУ. Сер. мат., мех., астроном. и физ. хим., № 5, 135 (1958). — 5. А. И. Лебедева, ДАН СССР, 42, 71 (1944). — 6. А. И. Лебедева, ЖОХ, 18, 1161 (1948). — 7. А. И. Лебедева, Г. А. Мишина, ЖОХ, 25, 1507 (1955). — 8. A. J. Lebedeva, Compt. rend., 42, 70 (1944). — 9. А. И. Лебедева, Автореф. докт. дисс., Л., 1945. — 10. S. Wawzonek, D. Wearring, J. Am. Chem. Soc., 2067 (1959).

11. H. Laitinen, S. Wawzonek, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1765 (1942).—
12. M. Stackelberg, W. Strake, Z. Elektrochem., **53**, 347 (1949).—13. Ch. Prévost, P. Souchay, M. Chauvelier, Bull. Soc. chim. France, **1951**, 714.—14. А. А. Петров, В. П. Петров, ЖОХ, **29**, 3987 (1959).—15. I. Rosenthal, J. Hayes, A. Martin, Ph. Elving, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3050 (1958).—16. А. Л. Маркман, Е. Г. Чикрызова, Труды Среднеазиатск. политехн. ин-та, вып. 2, 1950, стр. 21, 27, 34.—17. А. Л. Маркман, ЖОХ, **24**, 65 (1954).—18. Sh. Usami, Japan Analyst, **9**, № 3, 216 (1960).—19. А. Л. Головчанская, ЖОХ, **10**, 435 (1940).—20. Кото, Сакума, J. Electrochem. Soc. Japan, **25**, 126 (1957).
21. А. И. Лебедева, Труды ЛХТИ им. Ленсовета, вып. 4, 1986, стр. 101.—
22. А. И. Лебедева, Автореф. канд. дисс., Л., 1936.—23. О. Попов, Д. Сокольский, ДАН СССР, **105**, № 4, 731 (1955).—24. А. И. Лебедева, Р. А. Бахши, Авт. свид. 59861. Свод изобретений СССР, **4**, Госпланиздат, 1941.—25. K. McElroy, Пат. США 1253617, 1918.—26. А. Л. Клебanskiй, М. Еленевский, В. Чугунов, ЖОХ, **17**, 1436 (1947).—27. А. Л. Клебanskiй, Л. Д. Попов, Н. Я. Цукерман, ЖОХ, **16**, 2083 (1946).—28. А. Е. Фаворский, Авт. свид. 43420, 1935.—29. А. И. Лебедева, Авт. свид. 66324; Бюлл. изобр., № 5, 13 (1946).—30. И. А. Фаворская, ЖОХ, **18**, 52 (1948).
31. А. И. Лебедева, ЖОХ, **19**, 69 (1949).—32. А. И. Лебедева, Г. А. Мишина, ЖОХ, **21**, 1124 (1951).—33. Япон. пат. 8378 ('56); С. А., **52**, 15311 (1958).—34. С. В. Лебедев, А. И. Гуляева, А. Л. Васильев, ЖОХ, **5**, 1421 (1935).—35. А. Е. Фаворский, А. П. Головчанская, Бюлл. ВХО, № 6, 2 (1939).—36. Н. И. Азербaев, ЖОХ, **15**, 412 (1945).—37. И. А. Шихиев, ЖОХ, **16**, 657 (1946).—38. А. П. Головчанская, ЖОХ, **10**, 435 (1940).—39. А. П. Головчанская, ЖОХ, **11**, 608 (1941).—40. И. А. Шихиев, ЖОХ, **20**, 839 (1950).
41. А. И. Лебедева, ЖОХ, **21**, 1825 (1951).—42. И. И. Азербaев, ЖОХ, **15**, 412 (1945).—43. J. Kato, M. Sakuma, T. Gamada, J. Electrochem. Soc. Japan, **25**, № 6, 331 (1957).—44. Англ. пат. 501015, 1939; С. А., **33**, 58704 (1939).—45. Франц. пат. 834111, 1938; С. А., **33**, 33931 (1939).—46. Пат. США 711565, 1902.—47. K. Campbell, E. Young, J. Am. Chem. Soc., **65**, 965 (1943).—48. J. Billitzer, A. Coechn, Z. Elektrochem., **7**, 683 (1901).—49. А. Е. Фаворский, А. И. Лебедева, ЖОХ, **8**, 879 (1938).—50. А. Е. Фаворский, А. И. Лебедева, Bull. Soc. chim. France, (5) **6**, 1347 (1939).
51. А. И. Лебедева, Авт. свид. 62611; Бюлл. изобр., № 2—3, 16 (1943).—
52. Л. И. Антропов, Т. И. Почекаева, ЖФХ, **27**, 1711 (1953).—53. Ю. А. Подвязкин, А. И. Шлыгин, ЖФХ, **30**, 1521 (1956).—54. М. Е. Манжелей, Уч. зап. Кишиневск. ун-та, **27**, 179 (1957).—55. А. В. Шашкина, Вестн. МГУ. Сер. мат., мех., астрон., физ. хим., № 1, 121 (1959).—56. Н. Т. Ваграмян, Л. И. Антропов, ЖФХ, **25**, 419 (1951).—57. И. И. Кулакова, А. В. Шашкина, ЖФХ, **35**, 1031 (1961).—58. А. В. Шашкина, И. И. Кулакова, ЖФХ, **35**, 793 (1961).—59. И. И. Кулакова, А. В. Шашкина, ЖФХ, **35**, 1198 (1961).—60. M. Stacelberg, W. Stracke, Z. Elektrochem., **53**, 118 (1949).
61. J. Petersen, Z. Elektrochem., **11**, 549 (1905).—62. Герм. пат. 187788, 1906.—63. Герм. пат. 189332, 1906.—64. С. Фокин, ЖРФХО, **38**, 419 (1906).—
65. U. Pomilio, Z. Elektrochem., **21**, 444 (1915).—66. C. Marie, Z. Elektrochem., **11**, 644 (1905).—67. S. Fokin, Z. Elektrochem., **12**, 749 (1906).—68. J. Lewkowitsch, J. Indian Chem. Soc., **27**, 489 (1908).—69. S. Fokin, Z. Elektrochem., **12**, 761 (1906).—70. М. Е. Манжелей, ЖФХ, **36**, 1958 (1962).
71. М. Е. Манжелей, А. Ф. Шолин, ДАН СССР, **141**, № 4, 897 (1961).—72. М. Е. Манжелей, Уч. зап. Кишиневск. ун-та, **56**, 229 (1960).—

73. H. Gotthard, D. Rivich, *Electrochim. Acta*, **7**, 369—389 (1962).—74. М. Е. Манжелей, А. В. Войтенко, *ЖФХ*, **34**, 28 (1960).—75. А. П. Томилов, Л. В. Каабак, С. Л. Варшавский, *ЖОХ*, **33**, 2811 (1963).—76. М. И. Боброва, А. И. Матвеева, *ЖОХ*, **27**, 1137 (1957); **28**, 2929 (1958).—77. W. Bird, C. Hale, *Anal. Chem.*, **24**, 586 (1952).—78. S. Strause, *Anal. Chem.*, **27**, 1906 (1955).—79. М. И. Платонова, *ЖАХ*, **3**, 310 (1956).—80. B. Matyska, K. Klier, *Chem. Listy*, **50**, 1089 (1956).
81. G. Claver, M. Mapfu, *Anal. Chem.*, **31**, 1682 (1959).—82. H. Ma-reissiwaku, *Chem. Analit.*, **5**, 119 (1960).—83. M. Berredicta, M. Clave, *J. Polimer Sci.*, **54**, 107 (1959).—84. C. Daues, W. Henmer, *Anal. Chem.*, **29**, 1034 (1957).—85. И. Г. Севастьянова, А. П. Томилов, *ЖОХ*, **33**, 2815 (1963).—86. S. Lazarov, A. Trifonov, T. Vitanov, *Z. phys. Chem.*, **226**, 221 (1964).—87. С. И. Жданов, Л. Г. Феоктистов, *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*, **1963**, 53.—88. Л. В. Каабак, Автореф. канд. дисс., М., 1962.—89. M. Baizer, *Tetrahydron Letters*, № 15, 973 (1963).—90. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 215 (1964).
91. Л. Г. Феоктистов, А. П. Томилов, И. Г. Севастьянова, *Электрохимия*, **1**, 1300 (1965).—92. M. Baizer, J. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 223 (1964).—93. M. Baizer, J. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 226 (1964).—94. Л. В. Каабак, А. П. Томилов, С. Л. Варшавский, *ЖОХ*, **34**, 2107 (1964).—95. А. П. Томилов, Л. В. Каабак, С. Л. Варшавский, *ЖОХ*, **33**, 2811 (1963).—96. А. П. Томилов, Л. В. Каабак, *ЖОХ*, **33**, 867 (1963).—97. Ph. Elving, Ch. Teitelbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3916 (1949).—98. P. Herasymenko, *Z. Elektrochem.*, **34**, 74 (1928).—99. L. Schwaer, *Chem. Listy*, **26**, 485 (1932).—100. C. Vopicka, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **8**, 349 (1936).
101. L. Schwaer, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **7**, 326 (1935).—102. G. Semerano, I. Rao, *Mikrochemie*, **23**, 9 (1937).—103. S. Ono, T. Hayshi, *J. Chem. Soc. Japan*, **26**, 268 (1953).—104. U. Pomilo, *Bull. Soc. chim. belges*, **21**, 444 (1915).—105. Sh. Swann, J. Wander, H. Schaffer, W. Streaker, *J. Electrochem. Soc.*, **96**, 353 (1949).—106. S. Tajima, I. Kuo Seki, T. Mori, *J. Electrochem. Soc. Japan*, **24**, 461 (1956).—107. Sh. Swann, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 460 (1952).—108. B. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **12**, 8, (1927).—109. М. Е. Манжелей, Л. В. Войтенко, *ЖФХ*, **34**, 27 (1960).—110. И. И. Кулакова, А. В. Шашкина, *Вестн. МГУ. Сер. хим.*, **17**, 36 (1962).
111. C. Marie, *Compt. rend.*, **136**, 1331 (1903).—112. H. Silbert, *Z. Elektrochem.*, **44**, 768 (1938).—113. E. Isaacs, I. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 810.—114. I. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 576 (1936).—115. I. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 874 (1941).—116. Ch. Wilson, *Trans. Electrochem. Soc.*, **75**, 353 (1939).—117. J. Norris, E. Cummings, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 305 (1925).—118. F. Miller, *Canad. J. Chem.*, **33**, 1806 (1955).—119. A. Miotati, *Mem. Acad. Italia*, **8**, 215 (1937).—120. С. Фокин, *ЖРФХО*, **39**, 607 (1907).
121. A. Ingersoll, *Org. Syntheses*, **9**, 42 (1929).—122. I. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1941**, 874.—123. Ch. Wilson, K. Wilson, *Trans. Electrochem. Soc.*, **80**, 29 (1941).—124. Ch. Wilson, *Trans. Elektrochem. Soc.*, **92**, 7 (1947).—125. Ch. Wilson, K. Wilson, *Trans. Electrochem. Soc.*, **84**, 153 (1943).—126. E. Coodings, Ch. Wilson, *Trans. Electrochem. Soc.*, **88**, 77 (1945).—127. Ch. Wilson, K. Wilson, *Trans. Electrochem. Soc.*, **80**, 146 (1941).—128. J. Wiemann, M. Paget, *Bull. Soc. chim. France*, **1955**, 285.—129. H. Nurnberg, *Angew. Chem.*, **72**, 33 (1960).—130. R. Read, R. Freer, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 1401 (1926).
131. Пат. США 2462301, 1949.—132. J. Wiemann, P. Maitte, *Bull. Soc. chim. France*, **1952**, 430.—133. N. Thoai, J. Wiemann, *Compt. rend.*, **247**, 212 (1958).—134. J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. France*, C-25-4 (1953).—135.

- K. Slotta, R. Behnisch, G. Szyszka, Ber., 67, 1533 (1934). — 136. G. Shima, Mem. Coll. Sci. Kyoto, Imp. Univ., 12A, 327 (1929). — 137. J. Wiemann, P. Monot, J. Gardan, Compt. rend., 245, 172 (1957). — 138. Н. А. Коршунов, Ю. В. Воздинский, ЖФХ, 27, 1152 (1953). — 139. R. Pasternak, Helv. Chim. Acta, 31, 753 (1948). — 140. Sh. Оно, Nippon, Kagaku Zasshi, 76, 631 (1955).
141. E. Panain, Gazz. chim. ital., 39, 1, 55 (1909). — 142. P. Bladon, J. Redpath, J. Chem. Soc., 1962, 2352. — 143. H. Lund, Acta Chem. Scand., 11, 283 (1957). — 144. Г. Богдановский, А. Шлыгин, Л. Г. Феоктистов, Научн. докл. высшей школы. Хим. и хим. технол., № 3, 443 (1958). — 145. H. Sternberg, R. Markby, I. Wender, J. Electrochem. Soc., 108, 181c (1961). — 146. H. Strenberg, R. Marby, I. Wender, J. Electrochem. Soc., 110, 425 (1963). — 147. R. Benkeser, E. Kaiser, J. Am. Chem. Soc., 85, 2858 (1963). — 148. R. Benkeser, E. Kaiser, J. Am. Chem. Soc., 86, 5272 (1964). — 149. R. Stocker, F. Fichter, Ber., 47, 2015 (1914). — 150. W. Bancroft, A. George, Trans. Am. Electrochem. Soc., 57, 399 (1930).
151. M. Sitaraman, V. Raman, Current Sci., 16, 23 (1947). — 152. S. Оно, T. Hayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 2324 (1953). — 153. S. Оно, J. Nakaya, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74, 907 (1953). — 154. C. Mettler, Ber., 39, 2934 (1906). — 155. В. В. Левченко, К. В. Мелешко, ЖОХ, 20, 837 (1950). — 156. F. Fichter, Ch. Simon, Helv. Chim. Acta, 71, 1219 (1934). — 157. В. М. Родионов, В. К. Зворыкина, Bull. Soc. chim. France, (5) 5, 840 (1938). — 158. S. Wawzonek, H. Laitinen, J. Am. Chem. Soc., 64, 2365 (1942). — 159. G. Hoihtink, J. Van-Schooten, E. Boer, W. Albersberg, Rec. trav. chim., 73, 355 (1954). — 160. H. Laitinen, S. Wawzonek, J. Am. Chem. Soc., 64, 1765 (1962).
161. S. Wawzonek, J. Fan, J. Am. Chem. Soc., 68, 2541 (1946). — 162. I. Bergman, Trans. Faraday Soc., 50, 829 (1954). — 163. A. Maccoll, Nature, 163, 178 (1949). — 164. A. Pullman, B. Bullman, G. Berthier, Bull. Soc. chim. France, 1950, 591. — 165. G. Hoihtink, Rec. trav. chim., 74, 1525 (1955). — 166. N. Hush, J. Blackledge, J. chem. phys., 23, 514 (1955). — 167. G. Hoihtink, E. Boer, P. Meij, W. Weijland, Rec. trav. chim., 75, 487 (1956). — 168. S. Wawzonek, E. Blaha, M. Runner, J. Electrochem. Soc., 102, 235 (1955). — 169. P. Given, J. Electrochem. Soc., 105, 2684 (1958). — 170. D. Paul, D. Lipkin, S. Weissmann, J. Am. Chem. Soc., 78, 116 (1956).
171. T. Chu, S. Yu, J. Am. Chem. Soc., 76, 3367 (1954). — 172. A. Aten, C. Buthker, G. Hoihtink, Trans. Faraday Soc., 55, 324 (1959). — 173. Ch. Wilson, J. Chem. Soc., 1936, 202. — 174. J. Glover, H. Hoodgson, Analyst, 77, 473 (1952). — 175. H. Shimajima, Z. Kuri, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73, 315 (1952). — 176. R. Flosson, Пат. США 2700021, 1955; С. А., 49, 7428d (1955). — 177. С. Г. Майрановский, ДАН СССР, 110, 593 (1956). — 178. D. Elbs, F. Silbermann, Z. Elektrochem., 591 (1900). — 179. M. Dennstedt, Герм. пат. 127086, 1901. — 180. R. Lukes, Coll. Czech. Chem. Comm., 4, 351 (1932).
181. R. Lukes, Chem. Listy, 27, 392, 409 (1933). — 182. L. Craig, J. Am. Chem. Soc., 55, 2543 (1933). — 183. F. Ahrens, Z. Elektrochem., 2, 577 (1895—96). — 184. E. Herck, Герм. пат. 90308, 1896. — 185. L. Pihcussohn, Z. anorg. Chem., 14, 379 (1897). — 186. E. Merck, Герм. пат. 104664, 1898. — 187. C. Marie, G. Lejeune, J. chim. phys., 22, 59 (1925). — 188. R. Brother, D. Parkes, Англ. пат. 395741, 1931. — 189. D. Parkes, Пат. США 1947732, 1938. — 190. Н. Дроздов, ЖОХ, 3, 351 (1933).
191. S. Swann, J. Chem. H. Kerfman, J. Electrochem. Soc., 99, 460 (1952). — 192. О. Осипов, А. Петренко, Уч. зап. ун-та, Ростов-на-Дону, 25, 6570 (1955). — 193. В. В. Левченко, ЖОХ, 18, 1237 (1948). — 194. В. В. Лев-

ченко, ЖОХ, 11, 686 (1941).—195. В. В. Левченко, ЖОХ, 17, 1656 (1947).—196. В. В. Левченко, ЖОХ, 18, 1245 (1948).—197. В. В. Левченко, А. А. Зац, ЖОХ, 22, 1253 (1952).—198. J. Stock, J. Chem. Soc., 1949, 586.—199. J. Stock, J. Chem. Soc., 1949, 763.—200. F. Pinchin, J. Stock, Chem. Ing., 1953, 1204.

201. А. Стромберг, Т. Маркашева, ЖФХ, 28, 671 (1954).—202. F. Zuckmayer, Герм. пат. 342048, 1916.—203. В. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Japan, 11, 374 (1936).—204. Н. Кобозев, В. Монбланова, ЖФХ, 7, 645 (1936).—205. B. Emmert, Ber., 46, 1716 (1913).—206. S. Ono, J. Nagaia, J. Electrochem. Soc. Japan, 23, 547 (1955).—207. Т. Dinklage, Герм. пат. 707705, 1936.—208. E. Späth, A. Burger, Ber., 60, 705 (1927).—209. E. Späth, W. Gruber, Ber., 70, 1538 (1937).—210. E. Späth, A. Burger, Monatsh., 47, 733ff (1926).

211. М. Freund, K. Fleischer, Ann., 409, 188ff (1915).—212. M. Freund, K. Fleischer, Ann., 411, 1ff (1916).—213. J. Tafel, K. Naumann, Ber., 34, 3299 (1901).—214. M. Freund, J. Bredenberg, Ann., 407, 43ff (1914).—215. O. Carrasco, Gazz. chim. ital., 38, 301ff (1908).—216. W. Perkin, S. Plant, J. Chem. Soc., 125, 1503ff (1924).—217. J. Nevvas, A. Lowy, Trans. Am. Electrochem. Soc., 50, 349 (1926).—218. O. Anselmino, Ber., 41, 621 (1908).—219. J. Tafel, Z. phys. Chem., 34, 187 (1900).—220. E. Zappi, Anales Soc. quim. argentina, 3, 433 (1915).

221. Герм. пат. 310023, 1916.—222. K. Rulke, F. Clotofsku, Герм. пат. 420445, 1926.—223. М. К. Шенникова, И. А. Коршунов, ЖФХ, 22, 504 (1948).—224. Н. Dunathan, I. Eliolt, P. Yales, Tetrahedron Letters, 1962, 291.—225. H. Dunathan, I. Eliolt, P. Yales, Tetrahedron Letters, 1961, 7814.—226. А. Г. Поздеева, А. Г. Волков, ЖПХ, 25, 1058 (1952).—227. М. Freund, K. Fleischer, Ann., 409, 188ff (1915).—228. С. И. Жданов, сб. «Успехи электрохимии органических соединений», Изд. «Наука», 1966, стр. 144.—229. R. Breslow, W. Bahary, W. Reinmuth, J. Am. Chem. Soc., 83, 1763 (1961).—230. С. И. Жданов, М. К. Полневков, ЖОХ, 31, 3370 (1961).

231. С. И. Жданов, А. А. Поздеева, Электрохимия, 2, 1047 (1966).—232. М. Е. Вольпин, С. И. Жданов, Д. Н. Курсанов, ДАН СССР, 112, 264 (1957).—233. J. Koutecký, V. Hanuš, Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 124 (1955).—234. S. I. Zhdanow, Z. phys. Chem., Sonder., 235 (1958).—235. С. И. Жданов, А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, 122, 412 (1958).—236. А. А. Поздеева, С. И. Жданов, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1964, 2156.—237. S. I. Zhdanow, P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 960 (1964).—238. С. И. Жданов, Л. С. Миркин, Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 370 (1961).—239. P. Beckmann, Austral. J. Chem., 14, 229 (1961).—240. P. Zuman, Z. phys. Chem., Sonder., 243 (1958).

241. P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 3245 (1960).—242. P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 3252 (1960).—243. P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 3265 (1960).—244. P. Zuman, D. Voaden, Tetrahedron Letters, 1, 130 (1961).—Chem. Eng., 72, 238 (1965).

Глава IV

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

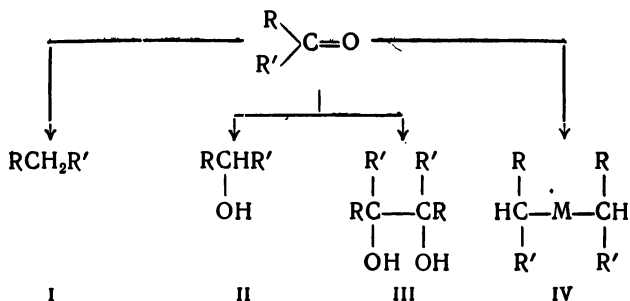
1. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Карбонильная группа обладает достаточно ясно выраженной полярностью благодаря смещению электронов в сторону атома

кислорода $\text{>}\overset{\delta+}{\text{C}}\overset{\delta-}{=}\text{O}$. Вследствие этого смещения углеродный атом

карбонильной группы несет положительный заряд, благодаря чему адсорбция соединений, содержащих карбонильную группу, при отрицательном заряде поверхности катода протекает по этому углеродному атому, что определяет характер процесса электровосстановления альдегидов и кетонов.

В результате катодного восстановления карбонильных соединений возможно образование нескольких продуктов:

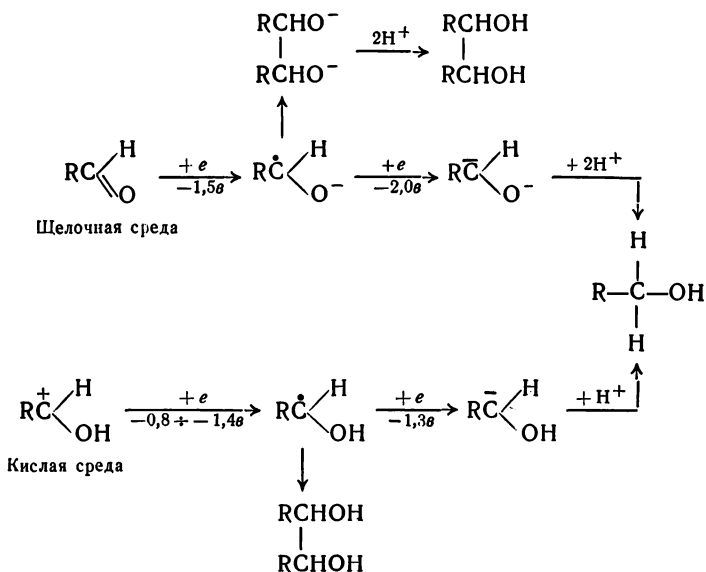


Таким образом, в результате электровосстановления карбонильного соединения может происходить образование углеводорода (I), спирта (II), бимолекулярного продукта восстановления — пинакона (III) и, наконец, металлорганического соединения (IV), возникающего за счет взаимодействия кетона с материалом катода. Преимущественное образование того или иного продукта в значительной степени зависит от условий процесса электролиза.

Механизм электровосстановления карбонильных соединений изучался многими исследователями. Количество работ, посвященных

исследованию механизма восстановления карбонильных соединений, настолько велико, что вряд ли в рамках настоящей книги целесообразно рассматривать все предложенные теории электродного процесса. В наибольшей степени изучено электрохимическое восстановление ароматических альдегидов и кетонов, которые восстанавливаются на ртутном капельном катоде. Установлено, что первой стадией электровосстановления этих соединений является образование свободного радикала $R_2\dot{C}ONH$. Образованию радикала в кислых растворах предшествует протонизация.

Рассмотрим в качестве примера процесс электровосстановления бензальдегида [178, 179]. В кислой среде на ртутном капельном катоде бензальдегид образует две отчетливые волны. При $pH=7$ обе волны сливаются в одну комбинированную двухэлектронную волну. По мере дальнейшего повышения pH высота этой комбинированной волны постепенно уменьшается наполовину и одновременно появляется новая волна, соответствующая по высоте уменьшению комбинированной волны. Такое поведение вполне согласуется с механизмом восстановления бензальдегида [178], который можно представить следующей схемой:



В кислом растворе первой стадией процесса является обратимое присоединение электрона к протонированной форме альдегида

с образованием свободного радикала $C_6H_5\dot{C}HON$, который димеризуется в гидробензоин. При достаточно отрицательном потенциале ($-1,3$ в) становится возможным дальнейшее восстановление радикала до бензилового спирта. В сильнощелочном растворе путь восстановления несколько изменяется. Непротонированная молекула альдегида присоединяет электрон и образует ион-радикал

$C_6H_5\dot{C}\begin{matrix} \nearrow N \\ \searrow O^- \end{matrix}$, который димеризуется. Дальнейшее восстановление

этих ион-радикалов начинается при потенциалах отрицательнее $-2,0$ в и, по-видимому, предшествует протонизации. Рассмотренный механизм электровосстановления бензальдегида в основном справедлив и для электровосстановления других ароматических альдегидов и кетонов [174, 180, 181]. Как недавно показал Страдынь [182, 183], этот механизм справедлив для восстановления гетероциклического альдегида — фурфурола.

В последнее время рассмотренный выше механизм электровосстановления ароматических альдегидов и кетонов был в значительной степени уточнен [151]. В частности, многочисленные данные указывают на то, что скорость образования свободных радикалов не очень велика и, если под влиянием тех или иных факторов она становится еще меньше, первая волна начинает терять обратимый характер, приближаясь по свойствам к необратимой. В ряде работ показано, что при полярографическом восстановлении ароматических кетонов замедленной стадией, обуславливающей появление кинетического ограничения первой волны, является протонизация кетогруппы. Сравнительно недавно Майрановскому и Павлову [177] удалось также показать, что в случае восстановления бензальдегида вторая волна является суммой волн восстановления непротонированного кетона и последующего восстановления радикала. При снятии полярограмм ацетофенона в определенных условиях им удалось сдвинуть волну восстановления радикалов к отрицательным потенциалам и тем самым разделить волны восстановления непротонированной формы ацетофенона и радикала. Эта работа явилась наглядным подтверждением справедливости представлений об образовании весьма устойчивых свободных радикалов при электровосстановлении ароматических альдегидов и кетонов.

За последнее время появились сообщения, в которых отмечается, что электровосстановление кетонов протекает через стадию хемисорбированного комплекса. Впервые высказанное Брюстером [14] это мнение нашло подтверждение в работах других исследователей [15, 50]. Было показано, что при электровосстановлении ацетона на свинце и кадмии образуется пропан в результате разложения промежуточного металлоорганического соединения. В свете этого схему электровосстановления ацетона

(табл. 24). На кадмиевом катоде было осуществлено восстановление пропионового альдегида и ацетона до пропана [13, 24], метилпропилкетона и диэтилкетона до пентана [11, 16, 17], а также ряда других карбонильных соединений.

Таблица 24

Электровосстановление сернокислых растворов ацетона

Материал катода	Общий выход продуктов восстановления без H_2 , %	Выход пропана, %	$-E_{н. к. э.}$ (через 20 мин), в	
			20% H_2SO_4 с ацетоном	20% H_2SO_4 без ацетона
Платина	0,0	0,0	0,727	0,688
Медь	0,0	0,0	0,829	0,817
Свинец	14,8	9,4	1,380	1,297
Серебро	13,2	10,6	0,640	0,649
Ртуть	58,3	28,1	1,280	0,860
Кадмий	91,6	70,1	1,085	1,120
Цинк (амальг.) . . .	94,1	93,8	1,231	1,312

Наклеп на металле, повышающий перенапряжение водорода, способствует образованию углеводорода [21]. Для восстановления ароматических альдегидов до предельных углеводородов может быть с успехом использован цинковый катод [26], а для соответствующего восстановления ароматических кетонов — амальгамированный цинк [27]; алициклические кетоны типа ментона восстанавливаются до углеводородов на амальгамированном свинце и олове, а еще лучше на чистой ртути [28].

Наиболее благоприятные катодные материалы для восстановления карбонильных соединений до вторичных спиртов — ртуть и свинец в кислых растворах [51], а также медь и серебро в щелочных растворах [7].

Для проведения реакции гидродимеризации наиболее подходящими электродными материалами являются цинк и амальгамы щелочных металлов [43, 165—167, 211, 212], в некоторых случаях рекомендуется применение ртути [115]; для проведения гидродимеризации ацетона в кислых растворах были предложены свинец [88], медно-свинцовые [78, 89—93, 104] и олово-свинцовые сплавы [78, 89, 94, 95, 213], графит [96] и медь, электролитически покрытая свинцом [78, 97]. Для щелочных растворов были рекомендованы катоды из ртути [75, 98], цинка [82—84] и графита [96, 99, 100]. По данным Смирнова [66], проведение электролиза при потенциале, близком к потенциалу нулевого заряда электрода, облегчает образование димерного продукта (рис. 98).

Плотность тока. Так как повышение потенциала катода благоприятствует восстановлению карбонильных соединений до угле-

водородов, этот последний процесс следует проводить при возможно высоких плотностях тока. В большинстве случаев для электровосстановления карбонильных соединений до спиртов рекомендуют плотности тока порядка 0,06—0,10 а/см². Снижение плотности тока облегчает образование гидродимеров из алифатических альдегидов и кетонов [84, 211, 212].

Состав раствора. Образование углеводов при восстановлении карбонильных соединений наблюдается только в сильно-кислых растворах. Так, Тафель и Лубер [13] установили, что для электровосстановления ацетона до пропана следует применять 30% серную кислоту, причем выход углеводорода в 30% кислоте выше, чем в 20%-ной [19]. Природа кислоты, по-видимому, не имеет большого значения, так как в соляной, серной, хлорной, фосфорной кислотах были получены примерно одинаковые результаты [20].

Некоторые альдегиды типа фурфурола с невысоким выходом дают углеводороды также и в слабощелочных растворах (рН ≈ 8,5) [35].

Для получения вторичных спиртов необходимо применение умереннокислых или щелочных растворов. Так, для восстановления ацетальдегида до спирта рекомендуются 5—10% растворы серной или фосфорной кислот, можно использовать в качестве катода также раствор сульфата натрия [43, 52, 53].

Гидродимеризация алифатических карбонильных соединений протекает преимущественно в нейтральных [43] или щелочных средах [82—84, 116—118, 211, 212]. Гидродимеризация ароматических кетонов протекает почти с равными выходами в водно-спиртовых растворах соляной кислоты, ацетата калия и едкого кали [144].

Однако к приведенным выше обобщениям следует относиться с осторожностью. Например, на графите изменение рН среды в довольно широких пределах почти не сказывается на выходе пинакона при электровосстановлении ацетона [22]. На цинке пинакон образуется только в сильнощелочных растворах и снижение рН до 7—9 приводит к почти полному прекращению образования димера (рис. 99) [84].

Для преимущественного получения димерных продуктов восстановления очень важным фактором является концентрация

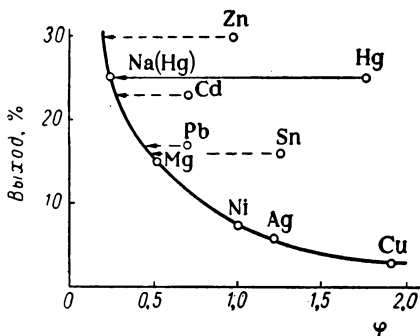


Рис. 98. Зависимость выхода пинакона при электровосстановлении ацетона от сдвига потенциала электрода против потенциала нулевого заряда.

Кружками отмечены точки нулевых зарядов. Стрелками указано предполагаемое смещение потенциала нулевого заряда электрода вследствие образования сплава щелочного металла с материалом катода.

карбонильного соединения в растворе. Практически во всех случаях повышение концентрации восстанавливаемого соединения способствует образованию пинакона. Такая зависимость наблюдается

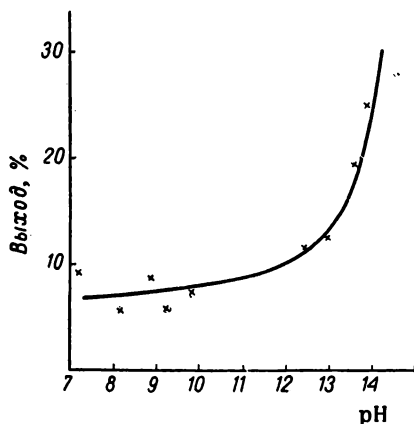


Рис. 99. Зависимость выхода пинакона при электровосстановлении ацетона на цинке от pH среды.

при электровосстановлении ацетона (рис. 100) [84], глицеринового альдегида [43] и в ряде других случаев.

Ароматические и высшие алифатические кетоны практически не растворимы в водных растворах, по-

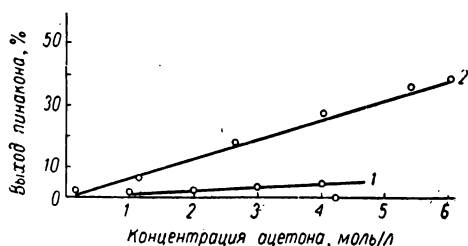


Рис. 100. Зависимость выхода пинакона на ртути (1) и цинке (2) от концентрации ацетона.

этому их электровосстановление проводят в присутствии растворителя, в качестве которого обычно употребляют спирт. Однако следует иметь в виду, что применение спиртов в качестве растворителей снижает выход димерного продукта

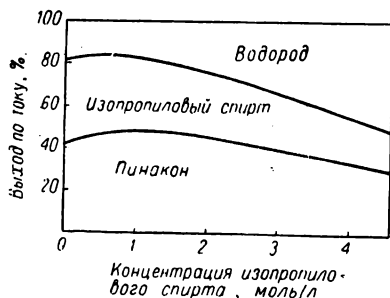


Рис. 101. Зависимость выхода по току различных продуктов при электровосстановлении ацетона на цинке от концентрации изопропилового спирта.

при восстановлении алифатических кетонов. Это отчетливо видно на примере электровосстановления ацетона (рис. 101). Замена части воды изопропиловым спиртом приводит к заметному снижению выхода пинакона.

Температура. Для электровосстановления алифатических кетонов до углеводов желательно поддерживать относительно высокую температуру — порядка 60° С [22]. Для электровосстановления ароматических кетонов до углеводов

необходима более низкая температура, чтобы избежать образования побочных продуктов, в частности металлоорганических соединений. Восстановление альдегидов может быть проведено при 10—12° С.

Понижение температуры способствует образованию гидродимеров из алифатических альдегидов и кетонов [84, 211, 212]. Ароматические пинаконы, напротив, легче получаются при повышенных температурах.

1.2. Влияние структуры соединения на реакционную способность карбонильной группы

Систематические исследования по влиянию структуры соединения на реакционную способность карбонильной группы были предприняты еще в 1932 г. Шиката и Тачи [154]. Ими установлено, что алифатические заместители у карбонильной группы повышают потенциал восстановления соединения причем, чем длиннее углеродная цепь, тем сильнее смещается потенциал восстановления в область отрицательных потенциалов; напротив, введение электроотрицательных заместителей, например фенильных групп, облегчает восстановление. Еще сильнее снижают потенциал восстановления галогены и конденсированные кольца. Действие заместителей тем сильнее, чем ближе они расположены к карбонильному атому углерода. Это легко объясняется тем, что заместители в α -положении в зависимости от своей природы влияют на полярность связи $C=O$, увеличивая или уменьшая ее. Влияние заместителей на восстановление карбонильной группы показано в табл. 25.

Таблица 25

Влияние структуры соединения
на выход бимолекулярных продуктов восстановления [212]

Кетон	$\Sigma \sigma^*$	$-E_{1/2}, \text{ в}$	Выход ¹ пинакона по веществу, %
Ацетофенон	+0,50	1,58	89,0
Ацетон	0,00	2,20	60,0
Метилэтилкетон	-0,10	2,25	15,3
Циклогексанон	-0,18	2,54	13,6
Диэтилкетон	-0,20	—	1,3
Пинаколин	-0,30	—	0,6
Метилгексилкетон	-0,20	—	0,6

¹ Приведены выходы, полученные на цинковом катоде в 0,5 н. растворе едкого натра при плотности тока 0,011 а/см².

Изучение имеющегося в литературе материала свидетельствует о вполне определенной связи между электроотрицательностью заместителей, стоящих у карбонильной группы, и потенциалом ее

восстановления. Чем больше индукционный эффект заместителей при карбонильной группе $\Sigma\sigma^*$, т. е. чем меньше отрицательный заряд карбонильного углерода, тем легче восстанавливается рассматриваемое соединение.

Интересно отметить, что величина потенциала восстановления в известной мере определяет и способность карбонильного соединения давать димерные продукты. Чем ниже потенциал восстановления кетона, тем выше выход димера при восстановлении в одних и тех же условиях. Из этого вытекает, что катодное бимолекулярное восстановление возможно только у низших алифатических кетонов: ацетона, метилэтилкетона, циклогексанона и циклопентанона. Высшие алифатические кетоны не обладают способностью к образованию бимолекулярных продуктов восстановления.

Ароматические альдегиды и кетоны, как правило, образуют димерные продукты со значительно более высокими выходами, чем алифатические соединения. Обычно это явление объясняют большей устойчивостью промежуточных свободных радикалов [171]. Некоторые исключения могут быть обусловлены стерическими затруднениями. Однако стерические факторы в большинстве случаев не имеют решающего значения. Так, ацетофенон и бензофенон образуют димерные продукты с почти равными выходами и даже куминоин [120] может быть успешно подвергнут катодной гидродимеризации, несмотря на явные пространственные затруднения для образования новой связи C—C.

1.3. Возможности препаративного синтеза предельных углеводов, спиртов и пинаконов

1.3.1. Восстановление до предельных углеводов

До углеводов с удовлетворительным выходом восстанавливаются простейшие алифатические альдегиды: формальдегид, ацетальдегид [24] и изомасляный альдегид [25]. В последнем случае на свинцовом катоде выход изобутана достигает 40%. Ацетон на кадмиевом катоде с почти количественным выходом образует пропан [1, 13].

С достаточно высокими выходами в аналогичных условиях восстанавливаются и другие алифатические кетоны, например диэтилкетон восстанавливается до пентана с выходом 70% [11].

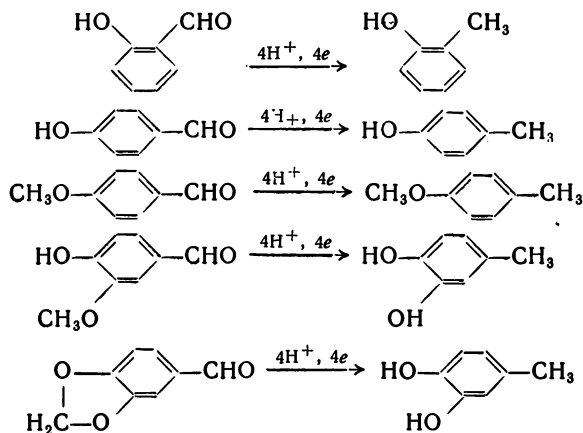
Более сложные кетоны, не содержащие разветвлений у атомов углерода, расположенных около карбонильных групп, также с успехом могут быть превращены в предельные углеводороды. В качестве примера можно привести восстановление 5-метилгексана-2 до 2-метилгексана с выходом 83,5% [23].

1. Альдегиды и кетоны

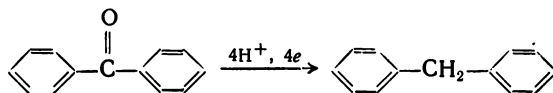
Ацетопропиловый спирт на кадмиевом или кадмированном железном электроде в серной кислоте восстанавливается до амилового спирта с выходом 50% [34].

Восстановление кетогрупп до метиленовых групп в алифатических соединениях описано Свэнном [68].

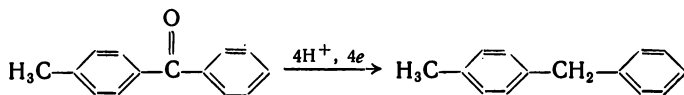
Продукты глубокого восстановления образуются также и при электролизе ароматических альдегидов. Шима [26] показал, что на цинковом катоде могут быть проведены следующие реакции:



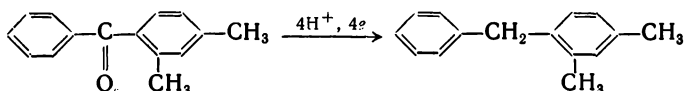
На амальгмированном цинковом катоде бензофенон восстанавливается до дифенилметана с выходом 75%



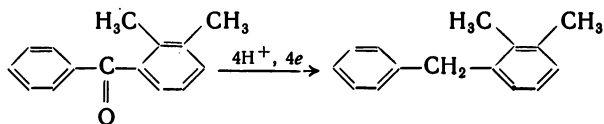
а фенил-*n*-толилкетон до фенил-*n*-толилметана с выходом около 70%



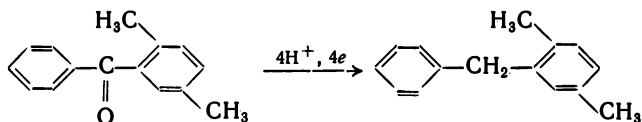
Такой же выход вещества получается при восстановлении 2,4-диметилбензофенона до 4-бензил-*m*-ксилола:



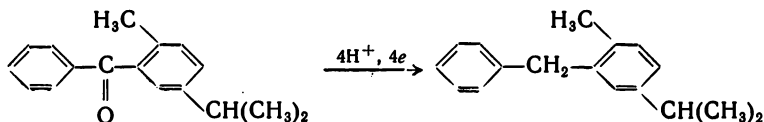
Метильные группы в орто-положении, как например в 2,3-диметилбензофеноне, снижают выход 4-бензил-*о*-ксилола до 50%



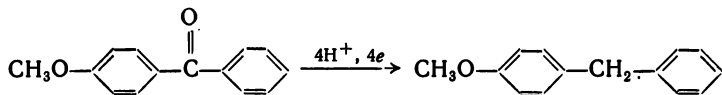
а метильные группы в пара-положении, как например в 2,5-диметилбензофеноне, повышают выход бензил-*п*-ксилола почти до 90%



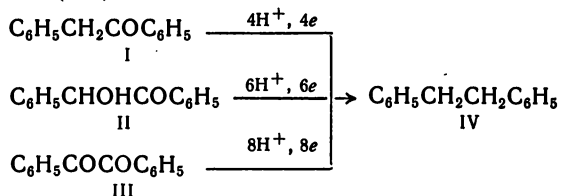
Примерно такой же выход получен при восстановлении 5-изопропил-2-метилбензофенона до 2-бензил-*п*-цимола:



В этих же условиях *п*-метоксибензофенон был восстановлен до *п*-анизилфенилметана с выходом 64%:



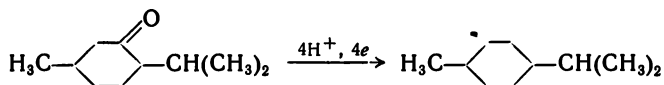
Наконец, с почти количественным выходом был получен дибензил (IV) при восстановлении дезоксибензоина (I), бензоина (II) и бензила (III):



При восстановлении бензоина в качестве побочных продуктов в небольших количествах были выделены стильбен и дезоксибензоин [27].

Алициклические кетоны также подвергаются полному восстановлению. Так, ментон восстанавливается в ментол и ментан в спиртовом растворе серной кислоты. Электролиз хорошо идет на

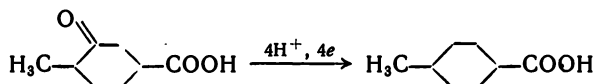
амальгамированных свинцовых или оловянных катодах, а еще лучше на чистой ртути, на которой выход ментана достигает 90% [28]:



Образующийся ментан в виде масла всплывает на поверхность электролита.

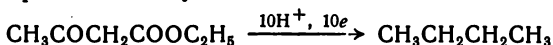
Было также показано [29], что *l*-ментон может быть восстановлен до *l*-ментана с выходом 73%. С таким же выходом *dl*-изоментон восстанавливается до изоментана.

4-Метилциклогексанон-3-карбоновая кислота восстанавливается до 4-метилциклогексанкарбоновой кислоты с выходом 72% [31]:

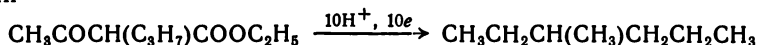


Полному восстановлению может быть подвергнута карбонильная группа в эфирах кетокислот, при этом, как было показано Тафелем [30], одновременно идет восстановление и карбоксильной группы.

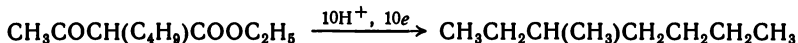
Так, ацетоуксусный эфир в водно-спиртовом растворе серной кислоты при достаточно высоких температуре и катодной плотности тока переходит в бутан:



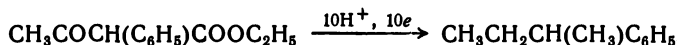
Аналогичным образом пропилацетоуксусный эфир дает 3-метилгексан



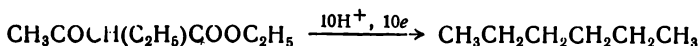
бутилацетоуксусный эфир — 3-метилгептан



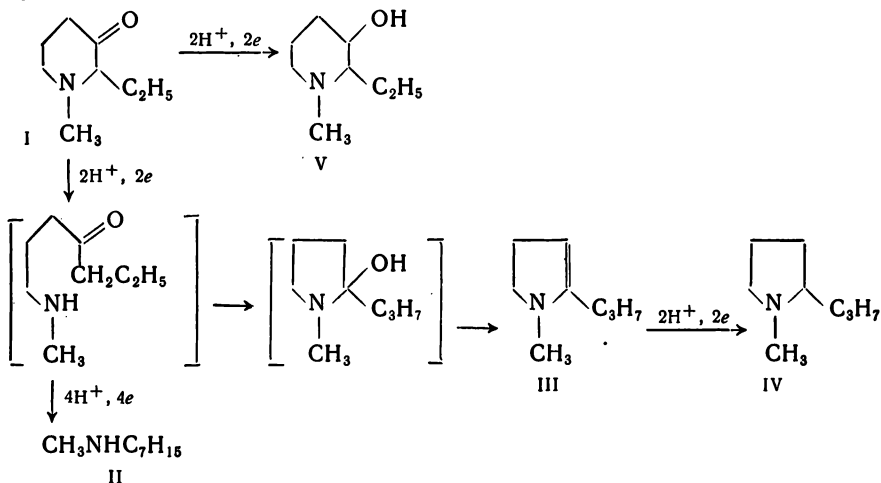
фенилацетоуксусный эфир — 2-фенилбутан



Эта реакция идет с достаточно хорошими выходами, часто превышающими 50%. Однако иногда углеводы образуют изомеры тем соединениям, которые ожидаются, что объясняется миграцией групп. Например, этилацетоуксусный эфир вместо ожидаемого метилпентана образует гексан:

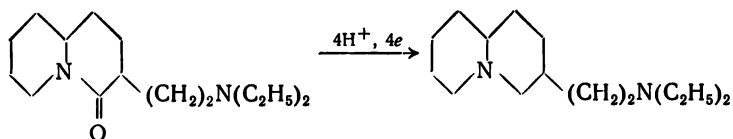


Аминокетоны также могут быть подвергнуты глубокому восстановлению [34]. Например, 1-метил-2-этил-3-пиперидон (I) в зависимости от материала катода и температуры реакции в водных растворах серной кислоты может быть превращен, как видно из приведенной ниже схемы реакции, в *N*-метилгептиламин (II), 1-метил-2-пропил-2-пирролин (III), 1-метил-2-пропилпирролидин (IV), или, наконец, в 1-метил-2-этил-3-оксипиперидин (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, а при 60° С образуются соединения III и IV. На оловянном электроде 1-метил-2-этил-3-пиперидон не восстанавливается.



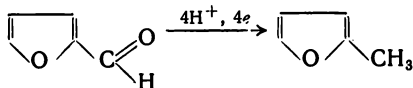
Полученные данные указывают на то, что на направление процесса восстановления сильное влияние оказывает величина перенапряжения водорода и свойства катодного материала.

Из других гетероциклических соединений можно упомянуть 3-(*N*-диэтиламиноэтил)-4-оксохинолизин, который восстанавливается с выходом, превышающим 40%, до 3-(2-диэтиламиноэтил)-хинолизида [34]:



При восстановлении фурфурола на охлаждаемых цинковых катодах наряду с основным продуктом восстановительного про-

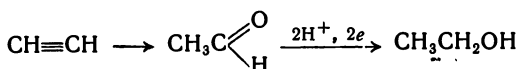
цесса — фурфуриловым спиртом — был получен метилфуран, правда, с выходом, не превышающим 6% [35]:



1.3.2. Восстановление до одноатомных спиртов

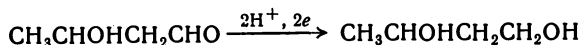
Простейшие алифатические альдегиды достаточно легко восстанавливаются до соответствующих одноатомных спиртов.

Простота получения ацетальдегида из ацетилена и сравнительная легкость восстановления ацетальдегида до этилового спирта побудили исследователей детально изучить этот процесс с целью поиска технически приемлемых условий получения этилового спирта и этилацетата. Согласно патентным данным, восстановлению подвергают ацетальдегид, образующийся по реакции Кучерова непосредственно в электролизере при пропускании ацетилена через раствор, содержащий соль ртути:

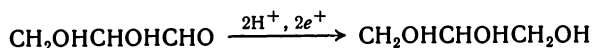


Обычно электролиз ведут на графите, ртути или свинце в 5—10% растворах сульфата натрия, серной или ортофосфорной кислоты. Снижение плотности тока, температуры, кислотности и концентрации альдегида благоприятно сказываются на ходе процесса [52, 53]. Кагану и Крюкову [133] при восстановлении ацетальдегида на свинце, покрытом слоем гальванического свинца, удалось получить этиловый спирт с выходом 85,9% по веществу и 91,8% по току.

Алифатические альдегиды с более длинной углеродной цепью также легко дают одноатомные спирты. Так, масляный альдегид на ртути легко восстанавливается до 1-бутанола [54], а ацетальдоль — до 1, 3-бутиленгликоля [56]:



Рассматривая электрохимическое восстановление оксиальдегидов, следует остановиться на методе восстановления глицеринового альдегида до глицерина, разработанном сравнительно недавно Томиловым, Серго и Варшавским [43]:



Наилучшие выходы глицерина получены на свинце в нейтральных средах. При электролизе 0,5—0,6 М раствора глицеринового

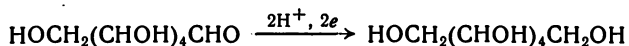
альдегида в 0,5 н. растворе Na_2SO_4 на свинце авторы получили выход глицерина 34% при 20°C , плотности тока $0,03 \text{ а/см}^2$ и рН раствора в пределах 7—8.

Добавление в католит сульфата железа в количестве $0,24 \text{ г/л}$ в тех же условиях привело к повышению выхода до 83—86%. Снижение температуры до 10°C позволяет поднять выход глицерина по веществу до 98% при выходе по току 40,8%.

Если учесть, что в настоящее время метод каталитического окисления пропилена до акролеина [44], а также метод гидроксирования акролеина перекисью водорода до глицеринового альдегида [45] освоен в промышленных масштабах, то рассматриваемый метод электрохимического восстановления глицеринового альдегида до глицерина может представить значительный интерес для промышленности [46], тем более что каталитический способ гидрирования глицеринового альдегида в автоклавах на никелевом катализаторе позволяет получать глицерин с выходом не более 78% [47].

Акролеин электрохимически может быть также восстановлен до аллилового спирта с выходом около 50% [55].

Много работ посвящено восстановлению глюкозы и маннозы до соответствующих шестиатомных спиртов — сорбита и маннита [37—42, 54—67, 128, 129]:



Процесс протекает с хорошим выходом на амальгмированном свинцовом электроде в щелочной или нейтральной среде, а также на графитовом катоде в разбавленной серной кислоте.

В США в 1937 г. был пущен завод по электрохимическому синтезу сорбита и маннита, так как последние находят широкое применение в медицине и в целом ряде промышленных органических синтезов, в том числе в производстве многих важных эфиров и искусственных смол, а также в кожевенном и бумажном производствах. Электровосстановление проводится на свинце при плотности тока $0,01—0,02 \text{ а/см}^2$ в электролизерах с алундовыми диафрагмами [41, 42]. Технологическая схема процесса приведена на рис. 102. Перерабатываемый сахар растворяют в воде в аппарате 1. В этот же аппарат добавляют для придания электропроводности сульфат натрия. Приготовленный раствор поступает в электролизер 2. Необходимую температуру в ванне $20—30^\circ\text{C}$ поддерживают путем непрерывной циркуляции раствора через холодильник 3.

Раствор после электролиза нейтрализуют и выпаривают под вакуумом в аппарате 4 и остаток промывают спиртом. Нерастворимый в спирте сульфат натрия отделяют на фильтре 5, а спиртовый раствор сорбита и маннита упаривают в аппарате 6 и охлаждают. Выпадающие кристаллы сорбита отделяют на центрифуге 7. После перекристаллизации его из воды в аппарате 6, сушки в аппарате 8 и измельчения на шаровой мельнице 9 получают товарный продукт, собираемый в бочку 10.

Спиртовый фильтрат, содержащий преимущественно маннит, упаривают в аппарате 11. Маннитовый сироп, содержащий до 15% воды, немного глюкозы и сорбита, фильтруют через рамный фильтр 12 и собирают в тару 13. В случае необходимости маннитовый сироп подвергают дальнейшей очистке.

Аналогично гексозам восстанавливаются и некоторые другие сахара, например лактоза, образующая на амальгмированных свинцовых или цинковых катодах лактозит [60]. Выходы многоатомных спиртов, как правило, высокие.

Ароматические альдегиды также восстанавливаются до одноатомных спиртов. Лоу [69] исследовал восстановление простейших ароматических альдегидов. В 5% спиртовом растворе серной кислоты на платине, никеле и меди он получил, главным образом,

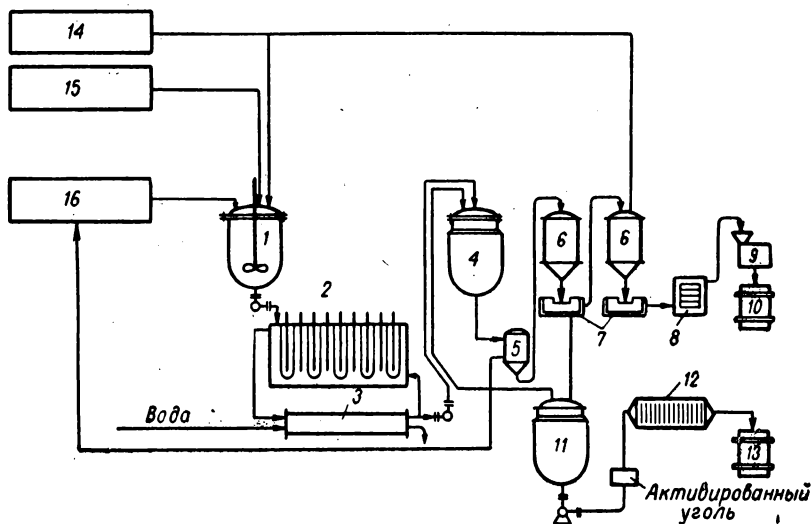


Рис. 102. Технологическая схема производства сорбита и маннита:

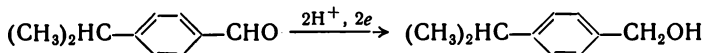
1 — растворитель; 2 — электролизер; 3 — холодильник для охлаждения электролита; 4 — выпарной аппарат; 5 — фильтр; 6 — выпарные аппараты; 7 — центрифуги; 8 — сушилка; 9 — шаровая мельница; 10, 13 — бочки; 11 — выпарной аппарат; 12 — рамный фильтр; 14 — дистиллированная вода; 15 — дозатор *D*-глюкозы; 16 — дозатор сульфата натрия.

первичные спирты. Кроме того, были выделены насыщенные, ненасыщенные углеводороды и двухатомные спирты. Повышение температуры снижало выход бензилового спирта, образующегося при восстановлении бензальдегида, с 24 до 15%, а выход *n*-ксилового спирта, получающегося при восстановлении *n*-толуилового альдегида, — с 42 до 16,5%.

Сходные результаты были получены этим автором и для других ароматических альдегидов. Им было показано, что из *m*-толуилового альдегида можно получить с выходом 70—75% *m*-ксилового спирт, а из *o*-толуилового альдегида, примерно с таким же выходом — *o*-ксилового спирт [69].

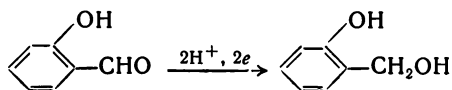
Анисовый альдегид дает анисовый спирт, 2,4-диметилбензальдегид — 2,4-диметилбензиловый спирт, 3,5-диметилбензальдегид — 3,5-диметилбензиловый спирт.

Куминовый альдегид восстанавливается до куминового спирта:

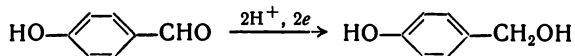


Выход указанных выше спиртов достигает 70—75% [69]. Одновременно всегда образуются насыщенные и ненасыщенные углеводороды.

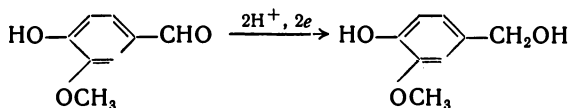
Многочисленные исследования по восстановлению ароматических альдегидов были выполнены Шимой [70—72], который показал, что салициловый альдегид при электролизе на ртути в растворе бикарбоната натрия, через который пропускали углекислый газ для нейтрализации образующейся щелочи, восстанавливается в салициловый спирт с выходом 93%:



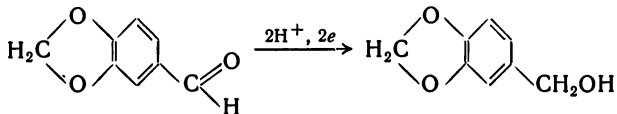
Такие же выходы наблюдаются при электролизе салицилового альдегида в растворе уксуснокислого натрия, подкисленного уксусной кислотой [70]. *n*-Оксибензальдегид восстанавливается до *n*-оксибензилового спирта с выходом 93% [70, 114]:



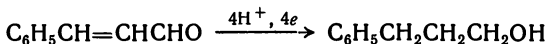
В аналогичных условиях было проведено восстановление ванилина до ванилинового спирта с выходом 92% [71]



а также пиперонала до пиперонилового спирта с выходом 90% [71]

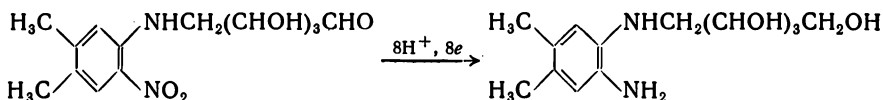


В насыщенном растворе бикарбоната натрия в присутствии этилового спирта коричный альдегид восстанавливается на ртути до 3-фенилпропанола-1 с выходом 70% [72, 135]:

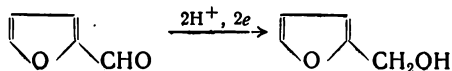


Так как обычно восстановление нитрогруппы происходит легче, чем карбонильной группы, то часто вместе с карбонильной

группой одновременно восстанавливается и нитрогруппа. Так, 6-нитро-3, 4-ксилидинарабиноза восстанавливается до 6-амино-3, 4-ксилидинарабита с выходом 75—83% [73]:



Весьма легко карбонильная группа восстанавливается до гидроксильной и в гетероциклических альдегидах, например в фурфуроле, который, как показали Рейхсфельд и Кудрна [35], восстанавливается до фурфурилового спирта на цинковом охлаждаемом катоде с выходом от 40 до 72% в водном растворе при pH=8,5 и температуре электролита 6° C:

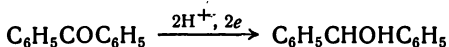


Кетоны образуют одноатомные спирты примерно в тех же условиях, что и альдегиды. Восстановлению простейшего алифатического кетона — ацетона было посвящено большое число работ. В сернокислом растворе на свинце и ртути главным продуктом восстановления является изопропиловый спирт [75, 76, 79, 85—87].

Метилэтилкетон также весьма легко образует вторичный спирт. Тафель [101] при восстановлении метилэтилкетона на свинцовом катоде в растворе бикарбоната натрия в качестве основного продукта получил втор-бутиловый спирт.

В патенте Чамберса и Слоттербека [97] описано электровосстановление метилпропилкетона, диэтилкетона, этилпропилкетона, ацетофенона и бензофенона. В качестве катодов так же, как и в работе [74], применялся электролитически осажденный свинец на никелевой, медной, латунной, серебряной или платиновой основе. Продуктами восстановления были соответствующие вторичные спирты и пинаконы. Выход последних был невелик.

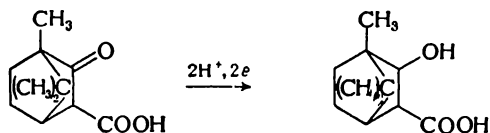
Хотя обычно ароматические кетоны весьма легко гидродимерируются, очень часто можно провести их селективное восстановление до одноатомных спиртов. Типичным примером может служить разработанный Свэнном и его сотрудниками [10, 105] электрохимический способ получения бензгидрола из бензофенона:



Электролиз проводят на ртутном катоде в спиртово-водном растворе ацетата калия при температуре 80—85° C и плотности тока 0,02 а/см². Выход бензгидрола достигает 97%.

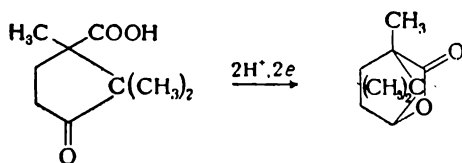
Карбонильная группа в циклической камфокарбоновой кислоте и кислотах аналогичного строения также восстанавливается на ртутных катодах с хорошими выходами [106—108].

Например, 2-камфокарбоновая кислота восстанавливается до 2-борнеолкарбоновой кислоты с выходом 73—83% [106, 107]:

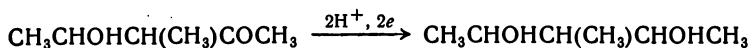


Эпикамфокарбоновую кислоту можно восстановить в стереоизомерные эпиборнеолкарбоновые кислоты [107].

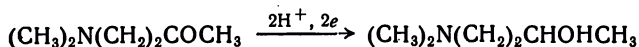
3-Кетокамфононовая кислота восстанавливается до 3-оксикамфононовой кислоты с последующей конденсацией до лактона; выход конечного продукта составляет около 50% [108]:



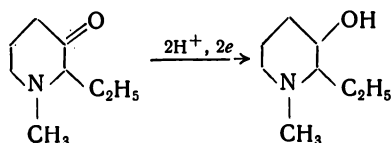
Сравнительно легко восстанавливается карбонильная группа до гидроксильной в окси- и аминокетонах. Например, 3-метил-4-оксипентанон-2 восстанавливается до 3-метилпентандиол-2, 4 с выходом 66% [109]:



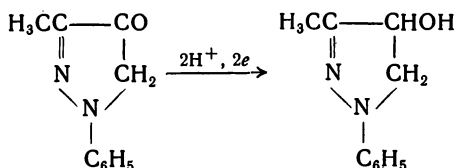
4-Диметиламинобутанон-2 восстанавливается до 4-диметиламинобутанола-2 с выходом 62,5% [110]:



2-Этил-1-метилпиперидон-3 восстанавливается до 2-этил-1-метил-3-оксипиперидина с выходом 10% [111]:



3-Метил-1-фенилпиразолин-4, в уксуснокислом растворе бисульфита калия восстанавливается до 4-окси-3-метил-1-фенилпиразолина с выходом 46% [112]:

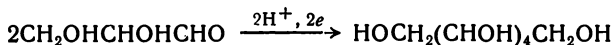


1.3.3. Гидродимеризация с образованием пинаконов

Характерная особенность электрохимического восстановления карбонильных соединений — реакции гидродимеризации, которые, как правило, не наблюдаются при каталитическом гидрировании. Естественно, что это направление процесса восстановления привлекло пристальное внимание исследователей.

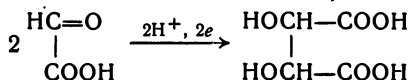
Имеются сведения о том, что ацетальдегид на ртути в кислой среде восстанавливается до 2, 3-бутандиола [115].

Восстановление глициринового альдегида в водном растворе сульфата натрия на цинке при pH в пределах 4—6 и плотности тока 0,04 а/см² приводит к образованию продукта димерного восстановления — гексита с выходом по веществу 75—80% и по току 55—70% [43]:



Повышение pH раствора и снижение концентрации глициринового альдегида до величины, меньшей 1 моль/л, приводит к снижению выхода димера.

Глиоксиловая кислота, ее соли и эфиры на графите, никеле, меди, железе, серебре, золоте или платине в нейтральном и щелочном растворах хорошо восстанавливаются до винной кислоты [116—118]:



Несмотря на то, что изучению процесса восстановления ацетона было посвящено много работ, долгое время не удавалось разработать электрохимический способ получения пинакона с удовлетворительным выходом. Имеется весьма много различных рекомендаций [78—100], но, к сожалению, противоречивость литературных и патентных данных в оценках выходов пинакона по

току заставляет относиться к ним с большой осторожностью. Тщательная проверка показала, что рекомендуемые во многих работах сплавы Pb—Sn и Pb—Cu недостаточно эффективны [104, 213]. Наиболее простым и надежным способом, позволяющим получить воспроизводимый выход пинакона до 50—60%, является электролиз ацетона на губчатом цинковом [82—84] и графитовом катодах [96, 99, 100] в растворах едкого натра.

Метилэтилкетон также в определенных условиях образует пинакон. По данным Эльбса и Брандта [102], при восстановлении его в 5—10% серной кислоте на свинце в качестве основного продукта образуется метилэтилпинакон. На цинке выход пинакона достигает 28% [211].

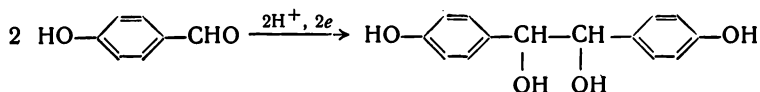
Как показали многочисленные эксперименты, ароматические альдегиды и кетоны легче, чем алифатические, восстанавливаются до двухатомных спиртов. Еще в конце прошлого столетия Кауфманом [120] было проведено электрохимическое восстановление бензальдегида в гидробензоин. При электролизе бензальдегида в 15% растворе бисульфита калия на платине при плотности тока 0,012 а/см² Кауфману удалось получить гидро- и изогидробензоин с выходом 50—65%:



Лоу [121] нашел, что если в кислой среде основными продуктами являются одноатомные спирты, то в спиртовом растворе щелочи при восстановлении бензойного, куминового, анисового, пиперонилового и салицилового альдегидов получаются соответствующие гидробензоины с выходами от 70 до 90%.

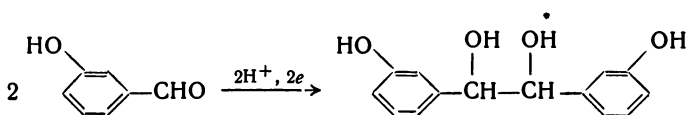
При рассмотрении реакций димерного восстановления различных производных ароматических альдегидов в первую очередь следует остановиться на глубоких и обширных исследованиях, выполненных Алленом [122, 125, 131, 138, 140—146]. Широко используя в своих исследованиях потенциостаты оригинальной конструкции [8], при электролизе в условиях строго постоянного потенциала Аллен с сотрудниками осуществили электрохимическую гидродимеризацию многочисленных окси-, amino- и нитрозамещенных ароматических альдегидов и кетонов.

На ртути при потенциале —2,06 в (здесь и далее потенциалы, приводимые в работах Аллена, указаны относительно стандартного каломельного электрода) восстановление *n*-оксибензальдегида в спиртово-щелочной среде дает *n*, *n'*-диоксигидробензоин с выходом 95% [122]:

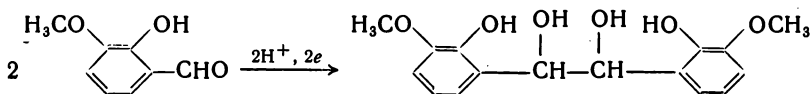


1. Альдегиды и кетоны

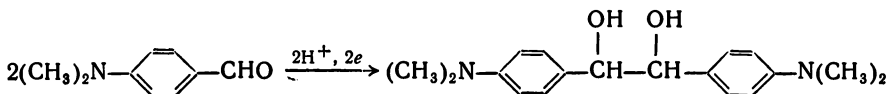
С худшими выходами восстанавливается *м*-оксибензальдегид до *м, м'*-диоксигидробензоина (выход 20%) [123]:



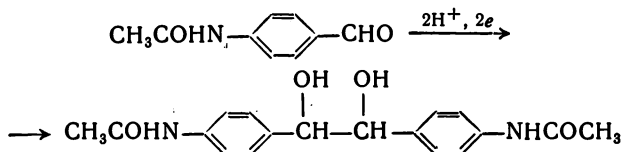
о-Ванилин удалось восстановить до *о, о'*-диокси-*м, м'*-диметоксигидробензоина с выходом 75% [124]:



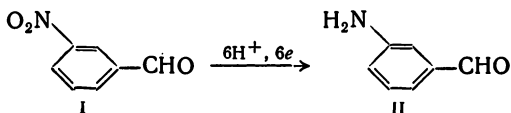
п-Диметиламинобензальдегид восстанавливается в водно-спиртовом растворе едкого кали на ртути при потенциале $-1,9$ в до *п, п'*-бисдиметиламиногидробензоина с выходом 97% [125]:



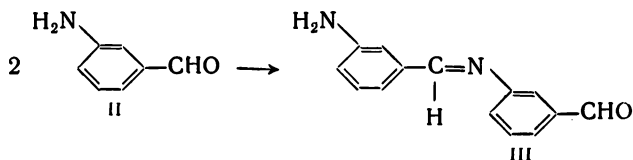
Относительная легкость восстановления альдегидной группы по сравнению с карбонильной группой амидов позволила Аллену с сотрудниками [131] осуществить в кипящем водно-спиртовом растворе ацетата калия восстановление на ртути при потенциале $-1,55$ в *п*-ацетамидобензальдегида до *п, п'*-бисацетамидогидробензоина:



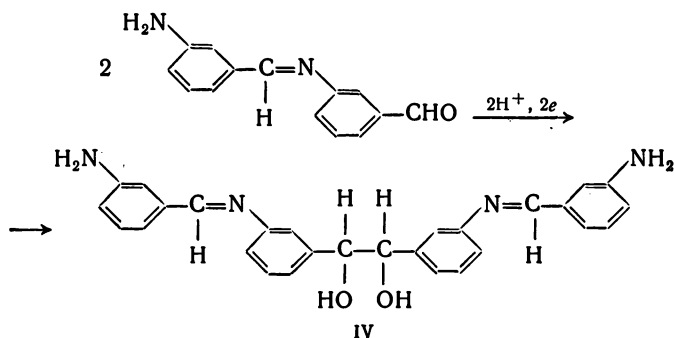
С другой стороны, альдегидная группа восстанавливается обычно труднее нитрогруппы, что, в частности, приводит к неожиданным результатам при восстановлении *м*-нитробензальдегида на свинце [132]. По-видимому, вначале происходит восстановление нитрогруппы *м*-нитробензола (I) до аминогруппы:



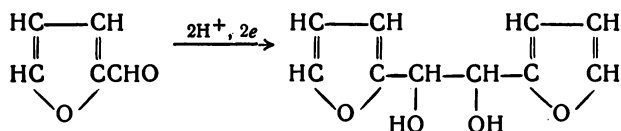
Затем образующий *м*-аминобензальдегид (II), содержащий аминогруппу и альдегидную группу, дает основание Шиффа — *м*-(*м*-аминобензальдино) бензальдегид (III)



Катодная гидродимеризация основания Шиффа приводит к образованию конечного продукта — *м*, *м'*-бис(*м*-аминобензальдино) гидробензоина (IV):

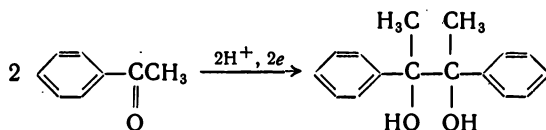


В определенных условиях катодной димеризации подвергается также и альдегидная группа в гетероциклических соединениях. Например, Альберт и Лови [119] показали, что фурфурол восстанавливается на свинце в растворе Na_2HPO_4 до гидрофуринона с выходом 63%:

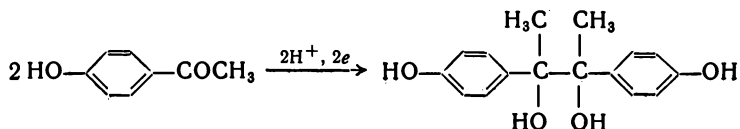


Слишком кислый или щелочной католит приводит к окислению фурфурола и продуктов его восстановления. Эти результаты были подтверждены Рейхсвельдс и Кудрной [35], которые, восстанавливая фурфурол в буферной смеси $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получили на свинце при pH 6,2 выход гидрофуринона от 42 до 62%.

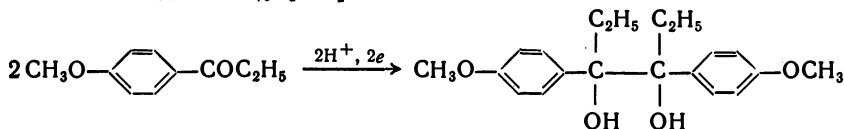
Примером гидродимеризации смешанного кетона является восстановление ацетофенона, который на олове в щелочном растворе образует с выходом 73% [126] α, α' -диметилгидробензоин:



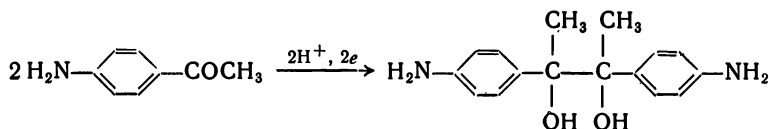
В последнее время в основном многочисленными работами Аллена и его сотрудников [125] показано, что некоторые производные смешанных кетонов также весьма легко подвергаются гидродимеризации. Так, *n*-оксибензилметилкетон восстанавливается на ртути до *n, n'*-дигидрокси- α, α' -диметилгидробензоина с выходом 77%:



n-Карбоксиацетофенон на ртути образует *n, n'*-дикарбокси- α, α' -диметилгидробензоин с выходом 96% [141], а *n*-метоксибензилметилкетон восстанавливается до *n, n'*-диметокси- α, α' -диэтилгидробензоина с выходом 22% [127]:

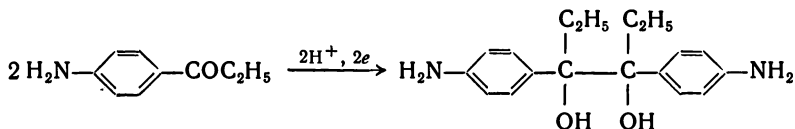


n-Аминобензилметилкетон восстанавливается в водных растворах соляной кислоты на ртути при потенциале $-1,5 \text{ в}$ до *n, n'*-диамино- α, α' -диметилгидробензоина с выходом 62% [138]:

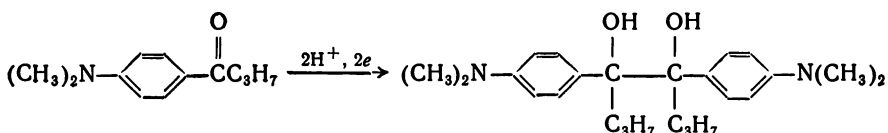


Примерно с таким же выходом этот гидробензоин образуется на олове [139].

В водном растворе соляной кислоты на ртути при потенциале $-1,5$ в [140] проведено восстановление *n*-аминофенилэтилкетона до *n, n'*-диамино- α, α' -диэтилгидробензоина с выходом 57,4%:

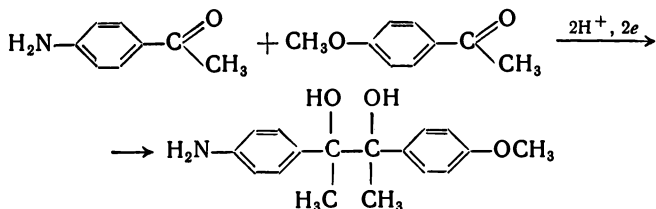


Этот пинакон химическим методом получить не удастся [8]. В аналогичных условиях из *n*-N, N'-диметиламинофенилметилкетона на ртутном катоде был получен с выходом 82% *n, n'*-бисдиметиламино- α, α' -диметилгидробензоин [142], *n*-диметиламинофенилпропилкетон также образует на ртутном катоде *n, n'*-бисдиметиламино- α, α' -дипропилгидробензоин в виде двух изомеров с выходом 6,0 и 11% [131]:



Алленом был синтезирован с хорошими выходами целый ряд пинаконов из оснований Манниха. Восстановлению подвергались водные или водно-спиртовые растворы оснований Манниха на ртутных катодах.

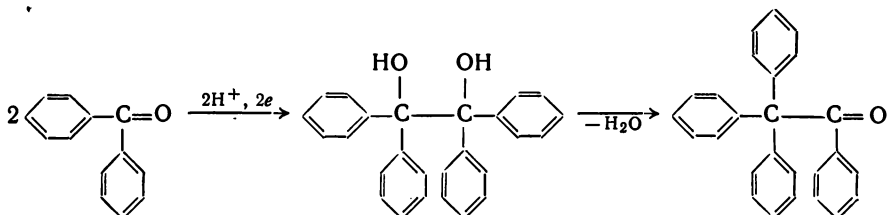
Электрохимическим способом удастся получать смешанные несимметричные пинаконы [143, 144]. Так, из смеси *n*-аминофенилметилкетона и *n*-метоксифенилметилкетона на ртутном катоде образуется *n*-амино-*n'*-метокси- α, α' -диметилгидробензоин с выходом 23%:



Замена *n*-аминофенилметилкетона *n*-N, N'-диметиламинофенилметилкетона приводит к повышению выхода смешанного пинакона — *n*-диметиламино-*n'*-метокси- α, α' -диметилгидробензоина до 37% [144].

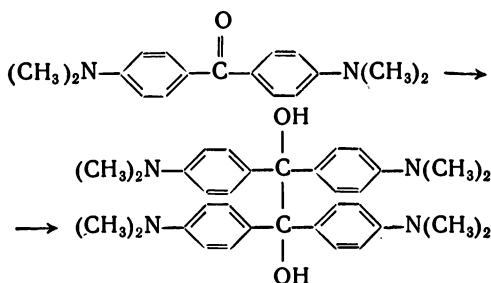
Образуют гидродимеры и ароматические кетоны. В частности, Свэнном [136] было показано, что в кислых средах бензофенон

восстанавливается до бензпинакона, который сразу же подвергается пинаколиновой перегруппировке:

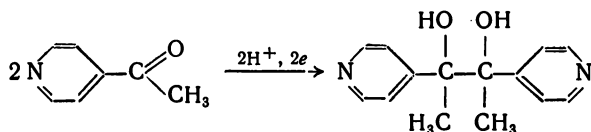


Эта реакция идет не только в водно-кислотных средах на электродах с высоким перенапряжением водорода, но и на медных, железных и никелевых электродах, если применяется уксуснокислая среда [137].

n, n'-Диметиламинобензофенон был восстановлен до тетра-*n*-диметиламинофениленпинакона с выходом 75% [147]:



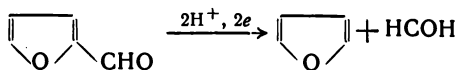
Для гетероциклических соединений детально исследована гидродимеризация только ацетильных производных пиридина. При контролируемом потенциале на ртутном катоде в растворах соляной кислоты Аллену [145, 146] удалось получить пинаконы ацетилпиридина с хорошими выходами. Например, 4-ацетилпиридин образует 2,3-бис(4-пиридил)-2,3-бутандиол с количественным выходом



а 2- и 3-ацетилзамещенные пиридина образуют соответствующие пинаконы с выходом 63%. По данным Лунда [148], на ртутных катодах пинаконы с хорошими выходами образуют андростендион, прогестерон и другие сложные кетоны. Достаточно полный обзор

реакций гидродимеризации альдегидов и кетонов выполнен Поппом и Шульцем [51].

При восстановлении некоторых карбонильных соединений наблюдается отщепление карбонильной группы. Интересный пример такого вида реакции — образование фурана при восстановлении фурфурола на охлаждаемых медных катодах:



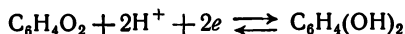
В присутствии солей меди выход фурана достигал 30% (по количеству прореагировавшего фурфурола) [35].

К этому же типу, по-видимому, можно отнести обнаруженное Финдлеем и Вильямсом [36] образование пентозы и муравьиной кислоты при восстановлении 20% раствора глюкозы в 5% серной кислоте на свинце.

2. ОБРАТИМЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХИНОНОВ

Рассмотренные выше процессы восстановления альдегидов и кетонов по своему характеру в основном являются необратимыми. Необратимость восстановления может быть связана либо с замедленной протонизацией, либо с замедленным присоединением электрона. Замедленной стадией процесса может быть также дегидратация восстанавливаемого карбонильного соединения, что особенно четко проявляется при полярографическом восстановлении формальдегида [201]. Замедленным может быть также сдвиг таутомерного равновесия между кетонной и енольной формами и целый ряд других стадий реакций, что подробно рассмотрено в монографиях Гейровского и Куты [150] и Майрановского [151].

Однако ряд карбонильных соединений восстанавливается и окисляется обратимо. Типичным примером обратимых окислительно-восстановительных реакций может служить система хинон — гидрохинон, детально изученная Мюллером и Баумбергером [202]. Потенциал этой системы с электродной реакцией



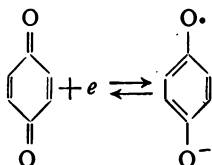
описывается уравнением

$$E_{\text{ХГ}} = E_0 + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{Х}} a_{\text{Н}}^2}{a_{\text{ГХ}}}$$

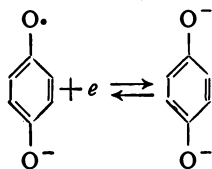
При полярографическом восстановлении хинонов весьма часто наблюдаются две волны, на основании чего рядом авторов

высказывались предположения об образовании анион-радикалов при восстановлении многих хинонов, например дурохинона [203], α -оксифеназона, N-метил- α -оксифеназина [204] и ряда других [205, 206].

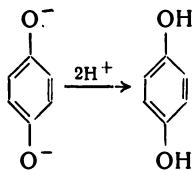
Изучение полярографического восстановления хинонов, проведенное Вавzoneком [207], показало, что действительно в результате присоединения одного электрона к молекуле хинона возникает ион-радикал — семихинон:



Этот радикал, присоединив второй электрон, образует дианион



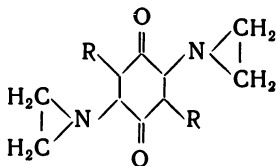
который, присоединяя протоны из растворителя, образует гидрохинон:



По этой же схеме протекает восстановление антрахинона, 2-метил-1,4-нафтохинона и дурохинона.

Обратимое восстановление весьма характерно для соединений с хиноидной структурой. Так, изучая с помощью переменноточной осциллографической полярографии и других разновидностей полярографического метода обратимость восстановления некоторых азокрасителей, Горн [208] нашел, что аминокрасители, для которых возможно образование хиноидной структуры, восстанавливаются обратимо в щелочных растворах, в то время как оксиазосоединения, для которых невозможно образование хиноидной структуры, в щелочных растворах восстанавливаются необратимо. Бергом [209] была обнаружена также обратимость восстановления

бензохинонов с двумя этилениминовыми кольцами следующего типа:



Выше отмечалось влияние предварительной протонизации карбонильных соединений на течение процесса восстановления. Недавно при обсуждении механизма процесса восстановления хинона в кислых растворах [210] было высказано предположение об адсорбции на электроде протонированных молекул хинона.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Muller, Z. Electrochem., **33**, 253 (1927). — 2. D. Staschewski, Angew. Chem., **71**, 726 (1959). — 3. Н. Н. Мельников, Усп. хим., **6**, вып. 1, 4 (1937). — 4. И. Л. Кнуляц, Н. П. Гамбарьян, Усп. хим., **23**, 786 (1954). — 5. Ш. Свэнн, Электрохимические методы получения органических соединений, ИЛ, 1951. — 6. F. Fichter, Organische Electrochemie, Dresden, 1942. — 7. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, Химтеорет, 1937. — 8. М. Дж. Аллен, Электродные процессы в органической химии, Госхимиздат, 1961. — 9. Р. Бартошевич, В. Мечниковска-Столярчик, Б. Опшондек, Методы восстановления органических соединений, ИЛ, 1960. — 10. Ш. Свэнн, сб. «Каталитические, фотохимические и электролитические реакции», ИЛ, 1960, стр. 312.
11. И. Губен, Методы органической химии, т. II, вып. 1, Госхимиздат, 1941. — 12. Л. И. Антропов, Труды Ереванск. политехн. ин-та, т. 2, 1946, стр. 97. — 13. I. Tafel, F. Zuber, Z. Elektrochem., **17**, 972 (1911). — 14. I. H. Brewster, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6361, 6364 (1954). — 15. D. Staschewski, Angew. Chem., **71**, 726 (1956). — 16. Sh. Swann, L. Feldmann, Trans. Electrochem. Soc., **67**, 195 (1935). — 17. Sh. Swann, J. Deditiüs, W. A. Pyhrr, Trans. Electrochem. Soc., **68**, 321 (1936). — 18. Sh. Swann, H. I. Read, F. C. Howard, Trans. Electrochem. Soc., **69**, 345 (1936). — 19. Sh. Swann, Trans. Electrochem. Soc., **62**, 177 (1932). — 20. W. H. Triebel, Thesis, University of Illinois, 1951.
21. Sh. Swann, Jr., S. W. Briggs, V. C. Neklutin, A. J. Jerome, Trans. Electrochem. Soc., **80**, 163 (1941). — 22. Sh. Swann, Jr., E. W. Field, Trans. Electrochem. Soc., **72**, 327 (1937). — 23. J. Tafel, Ber., **42**, 3146 (1909). — 24. E. Muller, Диссертация, Дрезден, 1921. — 25. Sh. Swann, E. Onstott, F. Bastad, Trans. Electrochem. Soc., **102**, 113 (1955). — 26. G. Shima, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., Serie A, **12**, 73 (1929). — 27. G. Shima, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., Serie A, **13**, 315 (1930). — 28. C. Shall, W. Kirst, Z. Electrochem., **29**, 537 (1923). — 29. I. H. Keats, J. Chem. Soc., 1937, 2005. — 30. J. Tafel, W. Jürgens, Ber., **42**, 2548 (1909); *ibid.*, **45**, 437 (1912).
31. F. Sorm, J. Arient, Coll. Czech. Chem. Comm., **15**, 175 (1950). — 32. Л. И. Антропов, Труды II Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Изд. АН УССР, 1949, стр. 138. — 33. N. Leonard, Sh. Swann, H. Dryden, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2871 (1952). — 34. S. Ohki,

- V. Noike, J. Pharm. Soc. Japan, 72, 490 (1952). — 35. В. О. Рейхсфельд, С. К. Кудрна, Труды ЛТИ им. Ленсовета, Госхимиздат, 1956, стр. 100. — 36. A. Finday, V. H. Williams, Trans. Faraday Soc., 17, 453 (1922). — 37. Герм. пат. 140318, 1900. — 38. Пат. США 1612361, 1653004, 1712951, 1712952, 1926. — 39. Швед. пат. 213617, 1929. — 40. Н. Беленькая, И. Белозерский, ЖОХ, 19, 1664 (1949).
41. J. Creighton, Trans. Electrochem. Soc., 75, 298 (1939). — 42. J. Creighton, Trans. Electrochem. Soc., 99, 127 (1952). — 43. А. П. Томилов, А. А. Серго, С. Л. Варшавский, Электрохимия, 1, 1126 (1965). — 44. C. Smith, Acrolein, New York—London, 1962. — 45. Пат. США 2718529, 1957; Chem. Eng. News, 26, 26 (1960). — 46. А. А. Серго, А. П. Томилов, Хим. пром., № 7, 491 (1964). — 47. Пат. США 2813130, 1957; С. А., 52, 1411 (1958). — 48. G. Shima, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., Serie A, 183 (1925); Chem. Zbl., 1, 1634 (1926). — 49. G. Shima, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., Serie A, 85 (1930); С. А., 24, 2955 (1930). — 50. T. Sekine, A. Yamura, K. Sugino, J. Electrochem. Soc., 122, 439 (1965).
51. F. Popp, H. Schultz, Chem. Rev., 62, 27 (1962). — 52. Англ. пат. 140115, 1918; 140527, 1919. — 53. Швед. пат. 88118, 1921. — 54. P. Condit, Пат. США 2537304, 1951; С. А. 45, 2341 (1951). — 55. J. Bludworth, M. Roluson, H. Fruby, Пат. США 2462301, 1949; С. А., 43, 3300 (1949). — 56. J. Wolk, Пат. США 2419515, 1947; С. А., 42, 589 (1948). — 57. M. Wolfram, M. Konigsberg, F. Moody, R. Goerr, J. Am. Chem. Soc., 68, 12 (1946). — 58. M. Wolfram, W. Binkley, C. Spencer, B. Lew, J. Am. Chem. Soc., 73, 3357 (1951). — 59. P. Regna, J. Am. Chem. Soc., 69, 246 (1947). — 60. R. Hales, Пат. США 2289189, 1943; С. А., 37, 42 (1943); 2300218, 1943; С. А., 37, 1660 (1943); 2303210, 1943; С. А., 37, 2277 (1943).
61. H. Creighton, R. Hales, Пат. США 2458895, 1949; С. А., 43, 2104 (1949). — 62. H. Hepti, W. Kolb, Пат. США 2507973, 1950; С. А., 45, 2340 (1951). — 63. H. Hirayama, J. Chem. Soc. Japan, 66, 15 (1945); С. А., 42, 7169 (1948). — 64. S. Hayashi, K. Sugino, I. Mizuguchi, Япон. пат. 176226, 1948; С. А., 45, 5048 (1951). — 65. K. Sugino, S. Hayashi, J. Chem. Soc. Japan, 65, 458 (1944). — 66. E. Parker, Sh. Swann, Trans. Electrochem. Soc., 92, 343 (1947). — 67. K. Brown, Канад. пат. 402883, 1942; С. А., 36, 2481 (1942). — 68. Sh. Swann, Bull. Central Electrochem. Res. Inst., 2, № 1, 6 (1955). — 69. H. Law, J. Chem. Soc., 91, 748 (1907). — 70. G. Shima, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., Serie A, 11, 407 (1928); Chem. Zbl., II, 2331 (1928).
71. G. Shima, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., Serie A, 11, 419 (1928); Chem. Zbl., II, 2331 (1928). — 72. G. Shima, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Serie A, 12, 69 (1929); С. А., 23, 4896 (1929). — 73. K. Sahashi, H. Akomatsu, H. Akahagi, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 24, 80 (1948). — 74. O. Slotterbeck, Trans. Electrochem. Soc., 92, 377 (1947). — 75. C. Wilson, K. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., 80, 151 (1941). — 76. А. С. Оганесян, Л. И. Антропов, ДАН АрмССР, 21, 81 (1955). — 77. Y. Kondo, Япон. пат. 1830, 1954; С. А., 49, 82 (1955). — 78. Н. А. Изгарышев, И. И. Арямова, ДАН СССР, 84, 313 (1952). — 79. G. Hennig, G. Kimball, J. Phys. Chem., 12, 415 (1944). — 80. H. Hoberland, Пат. ФРГ 890643, 1953; С. А., 50, 12100 (1956).
81. T. Chambers, O. Slotterbeck, Пат. США 2485258, 1949; С. А., 44, 4807 (1950). — 82. В. Г. Хомяков, А. П. Томилов, Авт. свид. 85564, 1949; Бюлл. изобр. № 12 (1950); Авт. свид. 114840, 1958; Бюлл. изобр. № 9 (1958). — 83. В. Г. Хомяков, А. П. Томилов, ЖПХ, 36, 373 (1963). — 84. В. Г. Хомяков, А. П. Томилов, ЖПХ, 36, 378 (1963). — 85. J. Tafel, K. Schmitz, Z. Elektrochem., 8, 288 (1902). — 86. J. Haggerty, Trans. Electrochem. Soc., 56, 421 (1929). — 87. Г. Кирхгоф, А. Степанов, Хим.-фарм. пром., 1, 21 (1932); С. А., 27, 5651 (1933). — 88. Герм. пат. 113719, 1899. — 89. Герм. пат. 252759, 1912. — 90. Герм. пат. 306523, 1918.

91. Герм. пат. 303302, 1917. — 92. Герм. пат. 310023, 1920. — 93. Пат. США 2408036, 1946; С. А., 41, 345 (1947). — 94. Герм. пат. 324919, 1920 — 95. J. Неггу, Р. Друмм, W. О'Коннор, Proc. Roy. Irish. Acad., 508, 219 (1945); С. А., 39, 4255. — 96. Герм. пат. 324920, 1920. — 97. Пат. США 2422468, 1947. — 98. W. Calvert, India Rubber Tire Rev., 26, 52 (1926). — 99. В. А. Смирнов, Д. П. Семенченко, Сб. аннотаций научно-исслед. работ высших учебных заведений, вып. 2, Изд. МГУ, 1962, стр. 88. — 100. В. А. Смирнов, М. Г. Смирнова, Л. А. Демчук, Д. П. Семченко, сб. «Каталитические реакции в жидкой фазе», Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1963, стр. 314.

101. J. Tafel, Ber., 45, 448 (1912). — 102. K. Elbs, K. Brandt, Z. Elektrochem., 8, 786 (1902). — 103. S. Swann, R. Benoliel, L. Lyons, W. Раhe, Trans. Electrochem. Soc., 79, 83 (1941). — 104. А. П. Томилов, Б. Л. Ключев, Электрохимия, 2, № 12, 1405 (1966). — 105. S. Swann, S. Briggs, V. Neklutin, A. Jerome, Trans. Electrochem. Soc., 80, 163 (1941). — 106. J. Bredt, Ann., 366, 11 (1909). — 107. J. Bredt, W. Perkin, J. pract. Chem., 89, 246 ((1914)). — 108. J. Bredt, J. pract. Chem., 84, 786 (1911). — 109. L. P. Kyrides, J. Am. Chem. Soc., 55, 3431 (1933). — 110. E. A. Steck, W. Boehme, J. Am. Chem. Soc., 74, 4511 (1952).

111. N. J. Leonard, Sh. Swann, H. L. Dryden, J. Am. Chem. Soc., 74, 2871 (1952). — 112. F. Fichter, H. Montmollin, Helv. Chim. Acta, 5, 256 (1922). — 113. H. Itomi, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 13A, 311 (1930); С. А., 25, 2057 (1931). — 114. G. Shima, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 11A, 407 (1928). — 115. Герм. пат. 274201, 1912. — 116. Канад. пат. 178644, 1917. — 117. Пат. США 1190845, 1916. — 118. Англ. пат. 12467, 1912. — 119. W. Albert, A. Lowy, Trans. Electrochem. Soc., 20, 245 (1939). — 120. H. Kauffman, Z. Elektrochem., 2, 365 (1896); ibid., 4, 461 (1898).

121. H. Law, J. Chem. Soc., 89, 1512 (1906). — 122. M. J. Allen, J. Am. Chem. Soc., 72, 3797 (1950). — 123. W. Rapson, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1285 (1935). — 124. J. A. Pearl, J. Am. Chem. Soc., 74, 4260 (1952). — 125. M. J. Allen, J. Org. Chem., 15, 435 (1950). — 126. Sh. Swann, P. E. Ambrose, R. C. Dale, R. C. Rowe, H. Ward, H. D. Kerfman, S. Axelrod, Trans. Electrochem. Soc., 85, 231 (1944). — 127. G. I. Hobday, W. E. Short, J. Chem. Soc., 1943, 609. — 128. M. Wolfrom, M. Lew, R. Hales, R. Joerrp, J. Am. Chem. Soc., 68, 2342 (1946). — 129. M. Wolfrom, F. Moody, M. Konigsberg, R. Joerrp, J. Am. Chem. Soc., 68, 578 (1946). — 130. M. Allen, Anal. Chem., 22, 804 (1950).

131. M. Allen, Fearn, Levine, J. Chem. Soc., 1952, 2220. — 132. G. Shima, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 11, 1 (1928). — 133. М. Я. Каран, В. Г. Крюков, Хим. пр. 110, 34 (1933). — 134. Б. П. Ершов, Л. А. Зепалова-Михайлова, Хим. пром., 16, 383 (1943). — 135. М. А. Яхилевич, Синтезы душистых веществ, Пищепромиздат, 1939, стр. 146. — 136. Sh. Swann, Trans. Electrochem. Soc., 64, 245 (1933). — 137. Sh. Swann, Edelman, Trans. Electrochem. Soc., 58, 179 (1930). — 138. M. J. Allen, A. H. Corwin, J. Am. Chem. Soc., 72, 114 (1950). — 139. N. J. Leonard, Sh. Swann, G. Fuller, J. Am. Chem. Soc., 75, 5127 (1953). — 140. M. J. Allen, A. H. Corwin, J. Am. Chem. Soc., 72, 117 (1950).

141. M. J. Allen, J. Am. Chem. Soc., 73, 3503 (1951). — 142. M. J. Allen, J. Chem. Soc., 1951, 1598. — 143. M. J. Allen, J. A. Sinagusa, W. Pierson, J. Chem. Soc., 1960, 1045. — 144. H. A. Levine, M. J. Allen, J. Chem. Soc., 1952, 254. — 145. M. J. Allen, H. Cahen, J. Electrochem. Soc., 106, 451 (1959). — 146. M. J. Allen, J. Org. Chem., 15, 435 (1950). — 147. F. Escherich, M. Moest, Z. Elektrochem., 8, 849 (1902). — 148. H. Lund, Acta Chem. Scand., 11, 283 (1957). — 149. А. П. Терентьев, Л. Я. Яновская, Полярно-графический метод в органической химии. Реакции и методы исследования орга-

нических соединений, кн. V, Госхимиздат, 1957. — 150. Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии, Изд. «Мир», 1965.

151. С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, Изд. «Наука», 1966. — 152. И. М. Кольтгоф, Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948. — 153. Г. А. Крюкова, С. М. Сняжкова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, 1959. — 154. M. Schikata, I. Tachi, J. Chem. Soc., Japan, 53, 834 (1932); Collection, 10, 368 (1938). — 155. A. Winkel, J. Proske, Ber., 69, 693, 1917 (1936); ibid., 71, 1785 (1938). — 156. С. А. Войткевич, Автореф. канд. дисс., М., 1949. — 157. С. А. Войткевич, ЖФХ, 26, 869 (1952). — 158. Л. И. Антропов, ЖФХ, 24, 1428 (1950). — 159. Л. И. Антропов, Теоретическая электрохимия, Изд. «Высшая школа», 1965. — 160. L. I. Antropov, Kinetics of Electrode Processes and Null Points of Metals, New Delhi, 1960.

161. Л. И. Антропов, Усп. хим., 25, 1043 (1956). — 162. И. А. Коршунов, Ю. В. Водзинский, ЖФХ, 27, 1152 (1953). — 163. Ю. В. Водзинский, И. А. Коршунов, Уч. зап. Горьковск. ун-та, вып. 32, 1958, стр. 25; РЖХим, № 3, 176631 (1959). — 164. М. Г. Смирнова, В. А. Смирнов, Л. И. Антропов, Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 79, 1959, стр. 43. — 165. В. А. Смирнов, Л. И. Антропов, Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 34 (48), 1956, стр. 63. — 166. В. А. Смирнов, Л. И. Антропов, ДАН СССР, 113, № 1, 1098 (1957). — 167. В. А. Смирнов, Л. А. Демчук, Л. И. Антропов, Д. П. Семченко, Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 134, 1962, стр. 65. — 168. O. Bredig, F. Haber, Ber., 31, 2741 (1898). — 169. Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, И. И. Астахов, Н. Н. Томашева, Электрохимия, 1, 1023 (1965). — 170. М. И. Боброва, П. Н. Соколов, Зав. лаб., 15, 36 (1949).

171. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, 1948. — 172. R. M. Powers, R. A. Day, J. Am. Chem. Soc., 80, 808 (1958). — 173. W. Kemula, Z. Grabowski, M. Kalinowski, Naturwiss., 47, 514 (1960). — 174. P. I. Elving, I. T. Leone, J. Am. Chem. Soc., 80, 1021 (1958). — 175. С. Г. Майрановский, В. Н. Павлов, ЖФХ, 38, 1804 (1964). — 176. С. Г. Майрановский, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, № 12, 2140 (1961). — 177. С. Г. Майрановский, В. Н. Павлов, Электрохимия, 1, 226 (1965). — 178. V. Kostening, L. Holleck, Z. Elektrochem., 63, 166 (1959). — 179. M. Stackelberg, Methoden der organischen Chemie, B. 3/2, Stuttgart, 1955, S. 299—348. — 180. И. А. Коршунов, А. С. Кириллова, З. Б. Кузнецова, ЖФХ, 24, 551 (1950).

181. M. Ashworth, Coll. Czech. Chem. Comm., 13, 299 (1948). — 182. Я. П. Страдынь, В. В. Терауд, Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., № 2, 169 (1964). — 183. Я. П. Страдынь, Доклад на XIV совещании ЦИТЦЕ, М., 1963. — 184. I. W. Baker, W. C. Davies, M. L. Hemming, J. Chem. Soc., 1940, 692. — 185. В. Д. Безуглый, Тезисы докладов на VIII Менделеевском съезде, вып. 13, 1958, стр. 37. — 186. В. Д. Безуглый, Тезисы докладов на I Всесоюзном совещании по полярографии, Изд. «Штинца», Кишинев, 1959. — 187. В. Д. Безуглый, сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 3, Изд. ИРЕА, 1962, стр. 11. — 188. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, Изд. Харьк. ун-та, 1964, стр. 9. — 189. Z. Grabowski, W. Kemula, Die Polarographie in der Chemotherapie, Biochemie und Biologie (I. Genaer Simposium, 1962), Berlin, 1964, S. 377. — 190. А. П. Томилов, М. Я. Фошин, Усп. хим., 32, 61 (1963).

191. А. Б. Эршлер, Г. А. Тедорадзе, С. Г. Майрановский, ДАН СССР, 145, 1324 (1952). — 192. А. Н. Фрумкин, Основные вопросы современной теоретической электрохимии, Изд. «Мир», 1965, стр. 302. — 193. А. Б. Эршлер, Е. Д. Белонос, Г. А. Тедорадзе, Электрохимия, 1, 1429 (1965). — 194. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы,

Одесса, 1919. — 195. В. А. Смирнов, Л. А. Демчук, Л. И. Антропов, Тезисы сообщений на V совещании по электрохимии органических соединений, М., 1965, стр. 71. — 196. Р. С. Майзлиш, И. П. Твердовский, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 28, 97 (1954). — 197. Л. И. Антропов, Т. И. Почекаева, ЖФХ, 27, 1710 (1953). — 198. В. А. Смирнов, Л. И. Демчук, Тезисы (доклады) научной сессии химико-технологического факультета НПИ, Новочеркасск, 1964, стр. 12. — 199. И. Л. Кнунянц, Н. С. Вязанкин, Труды IV совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 227. — 200. А. Шенберг, Препаративная органическая фотохимия, ИЛ, 1963, стр. 182.

201. J. Kůta, Chem. Listy, 52, 2207 (1958); Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 2532 (1959). — 202. O. H. Müller, J. P. Baumberger, Trans. Electrochem. Soc., 71, 169 (1937). — 203. L. Michaelis, M. Schubert, R. Reber, J. Kuck, S. Granick, J. Am. Chem. Soc., 60, 1678 (1938). — 204. Л. Михаэлис, Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение, ОНТИ, 1936, стр. 130. — 205. L. Michaelis, Chem. Rev., 16, 243 (1935). — 206. L. Michaelis, M. Schubert, Chem. Rev., 22, 437 (1938). — 207. S. Wawzonek, J. Electrochem. Soc., 103, 546 (1956). — 208. G. Horn, Chem. Zvesty, 16, 338 (1962). — 209. G. Berg, Chem. Zvesty, 16, 342 (1962). — 210. Яо Лу-ань, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Электрохимия, 1, 170 (1965).

211. А. П. Томилов, М. И. Калитина, ЖПХ, 38, 1574 (1965). — 212. А. П. Томилов, Л. А. Игнатьева, ЖПХ, 38, 2715 (1965). — 213. А. П. Томилов, Б. Л. Ключев, Электрохимия, 3, № 10, 1168 (1967).

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

- 241 -

Нитрозосоединения, как правило, восстанавливаются электрохимически легче, чем соответствующие нитросоединения, вследствие чего их образование при электровосстановлении нитросоединений наблюдается лишь в редких случаях [1—3].

1.1. Влияние условий электролиза

Материал катода и состояние его поверхности. Если не принимать во внимание возможность образования нитрозосоединений, то основными продуктами процесса электровосстановления алифатических или алициклических нитросоединений являются гидроксиламин и амин. Соотношение между выходами этих двух продуктов в значительной степени определяется природой материала катода.

Как правило, на никеле и платине преимущественно образуются гидроксиламины. Выход метилгидроксилamina при электровосстановлении, например, нитрометана на этих металлах достигает 70—85% [4—7]. На металлах с высоким перенапряжением водорода соответствующий гидроксиламин восстанавливается до амина. Так, при восстановлении нитроспиртов на свинце образуются аминоспирты с выходом по веществу и по току соответственно 84—94% и 50—65% [8].

Направление процесса электровосстановления зависит и от состояния поверхности катода. По данным Авруцкой [9], при электровосстановлении нитроциклогексана на гладком свинцовом катоде получается единственный продукт — циклогексиламин. Если восстановление протекает на катоде, покрытом свинцовой губкой, то образуется преимущественно циклогексилгидроксиламин и лишь некоторое количество циклогексилamina. Развитие поверхности катода дает возможность иногда проводить глубокое электровосстановление нитросоединений даже на металлах с низким перенапряжением водорода [10].

Плотность тока. Как правило, повышение плотности тока, а следовательно, и потенциала катода способствует протеканию процесса электровосстановления нитросоединения до амина. К такому выводу пришли Изгарышев и Петрова [6], а также Лидс и Смиф [7], изучавшие восстановление нитрометана и 2-нитропропана.

Значение катодной плотности тока, при которой падает выход гидроксиламинов, существенно зависит от природы катода, исходного нитросоединения, температуры и других условий электролиза. При электровосстановлении нитрометана до метилгидроксилamina оптимальная плотность тока на катоде в водной среде составляет $0,03 \text{ а/см}^2$, в водно-спиртовой $0,01 \text{ а/см}^2$ [6]. Метиламин с оптимальным выходом образуется в тех же средах соответственно при $0,05$ и $0,02 \text{ а/см}^2$. Выходы циклогексилгидроксилamina

1. Алифатические и алициклические нитросоединения

при электровосстановлении на никеле и ртути составляют 80—90 % по веществу и 65—75 % по току и начинают незначительно понижаться лишь при плотности тока выше $0,2 \text{ а/см}^2$ [9].

Состав раствора. В щелочных растворах алифатические и алициклические нитросоединения обычно на катоде восстанавливаются плохо вследствие перехода в ациформу. Полярографическое изучение нитроциклогексана, например, показало, что восстановление прекращается при $\text{pH}=11-12$ [12].

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 в табл. 26 [9].

Таблица 26

Зависимость выхода продуктов электровосстановления нитроциклогексана от концентрации кислоты в католите

Концентрация нитроциклогексана 1 моль/л ; плотность тока $0,05 \text{ а/см}^2$.

Концентрация кислоты, г-экв/л	Выход на никеле, %				Выход на свинце, %			
	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHOH}$		$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$		$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHOH}$		$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	
	по веществу	по току	по веществу	по току	по веществу	по току	по веществу	по току
H_2SO_4								
1,600	86,2	68,1	0,0	0,0	86,4	71,5	0,0	0,0
0,665	85,0	68,0	0,0	0,0	86,6	68,5	0,0	0,0
0,261	84,6	66,8	0,0	0,0	84,2	65,5	0,0	0,0
0,035	59,8	44,9	15,6	17,6	55,4	40,8	5,24	5,9
HCl								
1,90	94,4	77,8	0,0	0,0	85,0	69,2	—	—
1,05	94,6	77,0	0,0	0,0	85,0	69,9	10,0	11,2
0,275	86,0	68,4	0,0	0,0	78,4	63,1	—	—
0,005	73,4	58,5	0,0	0,0	56,7	45,1	13,0	13,8

Характерно, что при электролизе в растворах соляной кислоты выходы циклогексилгидроксиламина на никеле выше, чем при электролизе в сернокислрой среде.

Падение кислотности приводит к уменьшению выхода циклогексилгидроксиламина при электролизе как сернокислых, так и солянокислых растворов нитроциклогексана.

Влияние концентрации кислоты на соотношение между выходами пропилогидроксиламина и пропиламина наблюдали Лиде

и Смиф [7], изучавшие электровосстановление 2-нитропропана (табл. 27).

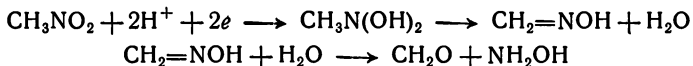
Таблица 27

Зависимость выхода продуктов электровосстановления
2-нитропропана от концентрации серной кислоты в катодите
Плотность тока 0,01 а/см².

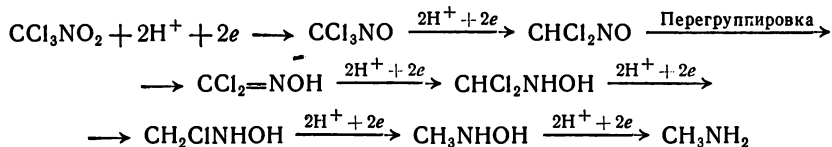
Концентрация H ₂ SO ₄ , %	Средний выход по току, %			Выход (CH ₃) ₂ CHNHON по веществу, %
	(CH ₃) ₂ CHNHON	(CH ₃) ₂ CHNH ₂	всего	
0 *	55,1	18,3	73,4	40,3
1	62,9	20,2	83,1	49,2
3	69,5	3,3	72,8	53,0
5	80,2	2,6	82,8	63,0

* Состав электролита для данного случая не приводится.

При электровосстановлении в очень концентрированных минеральных кислотах наблюдаются более сложные процессы с образованием иных соединений. Например, по данным Пьеррона [4], нитрометан при электровосстановлении в 90% серной или крепкой соляной кислоте превращается в оксим, который затем распадается на формальдегид и гидроксиламин:



Еще сложнее механизм электровосстановления трихлорнитрометана [3]:



При концентрации соляной кислоты в катодите ниже 20% процесс электровосстановления протекает с одновременным последовательным отщеплением атомов хлора и продуктами восстановления на платине являются метилгидроксиламин, а на свинце — метиламин. В более концентрированных растворах серной кислоты (20—60%) может происходить образование трихлорнитрозометана, дихлорнитрозометана и перегруппировка последнего в дихлорформоксим [3].

1. Алифатические и алициклические нитросоединения

Как правило, суммарный выход продуктов электровосстановления и по току и по веществу мало зависит от концентрации нитросоединения в исходном растворе. Однако соотношение между выходами двух продуктов электролиза — гидроксиламина и амина — существенно меняется в зависимости от содержания исходного нитросоединения в электролите. В табл. 28 приведена зависимость выхода продуктов электровосстановления на никеле при различных концентрациях нитроциклогексана [9].

Т а б л и ц а 28

Зависимость выхода продуктов электровосстановления
нитроциклогексана от его концентрации

Температура 30° С; рН католита 1,0; плотность тока 0,05 а/см²; катод никелевый.

Концентрация $C_6H_{11}NO_2$, <i>моль/л</i>	Выход, %				Суммарный выход, %	
	$C_6H_{11}NHOH$		$C_6H_{11}NH_2$			
	по веществу	по току	по веществу	по току	по веществу	по току
0,33	56,2	43,6	14,7	15,5	70,9	59,1
0,64	60,7	46,5	14,2	16,2	74,9	62,7
0,91	57,5	45,2	14,0	16,5	71,5	61,7
1,04	56,6	42,7	10,5	11,9	67,2	54,6
1,34	67,6	48,7	7,4	8,0	75,0	56,7
1,53	74,8	55,7	0,0	0,0	74,8	55,7

Повышение концентрации нитроциклогексана способствует увеличению выхода циклогексилгидроксиламина и падению выхода циклогексиламина. Очевидно, в результате уменьшения концентрации нитроциклогексана происходит сдвиг потенциала катода в сторону более отрицательных значений, соответствующих электровосстановлению накопившегося в растворе циклогексилгидроксиламина в циклогексиламин [9].

Большинство нитросоединений плохо растворяется в воде, поэтому создание достаточно высоких концентраций нитросоединения требует применения органических растворителей, чаще всего спиртов (метилового или этилового). В литературе имеются противоречивые сведения о влиянии добавок спиртов на электровосстановление алифатических или алициклических нитросоединений. По данным Изгарышева и Петровой [6], проведение процесса электровосстановления нитрометана в водно-спиртовом растворе приводит к падению выходов как метилгидроксиламина, так и метиламина. По данным Авруцкой [11], повышение концентрации метанола в водном растворе минеральной кислоты довольно

значительно увеличивает выход циклогексилгидроксиламина при электровосстановлении нитроциклогексана на никеле (рис. 103).

Температура электролита. Все исследователи, изучавшие электровосстановление алифатических и алициклических нитросоединений, отмечают уменьшение выходов соответствующих гидроксиламинов и увеличение выходов аминов при повышении температуры электролита [5—7]. В табл. 29 и 30 представлены данные Изгарышева и Петровой [6], а также Лидса и Смифа [7], характеризующие влияние температуры.

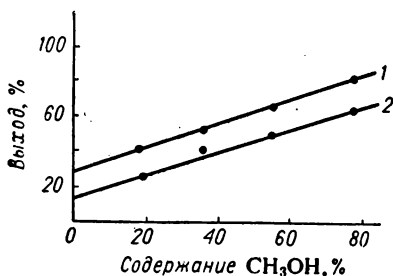


Рис. 103. Зависимость выхода циклогексилгидроксиламина от концентрации метанола при электровосстановлении на никеле (концентрация нитроциклогексана 1 моль/л; pH католита 1,0; температура 20° C):

1 — выход по веществу; 2 — выход по току.

При повышении температуры выход циклогексилгидроксиламина увеличивается [13].

Аналогично меняются с температурой выходы циклогексилгидроксиламина и циклогексиламина при электровосстановлении нитроциклогексана как на никеле, так и на ртути [9]. При электровосстановлении нитроциклогексана на платине, однако, наблюдается обратная зависимость: при повышении температуры выход циклогексилгидроксиламина увеличивается [13].

Таблица 29

Зависимость выхода продуктов электровосстановления нитрометана от температуры

Продукт электролиза	Среда	Катод	Выход по току, %, при температуре				
			15° C	30° C	50° C	70° C	80° C
CH ₃ NHOH	Водная	Sn	83,1	81,0	76,4	69,2	—
CH ₃ NH ₂	»	Pb	37,6	41,1	44,5	47,1	45,1
CH ₃ NHOH	Водно-спиртовая	Ni	67,4	65,0	53,1	41,4	—
CH ₃ NH ₂	То же	Ni	12,5	17,7	22,1	25,0	17,5

Для объяснения характера влияния температуры на электровосстановление нитросоединений нужно учесть изменения по крайней мере трех основных факторов: перенапряжения водорода на катоде, скорости восстановления нитросоединения, скорости диффузии его к катоду.

2. Ароматические нитросоединения

Таблица 30

Зависимость выхода продуктов электровосстановления
2-нитропропана от температуры

Катод Pb—Hg; плотность тока 0,01 а/см²; электролит — 5%-ная H₂SO₄

Температура, °C	Средний выход по току, %			Выход (CH ₃) ₂ CHNHON, %
	(CH ₃) ₂ CHNHON	(CH ₃) ₂ CHNH ₂	всего	
2	81,5	3,7	85,2	71,5
25	80,2	2,6	82,8	63,0
45	72,0	3,7	75,7	63,5
65	57,7	8,1	65,8	34,0

1.2. Примеры электровосстановления алифатических нитросоединений

Опубликованные в литературе сведения по электровосстановлению алифатических и алициклических нитросоединений систематизированы в табл. 31. В эту таблицу включены также некоторые соединения, содержащие группу NNO₂, восстановление которых мало отличается от восстановления алифатических нитросоединений.

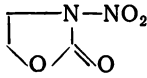
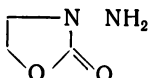
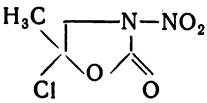
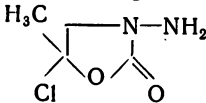
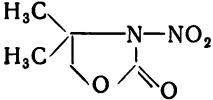
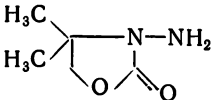
2. АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Если электровосстановление алифатических нитросоединений представлено сравнительно ограниченным количеством исследований, то изучению электровосстановления ароматических нитросоединений посвящено, вероятно, наибольшее среди всех процессов электросинтеза количество работ. Надо отметить, что эти работы, выполненные различными исследователями в разное время и на различном экспериментальном уровне, с трудом поддаются сколько-нибудь детальному обобщению и систематизации. Поэтому в данном разделе будут рассмотрены лишь основные закономерности, наблюдаемые при электровосстановлении ароматических нитросоединений, которые иллюстрируются отдельными примерами.

Наиболее существенно отличаются направление процессов электровосстановления ароматических нитросоединений и природа продуктов электролиза в кислой и щелочной средах.

Ниже представлена общая схема электрохимических и химических процессов, протекающих при электровосстановлении ароматических нитросоединений, впервые составленная Габером [32] и получившая дальнейшее развитие в ходе последующих исследований

Электровосстановление алифатических

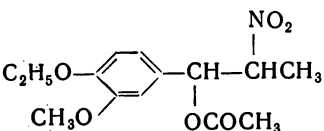
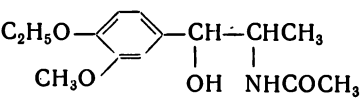
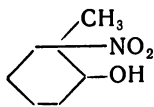
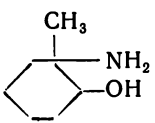
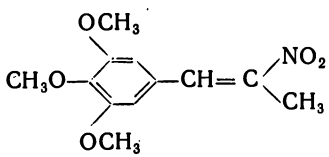
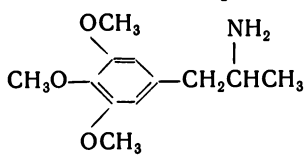
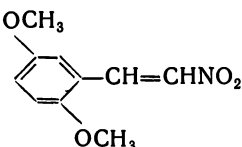
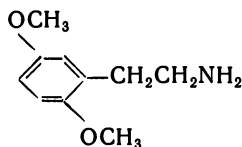
Исходное вещество	Продукт восстановления	материал
		катода
CH_3NO_2	CH_3NHOH	Ni Sn Sn Pb — Hg Hg
	CH_3NH_2	Ni Pb Pb Pb — Hg —
	$\text{CH}_2=\text{NOH}$	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHOH}$	Ni Pb — Hg Hg
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	Pb — Hg Ni
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHOH}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHOH}$	Pb — Hg Pb — Hg Hg
$(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNHOH}$	Ni Pb — Hg Hg
	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$	Pb — Hg
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHOH}$	Ni Pt Pt Ni
	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	Pb, Pb (губчат), Pb — Hg Hg
		Hg
		Hg
		Hg

2. Ароматические нитросоединения

и алициклических нитросоединений

Таблица 31

Условия электролиза			Темпера- тура, °C	Выход продукта, %		Лите- ратура
плотность тока, <i>a/cм²</i>	среда			по веще- ству	по току	
	электролит	растворитель				
0,04—0,075	10—15 % H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH	15—20	80,6	—	[5]
0,01	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	15	71,3	71,3	[6]
0,03	9,5 % HCl	H ₂ O	15	84,9	84,9	[6]
0,01	5 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	5	41,5	60,6	[7]
Контр. пот.	HCl	C ₂ H ₅ OH	20	—	92,6	[14]
—0,85 в н. к. э.						
0,04—0,075	10—15 % H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH	70—75	—	—	[5]
0,02	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	70	33,2	33,2	[6]
0,05	9,5 % HCl	H ₂ O	70	61,4	61,4	[6]
0,01	5 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	5	6,9	—	[7]
—	HCl _{конц} или H ₂ SO _{4конц}	H ₂ O	—	—	—	[5]
0,04—0,075	10—15 % H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH	15—20	—	—	[5]
0,01	5 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	5	42,5	61,7	[7]
Контр. пот.	HCl	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	22	—	92,9	[14]
—0,90 в н. к. э.						
0,01	5 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	5	—	5,7	[7]
0,04—0,075	10—15 % H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH	70—75	—	—	[5]
0,01	5 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	5	54,5	71,1	[7]
0,01	5 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	5	—	3,3	[7]
Контр. пот.	HCl	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	22	—	91,6	[14]
—0,90 в н. к. э.						
0,04—0,075	10—15 % H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH	15—20	65,8	—	[5]
0,01	5 % H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH	5	71,5	81,5	[7]
Контр. пот.	HCl	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	22	—	90,5	[14]
—0,90 в н. к. э.						
1	5 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	22	—	3,7	[7]
0,05—0,20	1 н. HCl	99 % CH ₃ OH	20	94	77	[9]
0,05	1 н. HCl	99 % CH ₃ OH	60	97	81	[10]
0,075	HCl или H ₂ SO ₄	H ₂ O	60	94	67	[10]
0,05	0,08 н. NaOH	99 % CH ₃ OH	20	40	40	[9]
0,075	1 н. H ₂ SO ₄	H ₂ O	60	45	—	[10]
0,20	10 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	5—10	43	—	[15]
0,20	10 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	5—10	20	—	[15]
0,20	10 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	5—10	45	—	[15]

Исходное вещество	Продукт восстановления	материал катода
		Hg
		Pb
<p>Нитроспирты: 2-нитропропанол, нитроэтанол, 2-нитробутанол, нитрооктанол, 3-нитропропанол, 2-нитро-2-гидроксипропанол, 1-нитро-2-гидроксипропанол, различные нитропентанолы, на- пример</p>	<p>Соответствующие алканолгидроксиламины</p>	
$(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{OH}$	Sn
NO_2	NHOH	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2$	Pb
$(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNO}_2$	$(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$	Pb
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$	Pb
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2$	Pb
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$	Pb
		Pb
		Pb
$(\text{HOCH}_2)_3\text{CNO}_2$	$(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$	—

2. Ароматические нитросоединения

Продолжение

Условия электролиза			Темпера- тура, °C	Выход продукта, %		Лите- ратура
плотность тока, <i>a/cm</i> ²	среда			по веще- ству	по току	
	электролит	растворитель				
0,07	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH CH ₃ OH	25—30	76	—	[16]
0,067	10 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	30	77—83	—	[17]
0,01	5 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	25—30	78,5	85,9	[18]
0,20	10 % HCl или 25 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	65—85	88	65	[8]
0,20	То же	H ₂ O	65—85	94	51	[8]
0,20	10 % HCl или 25 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	65—85	94	63	[8]
0,20	То же	H ₂ O	65—85	84	41	[8]
0,075—0,095	10 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	35	75	—	[19]
0,025—0,030	HCl	C ₂ H ₅ OH CH ₃ COOH	40	40	47	[20]
0,07	HCl	C ₂ H ₅ OH CH ₃ COOH	30—35	52	—	[21]
—	—	—	22	—	—	[22]

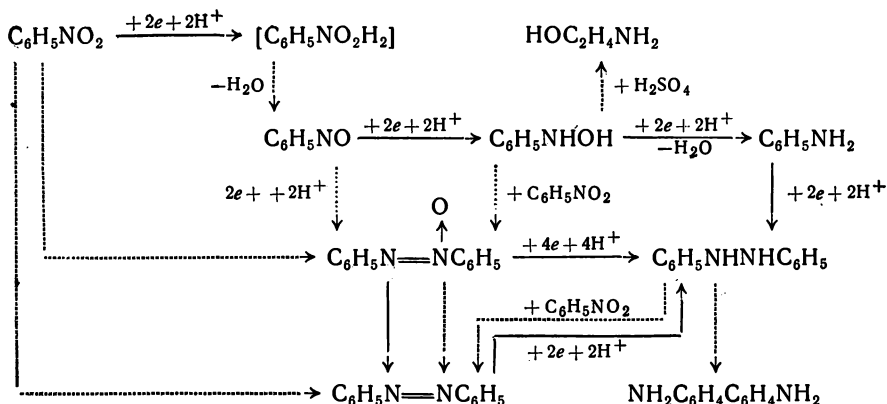
Исходное вещество	Продукт восстановления	материал катода	
$C_6H_5CH_2NO_2$	$C_6H_5CH_2NH_2$	—	
$CH_3CHNO_2CH(\text{OCOCH}_3)-\text{C}_6H_4\text{OCH}_3$	$CH_3CHCH(\text{OCOCH}_3)-\text{C}_6H_4\text{OCH}_3$ NO	—	
$CH_3CHCH(\text{OCOCH}_3)-\text{C}_6H_3(\text{OCH}_2)_2\text{O}$ NO	$CH_3CHCH(\text{OCOCH}_3)-\text{C}_6H_3(\text{OCH}_2)_2\text{O}$ NO		
CCl_3NO_2	Продукты не выделялись CCl_3NO $CCl_2=NOH$ CH_3NHOH CH_3NH_2	Pb Sn Sn Pt Pb	
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NHNO}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NHNO} \end{array}$	Sn	
	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$	Hg	
	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$	Pb — Hg	
$H_2NCONHNO_2$	$H_2NCONHNH_2$	Hg	
$(CH_3)_2NNO_2$	$(CH_3)_2NNH_2$	—	
$C_6H_5 \text{---} \text{NNO}_2$	$C_6H_5 \text{---} \text{NNH}_2$	—	
$CH_3 \text{---} \text{NNO}_2$	$CH_3 \text{---} \text{NNH}_2$	—	
$CH_3NCH_2CH_2NCH_3$ NO ₂ NO ₂	$CH_3NCH_2CH_2NCH_3$ NH ₂ NH ₂	—	
$O_2NNHCOOCH_3$	$H_2NNHCOOCH_3$	—	
$O_2NNHCOOC_2H_5$	$H_2NNHCOOC_2H_5$	—	
$O_2NN \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2 \text{---} \text{NNO}_2$	$H_2NN \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2 \text{---} \text{NNH}_2$	—	

2. Ароматические нитросоединения

Продолжение

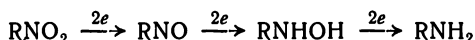
Условия электролиза			Темпера- тура, °C	Выход продукта, %		Лите- ратура
плотность тока, <i>a/cm²</i>	среда			по веще- ству	по току	
	электролит	растворитель				
—	HCl или H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH H ₂ O	—	100	—	[23]
0,07	HNO ₃	C ₂ H ₅ OH CH ₃ COOH	—	21	—	[1]
0,07	HNO ₃	C ₂ H ₅ OH CH ₃ COOH	—	—	—	[1]
—	—	—	—	—	—	[24]
0,045	35 % H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH	5	30	—	[3]
0,045	35 % H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH	5	65	—	[3]
0,075	1 % H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH	18	57	—	[3]
0,075	1 % H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH	18	60	—	[3]
—	Нейтральный или щелочной водный раствор		—	—	—	[25]
—	8 % H ₂ SO ₄	H ₂ O	15—16	56,8	40	[26]
—	Кислый раствор		—	85	—	[27, 28]
—	H ₂ SO ₄	H ₂ O	—	70	—	[29, 30]
—	—	—	—	69	—	[31]
—	—	—	—	51	—	[31]
—	—	—	—	40	—	[31]
—	Нейтральный водный раствор		—	88	—	[31]
—	Нейтральный водный раствор		—	70	—	[31]
—	—	—	—	26	—	[31]

[33] (сплошные линии изображают электрохимические реакции, пунктирные — химические процессы, сопровождающие электровосстановление):



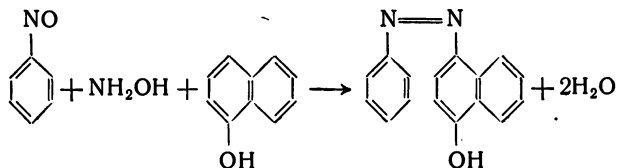
2.1. Электровосстановление в кислой среде

В кислой среде восстановление ароматических нитросоединений, во всяком случае на катодах с высоким напряжением водорода, происходит по электрохимическому механизму, заключающемуся в ступенчатом присоединении к нитрогруппе протонов и электронов [34—37]. Схема процессов электровосстановления в кислой среде может быть представлена следующим образом:



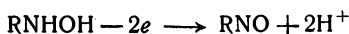
Как правило, нитрозосоединение не удается выделить вследствие того, что оно восстанавливается на катоде в арилгидроксиламин легче, чем исходное нитросоединение. Тем не менее существует достаточно данных, свидетельствующих о промежуточном образовании нитрозосоединений при электровосстановлении ароматических нитросоединений. Очевидно, если ввести в раствор вещества, которые взаимодействуют с образующимся нитропроизводным, можно с их помощью удалить его из раствора прежде чем оно успеет подвергнуться дальнейшему электровосстановлению. Например, если проводить электровосстановление нитробензола в присутствии

α -нафтола и гидроксилamina, то можно связать образующийся нитрозобензол, переводя его в 4-фенилазо-1-нафтол [32]:

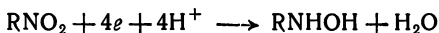


Аналогичным путем можно доказать возникновение нитрозобензола, связывая его α -нафтиламином и гидроксилaminом в 4-фенилазо-1-нафтиламин [32].

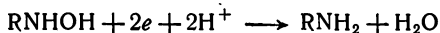
Если электровосстановление нитросоединения, например нитробензола, проводить в электролизере без диафрагмы, то из электролита можно выделить нитрозобензол, образовавшийся в результате электрохимического окисления фенилгидроксиламина на аноде [38]:



Таким образом, процесс электровосстановления ароматических нитросоединений в кислой среде, как правило, является двухступенчатой электрохимической реакцией, протекающей путем присоединения сначала четырех электронов и протонов с образованием арилгидроксиламинов



с последующим восстановлением их в определенных условиях до соответствующих аминов



Каждая из рассматриваемых стадий протекает в определенных интервалах потенциалов катода, что видно из поляризационной кривой, представленной на рис. 104. Первая ветвь поляризационной кривой характеризует область потенциалов, в которой к молекуле ароматического нитросоединения присоединяется четыре электрона, а продуктом реакции является арилгидроксиламин. При повышении потенциала катода происходит присоединение к молекуле арилгидроксиламина еще двух электронов и протонов, в результате чего образуется соответствующий ароматический амин. Область потенциалов, в которой протекает этот процесс, ограничивается второй ветвью поляризационной кривой.

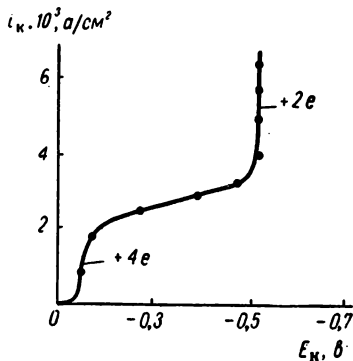
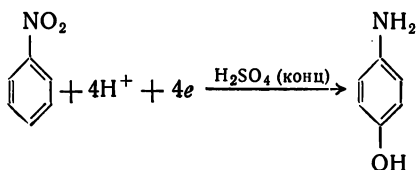


Рис. 104. Поляризационная кривая электровосстановления нитросоединений.

В последнее время появились работы по электровосстановлению ароматических нитросоединений при контролируемых потенциалах, которые подтверждают сделанные выводы относительно областей потенциалов, отвечающих образованию арилгидроксил-аминов и ариламинов при электровосстановлении различных замещенных нитробензолов [39—46].

В концентрированных растворах минеральных кислот могут происходить химические реакции, приводящие к образованию иных продуктов.

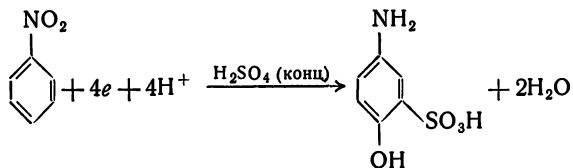
Например, в концентрированных растворах серной кислоты арилгидроксил-амины вступают в реакцию Гаттермана с образованием соответствующих аминифенолов. В частности, такой важный продукт, как *n*-аминофенол, образуется при электровосстановлении нитробензола в концентрированной серной кислоте [47—51]:



При электролизе в концентрированной соляной кислоте могут происходить реакции замещения, например хлорирование бензольного кольца с образованием хлорированных аминопроизводных; при этом заместитель становится как в пара-, так и орто-положения [52, 53].

Аналогичные продукты можно получить при электровосстановлении ароматических нитросоединений в крепкой бромистоводородной кислоте [54].

Использование в качестве электролита 100%-ной серной кислоты приводит к образованию соответствующих сульфокислот, причем сульфогруппа становится в мета-положение по отношению к аминогруппе. Например:



Однако небольшие добавки воды, всего лишь 2,7%, подавляют реакцию сульфирования, способствуя образованию одного лишь *n*-аминофенола [55].

2. Ароматические нитросоединения

2.1.1. Влияние условий электролиза

Материал катода и состояние его поверхности. Более глубокое восстановление протекает на катодах с высоким перенапряжением водорода. В определенных условиях электровосстановление ароматических нитросоединений на ртути, свинце, цинке, олове и некоторых сплавах этих металлов дает возможность получать соответствующие амины с выходами, близкими к количественным. Использование в качестве катодов никеля, графита, угля, платины и им подобных материалов приводит к образованию арилгидроксиламинов.

Глубина процесса электровосстановления во многом зависит от состояния поверхности катода. В ряде случаев специальная предварительная обработка катодов с низким перенапряжением водорода, заключающаяся в нанесении губки, создании определенной шероховатости, способствует электровосстановлению исходного нитросоединения до амина [55—57]. Следует отметить, что этот эффект проявляется заметнее с ростом температуры электролита [57].

По данным Хомутова и Скорняковой [58, 59], восстановительная способность катода в рядах металлов, электронных аналогов, возрастает с увеличением порядкового номера металла в Периодической системе элементов. Эта зависимость была изучена на примере электровосстановления нитробензол-*м*-сульфокислоты.

Данные, приведенные в табл. 32 [60], свидетельствуют о том, что влияние природы материала катода и состояния его поверхности на выход продуктов электровосстановления нитросоединений не всегда поддается точным оценкам и в некоторых случаях связано со специфическими особенностями данного катода.

Таблица 32

Зависимость выхода метилантранилата при восстановлении метилового эфира *о*-нитробензойной кислоты в солянокислом растворе от природы и состояния поверхности электрода

Температура 40° С; плотность тока 0,2 а/см²

Катод	Sn	Pb	Pb (губч)	Cu	Cu (губч)	Cu—Hg
Выход метилантранилата, %	95,3	51,7	66,2	40	49,7	41,2

Плотность тока. При электровосстановлении ароматических нитросоединений не всегда можно сделать достаточно бесспорные обобщения о характере влияния плотности тока на выход арил-амина.

По данным Хомутова и сотрудников при электровосстановлении нитробензол-*м*-сульфокислоты в сернокислой среде на никеле, железе, стали [61], платине и меди [62, 63] с повышением плотности тока выход метаниловой кислоты падает.

Что касается цинкового катода, то в достаточно широком диапазоне плотностей тока (0,002—0,04 а/см^2) выход по току метаниловой кислоты остается неизменным и практически количественным [61].

Предельные токи, соответствующие переходу к выделению водорода, носят диффузионный характер. Поэтому можно предположить, что интенсификация процесса электровосстановления путем повышения плотности тока при сохранении выхода амина может быть достигнута за счет эффективного перемешивания, обеспечивающего подвод исходного продукта к поверхности катода. Это подтверждается при восстановлении метилового эфира *о*-нитробензойной кислоты в метиловый эфир *о*-аминобензойной кислоты (метилантранилат) в солянокислом водном растворе на оловянном катоде (табл. 33) [60].

Характерно, что олово, как и цинк, относится к группе металлов с высоким перенапряжением водорода и на нем выход амина не зависит от плотности тока.

Т а б л и ц а 33

Зависимость выхода метилантранилата от плотности тока на катоде при восстановлении метилового эфира *о*-нитробензойной кислоты

Плотность тока, а/см^2	0,02	0,06	0,12	0,20	0,30	0,40
Выход метилантранилата, %	98,5	97,8	97,7	96,8	96,0	96,5

Состав раствора. В качестве электролитов для проведения электровосстановления ароматических нитросоединений в кислой среде используют серную и соляную кислоты, смеси этих кислот с их солями, уксусную кислоту и ее соли [36, 64, 65]. Концентрация минеральных кислот не должна превышать значений, при которых возможно участие этих кислот в реакциях замещения в бензольном кольце.

Большинство ароматических нитросоединений слабо растворимо в воде. Для создания высоких концентраций исходных нитросоединений и эффективного подвода их молекул к поверхности катода можно использовать два метода. Первый заключается в использовании органических растворителей, в достаточной мере растворяющих исходные нитросоединения, чаще всего спиртов

(метанол или этанол), позволяющих создать достаточно высокие концентрации восстанавливающегося вещества. Вторым путем заключается в восстановлении суспензий или эмульсий нитросоединений в водном растворе электролита [35, 60, 66], для чего необходимо интенсивное перемешивание. Аппаратура, предназначенная для проведения таких синтезов, описана в гл. II, 2.2.

Ряд данных свидетельствует о том, что восстановлению эмульсий или суспензий ароматических нитросоединений в соответствующие амины способствуют добавки в раствор солей некоторых поливалентных катионов, например меди, железа, олова, церия и т. д. [64]. Эти добавки химически восстанавливают нитросоединения. Роль электролиза сводится в данном случае к переводу образующихся в результате реакции химического восстановления солей катионов высшей валентности в соли катионов низшей валентности, которые и являются химическими восстановителями нитросоединений. Эти добавки, называемые «переносчиками водорода», позволяют достигать высоких выходов аминов даже при использовании катодов с низким перенапряжением водорода [57, 60].

Температура электролита. Систематических исследований влияния температуры электролита на направление процесса электровосстановления и выход продуктов электролиза опубликовано мало.

По данным Изгарышева и Фиошина [57], полученным при изучении электровосстановления нитробензойных кислот на катодах с высоким перенапряжением водорода (Pb, Sn, Pb—Hg), выход аминокислот увеличивается при повышении температуры от 20 до 40° С. В области более высоких температур выход аминокислот перестает зависеть от температуры. Аналогичные результаты были получены и при исследовании электровосстановления метилового эфира *o*-нитробензойной кислоты на олове [60].

Электровосстановление нитробензойных кислот на катодах с низким перенапряжением водорода не дает столь четкой зависимости, но оптимальные значения выхода аминокислот находятся при температурах не выше 50° С [57].

Исследования Хомутова и сотрудников показали, что выход метаниловой кислоты при электровосстановлении нитробензол-*m*-сульфо-кислоты на никеле, стали и железе [61], а также меди [62] и платинированной платине [63] увеличивается с ростом температуры.

Следует отметить, что при оценке влияния температуры нельзя исключить возможность изменения направления процесса вследствие различной реакционной способности промежуточных продуктов.

2.1.2. Влияние строения вещества

Наибольший интерес представляют работы, в которых удалось установить связь между структурой молекулы нитросоединения и его потенциалом восстановления. На многочисленных примерах электровосстановления органических соединений Шиката и Тачи вывели «правило электроотрицательности» потенциалов восстановления, устанавливающее зависимость между количеством электроотрицательных групп, введенных в молекулу, и легкостью восстановления [67]. Согласно этому правилу органическое соединение восстанавливается тем легче, чем больше электроотрицательных групп введено в его молекулу. Степень влияния заместителей, вводимых, например, в молекулу нитробензола, различна. Шиката и Тачи установили, что восстановление нитробензола затрудняется с введением заместителей в следующем порядке: нитрогруппа > карбоксил > хлор > метил.

Такой порядок влияния заместителей на эффективность процесса электровосстановления ароматических нитросоединений был подтвержден рядом других авторов [68, 69], которые изучали влияние изомерии однозамещенных производных нитробензола на потенциалы полярографических полувольт. Например, при электровосстановлении нитробензойных кислот удалось показать, что потенциалы полувольт сдвигаются в сторону положительных значений при введении заместителей в следующем порядке: пара- > мета- > орто-положение. Однако эти данные относятся лишь к первой стадии четырехэлектронного перехода, соответствующего образованию арилгидроксиламина. Отметим, что до pH=4 различие в потенциалах полувольт процессов электровосстановления трех изомеров нитробензойной кислоты велико. При pH > 4

Таблица 34

Зависимость потенциала полувольты ртутного капельного электрода от структуры нитробензойных кислот и величины pH электролита

pH	о-Нитробензойная кислота		м-Нитробензойная кислота		п-Нитробензойная кислота	
	[68]	[69]	[68]	[69]	[63]	[69]
1	—	—0,17	—	—0,15	—	—0,11
2	—0,48 (pH 2,1)	—0,225	—0,45 (pH 2,1)	—0,20	—0,41 (pH 2,1)	—0,17
3	—	—0,320	—	—0,275	—	—0,235
4	—0,64	—0,330	—	—0,335	—0,51	—0,30
6	—0,85	—0,530	—	—0,515	—0,63	—0,470
8	—1,06 (pH 8,1)	—0,780	—0,83 (pH 8,1)	—0,730	—	—0,655
10	—1,26	—0,855	—0,97	—0,770	—0,84	—0,765
12	—1,36 (pH 12,2)	—0,845	—1,01 (pH 12,2)	—0,760	—0,95 (pH 12,1)	—0,705

значения потенциалов полуволи трех изомеров отличаются гораздо заметнее, что можно видеть из табл. 34, составленной по данным различных авторов, изучавших электровосстановление нитробензойных кислот [68, 69].

Электронная плотность у азота нитрогруппы, по-видимому, должна уменьшаться в результате введения карбоксильной группы в орто- или пара-положение [39]. По мнению некоторых авторов [68], это должно облегчать восстановление нитрогруппы, находящейся в орто- или пара-положении по отношению к карбоксильной группе. Следовательно, *о*- и *п*-нитробензойные кислоты должны были бы восстанавливаться легче, чем *м*-нитробензойная кислота, чего, однако, не наблюдается: *о*-нитробензойная кислота восстанавливается с большим трудом, чем *м*- и *п*-изомеры. Возможно, что аномалия объясняется близостью нитро- и карбоксильных групп в орто-положении, являющейся причиной целого ряда сложных взаимодействий, объединенных под названием «орто-эффекта». Одно из проявлений орто-эффекта состоит во взаимной деформации электронных оболочек нитро- и карбоксильной групп, ведущей к уменьшению дипольного момента по сравнению со значением, получаемым из теоретических расчетов, сделанных без учета взаимного влияния. Хотя некоторое различие в величинах дипольных моментов мало отражается на потенциалах электровосстановления нитробензойных кислот, адсорбируемость последних на ртутном капельном катоде различна: лучше всего адсорбируется *п*-нитробензойная кислота, меньшее снижение поверхностного натяжения наблюдается в случае адсорбции *о*- и *м*-изомеров, обладающих меньшими дипольными моментами [35, 70].

Любопытную зависимость между потенциалами электровосстановления ряда нитросоединений и спектрами поглощения нашли Горбачев и Белевский [71—73], установившие, что деполяризующее действие нитросоединений в зависимости от их природы возрастает при электровосстановлении на олове в следующем ряду: *п*-нитроанилин < *о*-нитрофенол < *м*-нитрофенол < *п*-нитротолуол < *м*-нитроанилин < нитробензол < нитрометан. При электровосстановлении на меди аналогичная зависимость имеет следующий вид: *п*-нитроанилин < *м*-нитроанилин < *м*-нитрофенол < *п*-нитротолуол < *о*-нитрофенол < нитробензол < нитрометан. Анализ спектральных данных для растворов тех же соединений позволил расположить эти соединения по возрастанию длины волны и убыванию энергии кванта на границе полосы адсорбции в следующий ряд: нитрометан, нитробензол, *п*-нитротолуол, *м*-нитрофенол, *о*-нитрофенол, *м*-нитроанилин, *п*-нитроанилин. Зависимость между длинноволновыми границами поглощения и потенциалами восстановления на олове представлена на рис. 105. Полученные данные свидетельствуют о близости фото- и

электрохимических процессов электровосстановления за счет сходного механизма реакции [71]. Очевидно, что чем меньше сродство нитросоединения к электрону, т. е. чем меньший квант энергии поглощает молекула, тем при большем потенциале происходит электровосстановление этой молекулы. Это и наблюдается на опыте. Таким образом на основании спектральных характеристик различных производных нитробензола можно судить о влиянии строения молекул этих производных на процесс их электрохимического восстановления.

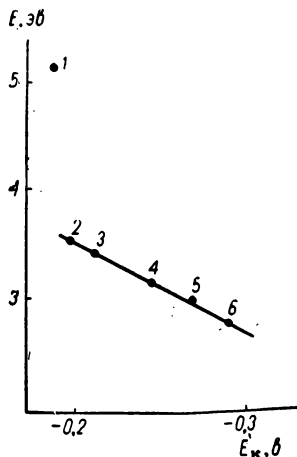


Рис. 105. Зависимость между энергиями, соответствующими длинноволновым границам поглощения и потенциалам восстановления на олове для нитросоединений:

1 — нитрометан; 2 — нитробензол; 3 — *п*-нитротолуол; 4 — *м*-нитрофенол; 5 — *о*-нитрофенол; 6 — *п*-нитроанилин.

полученными на основании одних лишь электрохимических или спектральных характеристик.

2.1.3. Примеры электровосстановления ароматических нитросоединений в кислой среде

Нитробензол [36, 64, 74, 76] при электровосстановлении в кислой среде в зависимости от условий электролиза образует фенилгидроксиламин, анилин, *п*-аминофенол, сульфо- и галогенпроизводные, *п*-фенетидин, бензидин.

Из перечисленных продуктов наибольший практический интерес представляет *п*-аминофенол, электрохимический способ получения которого испытан на укрупненной промышленной установке [243]. Технологическая схема производства представлена на рис. 106. Восстановление нитробензола осуществляется в диафрагменном электролизере на катоде из монель-металла. Католитом служит серная кислота ($d=1,2$) с добавкой каталитических количеств сульфата церия. При катодной плотности тока $0,02 \text{ а/см}^2$ и температуре 25°С выход *п*-аминофенола

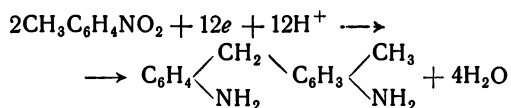
2. Ароматические нитросоединения

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 *п*-аминофенола кристаллизуется. Кристаллы отфильтровывают, а маточный раствор упаривают в трехкорпусном выпарном аппарате для полного извлечения *п*-аминофенола. Выделенные кристаллы сушат под вакуумом.

Одним из первых процесс электровосстановления нитрофенолов исследовал Эльбс [77], установивший, что эти соединения легко восстанавливаются в соответствующих условиях до аминопроизводных. Электровосстановление нитрофенолов изучали также и другие исследователи [41, 78—82].

Нитротолуолы при электровосстановлении образуют соответствующие амины — толуидины — с хорошими выходами [41, 66, 83, 84], а также некоторые другие производные [50, 85—90].

Гаттерман [91, 92] при электровосстановлении *п*-нитротолуола наблюдал образование небольших количеств бициклического соединения — диаминофенилтолилметана:



При электровосстановлении *о*- и *м*-нитробензойных кислот на платине в концентрированной (75—100%-ной) серной кислоте Гаттерман [49] получил соответственно 5-оксиантраниловую и 5-аминосалициловую кислоты [49]. На меди, как показали Дей, Мэллер и Пей [94], продуктами электровосстановления этих же изомеров являются соответственно *о*-аминобензойная и 5-оксиантраниловая кислоты, *м*-аминобензойная и 5-аминосалициловая кислоты.

В ряде других работ была показана возможность в растворах соляной или серной кислот умеренных концентраций производить электровосстановление всех изомеров нитробензойных кислот в соответствующие аминобензойные кислоты на олове, свинце, цинке, ртути и других катодах с практически количественными выходами [57, 87, 94—98].

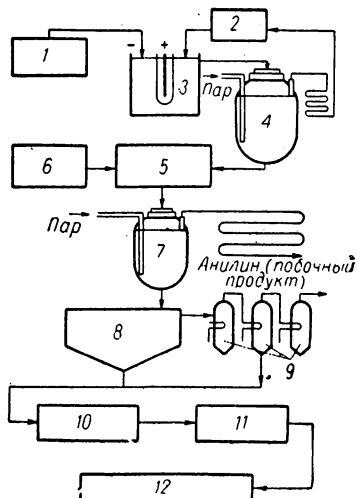


Рис. 106. Технологическая схема электрохимического производства *п*-аминофенола:

1 — мерник серной кислоты; 2 — мерник нитробензола; 3 — электролизер; 4 и 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 *п*-аминофенола.

n-Нитросалициловая кислота с достаточно высоким выходом может быть восстановлена в соответствующую аминокислоту [99—101].

Недавно опубликованы данные по электровосстановлению *n*-хлор-, *n*-бром- и *n*-иоднитробензолов при контролируемом потенциале в спиртово-водных растворах 1 *n*. серной кислоты на ртути. *n*-Хлорнитробензол при потенциале $-0,35$ в превращается в *n*-хлоргидроксиламинобензол [42]. При потенциале $-0,9$ в восстановление протекает до *n*-хлоранилина. Аналогично ведут себя *n*-бромнитробензол и *n*-иоднитробензол. При электровосстановлении *m*-галогеннитробензолов получают аналогичные продукты, однако наряду с галогенанилинами присутствуют соответствующие галогенаминофенолы [40].

В кислой среде при соответствующем подборе материала катода нитробензолсульфоновые кислоты восстанавливаются в соответствующие аминокислоты [58, 59, 61—63, 102, 103]. Аналогично ведут себя все изомеры нитробензолсульфоновых кислот [104].

Все изомеры нитроанилина в кислой среде могут быть восстановлены с хорошими выходами в соответствующие фенилендиамины [39, 100, 105—109]. В растворах концентрированных минеральных кислот при электровосстановлении *m*-нитроанилина может образовываться 2,4-диаминофенол [87, 110]. *N, N*-Диметил-*n*-нитроанилин и *n*-нитродифениламин при электровосстановлении в растворах ацетата натрия также превращаются в соответствующие амины: *N, N*-диметил-*n*-фенилендиамин и *n*-аминодифениламин [105]. Интересно отметить, что *o*- и *n*-нитроацетанилиды при электровосстановлении в кислом растворе в присутствии хлоридов меди или цинка также могут превращаться в соответствующие изомеры фенилендиамина [23, 111, 112]. Однако в присутствии уксусной кислоты гидролиз ацетильной группы затруднен и продуктом электровосстановления, например *n*-нитроацетанилида, является *n*-аминоацетанилид [111].

o- и *n*-Нитроанизолы [87, 94, 114, 115], *o*-нитрофенетол [115] и *n*-нитрофенетол [74, 116] при электровосстановлении с хорошими выходами дают соответствующие анизидины и фенетидины.

1-Нитронафталин с хорошим выходом может быть восстановлен до 1-аминонафталина [121], 1-нитроантрахинон — до 1-аминоантрахинона [122], 2-нитрофенантренин — до 2-аминофенантренина [123]. Аналогично ведет себя этиловый эфир 1-нитронафтола [105]. Описаны и более сложные случаи электровосстановления нитропроизводных соединений с конденсированными бензольными ядрами [76].

Наиболее подробно изучено электровосстановление изомеров динитробензола. *m*-Динитробензол в кислой среде может быть восстановлен как до *m*-фенилендиамина, так и до *m*-нитроанилина

142, 143], 2-хлор-6-нитротолуол и 4-хлор-2-нитротолуол восстанавливаются соответственно в 4-амино-2-хлор-*м*-крезол [50, 90, 144] и 4-амино-6-хлор-*м*-крезол [50]. Аналогично 3-нитроанисовая кислота дает на катоде 3-аминоанисовую кислоту [74], а 3-нитрофенацетин — 3-амино-4-ацетаминифенетол [76]. Не составляют исключения и все изомеры нитроаминотолуола [145, 146].

По литературным данным [74, 148—150], многие гетероциклические нитросоединения могут быть селективно восстановлены на катоде в соответствующие аминопроизводные с достаточно высокими выходами продуктов электровосстановления.

Выше были рассмотрены преимущественно примеры полного электровосстановления ароматических нитросоединений до аминов.

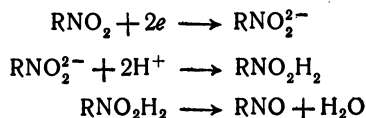
Многочисленными исследованиями, проведенными в последнее время [39—46], установлено, что практически во всех случаях, проводя электровосстановление ароматических нитросоединений при определенном контролируемом значении потенциала катода, можно с достаточно хорошими выходами получать промежуточные продукты — арилгидроксиламины. Последние могут быть легко синтезированы и путем соответствующего подбора материала катода и некоторых других параметров электролиза, что было хорошо известно еще из старых работ.

Более подробно условия электровосстановления ароматических нитросоединений до арилгидроксиламинов рассмотрены в некоторых монографиях [64, 74—76].

2.2. Электровосстановление в щелочной среде

Восстановление нитросоединений в щелочных растворах отличается от восстановления в кислых растворах тем, что образующиеся на первой стадии нитрозосоединения и производные гидроксиламина, вступая во вторичные химические реакции конденсации, катализируемые основаниями, превращаются в азо-, азокси- и гидразосоединения (см. стр. 254).

Первой электрохимической стадией электровосстановления нитрогруппы в щелочной среде является быстрое и обратимое присоединение двух электронов, приводящее к образованию бианиона [151, 152]. Последний обратимо протонируется, в результате чего возникает нестойкое соединение «диоксоний», который необратимо распадается на молекулу воды и нитрозосоединение:

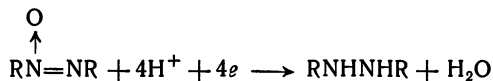


Однако нитрозосоединение не может накапливаться в заметных количествах, так как оно обычно восстанавливается при более

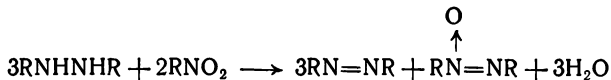
положительных потенциалах, чем исходное нитросоединение (см. стр. 254). Первой ступенью восстановления нитрозосоединения является образование арилгидроксиламина.

Можно предположить, что взаимодействие нитрозосоединения с арилгидроксиламином, катализируемое щелочью, является той основной реакцией, в результате которой в растворе может происходить образование азоксисоединения. Однако Лукашевичем [33] была показана возможность образования азоксисоединения при взаимодействии исходного нитросоединения с арилгидроксиламином. Обе эти реакции обуславливают накопление в щелочном растворе азоксисоединения. Само по себе азоксисоединение обладает достаточной реакционной способностью.

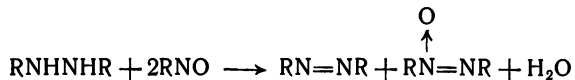
При благоприятных условиях первоначально образующееся азоксисоединение восстанавливается до гидразосоединения:



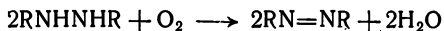
Гидразосоединение в силу высокой реакционной способности реагирует либо с непрореагировавшим нитросоединением, либо с промежуточно образующимся нитрозосоединением:



или



Кроме того, гидразосоединение легко окисляется кислородом воздуха



поэтому во избежание накопления в растворе гидразосоединения, рекомендуется катодное пространство продувать воздухом. В отсутствие кислорода гидразосоединение может быть получено с высоким выходом.

Так как конечные продукты реакции являются следствием ряда химических и электрохимических превращений, иногда очень трудно выбрать оптимальные условия для получения того или иного вещества.

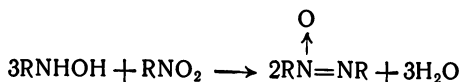
2.2.1. Влияние условий электролиза

Материал катода. Одним из решающих факторов, определяющих выход тех или иных продуктов восстановления, является материал катода. Так, на катодах, обладающих низким перенапряжением

водорода (никель, платина, уголь) восстановление нитросоединения до арилгидроксиламина протекает с достаточной скоростью. Поскольку для восстановления гидроксиламина требуется более отрицательный потенциал, указанные электродные материалы наиболее пригодны для получения азокси- и азосоединений. Это можно иллюстрировать некоторыми примерами.

При восстановлении эмульсии нитробензола на стальном катоде образуется смесь азо- и гидразобензола. Выход этих продуктов составляет соответственно 46 и 9%. На никеле главный продукт восстановления — азобензол (выход 97%); на цинке с выходом по веществу до 84% образуется гидразобензол [153]. Применение губчатых металлов с высоким перенапряжением водорода, таких, как олово, цинк, кадмий и свинец, особенно благоприятствует образованию гидразосоединений [156—159]. Если необходимо получить амин, лучше пользоваться гладкими катодами. Особенно эффективны для этого процесса свинец, ртуть и медь [160].

Плотность тока. Скорость электрохимического процесса существенно возрастает по мере повышения плотности тока. Поэтому максимальный выход *о*-фенилендиамина из *о*-нитроанилина наблюдается при плотностях тока не ниже 0,1 а/см². Выход продукта восстановления возрастает и по мере дальнейшего повышения плотности тока независимо от материала катода [161]. При малых плотностях тока возможно протекание процессов, связанных с конденсацией нитрозосоединений; при высокой плотности тока нитрозосоединение практически не образуется и возникновение азоксисоединения в этом случае можно объяснить только как результат реакции арилгидроксиламина с нитросоединением [162]:



Применение низких плотностей тока обычно благоприятствует образованию азоксисоединений [163].

Температура и концентрация щелочи. Повышение температуры и концентрации щелочи способствует образованию азокси- и азосоединений, так как эти факторы увеличивают скорость реакции конденсации. Обычно процесс получения азо-, азокси- и гидразосоединений рекомендуется проводить при температуре 50—90°С [153, 158, 166] и концентрации щелочи около 10% [158, 165]. Уменьшение концентрации щелочи снижает скорость конденсации настолько, что, например, восстановление *о*-нитроанилина можно проводить в 2% растворе едкого натра с выходом амина по веществу свыше 85% [164].

Природа растворителя. Особенно важную роль в процессе электролиза играет правильный выбор растворителя. Для приготовления азоксисоединений рекомендуется вести электролиз эмульсии нитросоединения в водном растворе щелочи без применения каких-либо растворителей. Образующееся азоксисоединение обычно нерастворимо. Оно выпадает в виде осадка и тем самым выводится из электролита.

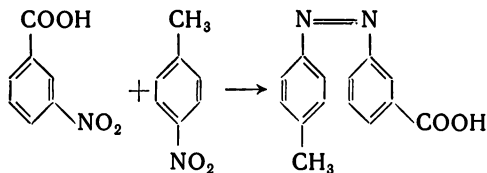
Для создания условий дальнейшего восстановления азоксисоединения до азо- или гидразопроизводных необходимо применение растворителей. Наиболее эффективными растворителями являются бензол или толуол, которые вводятся в католит в количестве 10—15% от его общего объема [153].

2.2.2. Примеры электровосстановления ароматических нитросоединений в щелочной среде

Азоксисоединения с почти количественным выходом могут быть получены восстановлением на никеле суспензии *n*-нитроанизола [166] и *m*-нитротолуола [167]. Интересно отметить, что в идентичных условиях *n*-нитротолуол образует смесь примерно эквивалентных количеств азо- и азоксисоединений.

Азобензол образуется почти при тех же условиях, но на свинцовом катоде. В процессе электролиза через католит следует пропускать воздух [64].

Электролизом смеси двух нитросоединений могут быть приготовлены смешанные азосоединения [168, 169]. Например, электролизом смеси равных количеств *n*-нитробензойной кислоты и *n*-нитротолуола в щелочном растворе может быть получена с 50% выходом *n*-толуолазо-*m*-бензойная кислота:



При этом образуются также и симметричные азосоединения.

Индийскими исследователями [242] разработан препаративный способ приготовления бензидина, испытанный на укрупненной опытной установке. Технологическая схема приготовления бензидина электрохимическим путем представлена на рис. 107. Восстановление нитробензола проводят в диафрагменном электролизере с железным катодом, платиновым анодом и эффективной мешалкой для перемешивания католита. В катодную камеру загружают смесь нитробензола с 30% раствором едкого натра. В католит добавляют небольшое количество окиси свинца. В процессе электролиза свинец осаждается на поверхности катода в форме губчатого осадка, создавая благоприятные условия для проведения процесса. При плотности тока 0,02 а/см² и температуре около 80°С выход

гидразобензола по току превышает 90%. В конце электролиза в катодит добавляют ксилол, который экстрагирует образовавшийся гидразобензол. Раствор из электролизера сливают в сепаратор. Водный раствор щелочи возвращают на приготовление свежей порции электролита, а ксилольный раствор гидразобензола вливают в концентрированную серную кислоту; при этом происходит перегруппировка и бензидинсульфат выпадает в виде осадка, который центрифугируют, обрабатывают щелочью и вакуумной дистилляцией выделяют свободный бензидин. Выход бензидина по загрязненному нитробензолу составляет около 80%.

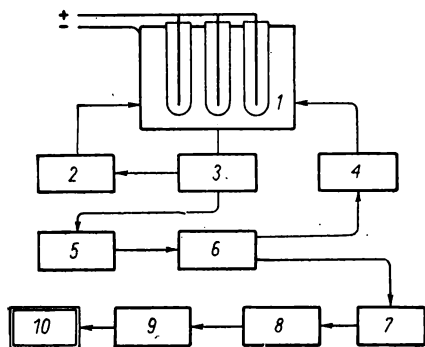
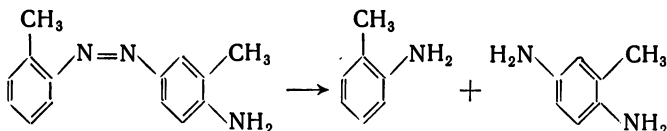


Рис. 107. Технологическая схема электрохимического производства бензидина:

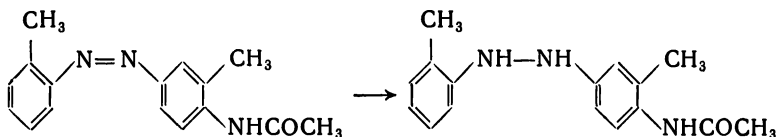
1 — электролизер; 2 — сборник щелочи; 3 — сепаратор; 4 — мерник ксилола; 5 — смеситель; 6 — центрифуга; 7 — сборник бензидинсульфата; 8 — нейтрализатор; 9 — аппарат для вакуум-дистилляции; 10 — сборник бензидина.

В большинстве случаев образующиеся гидразосоединения [155, 157, 170] устойчивы и не подвергаются катодному восстановлению. Однако если соединения содержат в *o*- или *p*-положении аминную или гидроксильную группу, может происходить расщепление N=N-связи с образованием аминов [64]. Например, *p*-амино-

азотолуол в щелочном растворе образует *p*-толуилендиамин и *o*-толуидин:



Если же аминогруппа защищена, то расщепления не происходит:

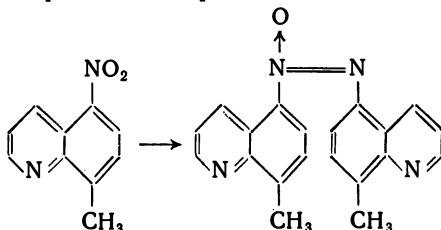


2.2.3. Аномальные случаи восстановления нитросоединений в щелочной среде

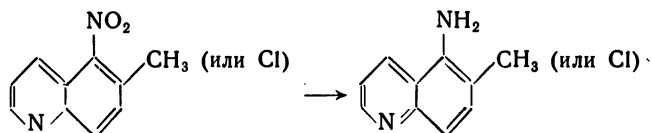
Замещенные нитросоединения восстанавливаются таким же образом, как и незамещенные. Иногда введение заместителей может нарушать обычный ход восстановления. В некоторых случаях наблюдается повышенное образование аминов, вызванное снижением скорости конденсации нитрозосоединения с арилгидроксиламином за счет пространственных затруднений. В качестве примера можно привести восстановление нитротолуинолинов [171].

2. Ароматические нитросоединения

ана-Нитро-*о*-толухинолин в щелочном растворе восстанавливается обычным образом с образованием азоксисоединения [64]:

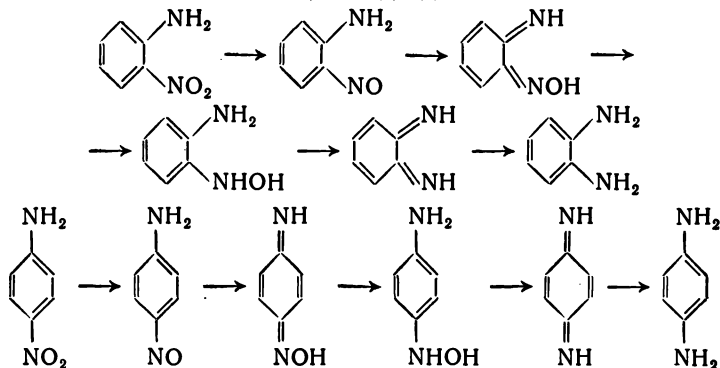


Однако если в *о*-положении находится заместитель Cl или CH₃, из-за пространственных затруднений образование азоксисоединения полностью исключается:

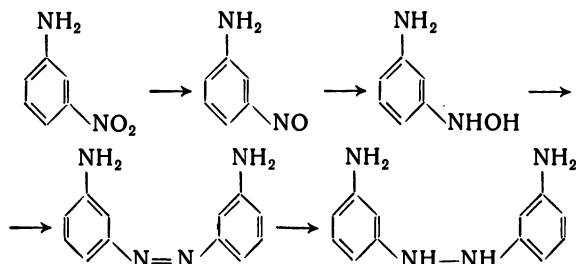


В некоторых случаях значительное увеличение выхода амина наблюдается при добавлении к щелочному раствору солей щелочных металлов [66, 171—174] или порошкообразных металлов [175]. Это явление связано с повышением скорости восстановления арилгидроксиламина. Иногда преимущественное образование амина обусловлено некоторыми структурными особенностями восстанавливаемого соединения. Например, подобно нитробензолу восстанавливается только *м*-нитроанилин, давая *м*-диаминоазобензол. В тех же условиях *о*- и *п*-динитроанилины восстанавливаются до соответствующих *о*- и *п*-фенилендиаминов [176].

Это различие можно объяснить тем, что *о*- и *п*-динитроанилины в ходе восстановления до нитрозосоединений и арилгидроксиламинов способны превращаться в соединения хиноидного типа, легко восстанавливающиеся до диаминов:



Так как *m*-нитроанилин не может образовывать хинонимид, он восстанавливается обычным путем:



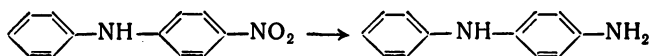
Совершенно аналогично восстанавливается *m*-нитродиметиланилин [177].

o-, *p*-Нитрофенолы, переходя в хинономоноимины с выходом, близким к 90%, восстанавливаются до соответствующих аминов [178—180]; *m*-нитрофенол, не образующий соединений хиноидного типа, восстанавливается в щелочной среде до азо- и гидразосоединений.

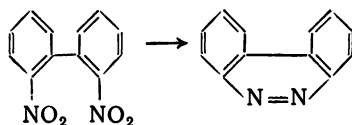
У простых эфиров *o*- и *p*-нитрофенолов образование хинониминных структур становится невозможным и восстановление этих соединений протекает нормально, подобно *m*-нитропроизводным [181].

Аналогично сказывается и алкильное замещение водородов аминогруппы в нитроаминках [111].

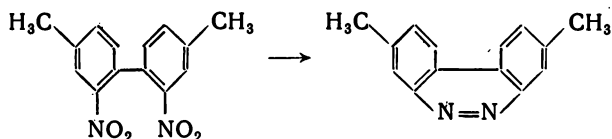
p-Нитрофениламин восстанавливается в щелочном растворе до *p*-аминодифенилена [105]:



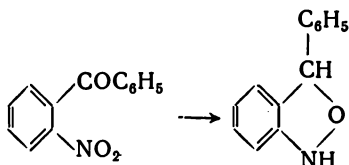
Самостоятельного рассмотрения заслуживают случаи электровосстановления полинитросоединений, когда в процессе восстановления в результате внутримолекулярной конденсации происходит образование гетероциклических соединений. Такие процессы обычно наблюдаются при электровосстановлении в щелочных растворах на катоде с низким перенапряжением водорода, преимущественно на никеле. Так, 2,2'-динитродифенил легко восстанавливается в фенантразин [182]:



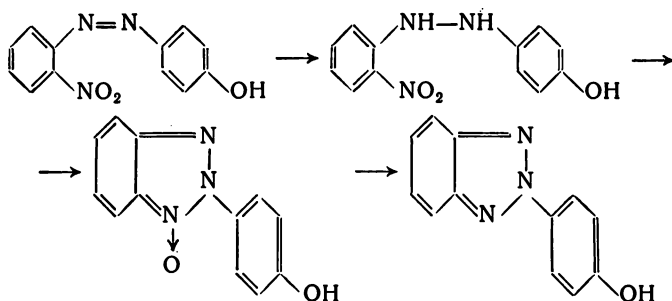
2, 2'-Динитро-4, 4'-диметилдифенил в горячем спиртовом растворе ацетата натрия образует 2, 7-диметилфенантразин [183]:



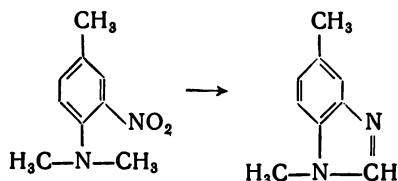
Своеобразная реакция наблюдается при восстановлении *o*-нитробензофенона; в результате внутримолекулярной конденсации он образует ангидро-*o*-гидроксиламинодифенилкарбинол [184]:



o-Нитроазофенол образует первоначально *o*-нитрогидразофенол, который в результате дегидратации дает окись *N*-*o*-оксифенилбензотриазола, переходящую в *N*-*o*-оксифенилбензотриазол:

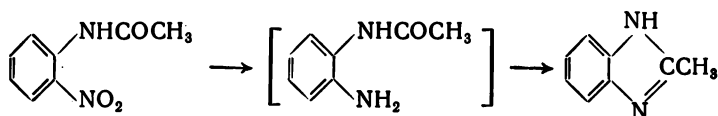


m-Нитро-*N*, *N*-диметил-*p*-толуидин может быть восстановлен (в присутствии порошкообразного графита) до 3, 6-диметилбензимидазола [186]:



m-Нитро-*N*, *N*-диметил-*o*-толуидин нормально восстанавливается в щелочном растворе, образуя азо- и гидразопродукты.

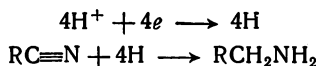
Интересная конденсация наблюдалась при электровосстановлении 2-нитроацетанилида [111]. Образующийся в качестве промежуточного продукта восстановления 2-аминоацетанилид теряет молекулу воды с образованием 2-метилбензимидазола:



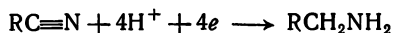
3. НИТРИЛЫ

Нитрилы могут быть восстановлены электролитически до аминов. Химическое восстановление нитрилов — один из наиболее важных методов получения аминов в промышленном масштабе. В силу ряда специфических особенностей электрохимический метод пока не приобрел заметного препаративного значения, но тем не менее применение электролиза имеет свои положительные стороны, особенно в отношении чистоты получаемых продуктов [204].

Как алифатические, так и ароматические нитрилы электрохимически восстанавливаются на катодах с низким перенапряжением водорода до соответствующих аминов без образования значительных количеств продуктов неполного восстановления. Таким образом, восстановление протекает почти исключительно по следующим уравнениям:



Ароматические нитрилы и цианамид подвергаются восстановлению также на металлах с высоким перенапряжением водорода, что, вероятно, обусловлено сопряжением π -электронов группы $\text{N}\equiv\text{C}$ с π -электронами бензольного ядра или соответственно p -электронами азота. Схему восстановления в данном случае можно представить следующим образом:



3.1. Влияние условий электролиза

Материал катода и состояние его поверхности. Реакционная способность нитрильной группы в значительной степени зависит от структуры примыкающего к ней углеродного скелета. В соответствии с этим выбор наиболее эффективного материала катода приходится делать в зависимости от строения нитрила.

Алифатические нитрилы не восстанавливаются на катодах с высоким перенапряжением; весьма эффективными катодными материалами для восстановления этих соединений являются губчатые палладий [190], медь и никель [191, 192]. На гладких катодах из меди и никеля алифатические нитрилы восстанавливаются с низким выходом. Так, в кислом растворе адипонитрил почти не восстанавливается на гладких медных и никелевых катодах [192]; восстановление цианамидов на этих же металлах не превышает соответственно 10 и 5,9% [189, 193].

Активность губчатых катодов не остается стабильной при непрерывной работе, и, как правило, наблюдается падение выхода в процессе электролиза [190, 191, 193, 194]. Поглощение водорода цианамидом на губчатом палладиевом катоде в течение 6 ч снижается от 100 до 30% [190]. Причины подобного отравления катодов остаются неясными. В случае электровосстановления цианамидов падение активности никелевого катода наступает уже при контакте катода с восстанавливаемым раствором и не зависит от электролиза. По-видимому, потеря активности в данном случае обусловлена адсорбцией примесей, содержащихся в цианамиде [193]. Для поддержания высокой восстановительной активности катода необходимо обновление губчатого покрытия, что достигается введением в электролит солей меди [194, 195] или никеля [191] в зависимости от материала катода.

Добавление в католит никеля Ренея резко увеличивает восстановление цианамидов на гладком никелевом катоде [189] и выход некоторых аминов на медном катоде, но не влияет на восстановление нитрилов на катодах из свинца, цинка и магния [194].

Ароматические нитрилы восстанавливаются как на металлах с низким перенапряжением водорода [196, 197], так и на губчатом свинце, приготовленном по Тафелю и обладающим высоким перенапряжением водорода [198]. На свинце, по-видимому, восстанавливаются только нитрилы, в которых нитрильная группа непосредственно связана с бензольным ядром, так как уже бензилцианид восстанавливается на свинце с незначительным выходом [198].

Плотность тока. Электровосстановление нитрилов изучалось в довольно широком диапазоне плотностей тока. Ианардхан [194] показал, что повышение плотности тока облегчает восстановление стеаронитрила. На губчатом медном катоде выход октадециламины возрастает на 20% при увеличении плотности тока от 0,017 до 0,049 a/cm^2 . Трюмплер и Шмид [193] наблюдали обратную зависимость: при повышении плотности тока от 0,016 до 0,032 a/cm^2 выход продуктов восстановления цианамидов на меди снизился с 12,0 до 10,5%. Незначительное снижение восстановления цианамидов с повышением плотности тока наблюдалось также и на олове [196]. При электровосстановлении адипонитрила плотность

тока определяет не только выход, но и природу продуктов восстановления. При низкой плотности тока порядка $0,02 \text{ а/см}^2$ происходит преимущественно восстановление одной нитрильной группы; при плотности тока $0,2 \text{ а/см}^2$ основным продуктом восстановления является гексаметилендиамин, причем общий выход по току продуктов восстановления в этом интервале плотностей тока заметно не меняется и составляет примерно 70% [195, 200].

Концентрация восстанавливаемого вещества. Увеличение концентрации восстанавливаемого нитрила приводит к повышению выходов продуктов восстановления. Например, трехкратное увеличение концентрации цианамида в опытах продолжительностью 30 мин повышает выход муравьиной кислоты на губчатом никеле с 83 до 89%, в подобных опытах продолжительностью 120 мин наблюдалось изменение выхода продукта восстановления с 39 до 71% [189]. С увеличением концентрации стеаронитрила с 8,6 до 24,9% выход амина по току возрастает с 30,6 до 61,2% [194].

При восстановлении адипонитрила в солянокислом растворе скорость процесса значительно возрастает с повышением концентрации нитрила [191], об этом же свидетельствует рост деполаризации в области низких плотностей тока по мере увеличения концентрации адипонитрила в растворе. Так как в рассматриваемом процессе увеличение выхода аминокпропитрила и гексаметиленмина по мере увеличения концентрации восстанавливаемого вещества происходит значительно медленнее, чем увеличение выхода гексаметилендиамина, было сделано предположение, что общая скорость процесса лимитируется первой стадией восстановления адипонитрила [191].

Состав раствора и концентрация электролита. pH раствора в некоторых случаях не играет существенной роли при электровосстановлении нитрильной группы. Например, бензонитрил восстанавливается почти одинаково в кислой и щелочной средах [198]. Адипонитрил интенсивно восстанавливается на катодах из губчатого никеля как в 10% растворе соляной кислоты, так и в 16% растворе едкого натра [191, 195].

Однако при восстановлении бензонитрила на свинце выход соответствующего амина значительно выше в растворе сульфата аммония, чем в кислых или щелочных растворах. Восстановление бензилцианида также наиболее энергично протекает в нейтральной среде [198]. Наилучшие выходы аминов при электровосстановлении нитрилов жирных кислот с длинной цепью достигнуты в растворе хлорида аммония [194]. При восстановлении цианамида на губчатом никеле поглощение водорода снижается с 20,5 до 11,5% при изменении pH от 3 до 8 [193].

Иногда pH раствора оказывает влияние на состав продуктов восстановления. При восстановлении адипонитрила увеличение кислотности катода сильно понижает выход гексаметилендиамина,

выход аминокaproнитрила при этом снижается в меньшей степени, но существенно увеличивается образование смолообразных продуктов, что свидетельствует о более интенсивном протекании побочных процессов [191]. По-видимому, при электровосстановлении нитрилов в общем случае применение нейтральных или близких к нейтральным растворов предпочтительнее, поскольку последние обычно не вызывают гидролиза нитрильной группы.

Температура. Все работы с водными растворами нитрилов во избежание их омыления проводят при относительно низких температурах.

При электровосстановлении адипонитрила в 11,4% соляной кислоте показано, что хотя повышение температуры в интервале от 20 до 30°С несколько облегчает восстановление адипонитрила, но выход гексаметилендиамина при этом существенно снижается. При температуре электролиза 25°С образование аминокaproнитрила прекращается и появляется новый продукт, кипящий при 122—128°С и давлении 7—8 мм рт. ст. [191].

В неводных растворах повышение температуры оказывает благоприятное влияние на восстановление нитрилов. Так, при электролизе стеаронитрила в растворе метилового спирта с повышением температуры от 35 до 77°С выход октадециламина увеличивается на 30% [194].

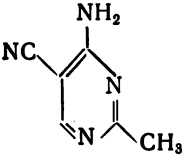
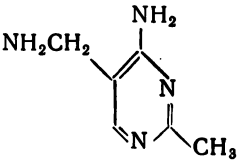
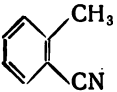
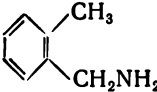
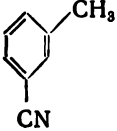
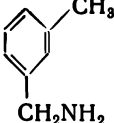
Выбор растворителя. В большинстве работ электровосстановление нитрилов изучалось в гомогенной среде с применением соответствующих растворителей. Обычно в качестве растворителей употреблялись этиловый [194, 198] и реже метиловый [194] спирты. Однако, по-видимому, применение растворителя не является обязательным. Описаны примеры достаточно эффективного электровосстановления нитрилов в суспензии [194] и эмульсии [195, 200].

3.2. Влияние строения вещества

В табл. 35 систематизированы литературные данные по электрохимическому восстановлению нитрилов. Характерно, что электровосстановление нитрилов, как правило, протекает без образования побочных продуктов — вторичных и третичных аминов, которые обычно образуются при каталитическом гидрировании. Это обстоятельство вызывает интерес с точки зрения использования электросинтеза в промышленном масштабе. В частности, разработан процесс восстановления адипонитрила до гексаметилендиамина.

Общая схема установки электросинтеза гексаметилендиамина представлена на рис. 108 [243]. Процесс осуществляется в электролизере 4 с никелевыми катодами и графитовыми анодами и снабженным диафрагмой. Катоды выполнены в виде плоских полых коробок, охлаждаемых изнутри водой, что позволяет поддерживать в катодном пространстве температуру 16—20°С. В катодную камеру

Электровосстано

Исходное вещество	Продукт восстановления	Усло	
		материал катода	плотность тока, а/см ²
CH ₃ CN	CH ₃ CH ₂ NH ₂	Ni (5%) — Pd	0,4
CH ₃ CH ₂ CN	CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂	Pb	—
CH ₂ =CHCN	CH ₂ =CHCH ₂ NH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂ }	Pb	0,04
		Ni (5%) — Pd	0,4
CN(CH ₂) ₄ CN	NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂	—	—
		Ni (губчатый)	0,1
		Cu (губчатый)	0,1
		Ni (губчатый)	0,1
C ₆ H ₅ CN	NH ₂ (CH ₂) ₅ CN	—	—
	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	Pb	—
	(Побочные продукты: C ₆ H ₅ COOH и C ₆ H ₅ CONH ₂)	Ni (5%) — Pd	0,4
C ₆ H ₅ CN	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	Pb	—
	(Побочные продукты: C ₆ H ₅ COOH и C ₆ H ₅ CONH ₂)	Pb Pb Pb Pb	0,015—0,017
C ₆ H ₅ CH ₂ CN	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ NH ₂	Pb	—
	(Побочные продукты: C ₆ H ₅ CH ₂ COOH и C ₆ H ₅ CH ₂ CONH ₂)	Pb Pb — Hg Zn — Hg Hg —	0,015—0,017
		—	—
		Pb	0,015—0,017

8. Нитрилы

Т а б л и ц а 35

вление нитрилов

вия электролиза			Выход по току, %	Литература
температура, °C	электролит	растворитель		
—	10% HCl	H ₂ O	90	[201]
—	HCl	H ₂ O	—	[196]
—	H ₂ SO ₄	H ₂ O	—	[202]
45—50	50% H ₂ SO ₄	H ₂ O	70 20	[203]
—	10% HCl	H ₂ O	98	[189]
—	HCl	H ₂ O	—	[196, 199]
20	10% HCl	H ₂ O	60	[191]
5—8	3 н. NaOH	H ₂ O	42	[195, 200]
5—8	3 н. NaOH	H ₂ O	38,2	[195, 200]
—	H ₂ SO ₄	H ₂ O	—	[202]
—	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ O	—	[201, 203]
20—30	10% HCl 2,5% H ₂ SO ₄	50% C ₂ H ₅ OH	—	[198]
20—30	5,0% H ₂ SO ₄ 2,5% NaOH	50% C ₂ H ₅ OH	—	[198]
—	5,0% NaOH 7,5% (NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ O	—	[202]
—	(NH ₄) ₂ SO ₄	50% C ₂ H ₅ OH	13,05	[198]
20—30	5,0% (NH ₄) ₂ SO ₄ 5% NaOH		0	
	7,5% HCl		1,9	
	2,5% H ₂ SO ₄ 5,0 H ₂ SO ₄ %		2,11 2,4	
—	HCl	H ₂ O	—	[196]
20—30	5—7,5% (NH ₄) ₂ SO ₄ и 6 н. NH ₄ OH	50% C ₂ H ₅ OH	57	[198]

Исходное вещество	Продукт восстановления	Усло	
		материал катода	плотность тока, a/cm^2
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ \text{C}_6H_4 \\ \\ CN \end{array}$ $CH_3(CH_2)_{10}CN$ $CH_3(CH_2)_{14}CN$ $CH_3(CH_2)_{16}CN$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ \text{C}_6H_4 \\ \\ CH_2NH_2 \end{array}$ $CH_3(CH_2)_{11}NH_2$ $CH_3(CH_2)_{15}NH_2$ $CH_3(CH_2)_{17}NH_2$	Pb Cu (Ni Реней)	— 0,01—0,04

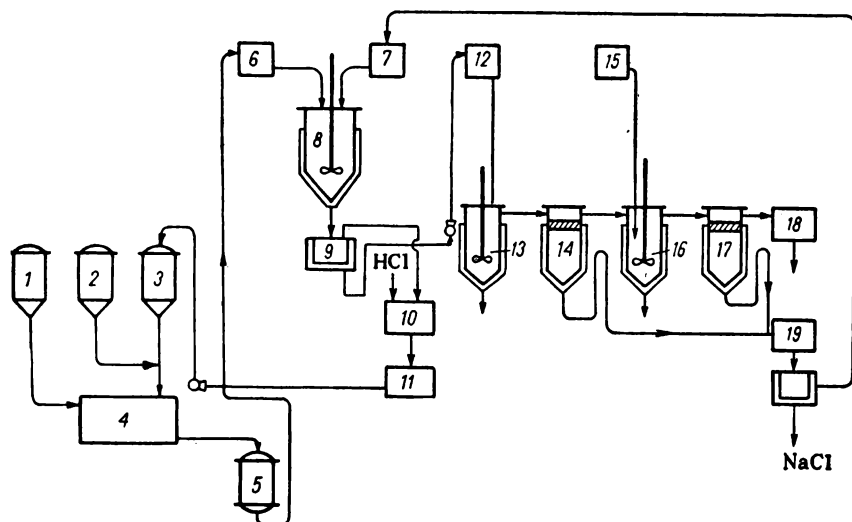


Рис. 108. Технологическая схема получения гексаметилендиамина и аминокпро-нитрила в кислой среде:

1—мерник электролита; 2—мерник соляной кислоты; 3—мерник раствора хлористого никеля; 4—электролизер; 5—сборник отходящего католита; 6—мерник католита; 7—мерник щелочи; 8, 12, 16—смесители; 9—центрифуга; 10—сборник гидроокиси никеля; 11—сборник раствора хлорида никеля; 12—сборник осветленного раствора органических веществ; 14, 17—сепараторы; 15—дозатор осушающего агента; 18—сборник органического слоя; 19—аппарат для упаковки щелочи.

3. Нитрилы

Продолжение

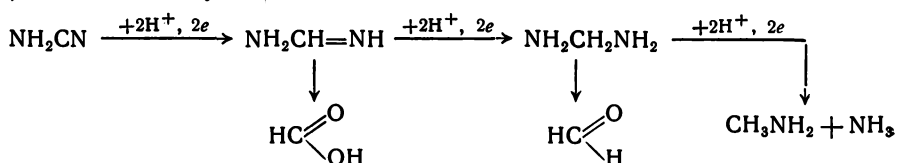
влия электролиза			Выход по току, %	Литература
температура, °C	электролит	растворитель		
—	5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_2O	—	[198]
20—70	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	CH_3OH	до 80	[194]

электролизера из мерника 1 непрерывно поступает 25—30% раствор адипонитрила в соляной кислоте. Для поддержания кислотности из мерника 2 в катодное пространство электролизера подается соляная кислота. Катод поддерживается в активном состоянии за счет периодического введения в католит из мерника 3 хлорида никеля. Из электролизера католит, содержащий солянокислые соли продуктов восстановления, поступает в смеситель 8, куда одновременно вводится 44% раствор щелочи. При pH 13—14 из раствора выпадает гидроксид никеля, которая отделяется на центрифуге 9, обрабатывается соляной кислотой и в виде хлорида возвращается на электролиз. Подщелоченный католит поступает в смеситель 13, куда подается 44% раствор щелочи для выделения продуктов гидрирования в виде эмульсии. После разделения эмульсии в сепараторе 14 водный слой направляется на упарку и последующее отделение поваренной соли. Органический слой содержит 22—25% воды, хлорида натрия и едкого натра. Присутствие последних даже в небольших количествах затрудняет ректификацию. Поэтому предусмотрена подсушка органического слоя, после которой он отделяется в аппарате 17 и поступает на ректификацию. Стабильный выход смеси гексаметилендиамина и аминокaproнитрила достигает 70—75% по веществу при соотношении указанных выше компонентов 6:1. Для повышения конверсии адипонитрила рекомендуется применение каскада электролизеров, через которые электролит проходит последовательно.

Необходимо отметить, что при правильном выборе условий электролиза как алифатические (ацетонитрил [201], пропионитрил [202], высшие нитрилы [194]), так и ароматические (бензонитрил [201, 203]) нитрилы могут быть восстановлены с выходом свыше 80%, что несомненно представляет значительный препаративный интерес.

Отдельно следует рассмотреть электровосстановление цианмида и акрилонитрила, в которых реакционная способность нитрильной группы существенно отличается от таковой в других изученных соединениях.

Единственное указание на ступенчатое протекание процесса восстановления встречается при электровосстановлении цианамидов. Первая стадия реакции — образование формамида, который легко омыляется водными растворами до муравьиной кислоты. Вторая стадия восстановления — образование метилендиамина, который нестойк и практически полностью омыляется в формальдегид. Последняя ступень восстановления приводит к метиламину. Общая схема химических и электрохимических реакций, протекающих при электровосстановлении цианамидов может быть выражена в следующем виде:



Первая стадия образования формамида легко протекает на металлах с низким перенапряжением водорода, в то время как для второй стадии необходим более отрицательный потенциал катода, который достигается на ртути, олове и свинце [189].

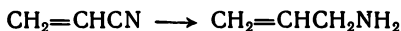
Таким образом, материал катода определяет не только выход по току, но и природу продуктов восстановления: на катодах из палладия, никеля, меди гладко протекает образование муравьиной кислоты, возникающей в результате омыления формамида водным раствором; на ртути выделен формальдегид — продукт омыления метилендиамина; на олове и свинце получен метиламин. Варьируя условия электролиза, можно получить тот или иной продукт восстановления (табл. 36).

Таблица 36

Электровосстановление цианамидов

Материал катода	Условия электролиза				Степень превращения цианамидов, %	Выход продуктов восстановления, %				Литература
	электролит	pH	плотность тока, а/см ²	температура, °C		формамидин	метиламин	сульфат аммония	муравьиная кислота	
Палладий палладированный	(NH ₄) ₂ SO ₄	2—7	0,05	90	90	52	—	3,7	—	[190]
Никель губчатый	K ₂ HPO ₄ —KH ₂ PO ₄	6,0—6,5	0,04	—	—	—	—	—	80—90	[189]
Никель гладкий	(NH ₄) ₂ SO ₄	—	—	10—20	10—20	—	—	—	—	[193]
Медь	(NH ₄) ₂ SO ₄	2—7	0,05	32	32	1,5	—	0,8	—	[190]
Олово	(NH ₄) ₂ SO ₄	2—7	0,05	53	53	13	9	2,7	—	[190]
Ртуть	(NH ₄) ₂ SO ₄	2—7	0,05	30	30	—	—	1,0	—	[190]
Свинец	(NH ₄) ₂ SO ₄	2—7	0,05	20	20	—	7	0,9	—	[190]

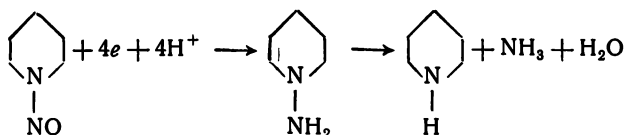
Недавно было установлено [203], что в сильноокислом растворе акрилонитрил восстанавливается на свинце, причем в этих условиях главным образом протекает восстановление нитрильной группы без участия двойной связи:



Выход аллиламина по веществу достигает 65—70%. Реакция такого типа не характерна для каталитических процессов гидрирования.

4. НИТРОЗО-, АЗОКСИ-, ГИДРАЗСОЕДИНЕНИЯ И ДРУГИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Сравнение электровосстановления нитрозопроизводных жирного, ароматического, пиридинового и хинолинового рядов показало, что процесс протекает по-разному. Если нитрозопроизводные ароматического ряда достаточно гладко восстанавливаются как в кислом, так и в щелочном растворах в соответствующие амины [74, 206—210], то при электровосстановлении, например, нитрозопиперидина происходит образование не только пиперилгидразина, но и пиперидина, т. е. реакция протекает с отщеплением азота в виде аммиака [211—215]:

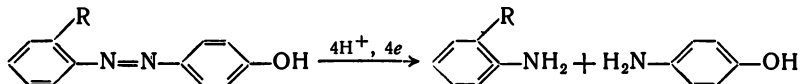


Аренс и другие авторы [211—217] синтезировали очень многие гидразины путем электровосстановления соответствующих нитропроизводных пиридинового и хинолинового ряда.

Нитрозоамины при электровосстановлении могут превращаться либо в соответствующие гидразины, либо в амины с потерей азота в виде аммиака [74, 218].

Азопроизводные могут на катоде восстанавливаться в соответствующие гидразосоединения [64, 219] или же расщепляться с образованием соответствующих аминов [64]. Например, при электровосстановлении 4-оксиазобензола, 4-окси-3-метилазобензола, 4-оксиазобензолкарбоновой кислоты и ряда других азопроизводных [74, 220—222] образуются смеси из аминов и окисоединений, содержащих аминную группу (аминофенолы, аминосалициловая кислота).

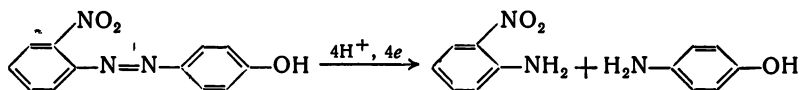
В общем виде процесс может быть выражен уравнением:



Такое расщепление особенно характерно при наличии аминной или гидроксильной группы в *o*- или *n*-положении и, вероятно, обусловлено промежуточным образованием соединений хиноидного

типа (см. стр. 270—271). Характерно, что процесс электровосстановления, сопровождаемый расщеплением молекулы азопроизводного, происходит преимущественно в тех случаях, когда используются неводные растворители, например спирты, т. е. исходное азосоединение растворено. Если же электровосстановлению подвергается суспензия азосоединения, то легче происходит образование гидразосоединений или производных бензидина [153].

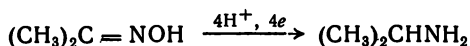
Характерно, что при электровосстановлении нитропроизводных азосоединений вначале восстанавливается связь $N=N$ и только после этого нитрогруппа, т. е. процесс носит ступенчатый характер [74]. В качестве примера можно привести электровосстановление 4-окси-2-нитроазобензола, первой стадией которого является образование *o*-нитроанилина и *p*-аминофенола:



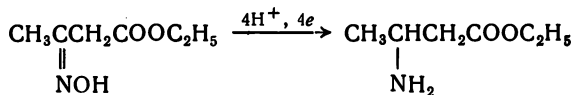
Азокисоединения могут быть восстановлены в азо-, гидразо-производные, бензидины или амины [87].

Судьба гидразосоединений, образующихся в качестве промежуточной ступени электровосстановления, зависит от условий проведения этой реакции. В кислой среде гидразопроизводное вступает в реакцию бензидиновой перегруппировки, в щелочной среде может расщепляться с образованием аминов [64].

Оксимы обычно легко восстанавливаются на катодах с высоким перенапряжением водорода в соответствующие амины [223—226]. Восстановлением ацетоноксида на свинцовом катоде с выходом, близким к теоретическому, получен изопропиламин:



Электровосстановление оксимов кетокислот считается удобным методом получения аминокислот [228, 229]. Например, из оксида этилового эфира циануксусной кислоты с выходом 80% получена β -аминомасляная кислота [244]:

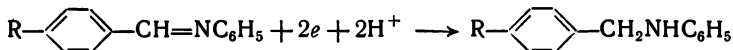


Топчиев [230] показал, что при электровосстановлении оксида диэтиламида леулиновой кислоты образуется 1-диэтиламино-4-аминопентан, являющийся важным полупродуктом при производстве противомаларийных препаратов.

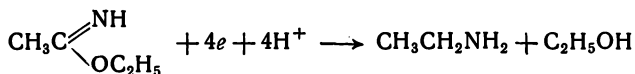
Описано [231—234] довольно значительное количество примеров электровосстановления иминов и имидоэфиров. Как те, так и

другие легко восстанавливаются в амины и в кислой и в щелочной средах преимущественно на свинцовых катодах.

Замещенные бензилиденанилинов или бензальанилинов восстанавливаются, например, до соответствующих бензиланилинов [235]



а имидоэфиры — до аминов [234, 236]:



Различные диазосоединения восстанавливаются до гидразинов на катодах с высоким перенапряжением водорода как в кислой, так и в щелочной средах [76, 237—239]. Например, хлорид или сульфат диазобензола восстанавливается до фенилгидразина [237], *o*- и *n*-метоксифенилдиазоний — соответственно до *o*- и *n*-метоксифенилгидразинов [240].

Фенилгидразоны альдегидов и кетонов при электровосстановлении в кислой среде на катодах с высоким перенапряжением водорода (свинец) расщепляются на амины [223]. Например, при электровосстановлении ацетальдегидфенилгидразона образуются этиламин и анилин [223].

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kovacs, Acta Univ. Szeged., Chem. et phys., 2, 56 (1949).— 2. V. Spreter, E. Briner, Helv. Chim. Acta, 36, 423 (1944).— 3. H. Brintzinger, H. Ziegler, E. Shindler, Z. Elektrochem., 53, 109 (1949).— 4. P. Pierron, Bull. Soc. chim. France, 21, 780 (1899).— 5. P. Pierron, Z. Elektrochem., 7, 18, (1900).— 6. Н. А. Изгарышев, А. А. Петрова, ЖФХ, 24, 745 (1950).— 7. M. Leeds, G. Smith, J. Elektrochem. Soc., 98, 129 (1951).— 8. Пат. США 2485982 1949; С. А., 44, 1836 (1950).— 9. И. А. Авруцкая, Автореф. канд. дисс., М., 1964.— 10. Г. А. Богдановский, Г. П. Хомченко, А. И. Шлыгин, сб. «Каталитические реакции в жидкой фазе», Алма-Ата, 1963, стр. 276.
11. В. Г. Хомяков, М. Я. Фиошин, И. А. Авруцкая, С. С. Седова, Журн. ВХО, № 7, 584 (1962).— 12. И. А. Авруцкая, В. Г. Хомяков, М. Я. Фиошин, ЖФХ, 34, 691 (1960).— 13. В. Г. Хомяков, М. Я. Фиошин, И. А. Авруцкая, ЖПХ, 38, 1889 (1965).— 14. P. Iversen, H. Lund, Acta Chem. Scand., 19, 2303 (1965).— 15. G. Gever, Ch. O'Keepe, G. Drake, F. Ebetino, I. Michels, J. Am. Chem. Soc., 77, 2277 (1955).— 16. V. Bruckner, J. Kovacs, K. Kovacs, Ber., 77, 610 (1944).— 17. F. Blicke, N. Doorenbos, R. Cox, J. Am. Chem. Soc., 74, 2924 (1952).— 18. Пат. США 2589635, 1952; С. А., 46, 4937 (1952).— 19. W. Gakenhlimer, W. Hartung, J. Org. Chem., 9, 85 (1944).— 20. P. Hey, Quart. J. Pharm., 20, 129 (1947).
21. S. Sugawara, H. Shigehara, Ber., 74, 459 (1941).— 22. H. Brintzinger, H. Eggers, Z. Elektrochem., 56, 158 (1952).— 23. C. Boehringer, Герм. пат. 116942, 1900.— 24. C. Priudfit, W. France, J. Phys. Chem., 46, 42 (1942).— 25. V. Spreter, E. Briner, Helv. Chim. Acta, 32, 215 (1949).— 26. R. Shreeve, R. Carter, Ind. Eng. Chem., 36, 423 (1944).— 27. Япон. пат.,

- 172275, 1946; C. A., 43, 6096 (1949). — 28. Япон. пат., 3926 (55); C. A., 51, 12712 (1957). — 29. B. Bruckner, Y. Kovács, K. Kovács, Acta Univ. Szeged., 2, 18 (1948). — 30. F. Popp, H. Schultz, Chem. Rev., 62, 19 (1962).
31. Sh. Swann, Trans. Electrochem. Soc., 84, 173 (1944). — 32. F. Haber, Z. Elektrochem., 4, 506, 577 (1898). — 33. В. О. Лукашевич, Усп. хим., 1, 692 (1948). — 34. Л. И. Антропов, ЖФХ, 25, 419 (1951). — 35. Н. А. Изгарышев, М. Я. Фиошин, ДАН СССР, 40, 581 (1953). — 36. М. Аллен, Электродные процессы в органической химии, Госхимиздат, 1961. — 37. М. Я. Фиошин, Автореф. канд. дисс., М., 1953. — 38. O. Dieffenbach, Герм. пат. 192519, 1905. — 39. M. Le Guyader, Compt. rend., 254, 4182 (1962). — 40. M. Le Guyader, I. Mercier, Compt. rend., 257, 1307 (1963).
41. M. Le Guyader, I. Mercier, Compt. rend. 257, 1484 (1963). — 42. M. Le Guyader, Compt. rend., 258, 947 (1964). — 43. M. Le Guyader, M. Le Demezet, Compt. rend., 258, 3046 (1964). — 44. A. Tallec, D. Peltier, Compt. rend., 259, 400 (1964). — 45. M. Le Guyader, G. Leroyer, Compt. rend., 259, 3030 (1964). — 46. M. Breant, J. Merlin, Bull. Soc. chim. France, № 1, 53 (1964). — 47. L. Gattermann, Chem. Ztg., 17, 210 (1893). — 48. L. Gattermann, Ber., 26, 1844 (1893). — 49. L. Gattermann, Ber., 27, 1927 (1894). — 50. C. Wilson, H. Udupa, J. Electrochem. Soc., 99, 289 (1952).
51. G. Krishnamurthy, H. Udupa, B. Dey, J. Sci. Ind. Res. (India), 15B, 47 (1956). — 52. W. Löb, Ber., 29, 1894 (1896). — 53. W. Löb, Z. Elektrochem., 2, 46 (1896). — 54. A. Noyes, A. Clement, Ber., 26, 990 (1893). — 55. R. Russ, Z. phys. Chem., 46, 641 (1903). — 56. Ш. Свен, Электрохимические методы получения органических соединений, ИЛ, 1951. — 57. Н. А. Изгарышев, М. Я. Фиошин, ЖОХ, 24, 766, (1954). — 58. Н. Е. Хомутов, Т. Н. Скорнякова, ЖФХ, 39, 195 (1965). — 59. Н. Е. Хомутов, Т. Н. Скорнякова, Изв. вузов. Химия и хим. технол., 8, 639 (1965). — 60. М. Я. Фиошин, К. К. Бабиевский, Н. А. Изгарышев, ДАН СССР, 104, 744 (1955).
61. Н. Е. Хомутов, Т. Н. Скорнякова, ЖПХ, 36, 1521 (1963). — 62. Н. Е. Хомутов, И. В. Касатонova, ЖПХ, 34, 860 (1961). — 63. Н. Е. Хомутов, Т. Н. Филиппова, Труды МХТИ, вып. 32, 1961, стр. 145. — 64. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, ОНТИ, 1937. — 65. Э. А. Джафаров, А. П. Томилов, М. Я. Фиошин, Электросинтез органических и неорганических веществ, Баку, 1965. — 66. A. Chilesotti, Z. Elektrochem., 7, 768 (1901). — 67. M. Shikata, I. Tachi, J. Chem. Soc. Japan, 53, 834 (1932). — 68. Dennis, Powell, Astle, J. Am. Chem. Soc., 71, 1484 (1949). — 69. Page, Smith, Waller, J. Phys. a. Colloid Chem., 53, 545 (1949). — 70. М. Я. Фиошин, Автореф. канд. дисс. М., 1953.
71. С. В. Горбачев, С. Ф. Белевский, ЖФХ, 31, 1656 (1957). — 72. С. В. Горбачев, С. Ф. Белевский, ЖФХ, 32, 1304 (1958). — 73. С. В. Горбачев, С. Ф. Белевский, Труды МХТИ, вып. 26, 1959, стр. 180. — 74. K. Brand, Die elektrochemische Reduction organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen, Stuttgart, 1908. — 75. J. Möller, Die elektrolitische Reduction der Nitroderivate organischer Verbindungen in experimenteller und theoretischer Beziehung, Nolle, 1904. — 76. F. Fichter, Organische Elektrochemie, Dresden — Leipzig, 1942. — 77. K. Elbs, J. prakt. Chem., (2), 43, 39 (1891). — 78. Г. А. Кирхгоф, Хим.-фарм. пром., № 6, 326 (1933). — 79. Г. А. Кирхгоф, О. П. Альбицкая, Хим.-фарм. пром., № 3, 15 (1934). — 80. А. Н. Вертюлина, Н. И. Малыгина, ЖОХ, 28, 304 (1958).
81. J. Weber, A. Meister, J. Chem. Educ., 27, 571 (1950). — 82. Ж. Л. Верт Автореф. канд. дисс. Л. 1951. — 83. K. Elbs, F. Silbermann, Z. Elektrochem., 7, 590 (1901). — 84. W. Löb, Schmitt, Z. Elektrochem., 10, 761 (1904). — 85. B. Dey, T. Govindachari, S. Rajagopalan, J. Sci. Ind. Res. (India), 4, 637 (1946). — 86. B. Dey, R. Maller, B. Pai, J. Sci. Ind. Res. (India),

- 7, 107 (1948).—87. I. Bergman, J. James, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 60 (1954).—88. B. Dey, R. Maller, B. Pai, *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **7**, 113 (1948).—89. B. Dey, R. Maller, B. Pai, *Индийск. пат.* 39429, 1950; *C. A.*, **44**, 9278 (1950).—90. R. Harmon, J. Gason, *J. Org. Chem.*, **17**, 1047 (1952).
91. L. Gattermann, Koppert, *Ber.*, **26**, 2810 (1893).—92. L. Gattermann, *Ber.*, **29**, 3040 (1896).—93. K. Udupa, G. Subramanian, H. Udupa, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 373 (1961).—94. B. Dey, R. Maller, B. Pai, *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **9**, 55 (1950).—95. C. Mettler, *Ber.*, **38**, 1745 (1905).—96. J. Shiply, Galhoun, *Can. J. Res.*, **13**, 123, (1935).—97. P. Ravenscroft, R. Lewis, O. Brown, *Trans. Electrochem. Soc.*, **84**, 7 (1943).—98. Н. А. Изгарышев, М. Я. Фиошин, *ДАН СССР*, **90**, 189 (1953).—99. Honda, R. Iokouchi, S. Kikuchi, *J. Electrochem. Soc. Japan*, **20**, 15 (1952).—100. J. Mizuguchi, S. Matsumoto, *Vakugaku Zasshi*, **78**, 129 (1958); *C. A.*, **52**, 8794 (1958).
101. H. Sueta, A. Maeda, *Япон. пат.*, 1265('53); *C. A.*, **48**, 1864 (1954).—102. C. Häussermann, *Chem. Ztg.*, **17**, 209 (1893).—103. A. Doolittle, *Trans. Electrochem. Soc.*, **45**, 57 (1924).—104. K. Reiter, *Lieb. Ann.*, **355**, 187 (1907).—105. A. Rohde, *Z. Elektrochem.*, **7**, 340 (1900).—106. G. Heise, *Trans. Electrochem. Soc.*, **75**, 164 (1939).—107. A. Nojes, J. Dorrance, *Ber.*, **28**, 2350 (1895).—108. J. Norris, F. Commings, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 305 (1925).—109. Г. А. Кирхгоф, М. О. Спектор, С. М. Бутюгин, *Авт. свид.* 39111, 1933; *Chem. Zbl.*, **II**, 3011 (1935).—110. B. Dey, H. Udupa, B. Pai, *Current Sci.*, **16**, 186 (1947).
111. K. Brand, E. Stohr, *Ber.*, **39**, 4062 (1906).—112. K. Brand, E. Stohr, *Ber.*, **42**, 2482 (1909).—113. H. Sonneborn, *Z. Elektrochem.*, **6**, 510 (1900).—114. Г. А. Кирхгоф, *Хим.-фарм. пром.*, 326 (1933).—115. K. Brand, *J. prakt. Chem.*, **2**, 67, 160 (1903).—116. I. Atanasiu, L. Blum, M. Popa, *Bull. inst. politehnic Bucuresti*, **20**, 103 (1958).—117. Müller, *Z. Farben-Ind.*, **5**, 357 (1906).—118. G. Shima, *Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ.*, **11A**, 1 (1928).—119. K. Elbs, A. Wogrinz, *Z. Elektrochem.*, **9**, 43 (1903).—120. R. Hermann, *Monatsh.*, **26**, 1021 (1905).
121. A. Chilesotti, *Gazz. chim. ital.*, **31**, II, 577 (1901).—122. J. Möller, *Z. Elektrochem.*, **7**, 741, 797 (1901).—123. J. Möller, *Z. Elektrochem.*, **10**, 223 (1904).—124. K. Brand, *Ber.*, **38**, 4014 (1905).—125. H. Hofer, F. Jakol, *Ber.*, **41**, 3195 (1908).—126. H. Udupa, *J. Indian Inst. Sci.*, **8**, 23 (1964).—127. L. Holleck, H. Schmidt, *Z. Elektrochem.*, **59**, 1039 (1955).—128. L. Holleck, H. Schmidt, *Naturwiss.*, **41**, 87 (1954).—129. L. Holleck, H. Schmidt, *Z. Elektrochem.*, **59**, 56 (1955).—130. B. Dey, R. Maller, B. Pay, H. Udupa, *Индийск. пат.* 39427, 1950; *C. A.*, **44**, 9279 (1950).
131. B. Dey, B. Pay, R. Maller, *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **7**, 71 (1948).—132. K. Elbs, *J. prakt. Chem.*, **43**, 43 (1891).—133. J. Phillips, A. Lowy, *Trans. Electrochem. Soc.*, **71**, 498 (1937).—134. R. Lewis, O. Brown, *Trans. Electrochem. Soc.*, **84**, 135 (1943).—135. R. Ohdake, I. Kojima, H. Kusakabe, *Repts. Sci. Res. Inst. (Japan)*, **28**, 199, 316 (1952).—136. K. Brand, H. Zöller, *Ber.*, **40**, 3330 (1907).—137. K. Brand, Th. Eisenmenger, *J. prakt. Chem.*, **2**, 87, 496, 499 (1913).—138. A. McGookin, S. Swift, E. Tittensor, *J. Soc. Chem. Ind.*, **59**, 92 (1940).—139. J. Möller, *Z. Elektrochem.*, **7**, 748 (1901).—140. *Герм. пат.* 105501, 1900.
141. K. Auwers, F. Eisenlohr, *Lieb Ann.*, **369**, 223 (1909).—142. B. Dey, T. Govindachari, S. Rajagopalan, *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **5**, 75 (1946).—143. B. Dey, T. Govindachari, S. Rajagopalan, *Индийск. пат.* 34757, 1948; *C. A.*, **49**, 6886. —144. J. Cason, C. Allen, S. Goodwin, *J. Org. Chem.*, **13**, 403 (1948).—145. R. Elbs, B. Schwarz, *Z. Elektrochem.*, **5**, 114 (1898).—146. K. Elbs, B. Schwarz, *Z. Elektrochem.*, **7**, 144

(1900).—147. H. Kondo, T. Ui, J. pharm. Soc., 43 (1923).—148. A. Bihz, O. Schickh, Ber., 68, 320 (1935).—149. K. Elbs, Z. Elektrochem, 10, 579 (1904).—150. J. Gurney, S. Plant, J. Chem. Soc., 1927, 1317.

151. И. Коршунов, А. Кириллов, ЖОХ, 18, 785 (1948).—152. L. Hollek, Rev. Polarogr., 11, 129 (1963).—153. K. Sugino, T. Sekine, J. Electrochem. Soc., 104, № 8, 497 (1957).—154. T. Sugino, T. Sekine, J. Electrochem. Soc., 27, № 4—6, E 134 (1959).—155. Герм. пат. 191899; 121900, 1900.—156. K. Sugino, Япон. пат. 5715 ('56); С. А., 52, 8805g (1957).—157. K. Sugino, T. Sekine, Япон. пат. 4962 ('59); С. А., 54, 5298i (1960).—158. Пат. США 2925371, 1960; С. А., 54, 10601c (1960).—159. T. Sekine, K. Sugino, J. Electrochem. Soc. Japan, 21, № 8, 383 (1953).—160. Л. Е. Тер-Минасян, Изв. АН АрмССР. Сер. хим. наук, 10, 173 (1957).

161. Л. Е. Тер-Минасян, Изв. АН АрмССР. Сер. хим. наук, 11, 75 (1958).—162. В. О. Лукашевич, Автореф. докт. дисс., М., 1949.—163. F. Haber, O. Schmidt, Z. phys. Chem., 32, 271 (1900).—164. Л. Е. Тер-Минасян, Изв. АН АрмССР. Сер. хим. наук, 11, 221 (1958).—165. T. Sekine, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 60, № 7, 918 (1957).—166. Герм. пат. 127727, 1900.—167. W. Löb, O. Schmidt, Z. Elektrochem., 10, 756 (1904).—168. W. Löb, Ber., 31, 2201 (1898).—169. W. Löb, Z. Elektrochem., 5, 456 (1899).—170. B. Emmert, Ber., 40, 912 (1907).

171. K. Elbs, Z. Elektrochem., 7, 144 (1900).—172. K. Brand, K. Elbs, Z. Elektrochem., 9, 480 (1903).—173. W. Löb, Moore, Z. phys. Chem., 47, 418 (1904).—174. Герм. пат. 130742, 1902.—175. Герм. пат. 131042, 1902.—176. K. Elbs, Корр. Z. Elektrochem., 5, 110 (1898).—177. A. Ronde, Z. Elektrochem., 7, 328 (1900).—178. E. Klappert, Z. Elektrochem., 6, 509 (1899).—179. O. Brown, J. Warner, J. Phys. Chem., 27, 455 (1923).—180. O. Brown, J. Warner, Trans. Electrochem. Soc., 41, 225 (1922).

181. K. Elbs, Z. Elektrochem., 7, 145 (1900).—182. T. Wohlfahrt, J. prakt. Chem., 65, 295 (1902).—183. F. Ullmann, P. Dieterle, Ber., 37, 23 (1904).—184. C. Bänzner, A. Gardiol, Ber., 39, 2514 (1906).—185. K. Elbs, Keiper, J. prakt. Chem., (2) 67, 580 (1903).—186. J. Pinnow, J. prakt. Chem., (2) 63, 352 (1901); 65, 579 (1902).—187. F. Fichter, Th. Beck, Ber., 44, 3637 (1911).—188. F. Fichter, Th. Beck, Ber., 44, 3643 (1911).—189. G. Trümpler, H. Klausner, Helv. Chim. Acta, 42, 407 (1959).—190. K. Odo, E. Ichikawa, K. Shimogai, K. Sugino, J. Electrochem. Soc., 105, 598 (1958).

191. В. Г. Хомяков, Д. Я. Гусакова, А. С. Подберезина, Труды МХТИ им. Менделеева, 1961, стр. 141.—192. Хомяков, К. В. Криволучкий, Труды МХТИ им. Менделеева, 1961, стр. 172.—193. G. Trümpler, R. Schmid, Helv. Chim. Acta., 40, № 6, 1940 (1957).—194. P. Janardhan, J. Sci. Ind. Res., 12B, 183 (1953).—195. А. П. Томилов, С. Л. Варшавский, Ю. Д. Смирнов, Авт. свид. 132214, 1960.—196. M. Ohta, J. Chem. Soc. Japan, 63, 1762 (1942); С. А., 41, 3752 (1947).—197. F. Kawamura, S. Suzuki, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 55, 476 (1952).—198. K. Oguв, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 12A, 339 (1929).—199. В. Г. Хомяков, Д. Я. Гусакова, К. В. Криволучкий, М. В. Хрулев, Ш. С. Шеголь, Л. Г. Галкин, А. Г. Артемьев, Тезисы докладов II совещания по электрохимии органических соединений; Изд. АН СССР, 1959, стр. 11.—200. А. П. Томилов, С. Л. Варшавский, М. Т. Куликов, Ю. Д. Смирнов, Хим. пром., № 5, 329 (1955).

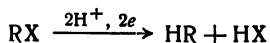
201. S. Sawa, Япон. пат. 5019 ('51); С. А., 47, 2617в (1952).—202. F. Ahrens, Z. Elektrochem., 3, 99 (1896).—203. А. П. Томилов, Л. В. Каабак, Н. Я. Шандринов, С. Л. Варшавский, Авт. свид. 181656, 1966.—204. А. П. Томилов, Л. В. Каабак, С. Л. Варшавский, Хим. пром., № 8, 562 (1962).—205. K. Odo, K. Sugino, J. Electrochem. Soc., 104, 160 (1957).—

206. W. Nover, Ber., 40, 290 (1907). — 207. Герм. пат. 168273, 1903. — 208. Герм. пат. 81625, 1894. — 209. E. Hertel, A. Lenz, Z. Elektrochem., 45, 395 (1939). — 210. Н. А. Изгарышев, С. С. Кругликов, ДАН СССР, 94, 913 (1954).
211. F. Ahrens, Z. Elektrochem., 2, 578 (1896). — 212. F. Ahrens, Ber. 30, 533 (1897). — 213. F. Ahrens, Ber., 31, 2272 (1898). — 214. F. Ahrens, Sollmann, Chem. Ztg., 2, 414 (1903). — 215. F. Ahrens, Z. Elektrochem., 10, 391 (1904). — 216. F. Merck, Герм. пат. 166267, 1904. — 217. M. Iamashita, J. Electrochem. Soc. Japan, 21, 376 (1953). — 218. D. Horvitz, E. Cerwonka, Пат. США 2916426, 1959; С. А., 54, 6370 (1960). — 219. E. Brunner, Англ. пат. 147541, 1920. — 220. E. Puxeddu, Gazz. chim. ital., 48, II, 25 (1919).
221. E. Puxeddu, Gazz. chim. ital., 50, II, 149 (1920). — 222. J. Norris, F. Cummings, Ind. Eng. Chem., 17, 305 (1925). — 223. J. Tafel, E. Pfeffermann, Ber., 35, 1510 (1902). — 224. C. Marie, Compt. rend., 140, 1248 (1905). — 225. P. Duden, Герм. пат. 160103, 1903. — 226. E. Merck, Герм. пат. 167053, 1904. — 227. С. Капланский, Ber., 60, 1842 (1927). — 228. M. Ishibashi, Trans. Am. Electrochem. Soc., 45, 173 (1924). — 229. В. С. Гулевич, А. Анцыгин, Труды научно-исследовательского химического института, т. 1, 1925, стр. 109. — 230. К. С. Топчиев, Авт. свид. 42078, 1935; С. А., 30, 8248 (1936).
231. P. Knudsen, Ber., 42, 3998 (1909). — 232. P. Knudsen, Герм. пат. 143197, 1902. — 233. K. Brand, A. Höing, Z. Elektrochem., 18, 747 (1912). — 234. H. Wenker, J. Am. Chem. Soc., 57, 772 (1935). — 235. Law, J. Chem. Soc., 101, 154 (1912). — 236. Герм. пат. 360529, 1920. — 237. R. McClure, A. Lowy, Trans. Elektrochem. Soc., 56, 445 (1929). — 238. Takajanagi, J. Chem. Soc. Japan., 87, 64 (1936). — 239. F. Fichter, E. Willi, Helv. Chim. Acta, 17, 1417 (1934). — 240. М. Я. Фиошин, Г. П. Гирнина, В. П. Мамаев, ЖПХ, 26, 2311 (1956).
241. Сб. «Успехи электрохимии органических соединений», Изд. «Наука», 1966, стр. 87. — 242. B. Deu, T. Govindachari, S. Rajagopalan, J. Sci. Ind. Res., 4, 559, 569 (1946). — 243. Л. М. Монастырский, Л. В. Армения, З. С. Смолян, Е. Н. Лысенко, Вестн. техн. и экон. информ., № 12, 19 (1963). — 244. A. Anziegin, W. Gulewitsch, Z. physiol. Chem., 158, 32 (1926).

Глава VI

КАТОДНОЕ УДАЛЕНИЕ ГАЛОГЕНА

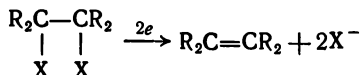
При электровосстановлении галогенсодержащих органических соединений в большинстве случаев наблюдаются различные реакции, связанные с отщеплением галогена. Наиболее часто в процессе катодного восстановления происходит замена атома галогена атомом водорода. В общем виде эта реакция, характерная для моногалогензамещенных органических веществ, может быть выражена уравнением:



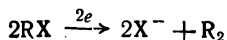
Как правило, процесс отщепления атома галогена протекает в одну стадию и моногалогензамещенные органические соединения на ртутном капельном катоде образуют одну отчетливую волну, соответствующую переходу двух электронов.

Замена галогена на водород может происходить также при электровосстановлении полигалогенных соединений, особенно содержащих атомы галогена при одном атоме углерода.

Для восстановления вицинальных соединений характерно одновременное отщепление двух атомов галогена и образование ненасыщенного производного. Установлено, что одновременное отщепление двух галогенов является результатом одностадийного процесса, протекающего без участия протонов и, следовательно, эту реакцию можно выразить следующим уравнением:



Наконец, последний случай, наблюдающийся при катодном отщеплении галогена, заключается в образовании димерного продукта по реакции:



Этот тип реакции, аналогичный синтезу Вюрца, наблюдается сравнительно редко. Предполагается [1], что образованию димера предшествует возникновение радикалов, взаимодействующих друг с другом.

Вместе с этим следует отметить, что радикальный механизм димеризации не является строго доказанным и наблюдаемое в

некоторых случаях двухступенчатое восстановление галогензамещенных веществ может быть связано с промежуточным образованием ртутьорганических соединений [2].

Любопытен механизм процесса катодного восстановления хлорпикрина [28, 41], восстановление которого протекает ступенчато: первой стадией восстановления является образование трихлорнитрозометана, который при дальнейшем восстановлении образует дихлорформоксим (см. стр. 244).

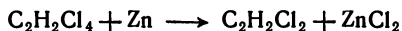
1. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Материал катода. В препаративных электролизах для осуществления катодного отщепления галогена выбор материала катода определяется целями эксперимента. В тех случаях, когда необходимо провести полное удаление всех имеющихся атомов галогена, необходимо применять катодный материал, обладающий наиболее высоким перенапряжением водорода. Для этой цели чаще всего используют свинец [12, 13], реже — кадмий и ртуть [10, 14].

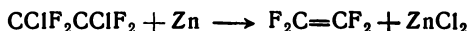
Для осуществления частичного дегалогенирования желательнее употреблять металлы с более низким перенапряжением водорода. Так, Фокин [15, 16] установил, что четыреххлористый углерод на медном катоде восстанавливается до хлороформа, в то время как на свинцовом катоде основной продукт восстановления — хлористый метилен.

Для восстановления трихлоруксусной кислоты до хлоруксусной предпочтителен никелевый или медный катод [16, 17].

Для сопряженного отщепления галогена рекомендуется употребление цинкового электрода [18, 19]. Правда, в этом случае, по-видимому, роль электролиза сводится только к регенерации цинка. Например, если электролизу с медным катодом подвергать спиртовый раствор тетрахлорэтана с добавкой хлористого цинка, то образующийся на медном катоде слой губчатого цинка химически взаимодействует с тетрахлорэтаном, давая дихлорэтилен:



Переходящий в раствор цинк вновь осаждается на катоде. Совершенно аналогичный прием предложен для восстановления тетрафтордихлорэтана до тетрафторэтилена



а также для восстановления четыреххлористого углерода до хлороформа.

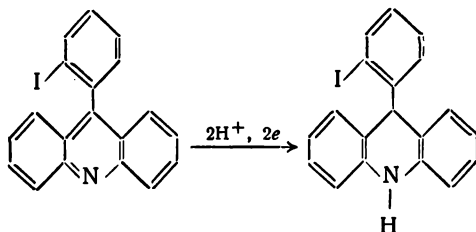
Наилучший выход димерных продуктов при электровосстановлении иодистого этила [14] и замещенных трихлордифенилэтанов получен на медном катоде. На амальгамированном цинке димерные продукты не образуются. Для восстановления хлорпикрина до дихлорформоксима наиболее эффективен оловянный катод, хотя на меди и свинце получены также неплохие результаты [28].

Имеются многочисленные указания, что дегалогенирование на металлах с низким перенапряжением водорода, например платине или палладии, либо вовсе не протекает [12], либо происходит с незначительной скоростью [13].

Наконец, при выборе материала катода необходимо всегда учитывать возможность образования металлорганических соединений (см. гл. XI). С этой точки зрения применение свинцового или ртутного катода не всегда представляется возможным. 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. По-видимому, наиболее эффективно в данном случае использование электролиза с контролируемым потенциалом.

Так, проводя восстановление 8-хлортеофиллина на ртутном катоде при потенциале $-0,93$ в можно количественно отщепить хлор без восстановления двойных связей в молекуле [29]. С другой стороны, как показали работы Лингейна [30], 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 катоде восстанавливаются с большей скоростью, чем монохлоруксусная кислота [31]. При плотности тока ниже $0,6 \text{ а/см}^2$ разница в скоростях восстановления становятся настолько существенной, что электролиз в этих условиях может быть использован для количественного перевода полихлоруксусных кислот в монохлоруксусную кислоту [32].

1. Влияние условий электролиза

Влияние потенциала катода на скорость процесса дегалогенирования может быть наглядно проиллюстрировано на примере электровосстановления монохлоруксусной кислоты [33] и бромбензола [4] (табл. 37).

Таблица 37

Зависимость скорости отщепления галогена от материала электрода

Материал катода	Перенапряжение водорода, в	Выход по току, %	
		восстановление монохлоруксусной кислоты	восстановление бромбензола
Платина	0,007	10,4	0
Медь	0,03	5,1	13,5
Железо	—	13,0	—
Никель	0,03	14,1	1,0
Серебро	0,05	—	21,5
Магний	—	18,8	—
Ртуть	0,42	—	59,6
Олово	0,43	—	60,0
Свинец	0,53	40,6	53,0

Таким образом, выбор материала катода и оптимальной плотности тока для осуществления процессов дегалогенирования определяется прежде всего с точки зрения достижения потенциала катода, необходимого для осуществления желаемого процесса.

Выбор электролита и растворителя. Катодное отщепление галогена протекает, как правило, более эффективно в щелочных растворах [4, 13, 34], причем повышение концентрации щелочи увеличивает выход дегалогенированного продукта [4]. Однако многие галогенсодержащие соединения омыляются водными растворами щелочей, что заставляет прибегать к кислым электролитам. Именно поэтому в большинстве случаев катодное отщепление галогена проводят в кислых растворах, особенно часто используя растворы серной [28, 4, 35, 36] или соляной [18, 19, 25, 27] кислоты.

Для повышения растворимости галогенсодержащих соединений электролиз обычно проводят в присутствии растворителей, в качестве которых наиболее широко применяют спирты, особенно метиловый или этиловый [4]. Имеются указания о том, что использование высших спиртов приводит к несколько более худшим результатам [28]. Дегалогенирование бромбензола лучше протекает в среде метилового спирта, чем этилового [4].

Для дегалогенирования хлортетрациклина в качестве электролита используют 40% муравьиную кислоту [37], которая, очевидно, одновременно является и растворителем дегалогенируемого продукта.

Концентрация восстанавливаемого вещества. Судя по тому, что почти все описанные реакции препаративного отщепления галогена осуществлены почти 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 электролите, то процесс дегалогенирования целесообразно проводить при повышенных температурах. Так, дегалогенирование бромбензола рекомендуется проводить в кислых растворах при 70°C [4], дегалогенирование трихлоруксусной кислоты — при 60°C [17], отщепление хлора из хлортетрациклина [37] — при 30°C , восстановление 2-амино-4-хлорпиримидина — при $72\text{--}73^{\circ}\text{C}$ [38] и только в редких случаях, когда подвергаемое восстановлению вещество неустойчиво при повышенных температурах, как это, например, наблюдалось при электровосстановлении трихлорнитрометана до дихлорформоксима [28], необходимо дополнительное охлаждение электролизера для поддержания температуры раствора не выше $+5^{\circ}\text{C}$.

2. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА НА ХАРАКТЕР КАТОДНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ СВЯЗИ УГЛЕРОД—ГАЛОГЕН

Легкость отщепления галогена прежде всего определяется его природой. 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 [3]. Исходя из этих данных константы скоростей разрыва связи углерод—галоген соответственно равны $7 \cdot 10^{-9}$, $3 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ см/сек.

Проведенные расчеты качественно согласуются с экспериментальными данными, как это можно видеть из табл. 38, где представлены потенциалы полуволн восстановления некоторых простейших галогенсодержащих соединений.

Таблица 38

Потенциалы расщепления связи углерод — галоген ($E_{1/2}$, в)

Соединение	R			
	CH_3	C_2H_5	C_6H_5	CH_2COCH_3
RCI	$-2,19$	—	$-1,87$	$-1,09$
RBr	$-1,59$	$-2,04$	$-1,406$	$0,26$
RI	$-1,60$	$-1,63$	$-1,19$	$0,10$

Различие в потенциалах восстановления связи углерод — галоген позволяет анализировать полярографическим методом, например, смесь монохлор-, монобром- и моноиодацетонов (рис. 109).

Подобная закономерность наблюдается также при электровосстановлении галогенобензолов [4]. В одинаковых условиях на свинцовом катоде иодбензол дегалогенируется с выходом по току 75%, бромбензол 53,0%, а хлорбензол в тех же условиях не восстанавливается. Фтор, как правило, электрохимически не восстанавливается и катодное расщепление связи углерод — галоген 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 увеличивается по мере накопления атомов галогена при одном атоме углерода. Сказанное можно иллюстрировать на примере сравнения потенциалов восстановления полигалогензамещенных метанов (табл. 39).

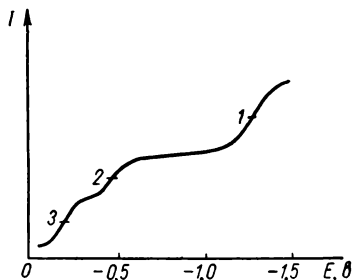


Рис. 109. Полярограмма восстановления смеси хлорацетона (1), бромацетона (2) и иодацетона (3).

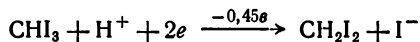
Т а б л и ц а 39

Потенциалы восстановления полигалогензамещенных метанов

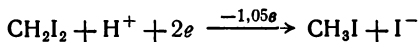
Соединение	X		
	Cl	Br	I
CH_3X	2,19	1,59	1,6
CH_2X_2	2,29	1,44	1,05
CHX_3	1,68	0,60	0,45

Полярографическое изучение восстановления иодоформа [5] 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 состоящим из следующих последовательных стадий:

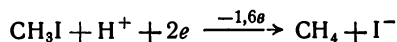
Первая волна



Вторая волна



Третья волна



Подобное ступенчатое восстановление характерно и для трибромуксусной кислоты (рис. 110). Эти данные показывают, что, проводя электролиз при контролируемом потенциале, можно остановить процесс на желаемой стадии восстановления.

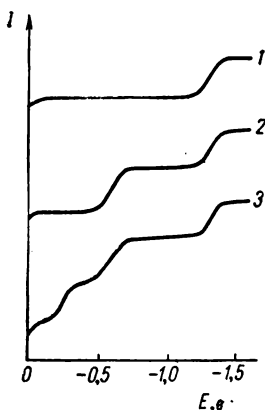
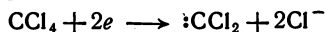


Рис. 110. Полярограмма восстановления монобромуксусной (1), дибромуксусной (2) и трибромуксусной (3) кислот.

При электролизе в апротонных средах, например в ацетонитриле или диметилформамиде, может протекать отрыв сразу двух атомов галогена с образованием дигалогенкарбенов [6]:



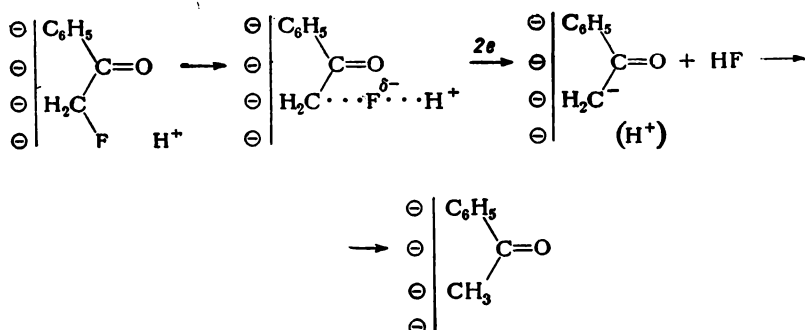
Отмеченное выше уменьшение потенциала восстановления *гем*-замещенных соединений обусловлено накоплением электроотрицательных атомов галогена при одном атоме углерода. Аналогично облегчается разрыв связи углерод — галоген также при введении других групп, имеющих электроотрицательный характер. Так, величина сдвига потенциала при введении кислородсодержащих групп в α -положение к связи С—Вг растет в такой последовательности:



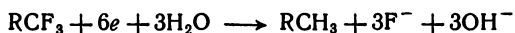
Введение нитрогрупп наиболее сильно облегчает катодное расщепление связи углерод — галоген, поэтому восстановление галогена в галогеннитрометанах иногда начинает происходить при более положительных потенциалах, чем восстановление нитрогруппы [8].

Присутствие электроотрицательных групп может облегчить в такой степени расщепление связи углерод — галоген, что в некоторых случаях становится возможным электрохимическое расщепление связи С—F. Так, электрохимическое дефторирование фтор-ацетофенона протекает достаточно легко [9]. Предполагается, что

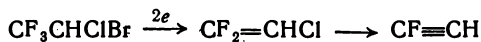
процесс расщепления связи C—F в этом соединении может быть выражен следующей схемой:



При потенциале около 1,7 в (против нас. к. э.) протекает восстановление трифторметильной группы в 6-трифторметил-7-сульфамил-3, 4-дигидро-1, 2, 4-бензотиадиазина-1, 1-диоксида [10] по уравнению:



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 дает возможность провести даже электровосстановление атомов фтора в молекуле органического вещества. При электролизе трифторхлорбромэтана наблюдается образование дифторхлорэтилена и следов фтороацетилен в результате восстановления трифторметильной группы [11]:



Очень легко восстанавливаются соединения, подвижность атомов галогена в которых увеличена благодаря влиянию этиленовой связи или ароматического ядра. К таким соединениям относятся, например, аллилгалогениды и галогенбензилы. Эти соединения легко реагируют с материалом катода, образуя металлоорганические соединения [2].

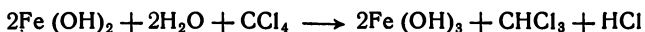
Наиболее прочно атом галогена связан с ароматическим ядром. Так, если потенциал полуволны бромистого этила составляет

—2,04 в, то потенциал восстановления бромбензола —2,28 в. Хлорбензол вообще не восстанавливается даже на металлах с высоким перенапряжением водорода.

3. ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ КАТОДНОГО ОТЩЕПЛЕНИЯ ГАЛОГЕНА

Можно привести относительно немного работ, посвященных дегалогенированию с препаративными целями, в которых эти реакции подвергались бы достаточно тщательному исследованию.

Интенсивно изучалась возможность получения хлороформа и хлористого метилена дегалогенированием четыреххлористого углерода [15, 16, 19, 34, 36]. Эта реакция является классическим примером ступенчатого отщепления галогенов, находящихся у одного атома углерода. Впервые Фокиным [15, 16] было установлено, что в зависимости от условий электролиза четыреххлористый углерод восстанавливается с образованием хлороформа или хлористого метилена. Позднее в ряде патентов были описаны примеры осуществления этого процесса с высоким выходом целевых продуктов. Для селективного восстановления четыреххлористого углерода до хлороформа предлагалось вести электролиз в растворе едкого натра в присутствии солей двухвалентного железа [34]. Авторы этой работы полагают, что процесс дегалогенирования осуществляется солями железа:



По-видимому, роль электролиза в этом процессе сводится к регенерации иона двухвалентного железа.

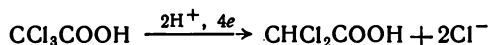
Вместо солей железа с успехом можно использовать кислые растворы хлорида цинка [19]. Очевидно, процесс восстановления в данном случае, как уже отмечалось, осуществляется губчатым цинком, осаждающимся на катоде.

В более поздних работах был разработан метод получения хлороформа за счет электрохимического восстановления четыреххлористого углерода в 10% серной кислоте на медном катоде. В этих условиях хлороформ практически не восстанавливается, что позволяет осуществить почти количественное восстановление четыреххлористого углерода без образования продуктов более глубокого восстановления. В то же время на свинцовом катоде может быть с высоким выходом получен хлористый метилен [12]. Для достижения удовлетворительного выхода хлороформа на свинцовом катоде необходимо вести электролиз с таким расчетом, чтобы степень превращения четыреххлористого углерода не превышала 10—15%.

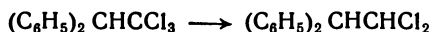
Достаточно подробно исследовано дегалогенирование ди- и трихлоруксусных кислот до монохлоруксусной кислоты. Исследования в этом направлении связаны с тем обстоятельством, что при

3. Примеры реакций катодного отщепления галогена

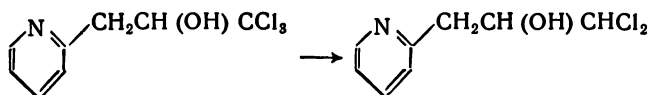
химическом хлорировании обычно получается смесь хлоруксусных кислот, которые затем необходимо разделить. Так как монохлоруксусная кислота восстанавливается значительно труднее ди- и трихлоруксусных кислот [39, 40], были проведены весьма успешные попытки провести селективное отщепление хлора от ди- и трихлорзамещенных [32]. Монохлоруксусная кислота восстанавливается на свинце [31, 33], ввиду чего этот электродный материал мало пригоден для осуществления селективного дегалогенирования. Для получения монохлоруксусной кислоты достаточно эффективен электролиз на катоде из меди [31]. На губчатой меди [31] и никеле [16] при температуре соответственно около 60 и 25° С протекает селективное восстановление трихлоруксусной кислоты до дихлоруксусной:



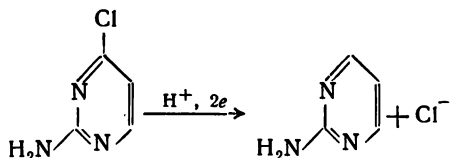
Восстановление протекает с выходом по току, близким к теоретическому, и выходом по веществу выше 80%. Процесс осуществляется в электролизере без диафрагмы и вполне может быть использован для препаративных целей. Совершенно аналогично протекает процесс отщепления хлора от хлоральгидрата [31], а также ступенчатое восстановление 1, 1, 1-трихлор-2, 2-дифенилэтана на свинцовом катоде [25]



и 2-(1, 1, 1-трихлор-2-оксипропил)пиридина

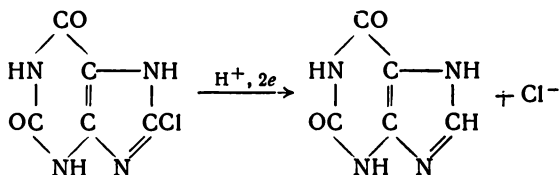


Имеются некоторые отдельные сообщения об электролитическом отщеплении хлора от гетероциклических соединений. Так, на кадмиевом катоде при 72—73° С и pH 7,2—7,4 почти с количественным выходом получен 2-аминопиримидин из 2-амино-4-хлорпиримидина [38]:



В щелочной среде на свинцовом катоде 3, 4, 5, 6-тетрахлор-(2-диметиламиноэтил)фталымид при 50° С восстанавливается до 4, 6, 7-трихлор-2-(2-диметиламиноэтил)изоиндола [35]. В кислых

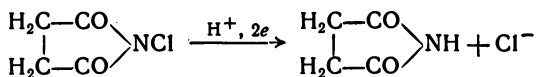
растворах отщепления хлора не происходит. Очень близка по своей природе реакция отщепления хлора от 8-хлортеофиллина [42]:



Реакция осуществлена на свинцовом электроде.

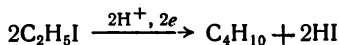
Значительный практический интерес представляет электрохимический метод получения тетрациклина из хлортетрациклина [37]. Эта реакция протекает почти с количественным выходом на свинцовом катоде, электролитом служит 40% муравьиная кислота, плотность тока 0,013 а/см², температура 30° С.

В заключение можно привести пример отщепления атома галогена, связанного с атомом азота. На серебряном катоде в пиридиновом растворе гладко протекает реакция отщепления хлора от хлорида сукцинимиды [43]:



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 [44—49].

Приведем несколько примеров, иллюстрирующих образование димерных продуктов при электролизе галогенорганических соединений. В ацетатном буферном растворе на медном катоде в результате восстановления иодистого этила наблюдается образование бутана с выходом по веществу до 60% [14]:

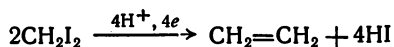


При катодном дегалогенировании 1, 1, 1-трихлор-2, 2-дифенилэтилена и некоторых его производных протекает реакция образования ацетиленовых углеводородов по реакции [20, 22, 50, 26]:

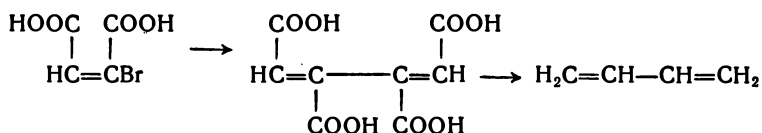


3. Примеры реакций катодного отщепления галогена

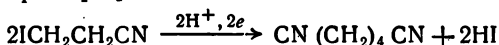
Имеется сообщение об образовании этилена с выходом 27%¹ при электровосстановлении иодистого метилена на ртутном катоде [51]:



Высказано предположение об образовании димера при электровосстановлении иодистого бензила на ртутном капельном катоде [52]. Интересный случай димеризации описан Эльвингом [53] при электровосстановлении броммалеиновой кислоты. Образующаяся на первой ступени восстановления тетракарбоновая кислота неустойчива и декарбоксилируется с образованием бутадина:

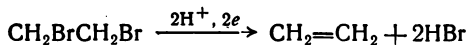


При электровосстановлении иодпропионитрила на свинце получен адипонитрил [54]:



Реакции сопряженного отщепления галогена, приводящие к образованию ненасыщенных соединений, до настоящего времени остаются почти не исследованными.

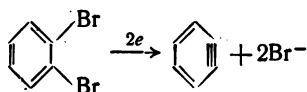
На свинцовом катоде в водно-спиртовом растворе достаточно гладко протекает отщепление галогена с образованием кратных связей при электровосстановлении гексахлорэтана, пентахлорэтана и дибромэтана. Процесс восстановления в последнем случае может быть выражен уравнением [12]:



Совершенно аналогично на свинцовом катоде гладко протекает реакция отщепления атомов галогена из иодхлорэтана. При этом почти с количественным выходом образуется этилен [54].

Образование ненасыщенных соединений было обнаружено при восстановлении на ртутном катоде ароматических 1,2-дихлорэтано- [55], 2-метил-2,3-дихлорпентанала [58] и 1,2-дибромпропионитрила [56].

Сделано предложение, что при восстановлении 1,2-дибромбензола происходит отщепление двух атомов брома с образованием ацетиленового углеводорода — дегидробензола [57]:



ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Феокистов, С. И. Жданов, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1962, 2127.—2. А. П. Томилов, Ю. Д. Смирнов, Журн. ВХО 10, 101 (1965).—3. N. Hush, Z. Elektrochem., 61, 734 (1957).—4. H. Brintzinger, E. Schneider, Z. Elektrochem., 53, 113 (1949).—5. M. Stackelberg, W. Stracke, Z. Elektrochem., 53, 118 (1949).—6. S. Wawzonek, R. Duty, J. Electrochem. Soc., 108, 1135 (1961).—7. P. Kirrman, E. Saito, P. Federlin, J. chim. phys., 49, C 154 (1952).—8. С. Г. Майрановский, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, В. А. Климова, ДАН СССР, 125, 351 (1959).—9. Ph. Elving, J. Leone, J. Am. Chem. Soc., 79, 1546 (1957).—10. H. Lund, Acta Chem. Scand., 13, 192 (1959).
11. Л. Г. Феокистов, А. П. Томилов, М. М. Гольдин, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, № 7, 1352 (1963).—12. C. Sandonnini, V. Borghello, Atti Acad. Linc 20, 334 (1934).—13. M. Busch, W. Weber, Ber., 70, 744 (1937).—14. R. Plump, L. Hammett, Trans. Electrochem. Soc., 73, 523 (1938).—15. С. Фокин, Z. Elektrochem., 12, 761 (1906).—16. С. Фокин, ЖРФХО, 38, 444 (1906).—17. H. Doughty, C. Derge, J. Am. Chem. Soc., 53, 1594 (1931).—18. P. Askenasy, C. Vogelsohn, Z. Elektrochem. 15, 773 (1909).—19. Пат. США 1535378, 1921.—20. K. Brand, Z. Elektrochem., 16, 669 (1910).
21. K. Brand, Ber., 46, 2935 (1913).—22. K. Brand, M. Matsui, Ber., 46, 2942 (1913).—23. K. Brand, Ber., 38, 3076 (1905).—24. K. Brand, Ber., 46, 1921 (1913).—25. K. Brand, Ber., 54, 2017 (1914).—26. K. Brand, D. Krucke-Amelung, Ber., 72, 1029 (1939).—27. K. Brand, Ber., 72, 1668 (1939).—28. H. Brintzinger, H. Ziegler, E. Schneider, Z. Elektrochem., 53, 109 (1949).—29. N. Urabe, K. Yasukochi, J. Electrochem. Soc. Japan, 22, 469, 525 (1954).—30. J. Lingane, C. Swain, M. Fields, J. Am. Chem. Soc., 65, 1349 (1943).
31. C. Sandonnini, V. Borghello, Atti Acad. Linc., 21, 30 (1935).—32. Пат. ФРГ 848807, 1952.—33. G. Hood, H. Imes, J. Phys. Chem., 36, 927 (1932).—34. Герм. пат. 416014, 1923.—35. M. Allen, J. Осампо, J. Electrochem. Soc., 103, 682 (1956).—36. Пат. США 1534027, 1921.—37. Франц. пат. 1167480, 1959.—38. K. Shirai, J. Electrochem. Soc. Japan, 21, 387 (1953).—39. P. Elving, C. Tang, J. Am. Chem. Soc., 72, 3244 (1950).—40. J. Rosenthal, C. Tang, P. Elving, J. Am. Chem. Soc., 74, 6112 (1952).
41. Пат. США 2918418, 1959.—42. E. Yoshitomi, J. Pharm. Soc. Japan, 512, 839 (1924).—43. E. Stright, E. Hallonquist, Trans. Electrochem. Soc., 56, 485 (1929).—44. И. Адженян, М. Жамагорцян, М. Исакова, Б. Кричевцов, Г. Серынев и др. Авт. свид. 107726, 1957; Бюлл. изобр., № 7, 42 (1957).—45. Г. Супин, Авт. свид. 132205, 1960; Бюлл. изобр., № 19, 19 (1960).—46. Л. Борхи, А. Вольфсон, В. Цодиков, Т. Хлебородова, Авт. свид. 138227, 1960; Бюлл. изобр., № 10, 17 (1961).—47. Г. Супин, ЖФХ, 34, 925 (1960).—48. В. Цодиков, Авт. свид. 146728, 1962; Бюлл. изобр., № 9, 15 (1960).—49. Н. Литовская, В. Крокх, А. Вольфсон, Д. Астахова, ЖПХ, 35, 2101 (1962).—50. K. Brand, O. Horn, W. Bausch, J. prakt. Chem., 127, 240 (1930).
51. Ф. Андрющенко, В. Орехова, Укр. хим. ж., 28, 269 (1962).—52. L. Marple, L. Hummelstedt, L. Rogers, J. Elektrochem. Soc., 107, 437 (1960).—53. P. Elving, Record. Chem. Progr., 14, 99 (1953).—54. Л. Г. Феокистов, А. П. Томилов, М. М. Гольдин, Ю. Д. Смирнов, Электрохимия, 1, 887 (1965).—55. J. Rosenthal, R. Locoste, J. Am. Chem. Soc., 81, 3268 (1959).—56. Л. Г. Феокистов, С. И. Жданов, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1963, 45.—57. S. Wawzonek, J. Wageknecht, J. Electrochem. Soc., 110, 421 (1963).—58. A. Kirrman, D. Haas, 250, 1492 (1960).

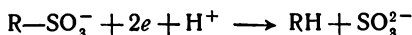
Глава VII

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРУ- И МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

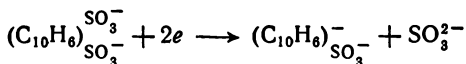
1.1. Десульфирование

Ароматические сульфокислоты восстанавливаются на катодах с высоким перенапряжением водорода. Реакция восстановления сводится к разрыву связи C—S с образованием иона сульфита [1]:

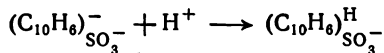


Такой процесс называют десульфированием. При наличии в молекуле органического вещества нескольких сульфогрупп их отщепление протекает ступенчато, причем накопление сульфогрупп в ядре облегчает их восстановление [1, 2].

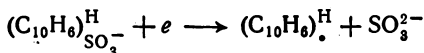
На примере сульфокислот нафталина показано, что процесс ступенчатого отщепления сульфогрупп у ароматического ядра имеет кинетические ограничения, которые обусловлены замедленностью стадии протонизации, т. е. вначале протекает быстрый переход двух электронов



переход следующего электрона к карбаниону не идет с измеримой скоростью, но становится возможным после реакции протонизации:

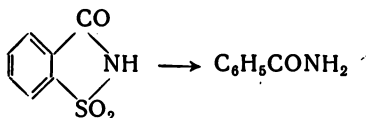


Скорость этой необратимой реакции сравнима со скоростью диффузии. За медленным переходом третьего электрона следует быстрый переход четвертого:

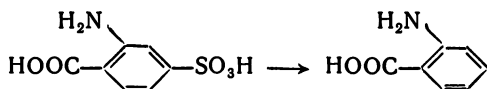


Практически реакцию десульфирования осуществляют в нейтральных или щелочных растворах на ртутном катоде [3—8].

В качестве примеров процессов катодного десульфирования можно привести реакции восстановления сахарина в бензамид [3]



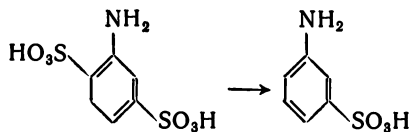
и сульфюантраниловой кислоты в антраниловую [4]:



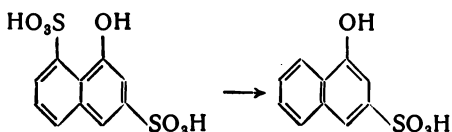
Совершенно аналогично протекает восстановление сульфюфенилглицин-о-карбоновой кислоты до фенилглицин-о-карбоновой кислоты [5]. Важно отметить, что присутствие карбоксильной группы в бензойном ядре облегчает восстановление сульфюгруппы, в то время как аминогруппа существенно затрудняет катодный процесс [9].

При химическом сульфюровании ароматических соединений часто образуются как моно-, так и дисульфюокислоты. Если необходимо выделить только моносульфюпроизводное, весьма целесообразно продукт сульфюирования подвергнуть частичному десульфюрованию для удаления смеси дисульфюпроизводного. Принимая во внимание, что сульфюгруппы отщепляются от ароматического ядра при разных потенциалах, такой процесс вполне можно осуществить электрохимическим путем. Описаны реакции частичного десульфюования ароматических дисульфюокислот [7].

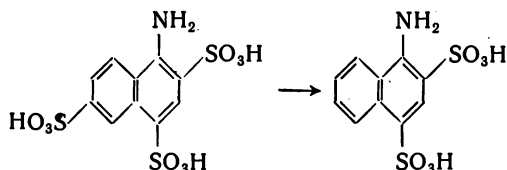
Анилин-3, 6-дисульфюокислота на ртутном катоде гладко восстанавливается до анилинсульфюокислоты:



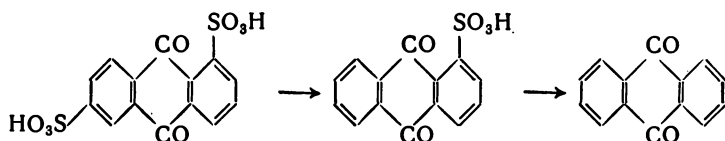
Точно таким же путем восстанавливается нафтол-3, 8-дисульфюокислота



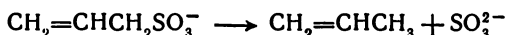
или аминафталин-2, 4, 6-трисульфокислота



а также антрахинон-1, 5-дисульфокислота

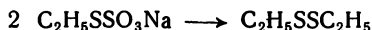


Весьма своеобразно протекает реакция десульфирования аллилсульфоната натрия [10]. В буферных фосфато-боратных растворах он восстанавливается на никелевом катоде. Основная электродная реакция может быть выражена уравнением:

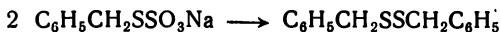


Однако помимо указанной реакции протекает еще ряд побочных процессов, приводящих к образованию пропана, SO_2 , H_2S , S и NiS . Соотношение между пропаном и пропиленом определяется активностью поверхности электрода.

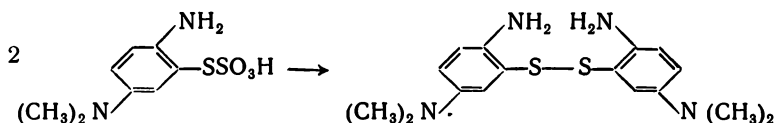
Десульфирование с образованием бимолекулярного соединения наблюдалось при электровосстановлении этилтиосульфата натрия. В результате электровосстановления этого соединения на платиновом или свинцовом катоде в водном растворе карбоната натрия образуется диэтилдисульфид [11, 12]:



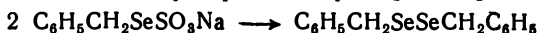
Аналогично на платиновом катоде восстанавливается натрий-бензилтиосульфат [13]:



и S-(2-амино-5-диметиламинофенил)тиосульфокислота [14]:



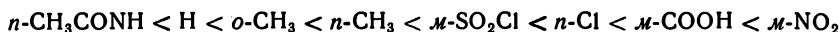
Подобно замещенным алкилтиосульфатам восстанавливаются алкилселеносульфаты. В качестве примера можно привести восстановление бензилселеносульфата натрия [15, 16]:



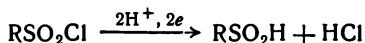
При этом введение в бензольное ядро нитрогруппы в мета- и пара-положения не влияет на характер катодного процесса. При проведении реакции на платиновом катоде нитрогруппа не восстанавливается.

1.2. Восстановление сульфохлоридов и продуктов их частичного восстановления

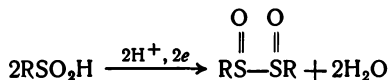
Вещества, имеющие в молекуле группировку SO_2Cl , восстанавливаются на катоде. Легкость восстановления сульфохлоридной группы в ароматических соединениях в значительной степени зависит от природы заместителей в ядре. Сравнительное изучение показало [17], что потенциалы восстановления замещенных сульфохлоридов смещаются в более отрицательную область в следующем ряду заместителей:



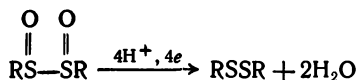
Процесс восстановления сульфохлоридной группы протекает ступенчато [17—21]. Первой стадией восстановления является образование сульфиновой кислоты



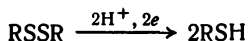
которая при более отрицательном потенциале восстанавливается до дисульфоксида



последний восстанавливается до дисульфида



Дисульфиды восстанавливаются в меркаптаны [22]:



Ступенчатость процесса восстановления сульфохлоридов достаточно наглядно продемонстрирована проведением электролиза при контролируемом потенциале [17—19]. В буферных растворах

1. Серусодержащие соединения

сульфохлориды образуют сульфоновые кислоты при потенциале около 0,2 в, в то время как для образования дисульфоксида требуется потенциал от —1,1 до —1,4 в. Достаточно отчетливая волна, соответствующая первой стадии восстановления, наблюдается в случае, если pH раствора выше 5. Это определяет необходимость работы в нейтральных растворах, если процесс нужно остановить на стадии сульфоновой кислоты.

Роль катодного потенциала в процессе электровосстановления сульфохлоридов может быть продемонстрирована рядом примеров [17].

При электровосстановлении *n*-толуолсульфохлорида в буферном растворе при pH ~ 5 изменение потенциала ртутного катода оказывает значительное влияние на выход отдельных продуктов электролиза (табл. 40).

Т а б л и ц а 40

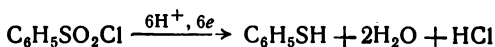
Зависимость выхода продуктов электровосстановления *n*-толуолсульфохлорида от потенциала катода

Продукт восстановления	Потенциал катода, в		
	—1,00	—1,30	—1,70
RSO ₂ H	1,0	0,1	0,2
RSO ₂ SR	0,1	0,9	0,7
RSSR	Нет	Нет	0,2

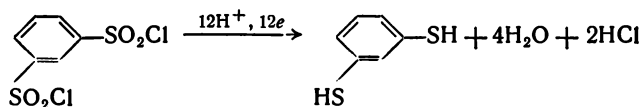
Другим примером влияния катодного потенциала на характер образующихся продуктов является восстановление *m*-нитротолуолсульфохлорида [19]:

Продукт восстановления	Потенциал катода, в
NO ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ H	—0,60
NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ H	—1,00
NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ SC ₆ H ₄ NH ₂	—1,40
NH ₂ C ₆ H ₄ SSC ₆ H ₄ NH ₂	—1,50

Присутствие в ядре нитрогруппы настолько увеличивает реакционную способность сульфохлоридной группы, что становится возможным восстановить последнюю, не затрагивая нитрогруппу. Для получения конечных продуктов восстановления электролиз рекомендуется проводить в сернокислом растворе на свинцовом катоде. В качестве растворителя можно применять этиловый спирт. В указанных условиях бензолсульфохлорид с высоким выходом восстанавливается до тиофенола [20]:

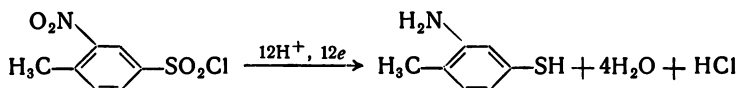


При электровосстановлении *m*-бензолдисульфохлорида можно восстановить обе сульфохлоридные группы:

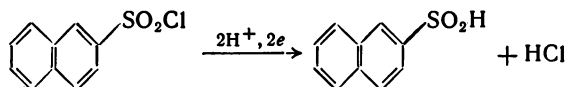


Эта реакция протекает с выходом по току 20—25%; в продуктах восстановления до 50% вещества представляет собой *m*-бензолдисульфоновую кислоту $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{H})_2]$ [23]. *n*-Толуолсульфохлорид легко может быть восстановлен до тиио-*n*-крезола [20, 21].

При электровосстановлении 2-нитро-4-толуолсульфохлорида помимо сульфохлоридной группы восстанавливается нитрогруппа [24]:

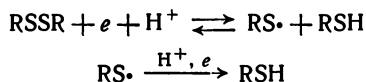


По-видимому, в α - и β -нафталинсульфохлориды более устойчивы к восстановлению и в аналогичных условиях восстанавливаются только до соответствующих сульфоновых кислот [23]:



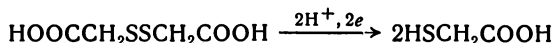
Получить дисульфиды при электровосстановлении сульфохлоридов, как правило, не удастся, что связано с легкостью их восстановления до меркаптанов.

Изучение электровосстановления дисульфидов на ртутном капельном катоде показывает, что механизм их катодного восстановления может быть выражен следующими уравнениями [25—27]:

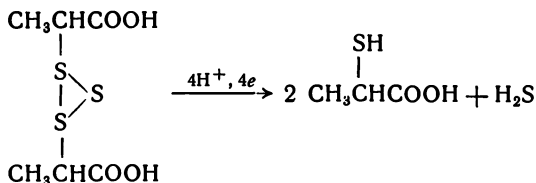


Алкилдисульфиды в 85% спиртовом растворе восстанавливаются на ртутном капельном катоде при потенциалах от —1,15 до —1,52 в, арилдисульфиды восстанавливаются при значительно более положительных потенциалах: например, дифенилдисульфид восстанавливается в тех же условиях при —0,5 в. Реакция катодного восстановления дисульфидов с успехом может быть использована для препаративных целей. В сернокислом растворе на

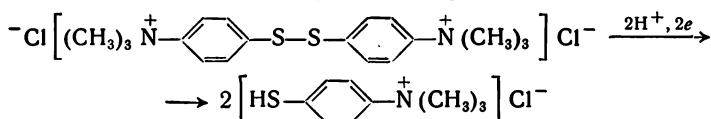
свинцовом катоде дитиогликолевая кислота с хорошим выходом может быть восстановлена до тиогликолевой кислоты [28, 29]:



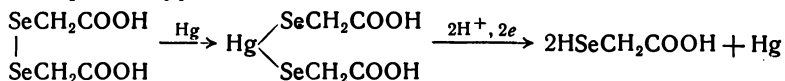
В тех же условиях может быть восстановлена тритиомолочная кислота [28]:



Хлориды и иодиды бис(4-диметиламинофенил)дисульфида на платиновом катоде в солянокислом растворе количественно восстанавливаются до соответствующих меркаптанов [30]:



Аналогично дисульфидам восстанавливаются диселениды. Например, диселендиуксусная кислота [31] восстанавливается на ртутном капельном катоде при потенциале около 0,5 в. Предполагается, что процессу восстановления предшествует образование ртутьорганического соединения, поэтому катодный процесс может быть выражен уравнением:



1.3. Восстановление роданидов и прочих соединений

Органические роданиды восстанавливаются на капельном катоде с присоединением двух электронов [32]:

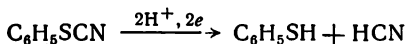


Образующаяся на первой стадии восстановления синильная кислота в определенных условиях начинает восстанавливаться до метиламина, и суммарный катодный процесс протекает с участием 6 электронов:

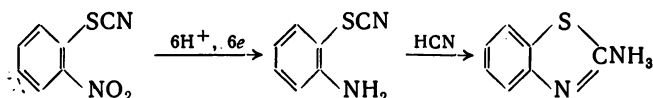


Эти реакции могут быть использованы для приготовления меркаптанов из соответствующих производных родана.

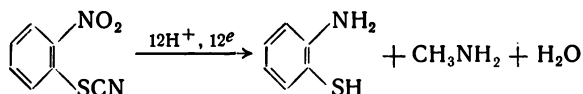
Роданбензол на свинцовом катоде при плотности тока $0,2 \text{ а/см}^2$ и температуре 20°С в спиртовом серноокислом растворе восстанавливается с выходом 57% до тиофенола [33]:



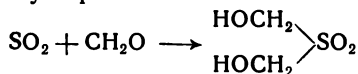
Нитрофенилтиоцианаты в условиях осторожного восстановления на медном катоде образуют аминотиоцианаты. В некоторых случаях получают продукты внутримолекулярной конденсации, особенно при восстановлении в сильноокислой среде. Так, *о*-нитроданбензол в спиртовом серноокислом растворе на медном катоде помимо роданаминофенола образует *м*-аминобензтиазол-1, 2:



Это же соединение, но на свинцовом катоде при плотности тока $0,016 \text{ а/см}^2$ восстанавливается до 1,2-аминотиофенола:



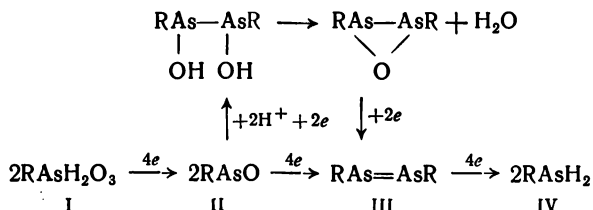
Интересная реакция наблюдается при электровосстановлении формальдегида, насыщенного сернистым газом [34]. Реакцию осуществляют на платиновом катоде при плотности тока $0,0011 \text{ а/см}^2$ и температуре 20°С . Основным продуктом катодного процесса является бисоксиметилсульфон:



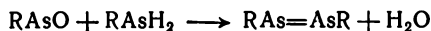
2. МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

2.1. Механизм электровосстановления

Электровосстановление органических производных арсиновой кислоты протекает по следующей схеме [35]:



При этом возможны следующие химические реакции



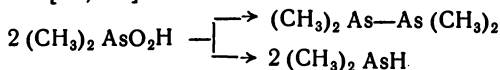
или



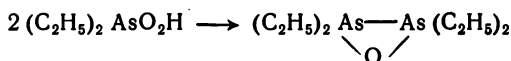
Так как для восстановления алкиларсиновых кислот (I) требуются достаточно отрицательные потенциалы, электролиз необходимо вести на катодах с высоким перенапряжением водорода. Для осуществления этого процесса чаще других катодных материалов применяют амальгамированные свинец или цинк, особенно последний. Если электролиз проводят в слабокислых растворах, основными продуктами восстановления являются арсины (IV), в щелочных или сильнокислых растворах восстановление оканчивается на стадии арсенового соединения (III). Во избежание образования побочных продуктов электролиз проводят при пониженной температуре без доступа воздуха.

2.2. Примеры электровосстановления

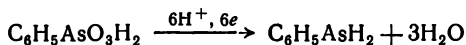
Какодиловая кислота легко восстанавливается до дикакодила и диметиларсина [36, 37]:



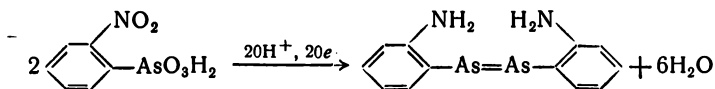
Имеется указание о том, что этилкакодиловая кислота электролитически восстанавливается до окиси этилкакодила [38]:



Значительно больше сведений об электровосстановлении арсиновых кислот ароматического ряда [37, 39—43]. Так, фениларсиновая кислота в водно-спиртовом растворе соляной кислоты гладко восстанавливается до фениларсина [37]:

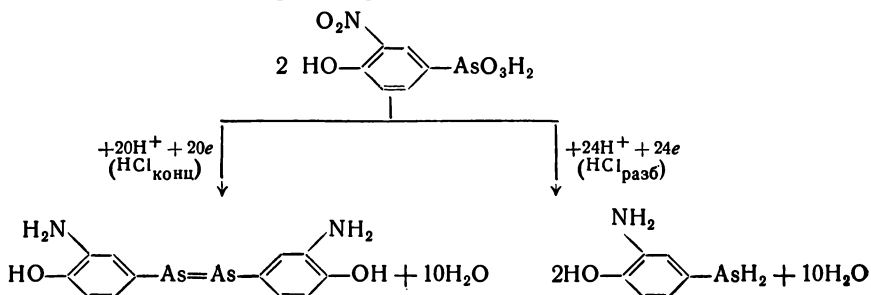


Совершенно аналогично в солянокислом растворе протекает восстановление 2-нитрофениларсиновой кислоты. Естественно, при этом восстанавливается также и нитрогруппа:



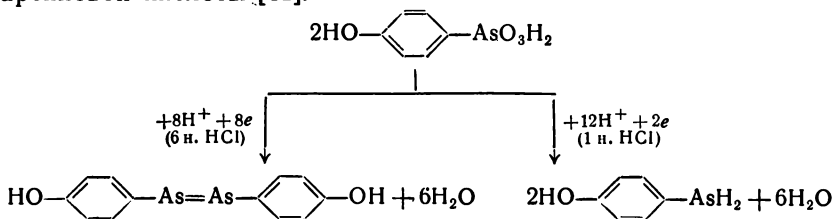
o-Арсенанилин образуется с выходом 82,5%; в качестве побочного продукта с небольшим выходом получается o-аминофениларсиновая кислота.

В солянокислых растворах, при концентрации HCl выше 4,7 моль/л, 3-нитро-4-оксифениларсиновая кислота восстанавливается до 3,3'-диамин-4,4'-диоксарсенбензола, в более разбавленных растворах соляной кислоты основным продуктом восстановления является 4-окси-фениларсин [39—41]:

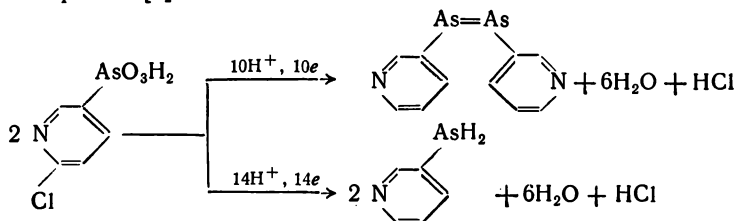


Достаточно подробно исследовано восстановление 3-амино-4-оксифениларсиновой кислоты в связи с тем, что данная реакция имеет немаловажное значение в получении высокоэффективных сальварсановых препаратов и установлении их строения. Оптимальные условия для восстановления этого соединения следующие: ртутный катод, электролит — 3 н. HCl , температура 30—40° С, плотность тока 0,03 а/см², концентрация исходного вещества не выше 0,05 моль/л [35].

Совершенно аналогично протекает восстановление 4-оксифениларсиновой кислоты [42]:

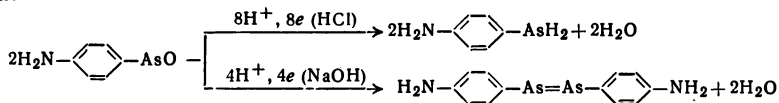


6-Хлорпиридин-3-арсиновая кислота в сернокислом растворе на свинцовом катоде восстанавливается до 3,3'-арсенпиридина и пиридин-3-арсина [3]:

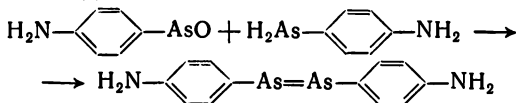


Литература

n-Аминофениларсиноксид в солянокислом растворе на ртутном катоде образует исключительно *n*-аминофениларсин [37], но в щелочном растворе восстановление протекает только до *n*-арсенанилина:



Предполагается, что *n*-арсенанилин образуется в результате взаимодействия возникающего на катоде арсина с имеющимся в растворе ариноксидом:



ЛИТЕРАТУРА

1. Э. С. Левин, Н. А. Осипова, ЖОХ, **32**, 2084 (1962). — 2. Э. С. Левин, ДАН, **44**, 159 (1962). — 3. M. Matsui, T. Sawamura, T. Adachi, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., **15A**, 151ff (1932). — 4. Герм. пат. 146716, 1902. — 5. Герм. пат. 147228, 1902. — 6. Герм. пат. 255724, 1911. — 7. Герм. пат. 248527, 1911. — 8. Англ. пат. 273043, 1926. — 9. M. Matsui, G. Sakurada, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., Serie A., **15**, 181ff (1932). — 10. H. Gotthard, Elektrochem. Acta, **7**, 369 (1962).
11. T. Price, D. Twiss, Proc. Chem. Soc., **22**, 260 (1906). — 12. T. Price, D. Twiss, J. Chem. Soc., **91**, 21021 (1907). — 13. T. Price, D. Twiss, J. Chem. Soc., **95**, 1050 (1909). — 14. T. Price, D. Twiss, J. Chem. Soc., **93**, 1653 (1908). — 15. T. Price, L. Jones, Proc. Chem. Soc., **24**, 134 (1908). — 16. T. Price, L. Jones, J. Chem. Soc., **95**, 1737 (1909). — 17. С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН СССР, **79**, 85 (1951); N. Urabe, K. Yasukochi, J. Electrochem. Soc. Japan, **25**, 17 (1957). — 18. N. Urabe, K. Yasukochi, J. Electrochem. Soc. Japan, **24**, 360 (1956). — 19. N. Urabe, K. Yasukochi, J. Electrochem. Soc. Japan, **27**, 526 (1959). — 20. F. Fichter, W. Bernoulli, Z. Elektrochem., **13**, 310 (1907).
21. F. Fichter, Verh. Naturf.-Ges. Basel, **19**, 37 (1908). — 22. М. Гербер, А. Шумарина, ЖАХ, **5**, 262 (1950). — 23. F. Fichter, W. Tamm, Ber., **43**, 3032 (1910). — 24. F. Fichter, W. Bernoulli, Ber., **42**, 4309 (1909). — 25. W. Stricks, J. Frischmann, R. Mueller, J. Electrochem. Soc., **109**, 518 (1962). — 26. J. Kolthoff, G. Barnum, J. Am. Chem. Soc., **63**, 520 (1941). — 27. D. Leussing, J. Kolthoff, J. Electrochem. Soc., **100**, 334 (1953). — 28. E. Larsson, Ber., **61**, 1439 (1928). — 29. E. Larsson, Svensk Kem. Tidskr., **40**, 149 (1928). — 30. G. Schwarzenbach, E. Rudin, Helv. Chim. Acta, **22**, 371 (1939). —
31. B. Nygard, Acta Chem. Scand., **15**, 1039 (1961). — 32. K. Schwabe, J. Voigt, Z. Elektrochem., **56**, 44 (1952). — 33. F. Fichter, T. Beck, Ber., **44**, 3636 (1911). — 34. Герм. пат. 403193, 1923. — 35. С. Васильев, Г. Вовченко, Вестн. МГУ, **3**, 73 (1950). — 36. W. Dehn, J. Am. Chem. Soc., **33**, 119 (1905). — 37. F. Fichter, E. Elkind, Ber., **49**, 239 (1916). — 38. P. Klason, Ber., **47**, 2634 (1914). — 39. Герм. пат. 270569, 1911. — 40. K. Matsumiya, H. Nakata, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., **10A**, 199ff (1927).
41. Пат. США 1713475, 1927. — 42. K. Matsumiya, H. Nakata, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., Serie A, **12**, 63 (1929). — 43. A. Binz, O. Schickh, Ber., **68**, 319 (1935).

Раздел третий

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава VIII

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В противоположность рассмотренным выше катодным процессам, а также процессам, протекающим при электролизе карбоновых кислот, реакции окисления органических соединений в большинстве случаев недостаточно селективны. Часто образуется значительное количество продуктов деструктивного окисления в результате разрушения основной углерод-углеродной цепи; иногда наблюдается образование углекислого газа и воды. В силу этого электрохимическое окисление сравнительно в редких случаях имеет препаративное значение. Однако за последнее время интерес к электроокислению органических соединений существенно возрос благодаря разработке проблемы топливного элемента. Это привело к тому, что были найдены эффективные электродные материалы, на которых окисление органических соединений протекает с высоким выходом при относительно низких температурах. Тщательное исследование механизма анодных реакций, возможно, позволит в будущем повысить селективность процессов и, следовательно, пересмотреть перспективность препаративного использования электроокислительных процессов в органической химии.

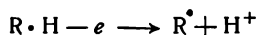
1. К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

В ранних исследованиях, посвященных изучению электролиза с участием органических веществ, предполагалось без каких-либо доказательств, что окисление является следствием действия атомарного кислорода, выделяющегося на аноде. Однако такое предположение уже с начала этого столетия начало встречать существенные возражения, так как многие электрохимические реакции не удавалось имитировать теми или другими химическими окислителями.

Позднее в работах Глестона и Хиклинга [316] была развита гипотеза, согласно которой основным действующим началом при анодном окислении органических веществ является перекись во-

дорода, образующаяся в результате димеризации гидроксильных радикалов. Но и эта, так называемая перекисная теория, также не могла дать удовлетворительного объяснения.

За последние годы благодаря использованию современных методов исследования электрохимических реакций были выяснены некоторые детали электрохимического окислительного процесса. Установлено, что обычно происходит окисление хемисорбированных молекул органического вещества кислородсодержащими соединениями. Более подробно реакции окисления, протекающие по этому механизму, будут рассмотрены по мере дальнейшего изложения материала. В некоторых случаях окисление протекает по электронному механизму. Сущность этого процесса заключается в том, что органическое вещество, адсорбируясь на поверхности анода, отдает электроны с одновременной или предшествующей дегидратацией:



Дальнейшие превращения радикала R^{\bullet} определяются его реакционной способностью. Одним из доводов в пользу электронного механизма служит тот факт, что некоторые соединения при окислении на вращающемся платиновом аноде образуют отчетливый предельный ток [1—3] и для этих веществ может быть определен потенциал полуволны окисления, причем существует линейная зависимость потенциала полуволны окисления от потенциала ионизации. Так, на рис. 111 представлена зависимость потенциала ионизации некоторых ароматических углеводородов и их производных от потенциала полуволны окисления [2, 4].

Соотношение между величиной потенциала ионизации U и потенциалом окисления $E_{1/2, \text{окисл}}$ может быть описано эмпирическим уравнением:

$$\text{Для платины } E_{1/2, \text{окисл}} = 0,827U - 5,40\text{в}$$

$$\text{Для палладия } E_{1/2, \text{окисл}} = 0,827U - 5,04\text{в}$$

Потенциалы ионизации, вычисленные по приведенному уравнению для платины, хорошо соответствуют величинам, найденным другими методами (табл. 41).

В некоторых случаях немаловажную роль играют окислы, образующиеся на поверхности анода. В этом отношении наиболее

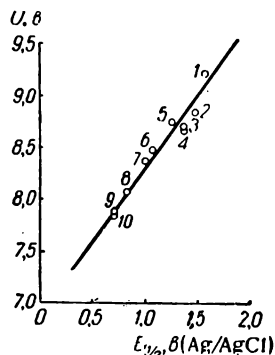


Рис. 111. Зависимость потенциала полуволны окисления от потенциала ионизации вещества:

1 — бензол; 2 — толуол; 3 — изо-пропилбензол; 4 — пропилбензол; 5 — о-ксилол; 6 — 1, 3, 5-триметилбензол; 7 — нафталин; 8 — 1-метилнафталин; 9 — 2-метилнафталин; 10 — 2-метилнафталин.

Таблица 41

Величины потенциалов ионизации органических веществ, рассчитанные из спектров поглощения и вычисленные по уравнению

$$E_{1/2, \text{ окисл}} = 0,827U - 5,40 \text{ в}$$

Вещество	Потенциал ионизации		Вещество	Потенциал ионизации	
	из спектра поглощения	по $E_{1/2}$		из спектра поглощения	по $E_{1/2}$
Тетрацен	6,98	7,15	Фенантрен	8,11	8,01
Перилен	7,13	7,17	Трифенилен	7,95	8,04
Антрацен	7,42	7,52	1, 2, 4, 5-Тетраметилбен-		
Пирен	7,50	7,55	зол	8,35	8,09
1, 2-Бензантрацен	7,55	7,57	Стирол	8,53	8,34
Хризен	7,71	7,88	Коронен	7,63	7,36
Гексаметилбензол	7,95	7,92			

детально изучено поведение платинового анода. Имеются даже предположения, что окислы, возникающие на поверхности анода, например окислы платины, являются промежуточными продуктами окисления, а окисленная форма органического вещества образуется в результате взаимодействия катиона R^+ с поверхностным окислом. Имеющиеся до настоящего времени сведения по анодному окислению различных органических веществ пока сравнительно трудно систематизировать, поэтому мы будем рассматривать возможные механизмы окисления различных классов органических соединений по мере дальнейшего изложения материала.

В отличие от катодных процессов в реакциях анодного окисления наблюдается существенное различие между реакциями ароматических и алифатических соединений, что заставляет разделить рассмотрение окислительных реакций по этому признаку.

2. АЛИФАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

2.1. Углеводороды

Алифатические углеводороды достаточно устойчивы к анодному окислению. При высоких температурах (выше 300°C) пропилен окисляется на гладком платиновом аноде [5]; эту реакцию предлагалось реализовать в топливном элементе.

Впоследствии было установлено, что окисление углеводородов с отдачей электрона может быть осуществлено также и при относительно низких температурах порядка $80\text{--}100^\circ\text{C}$ при правильном выборе материала электрода и метода подготовки его

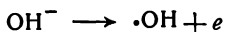
поверхности. После открытия низкотемпературного окисления углеводородов, послужившего значительным толчком в развитии топливного элемента, было установлено, что эта реакция характерна для большинства газообразных углеводородов: метана, этана, пропана, этилена и др.

Интересно отметить, что состав продуктов низкотемпературного окисления углеводородов в основном определяется природой материала электрода [6]. Так, этилен достаточно быстро и с почти полной конверсией окисляется до углекислого газа и воды на платине, иридии и родии. На золоте и палладии окисление протекает медленнее, причем степень превращения этилена не превышает 5%. В результате анодного процесса образуется смесь продуктов неполного окисления: ацетальдегид, ацетон и пропионовый альдегид.

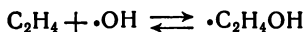
Особо важное значение имеет методика подготовки электродной поверхности. В качестве примера можно привести процедуру приготовления активного платинового электрода для низкотемпературного окисления этилена [7]. Тонкую платиновую сетку (толщина проволоки 0,1 мм, 52 меш) платинируют при 50° С в течение 3 мин при плотности тока 0,05 а/см². После платинирования электрод погружают в 1 М раствор серной кислоты и подвергают электролизу пульсирующим током, причем происходит попеременно анодная и катодная поляризация при плотности тока 0,1 а/см². После такой обработки катод сохраняет активность в течение нескольких часов, но затем постепенно пассивируется. Предполагается, что пассивация электрода связана с образованием на его поверхности окислов платины. В работе [8] активная платина была приготовлена травлением щелочью сплава платина — алюминий по методике, аналогичной приготовлению никеля Ренея.

В качестве электролита для каталитического окисления углеводородов могут быть использованы едкий натр [7, 9, 10], сульфат натрия [6] и серная (8,9) или фосфорная [11] кислота.

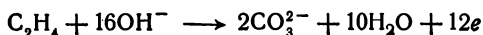
При наиболее вероятном механизме низкотемпературного окисления алифатических углеводородов первая стадия — разряд иона гидроксила [7]:



Эта реакция протекает относительно медленно и определяет скорость всего процесса в целом. Радикалы гидроксила реагируют с адсорбированными молекулами углеводорода, например этилена:



Образующиеся новые радикалы подвергаются дальнейшим превращениям. Так как конечные продукты окисления этилена — углекислый газ и вода, в суммарном виде реакция окисления этилена может быть выражена следующим уравнением:



Кулонометрические измерения подтверждают справедливость этого уравнения. Механизм окисления других алифатических ненасыщенных углеводородов (пропилена, бутена-1, бутена-2, аллена, бутадиена и циклогексадиена) принципиально не отличается от рассмотренного выше [12].

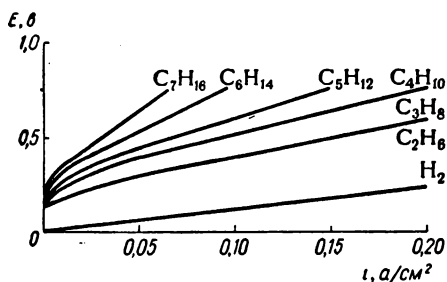


Рис. 112. Поляризационные кривые платинового анода в 3 н. серной кислоте при 100°С в присутствии ненасыщенных углеводородов.

Скорость реакции окисления углеводородов существенно возрастает с повышением температуры. На рис. 113 представлены поляризационные кривые окисления пропана на платиновом электроде, снятые при различных температурах, из которых очевидно, что ниже 80°С скорость анодного окисления настолько мала, что такой процесс не может быть использован для работы топливного элемента.

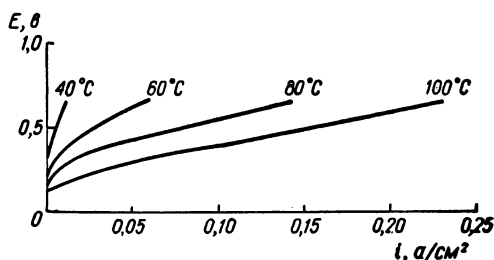
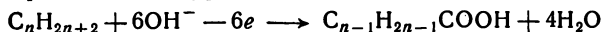


Рис. 113. Поляризационные кривые платинового анода при различных температурах в 3 н. серной кислоте в присутствии пропана.

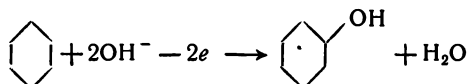
Сведения об использовании реакции электроокисления углеводородов для препаративных целей исключительно ограничены. Указывалось, что в сернокислом растворе на платиновом аноде в присутствии бихромата калия или сульфата хрома алифатические углеводороды могут быть окислены до соответствующих кислот [13—15]. Окисление протекает по уравнению:



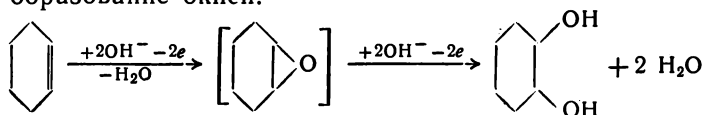
Этим путем с удовлетворительным выходом по веществу (до 70%), но низким выходом по току были получены уксусная, масляная, пальмитиновая и стеариновая кислоты.

В литературе имеется несколько сообщений об электрохимическом окислении циклических углеводородов. В сернокислом рас-

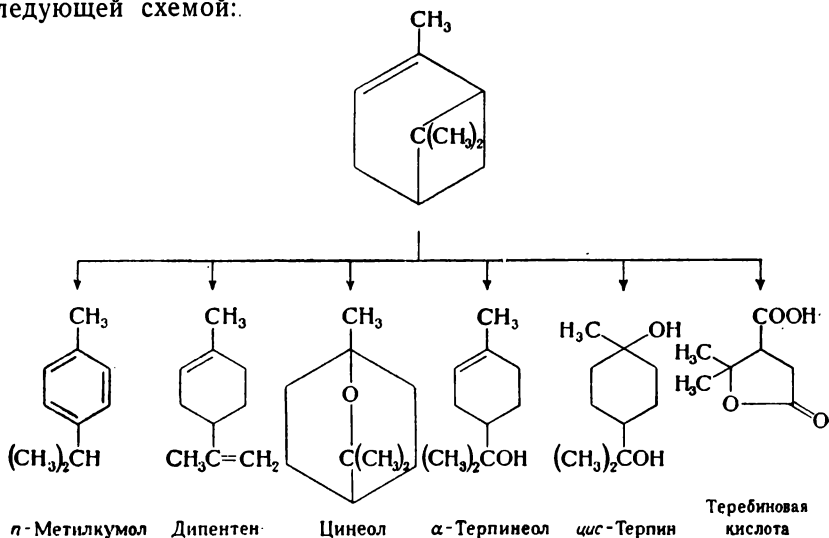
творе на аноде из двуокиси свинца циклогексан окисляется до циклогексанола [16], который в этих условиях неустойчив и подвергается дальнейшему окислению. Первая ступень этого процесса может быть выражена уравнением:



В тех же условиях аналогично протекает окисление циклогексена. По-видимому, промежуточной стадией этого процесса является образование окиси:



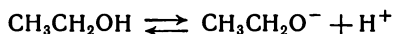
α -Пинен на аноде из двуокиси свинца образует кумол и тербиновую кислоту [17]. На платиновом аноде в результате окисления возникает большое количество разнообразных веществ, механизм образования которых не обсуждался [17—19]. В суммарном виде протекающие на аноде реакции могут быть представлены следующей схемой:



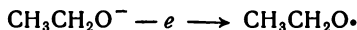
2.2. Спирты и альдегиды

Алифатические спирты относительно легко окисляются на аноде. Механизм анодного окисления спиртов в течение длительного времени привлекает внимание исследователей. В ранних работах,

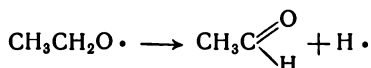
посвященных этому вопросу, предполагалось, что спирты в водных растворах диссоциируют, например [20, 21]



при разряде анионов образуется алкоксильный радикал

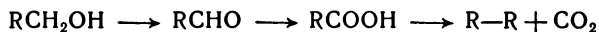


который распадается на альдегид и водород

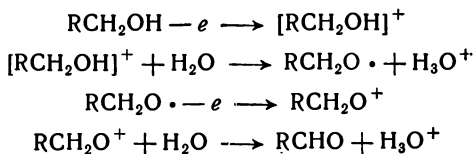


Изложенная схема удовлетворительно объясняет образование водорода на аноде.

Однако существуют другие, в корне отличные представления о механизме электроокисления спиртов. Введение спиртов в раствор, соприкасающийся с платинированным платиновым электродом, поляризованным до потенциалов двойнослойной области, вызывает смещение потенциала в сторону более отрицательных значений. По мнению Шлыгина [22—27], такое смещение потенциала обусловлено прямым переходом электронов с молекулы органического вещества, вероятно, по туннельному механизму. Согласно этим представлениям, окисление спиртов является сложной электрохимической реакцией, протекающей через ряд промежуточных стадий. Основную схему реакции можно представить следующим образом:



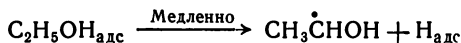
Таким образом, первой стадией окисления спирта является образование альдегида, который окисляется до кислоты. При надлежащих условиях кислота вступает в реакцию Кольбе (см. гл. IX). Первая стадия окисления спирта до альдегида протекает по электронно-радикальному механизму [26, 28]:



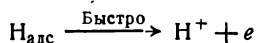
Окисление спирта с участием адсорбированного кислорода может происходить только при потенциалах анода выше 2,0 в. Согласно представлениям Шлыгина, по такому же механизму протекает окисление альдегида [24], которое начинается при более положительном потенциале, чем окисление соответствующего спирта.

Аналогичный механизм окисления, заключающийся в непосредственной отдаче электронов от молекулы органического вещества, предложен для бензильного спирта [29] и гликоля [30].

Механизм, предложенный Шлыгиным, был подвергнут критике в работе Фрумкина [31], который показал, что явление снижения потенциала платинового анода объясняется протеканием в области низких потенциалов реакции дегидрирования молекулы спирта. Адсорбированные молекулы спирта медленно дегидратируются с выделением адсорбированного водорода



который быстро окисляется



Такие представления о механизме окисления спирта нашли подтверждение в результате потенциостатических исследований окисления этанола на платинированной платине при наложении переменного тока пилообразной и треугольной разверток [32]. При более положительных потенциалах анода механизм окисления осложняется образованием окисных пленок.

В последнее время рядом исследователей [33—36] показано участие в окислительном процессе переходных окислов, которые образуются на платине. Установлено, что на платиновом аноде, покрытом хемисорбированным кислородом, электроокисление метанола протекает с незначительной скоростью. Однако при выдерживании такого электрода в растворе метанола окислы восстанавливаются, благодаря взаимодействию с метанолом, и электрод приобретает активность. Образование переходных окислов может протекать в процессе электролиза, что несомненно сказывается на кинетике окислительного процесса. Роль поверхностных окислов особенно наглядно можно иллюстрировать сопоставлением поляризационных кривых и кривых дифференциальной емкости платинированного электрода в присутствии этилового спирта (рис. 114). Это сопоставление показывает [37], что механизм процесса окисления в значительной степени зависит от потенциала

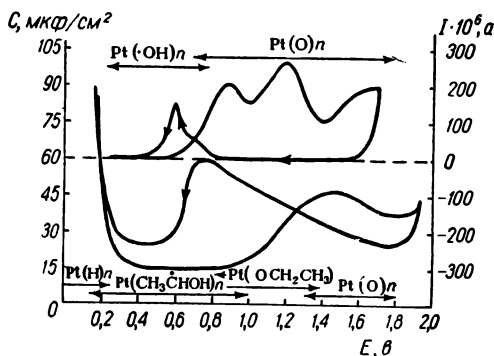
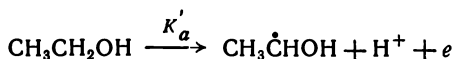
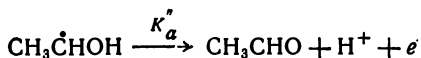


Рис. 114. Емкостная и поляризационная кривые на платиновом аноде для 1%-ного раствора этанола в 1 н. серной кислоте.

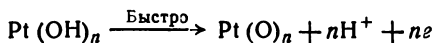
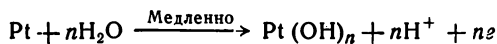
анода. Малый наклон поляризационной кривой между 0,3 и 0,9 *в* и независимость емкости от концентрации в этой области потенциалов свидетельствует о том, что в этой области наиболее вероятна хемосорбция спирта. Однако при потенциалах ниже 0,9 *в* платина не может образовывать поверхностных окислов [38] и, следовательно, окислы платины не участвуют в хемосорбции на этой стадии. Более вероятным является образование поверхностной связи платина — углерод. Поляризационная кривая в области потенциалов 0,55—0,75 *в* имеет коэффициент *b* уравнения Тафеля 0,11, что соответствует электрохимической реакции с переходом одного электрона. Таким образом, в этой области потенциалов реакция протекает в одну стадию с предшествующей хемосорбцией



и последующим электрохимическим окислением

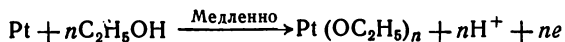


При потенциале положительнее 0,9 *в* происходит образование окисной пленки, протекающее в отсутствие спирта по следующему двухступенчатому механизму:

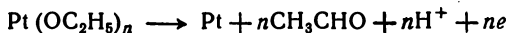
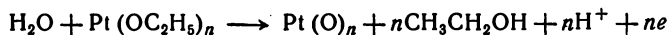


Образованию окисла соответствует пик на кривой дифференциальной емкости. В присутствии этилового спирта аналогичное возрастание емкости происходит в той же самой области потенциалов, однако эта емкость значительно ниже и почти не зависит от концентрации спирта, что свидетельствует о сильной адсорбции последнего.

Известно, что присутствие окисной пленки ингибирует реакцию окисления этилового спирта. Объяснение этого явления может быть основано на допущении, что реакция платины с адсорбированным спиртом протекает благодаря образованию связи Pt—O по аналогичной реакции:



Однако $\text{Pt}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ может участвовать в двух конкурирующих реакциях:



Если вторая реакция будет протекать значительно быстрее первой, то отравление электрода будет затруднено, в то время как

эта быстрая реакция будет обуславливать второй пик тока. Отравление будет происходить медленно лишь благодаря образованию PtO_n . Такой механизм объясняет наличие второго пика на кривой дифференциальной емкости.

В заключение следует отметить, что механизм анодного окисления спиртов может зависеть также и от материала анода. Так, исследование электроокисления этанола [39] в щелочной среде на никелевом аноде в интервале температур $20-80^\circ\text{C}$ в области не слишком больших анодных поляризаций ($\sim 200\text{ мВ}$) показало, что скорость процесса определяется реакцией жидкофазного каталитического дегидрирования. Введение в состав электрода палладия приводит к изменению механизма окисления. На палладированных электродах окисление протекает преимущественно по электронному механизму, который при температурах $60-80^\circ\text{C}$ осложняется одновременно идущим процессом дегидрирования спирта.

2.2.1. Влияние условий электролиза на процессе электроокисления

Материал анода. Среди металлов платиновой группы наиболее активны для окисления спиртов палладий и платина [36]. На иридии и родии окисление протекает в значительно меньшей степени, а золотой анод, например, вообще не пригоден для окисления метанола в кислом растворе.

Окисление метанола [40] на гладком платиновом аноде преимущественно протекает до формальдегида. В идентичных условиях на платинированной платине наблюдается образование значительных количеств углекислого газа. Последний является также основным продуктом реакции при окислении метилового спирта на аноде из двуокиси свинца.

Для окисления высших алифатических спиртов до кислот можно использовать свинцовый анод [41, 42], который в процессе электролиза покрывается слоем двуокиси свинца, несколько предохраняющим его от коррозии. Однако, несмотря на это, скорость коррозии свинцового анода остается весьма значительной и достигает, например, при получении изомасляной кислоты, 100 г/м^2 поверхности анода в час [41]. Значительно более устойчивы аноды из осажденной двуокиси свинца [43], которые рекомендуются для осуществления электросинтеза кислот в промышленном масштабе.

Карбоновые кислоты из ацетиленовых спиртов образуются на аноде из двуокиси свинца с более высоким выходом, чем на платине [44]. Окисление спиртов до соответствующих кислот можно провести в электролизере без диафрагмы, так как конечные и исходные продукты реакции не восстанавливаются при правильном выборе материала катода. Для получения алифатических насыщенных кислот с успехом может быть использован медный

катод [41]. Наилучший выход ацетиленилкарбоновых кислот достигается в случае применения платинового анода [44]. О влиянии материала анода на окисление пропаргилового спирта можно судить по следующим данным:

Материал анода	Pb	Cu	Ni	Pt(плат)
Выход пропиоловой кисло- ты, %	Следы	36,4	41,6	58,6

Окисление глюкозы до глюконата кальция может быть осуществлено с применением платинового или графитового анода [45—51].

Для ускорения окислительных процессов нередко рекомендуется вести электролиз в присутствии так называемых «переносчиков» кислорода, в качестве которых можно использовать соли хрома или марганца [52], а также других катионов, способных существовать в двух валентных состояниях. Более подробно процессы, протекающие в присутствии «переносчиков» кислорода, будут рассмотрены в гл. XIII.

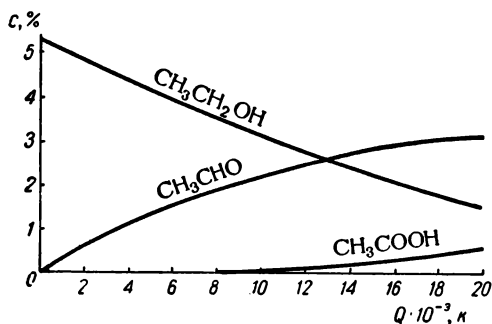


Рис. 115. Зависимость концентрации этилового спирта, уксусной кислоты и уксусного альдегида при окислении этилового спирта на платиновом аноде при 0,75 в (нас. к. э.) от количества электричества.

спиртов, если целевым продуктом окисления являются карбоновые кислоты [41, 43, 53—55].

Если необходимо остановить реакцию на стадии образования альдегида, рекомендуется вести процесс по возможности при низких плотностях тока [44]. Далее, если альдегид достаточно летуч, можно вести электролиз при повышенной температуре; образующийся альдегид, испаряясь, будет тем самым удаляться из электролизера прежде, чем сможет подвергнуться дальнейшему окислению. Такой прием с успехом использован при окислении этилового спирта до ацетальдегида с выходом до 80% [67].

Исследование процесса окисления этанола во времени показало, что в первый период электролиза происходит преимущественно образование альдегида, который уже в дальнейшем начинает окисляться в кислоту (рис. 115). Из этого можно сделать вывод, что для достижения максимального выхода альдегида желательно вести электролиз при малой конверсии спирта.

Плотность тока и температура. Изменение плотности тока в довольно широких пределах (от 0,05 до 0,2 а/см²) очень мало влияет на процесс окисления

Электролит. В качестве электролита для окисления спиртов обычно применяют серную кислоту. Электролиз в щелочных растворах нельзя считать целесообразным, так как он приводит к осмолению альдегидов [41].

Наконец, необходимо отметить, что при электрохимическом получении кислот не следует применять высокие концентрации исходного спирта, поскольку это служит причиной образования сложных эфиров в результате этерификации исходного спирта образующейся кислотой [54, 55].

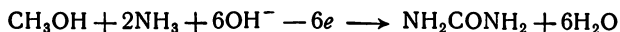
2.2.2. Влияние строения спирта на процесс электроокисления

В процессе электроокисления низших спиртов — метилового и этилового — в значительной степени протекают реакции дегидрирования, в результате которых выделяется водород, а также образуются значительные количества окиси углерода, углекислого газа и углеводородов. Мюллер [21] показал, что при электролизе щелочного раствора метанола формальдегид и муравьиная кислота образуются с выходом по току соответственно 14 и 18%. За 5 а·ч выделяется 135 мл газа, содержащего 97,4% водорода, 1,2% кислорода и 1,4% окиси углерода [20]. В аналогичных условиях при окислении этилового спирта образуется газовая смесь, содержащая 61,56% метана и 29,3% водорода [21].

К сожалению, многие работы по окислению метилового и этилового спиртов проведены еще в прошлом или начале этого столетия. Эти работы носят качественный характер и не позволяют дать сколько-нибудь исчерпывающего объяснения протекающих процессов. Однако из более поздних сообщений очевидно, что при правильном выборе условий электролиза можно использовать электрохимическое окисление этих спиртов для препаративных целей.

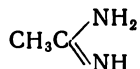
Впервые Ренард в 1875 г. показал [56], что при окислении метилового спирта в сернокислом растворе на гладком платиновом аноде главным продуктом окисления является формальдегид, выход которого при плотности тока $0,037 \text{ а/см}^2$ и температуре 30°С достигает 80% [57, 58].

Предложен ряд интересных электрохимических синтезов, протекающих при электролизе безводных растворов метилового спирта. Фихтер [59, 60] показал, что при электролизе концентрированного раствора аммиака, содержащего метиловый спирт и нитрат аммония, образуется мочеви́на:

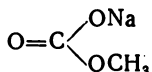


Предполагается, что первая стадия реакции — образование формальдегида. В аналогичных условиях этиловый спирт

образует ацетамидин



При электроокислении метанольного раствора, содержащего в качестве электролита метилат натрия [61] или ацетат калия [62], на платиновом аноде происходит образование монометилкарбоната



Так как монометилкарбонаты образуются при взаимодействии щелочных алкоголятов с углекислым газом, можно предположить, что и в данном случае образующийся на аноде углекислый газ поглощается находящимся в растворе алкоголятом натрия.

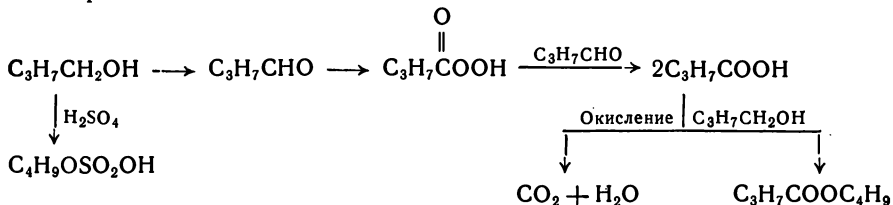
Если электролиз метанольного раствора алкоголята металла производить с растворяющимся анодом, например магниевым [61], свинцовым или медным [63], можно получить алкоголяты соответственно магния, свинца или меди. При электролизе метанольного раствора диметилсульфата единственными продуктами анодного окисления являются формальдегид и муравьиная кислота [64].

Основными продуктами окисления этилового спирта в кислых растворах являются ацетальдегид и уксусная кислота. В качестве побочных продуктов могут образовываться этилацетат, этилформиат, оксиэтилиденэтиловый эфир $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$ и ряд других веществ, которые, по-видимому, появляются в результате вторичных химических реакций [58, 65, 66]. При низкой температуре (до 35°C) в серноокислом растворе при высокой плотности тока ($0,2 \text{ а/см}^2$) основной продукт окисления этанола — уксусная кислота, которая образуется в этих условиях с выходом по току до 72% и выходом по веществу 80%. Электролиз ведут с эффективным обратным холодильником, чтобы предотвратить улетучивание ацетальдегида [68, 69].

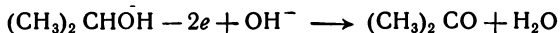
Высшие спирты более легко окисляются до соответствующих кислот [40]. Эта реакция с успехом может быть использована для препаративного получения органических кислот с длинной углеродной цепью, так как соответствующие спирты обычно более доступны, чем кислоты.

Окислением пропилового спирта на аноде из двуокиси свинца пропионовая кислота может быть получена с выходом, достигающим 90% [40]. Разработан способ получения масляной кислоты окислением бутилового спирта [54, 55]. В оптимальных условиях выход масляной кислоты достигает 87,3% (плотность тока $0,016 \text{ а/см}^2$, температура $30\text{—}35^\circ\text{C}$). В продуктах электроокисления бутилового спирта всегда содержатся масляный альдегид, бутилсерная кислота, перекисные соединения и двуокись угле-

рода. Общая схема протекающих процессов может быть выражена реакциями:

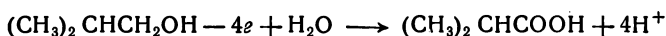


При окислении вторичных спиртов образуются соответствующие кетоны. Окислением изопропилового спирта в кислой среде с выходом по току, превышающим 70%, может быть получен ацетон [40]:



При соблюдении специальных мер (малая плотность тока, графитовый катод, покрытый родием и платиной) выход ацетона приближается к теоретическому [70].

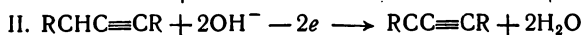
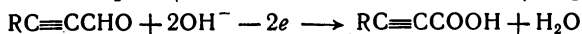
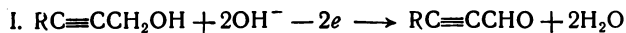
Аналогично бутиловому спирту электроокисляется изобутиловый спирт с образованием изомасляной кислоты:



Процесс осуществляется в ванне без диафрагмы [41]. Выход изомасляной кислоты колеблется в зависимости от условий электролиза от 52 до 63% [41—43, 53]. Описана полупромышленная установка для электросинтеза изомасляной кислоты, оборудованная электролизером на 1000 а [43].

Электроокисление аминокспиртов может быть использовано для получения аминокислот [71].

Значительный препаративный интерес представляют реакции получения ацетиленовых кислот и кетонов из соответствующих первичных (I) и вторичных (II) ацетиленовых спиртов [44, 72—74]:

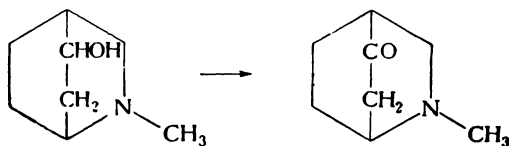


С использованием приведенной выше реакции из пропаргилового спирта получен пропаргиловый альдегид и пропаргиловая кислота с выходом соответственно 16,3 и 76,1%.

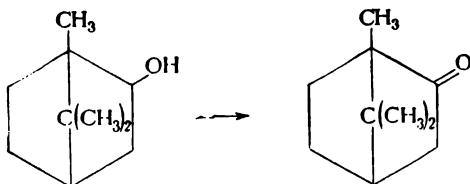
Бутин-2-диол-1,4 окисляется в ацетилендикарбоновую кислоту с выходом 74,8%. Из гексадин-2,4-диола-1,6 с выходом 11,2%.

приготовлена диацетилендикарбоновая кислота и из бутин-1-ола-3 с 50% выходом бутин-1-он-3.

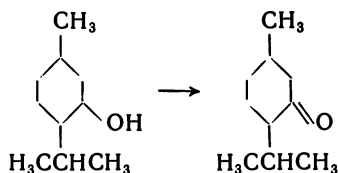
Электролиз с успехом может быть использован для окисления более сложных спиртов. Например, электрохимическим окислением тропинола с удовлетворительным выходом может быть приготовлен тропинон [75, 76]:



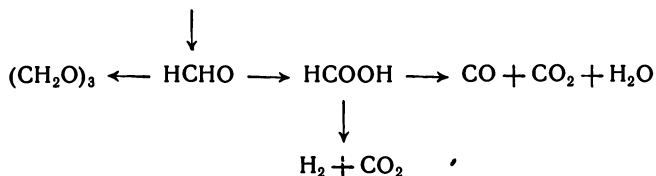
Борнеол окисляется до камфоры [77, 78]



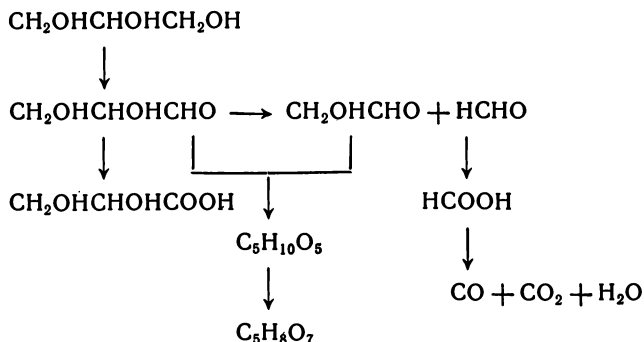
ментол — до ментона [79]:



Значительно менее селективно протекают процессы анодного окисления многоатомных спиртов. Например, при анодном окислении гликоля [56, 58, 80] образуются окись углерода, углекислый газ, водород, триоксиметилен, гликолевая и муравьиная кислоты и сахароподобный продукт, образующий с фенилгидразином озазон с т. пл. 184—185°С. Предполагается, что часть выделенных при электролизе продуктов может образовываться в результате следующих реакций:

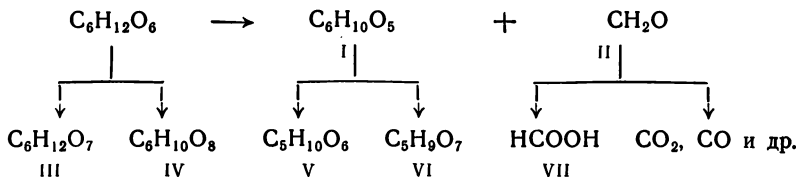


При электроокислении глицерина [56, 58, 81], кроме продуктов, образующихся обычно при окислении гликоля, выделены глицериновый альдегид, акриловая и пропионовая кислоты и неидентифицированный сиропообразный продукт. Для окисления глицерина предложена следующая схема:



Еще большее количество продуктов образуется при окислении шестиатомных спиртов. При окислении глюкозы, кроме окиси углерода, углекислого газа, ацетальдегида, муравьиной и уксусной кислот [82], установлено присутствие в реакционной среде сахарной [56] и молочной кислот [83], маннитола и некоторого количества δ -глюкозана [84—86].

Из раствора декстрозы, подвергнутого электролизу, выделены *d*-арабиноза (I), формальдегид (II), глюконовая (III), сахарная (IV), *d*-арабоновая (V), триоксиглutarовая (VI) и муравьиная (VII) кислоты. По мнению Леба [80], изучавшего эту реакцию, протекающие при окислении глюкозы процессы схематически могут быть представлены в следующем виде:



Аналогичные смеси продуктов получены при окислении маннита [56], эритрита [87] и тростникового сахара [88].

Приведенные примеры достаточно наглядно показывают, что анодное окисление многоатомных спиртов не может иметь сравнительного значения.

С целью повышения селективности процесса можно подвергать анодному окислению производные многоатомных спиртов, в которых часть гидроксильных групп защищена. Примером такой

реакции может служить окисление диацетонсорбозы до 2-кетоглюконовой кислоты.

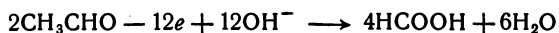
В щелочной среде на никелевом аноде в присутствии соединений хрома или марганца [87, 88] или на графитовом аноде в растворе нитрата натрия [89] эта реакция протекает с выходом по веществу свыше 70%.

Альдегиды, как уже отмечалось выше, являются промежуточными продуктами при окислении спиртов и сами легко окисляются до соответствующих кислот. Сказанное может быть иллюстрировано некоторыми примерами.

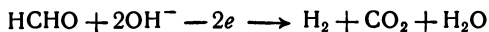
При окислении формальдегида на платиновом аноде муравьиная, а при окислении ацетальдегида уксусная кислоты образуются с выходом, близким к теоретическому. Окислением паральдегида получена уксусная кислота [90]. В аналогичных условиях могут быть окислены пропионовый, масляный и изомасляный альдегиды [91, 92].

Для селективного окисления альдегида до кислоты необходим подбор катодов, не обладающих каталитическими свойствами. В противном случае реакция окисления осложняется многочисленными побочными реакциями. При электролизе альдегидов иногда наблюдается образование ненасыщенных углеводородов, механизм образования которых остается далеко не ясным [92].

Возможно образование кислот с меньшим числом углеродных атомов, чем у исходного альдегида. Так, Реймрод и Левен [91] показали, что при окислении ацетальдегида может почти с количественным выходом образовываться муравьиная кислота:



При окислении формальдегида на платиновом аноде может образовываться водород:



Селективность процесса окисления альдегида до кислоты можно существенно повысить, если образующуюся кислоту связывать в виде малорастворимой соли. Особое практическое значение приобретает окисление глюкозы до глюконовой кислоты. Начало этим работам было положено исследованиями Избелла [45, 51], который показал, что глюкоза селективно окисляется до глюконата кальция, если в качестве электролита употреблять бромистый натрий и к раствору, подвергаемому электролизу, добавлять суспензию карбоната кальция. Предполагается, что окисление глюкозы в данном случае осуществляется электролитически генерируемым бромом, хотя специальные исследования, посвященные механизму этой реакции, отсутствуют.

Предложенный Избеллом метод с успехом был использован для синтеза соответствующих кислот в виде кальциевых солей из следующих углеводов:

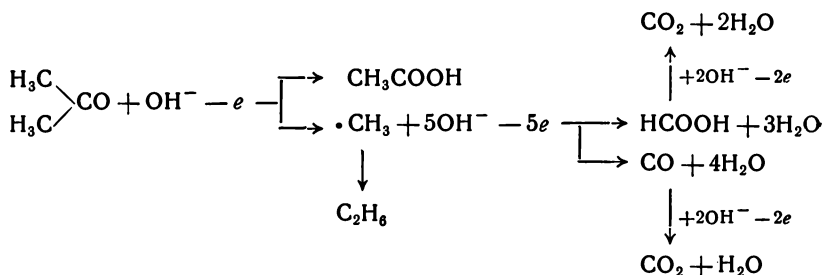
Углевод	Выход Са-соли, %	Литература
Арабиноза	65; 71,3	[48, 49]
<i>d</i> -Ксилоза	65	[47, 49]
Глюкоза	99,5	[45—49]

2.3. Кетоны

Алифатические кетоны лишь с большим трудом подвергаются анодному окислению, которое, так же как и химическое окисление, приводит к расщеплению связи С—С при карбонильной группе. Наиболее полные данные имеются по анодному окислению ацетона [93—96].

Как в кислом, так и щелочном растворах скорость окисления ацетона целиком определяется величиной перенапряжения кислорода на аноде. Например, в щелочной среде на платине ацетон окисляется с выходом 65—70%; на никеле 10—20%; на платините (железо-никелевый сплав) 10—15% и на железе 4—8%. В результате анодного окисления ацетона образуются углекислый газ, окись углерода, этан, муравьиная и уксусная кислоты. Выход по току продуктов окисления ацетона уменьшается по мере увеличения плотности тока. Увеличение концентрации ацетона и понижение плотности тока благоприятствуют реакции окисления.

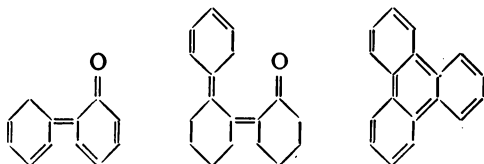
На основании анализа состава газа и анолита в зависимости от условий электролиза установлено [95, 96], что общая схема окисления ацетона может быть представлена в следующем виде:



Этан, выделяющийся на аноде, образуется вследствие димеризации этильных радикалов, возникающих при разрыве связи С—С в молекуле ацетона, а не из уксусной кислоты в результате реакции Кольбе, так как известно, что как в сильноокислых, так и в сильнощелочных водных растворах протекание синтеза Кольбе практически исключено.

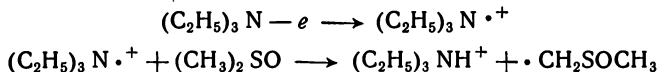
Относительно электрохимического окисления высших кетонов имеются лишь отдельные отрывочные сведения.

Основным продуктом анодного окисления циклогексанона является адипиновая кислота [16], при этом в качестве побочных продуктов реакции образуются смолообразные продукты, из которых выделены и идентифицированы ди- и тримерные продукты окисления [97]:



2.4. Амины

Простейшие алифатические амины не окисляются в водных растворах на анодах из платины и перекиси свинца. Окисление алифатических аминов может быть осуществлено только на платиновом аноде в безводных средах. Например, триэтиламин окисляется при потенциале около 1,56 в в диметилсульфоксиде [98] с отдачей одного электрона:



Реакции образования катион-радикалов в результате анодного окисления аминов подробнее рассмотрены в гл. XII.

Окисление алифатических аминов также может быть осуществлено в растворах ацетонитрила на фоне перхлората натрия. Первичные амины окисляются при значительно более положительном потенциале, чем вторичные и третичные, что может быть использовано для аналитических целей [99]. Ниже показана зависимость потенциала окисления от строения амина:

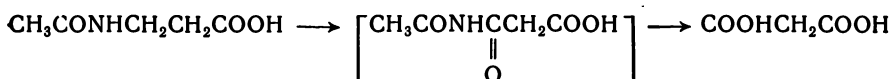
Первичный амин	<i>E</i> , в	Вторичный амин	<i>E</i> , в	Третичный амин	<i>E</i> , в
<i>n</i> -Пропиламин	1,63	Дипропиламин	1,26	Триметиламин	1,29
<i>n</i> -Бутиламин	1,63	Ди- <i>n</i> -бутиламин	1,31	Триэтиламин	1,19
втор-Бутиламин	1,62	Ди-втор-бутиламин	1,40	Трипропиламин	1,02
трет-Бутиламин	1,64	Дипентиламин	1,35	Три- <i>n</i> -бутиламин	1,02
<i>n</i> -Амиламин	1,69	Дибензиламин	1,49		
Нониламин	1,72				

Примечание: Значения *E* приведены относительно электрода Ag/AgNO₃ в ацетонитриле.

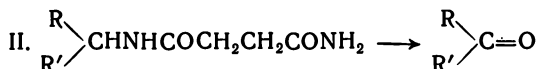
Значительно большей реакционной способностью обладают ацетильные производные аминов, а также лактамы аминокислот,

которые окисляются в водных растворах. Рассмотрим несколько случаев анодного окисления соединений этого класса [71, 100—103].

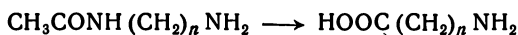
При электроокислении *N*-ацетильных производных β-аланина, γ-аминомасляной и ε-аминокапроновой кислот получены соответствующие дикарбоновые кислоты с выходами 13—65% [114]. Окисление протекает, по-видимому, через стадию смешанных амидов:



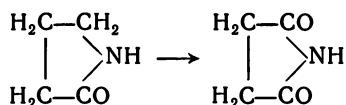
N-Алкилированные амиды янтарной кислоты при анодном окислении с высоким выходом (50—70%) образуют альдегиды (I) и кетоны (II) [100]:



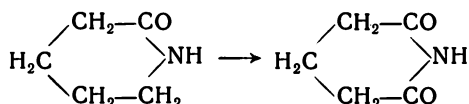
Моноацетильные производные α,ω-диаминов (C₂—C₆) легко окисляются в соответствующие аминокислоты [102]:



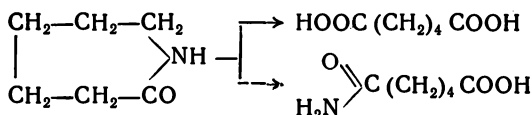
Наконец, в тех же условиях лактамы образуют имиды [103]. Так, γ-бутиролактамы с выходом 59% окисляется до сукцинимиды:



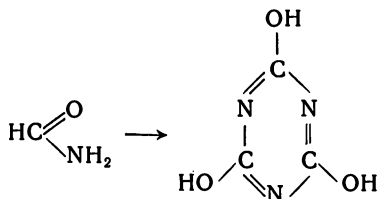
Из δ-валеролактама с выходом 43% получен глутаримид:



Из ε-капролактама получена смесь адипиновой кислоты (15%) и ее моноамида (13%):



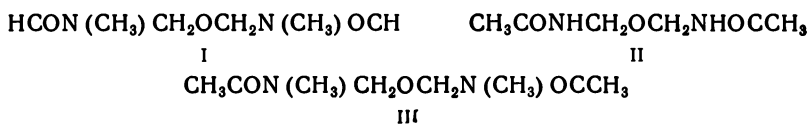
Формамид при анодном окислении образует циануровую кислоту [104]:



В случае окисления N-замещенных амидов в результате анодного процесса образуется сложная смесь твердых и жидких смолообразных продуктов [105]. Основным кристаллическим продуктом окисления N-метилформамида является диформамид-N-диметиловый эфир, образующийся по реакции:



Аналогично из N,N-диметилформамида получен бис(метилформамид)-N-диметиловый эфир (I), из N-метилацетамида — бис(ацетамид)-N-диметиловый эфир (II) а из N,N-диметилацетамида — бис(метилацетамид)-N-диметиловый эфир (III):



Помимо жидких и твердых продуктов электролиза N-замещенных амидов всегда наблюдается образование газообразных продуктов.

Для иллюстрации в табл. 42 приведен состав газов, выделяющихся при электролизе чистого N,N-диметилформамида и его сернокислых растворов в бездиафрагменном электролизере.

Таблица 42

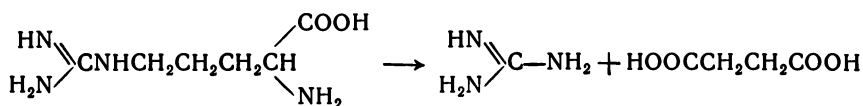
Состав газов, выделяющихся при электролизе N,N-диметилформамида (ДМФ)

Компонент	Выход, мол. %		Компонент	Выход, мол. %	
	чистый ДМФ	ДМФ в 1 M растворе H_2SO_4		чистый ДМФ	ДМФ в 1 M растворе H_2SO_4
H_2	64,5	94,9	CO	—	0,15
N_2	34,3	4,6	CH_4	0,05	0,01
O_2	0,01	0,03	C_2H_6	0,02	—
CO_2	0,48	0,26			

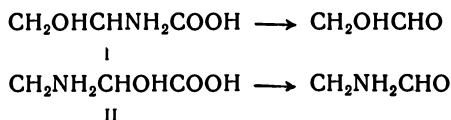
Присутствие азота среди газообразных продуктов электролиза свидетельствует о том, что некоторая доля амида подвергается деструктивному разложению. По-видимому, этими реакциями и обусловлено накопление дополнительных атомов кислорода в выделенных димерных продуктах.

Свободные аминокислоты при электролитическом окислении теряют аминную группу с образованием продуктов распада. Гликоколь при окислении на платиновом аноде образует главным образом аммиак и формальдегид [106, 107], кроме того, в продуктах окисления обнаружены амины [108—110] и мочевины [111]. Также до аммиака и углекислого газа окисляются α - и β -аланины [112—113].

Из аминокислоты получены аммиак, ацетон и углекислый газ [113]. Лейцин образует смесь изовалерианового альдегида, изовалериановой и изомасляной кислот и ацетона [108, 112, 115], аспарагиновая кислота — смесь малоновой и муравьиной кислот [116], а глутаминовая кислота — смесь янтарной и уксусной кислот [117, 118]. В тех же условиях аргинин распадается на гуанидин и янтарную кислоту [117]:



Аналогично протекает разрушение углеродного скелета у серина (I) [108, 119, 120] и стереоизомерного изосерина (II) [108]:



Тирозин электрохимически окисляется до *p*-оксифенилуксусной кислоты [121]:



При окислении фенил- α -аланина получен гидрохинон:

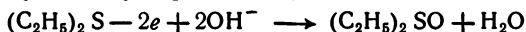


Естественно, окисление аминокислот с отщеплением азота не имеет препаративного значения, но может быть использовано для аналитических целей.

2.5. Серусодержащие соединения

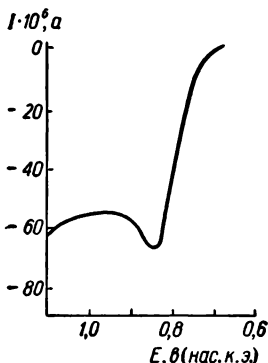
Соединения, содержащие в своем составе двухвалентную серу, окисляются на платиновом аноде. Характер анодного процесса зависит от природы соединения.

Органические сульфиды окисляются на платиновом аноде при потенциале около 0,8—1,0 в [122]. На осциллополюрограмме, снятой на вращающемся платиновом электроде, может быть получен отчетливый пик, соответствующий окислению сульфида (рис. 116). Установлено, что анодное окисление органических сульфидов протекает необратимо с переходом двух электронов; в результате этой реакции образуются сульфоксиды [123]:



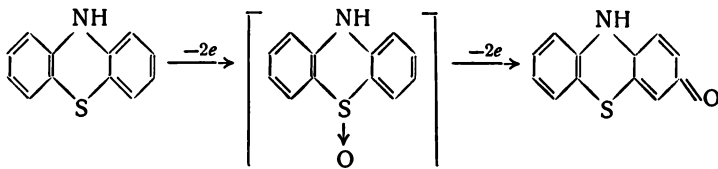
Диарилсульфиды окисляются значительно труднее алифатических сульфидов. Анодное окисление органических сульфидов на вращающемся платиновом аноде с успехом может быть использовано для аналитических целей [124].

Рис. 116. Осциллополюрограмма окисления диэтилсульфида на вращающемся платиновом аноде в метаноле на фоне 0,1 н. HCl.

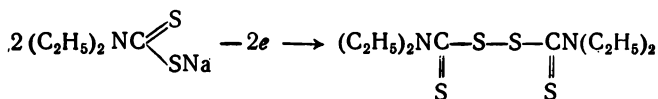


Указанная реакция с успехом может быть использована для синтеза сульфоксидов, так как окисление сульфидов в водном растворе при комнатной температуре протекает с близким к количественному выходом по веществу [125].

Первой ступенью окисления фенотиазина является образование сульфоксида, который после отдачи второго электрона подвергается изомеризации с переходом кислорода к ароматическому кольцу [126]:

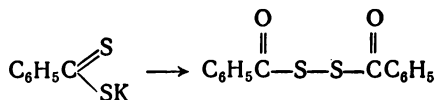


При окислении натриевых солей дитиокислот первая стадия анодного процесса — образование димера. Например, окисление диэтилдитиокарбамата натрия может быть выражено уравнением [127]:



3. Ароматические соединения

При более отрицательных потенциалах может происходить частичное десульфирование. Так, конечным продуктом окисления тиобензоата калия на платиновом аноде является бензоилдисульфид [128], реакция образования которого может быть представлена в следующем виде:



Заслуживают внимания имеющиеся в литературе указания о возможности использовать анодное окисление для удаления серусодержащих соединений из бензола при электролизе эмульсии бензола-сырца в сернокислом растворе сульфата аммония на платиновом аноде при плотностях тока 0,4—0,68 а/см² [127].

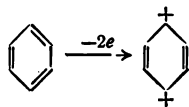
Окислением диалкилсульфидов с удовлетворительным выходом могут быть приготовлены алкенсульфоновые кислоты [129].

3. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

3.1. Углеводороды

Ароматические углеводороды окисляются легче, чем соответствующие алифатические соединения. Например, в ацетонитриле на фоне перхлората натрия циклогексан на вращающемся платиновом аноде не окисляется. В тех же условиях бензол начинает окисляться при потенциале 2,08 в, нафталин — при 1,34 в, антрацен — при 0,95 в [130]. Введение в ароматические соединения алифатических заместителей еще сильнее снижает потенциал окисления.

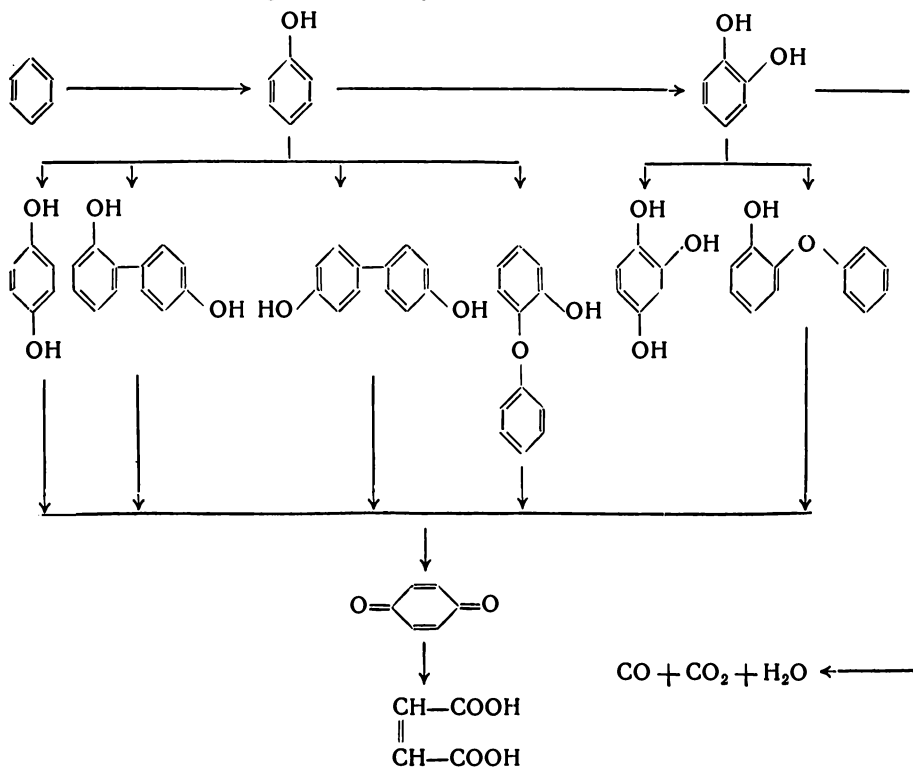
Процесс окисления ароматических соединений сопровождается переходом двух электронов и, как полагают, приводит к образованию катиона по реакции:



Образующийся катион взаимодействует с растворителем.

В результате многочисленных работ [131—141], из которых наиболее обстоятельные проведены под руководством Фихтера, химизм реакции окисления бензола выяснен достаточно подробно

и может быть изображен следующей схемой:



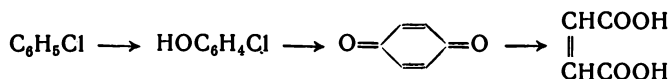
Последовательность протекающих реакций строго не доказана, но, по-видимому, первой ступенью окисления бензола является образование фенола, который в силу своей высокой реакционной способности немедленно окисляется далее и не накапливается среди продуктов электролиза.

Варьируя условия электролиза, можно получить преимущественно те или иные продукты окисления бензола. Например, если подвергать окислению водную эмульсию бензола на аноде из двуокиси свинца при комнатной температуре, используя в качестве электролита 15% серную кислоту, можно получить хинон с выходом по веществу до 56% [142, 143]. Хинон сравнительно устойчив к анодному окислению и лишь с незначительным выходом окисляется до малеиновой кислоты [139, 143, 144].

Гидрохинон не удастся получить прямым окислением бензола с заметным выходом [136, 137, 139, 145], однако если продукты анодного окисления направлять в катодную камеру того же электролизера, то образующийся на аноде хинон, в присутствии

катализатора (сернокислого свинца) с высоким выходом восстанавливается до гидрохинона, который с избытком хинона образует хингидрон [133, 138, 141].

Введение в молекулу бензола галогена повышает реакционную способность водородного атома в *n*-положении, благодаря чему окисление последнего протекает более направленно. Например, на первой стадии окисления хлорбензола образуется *n*-хлорфенол, окисляющийся далее в хинон и малеиновую кислоту [144]:



Иодбензол не окисляется подобным образом из-за образования устойчивых иодо- и иодозосоединений [146]:



Аналогично окислению бензола происходит окисление ароматического ядра в толуоле [147—162]. Различие в поведении этих соединений заключается в том, что метильная группа, примыкающая к бензольному ядру, довольно легко окисляется (см. схему на стр. 340).

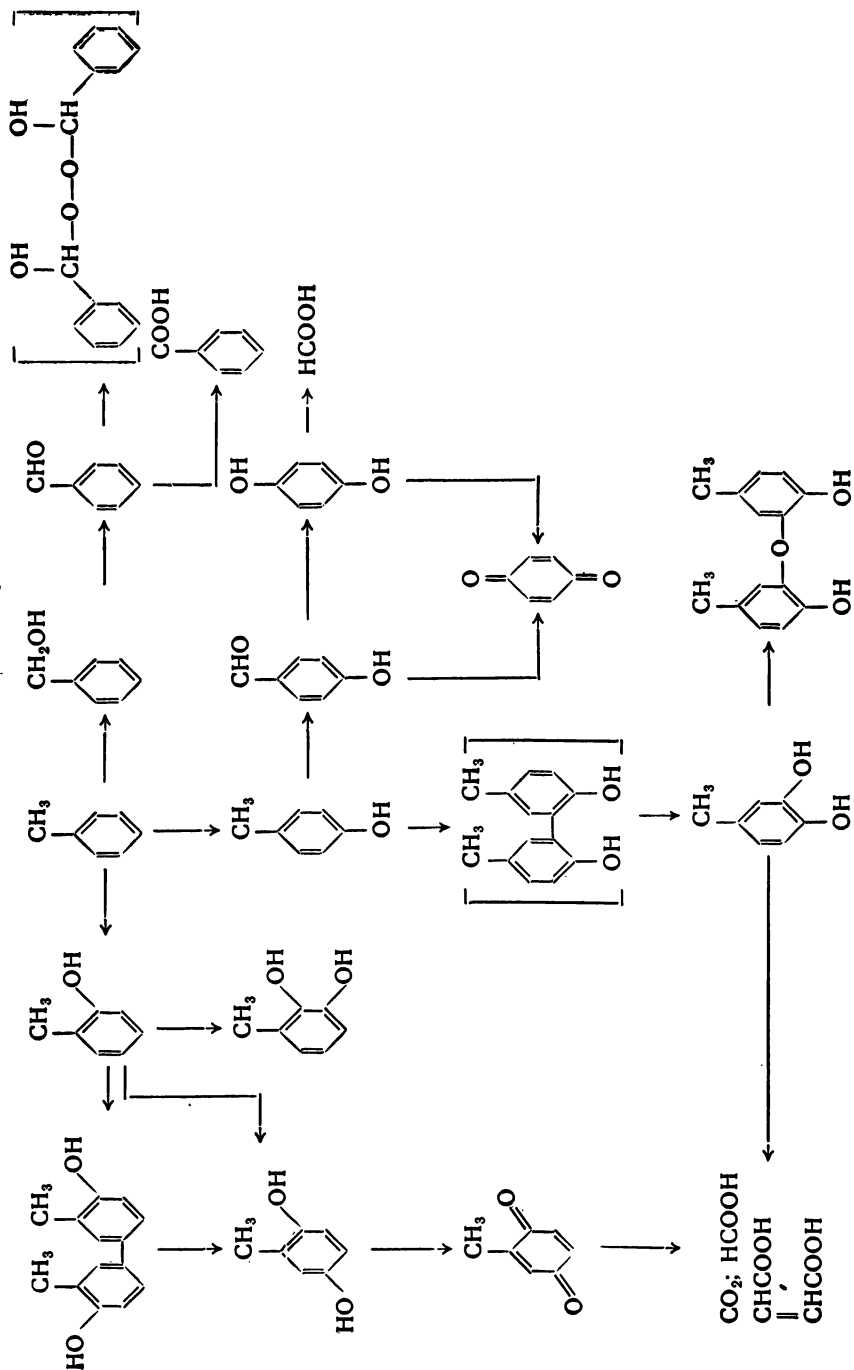
Имеются предположения, что первой стадией окисления толуола является бензиловый спирт, который очень легко окисляется до более устойчивого бензальдегида [163].

В процессе окисления эмульсии толуола в разбавленной азотной кислоте выход бензальдегида обычно не превышает 20% [157], но он существенно возрастает при добавлении в раствор «переносчиков» кислорода [159], особенно соединений марганца [161, 164, 165]. Благоприятное влияние на выход бензальдегида оказывает также применение в качестве электролита толуолсульфоната натрия, который существенно повышает растворимость толуола [158].

Имеется указание, что электроокисление толуола до бензальдегида протекает более эффективно при электролизе несимметричным переменным током [166].

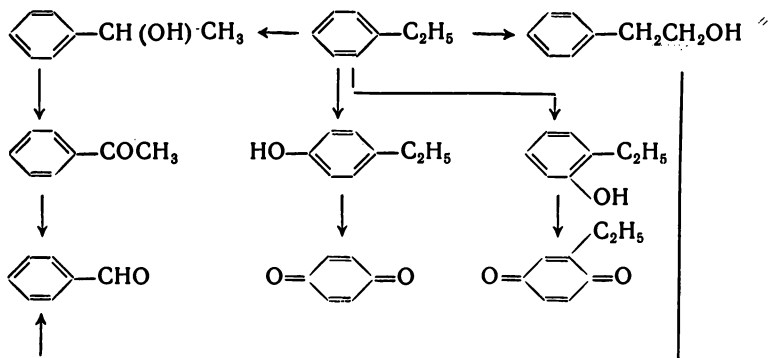
В определенных условиях бензальдегид может окисляться до бензойной кислоты [152]. Например, предложен способ получения бензойной кислоты, заключающийся в анодном окислении толуола в присутствии солей хрома [167]. Совершенно аналогично могут быть приготовлены *o*- и *n*-нитробензойные кислоты.

Как видно из схемы окисления толуола, продукты его гидроксилирования (*o*- и *n*-крезолы) являются промежуточными в образовании толухинона и хинона, благодаря чему они не накапливаются в значительных количествах в растворе, подвергаемом электролизу.



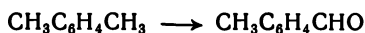
3. Ароматические соединения

Аналогично толуолу окисляются и некоторые его высшие гомологи, например этилбензол [148, 164]:



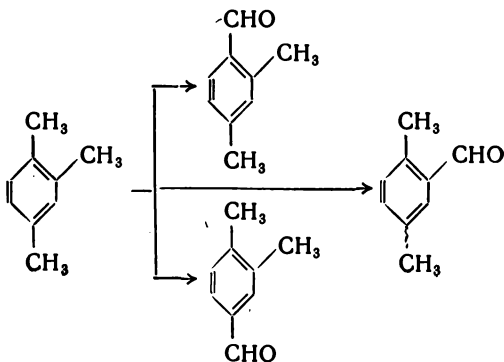
Основной продукт окисления этилбензола — вторичный спирт (метилфенилкарбинол), который подвергается окислению до бензальдегида. Первичный спирт образуется лишь в незначительных количествах. Образование бензальдегида начинается только после окисления почти всего углеводорода до спирта.

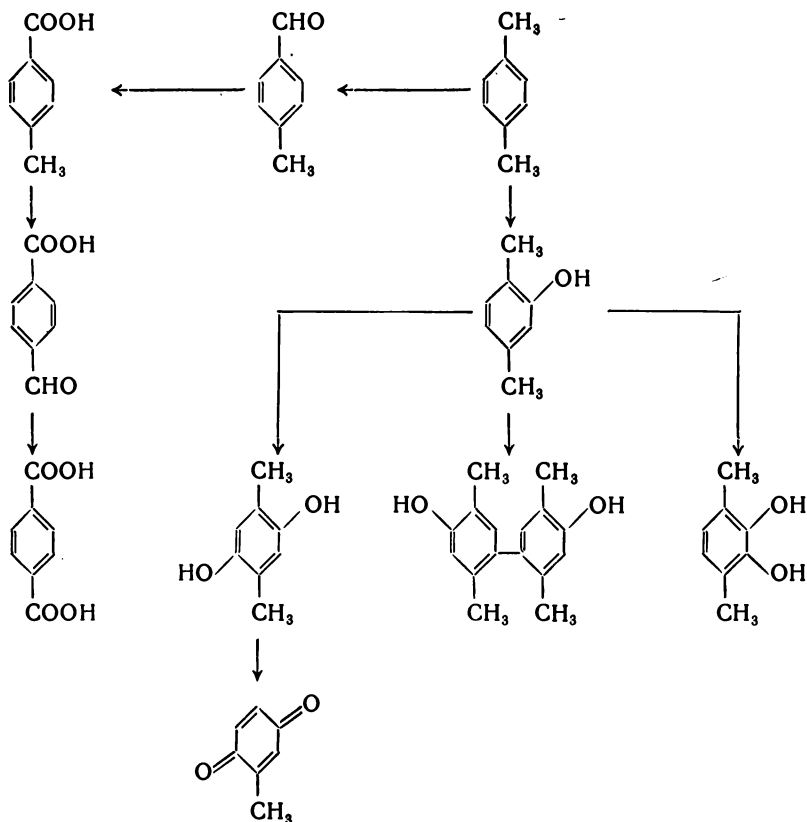
При окислении ксилолов образуются соответствующие толуол-альдегиды:



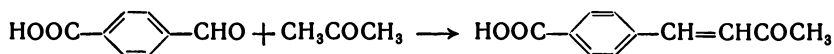
Наилучший выход альдегида (около 35%) получен из *o*-изомера. *n*-Толуиловый альдегид получается с выходом 30%, а *m*-изомер — с выходом не выше 15% [147]. Кроме образования альдегида наблюдалось протекание ряда других реакций, обуславливающих относительно низкий выход альдегида. На стр. 342 представлена схема анодного окисления *n*-ксилола [149, 152, 168, 169].

Псевдокумол образует с выходом 10—15% смесь трех изомерных диметилбензальдегидов [147]:

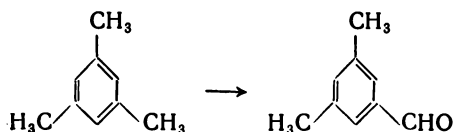




Интересно отметить, что при окислении *p*-ксилола в присутствии ацетона *p*-карбоксибензальдегид конденсируется с ацетоном, образуя *p*-карбоксибензальацетон по реакции:

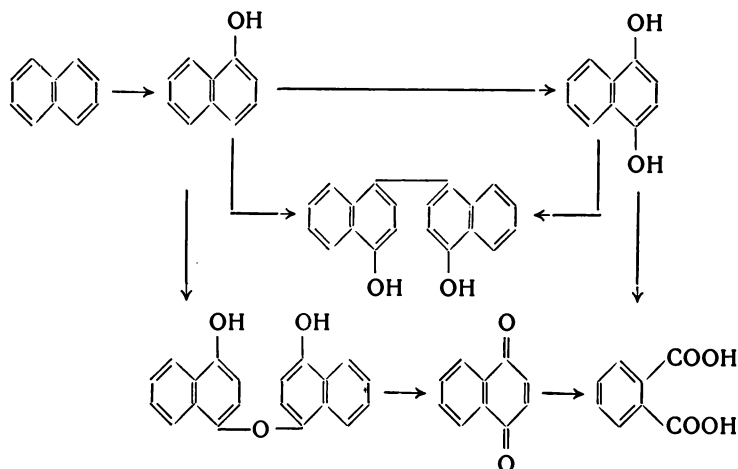


Мезитилен образует соответствующий диметилбензальдегид с выходом, не превышающим 10—15%, т. е. прежде всего окисляется только одна метильная группа:



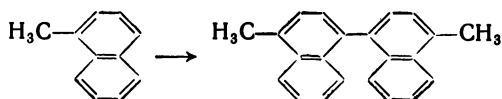
3. Ароматические соединения

Самостоятельного рассмотрения заслуживает вопрос электрохимического окисления полиядерных ароматических углеводородов. Окисление нафталина сопровождается образованием α -нафтола, нафтогидрохинона, нафтохинона и, наконец, фталевой кислоты [170—172]:

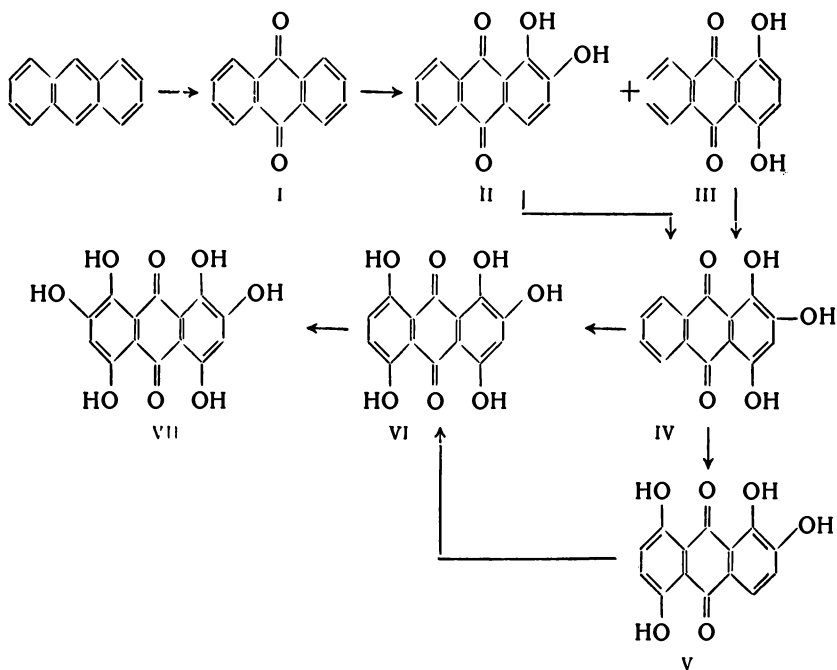


Так как с препаративной точки зрения наибольший интерес представляет окисление нафталина до нафтахинона, эта реакция привлекала внимание исследователей. Удовлетворительный выход нафтахинона, достигающий 30,4% по току, был получен при употреблении специальных анодов, изготовленных из платиновой сетки, в которую впрессовывалась тонко измельченная смесь, содержащая 60% нафталина и 40% угля [171]. Отмечается, что при электроокислении нафталина всегда образуется кристаллическое красное вещество, представляющее собой эквимолекулярное соединение α -нафтола и α -нафтахинона, известное под названием α -нафтол- α -нафтохинон [170]. Окисление нафталина с более высоким выходом протекает в присутствии «переносчиков» кислоты, из которых наиболее эффективными являются соли хрома и марганца [170].

Рассматривая электроокисление нафталина, уместно отметить, что α -метилнафталин, в отличие от нафталина, на аноде не гидроксилируется и образует с выходом по веществу около 20% 1,1'-диметилдинафтил-4,4' по уравнению [173]:



Достаточно подробно исследовано электроокисление антрацена. Совокупность анодных процессов может быть представлена следующей схемой [174—181]:

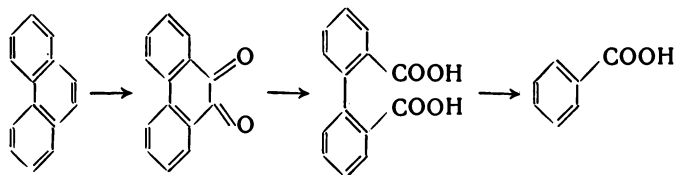


Эта реакция имеет практическое значение, так как при соблюдении определенных условий антрахинон, полупродукт производства ализарина, может быть получен с высоким выходом. Например, при электролизе суспензии антрацена на платиновом аноде или на аноде из двуокиси свинца окисление протекает с выходом 50%, который возрастает до 80—90% при введении небольших добавок солей церия, хрома, ванадия или марганца [175—183]. Окисление ведет при плотности тока 0,10—0,16 а/см² и температуре 90—100°С.

Антрахинон (I) в свою очередь сам подвергается дальнейшему окислению, образуя смесь гидроксильированных антрахинонов, разделение которых, по-видимому, не было проведено полностью [184]. Среди них идентифицированы: ализарин (II), хинизарин (III), пурпурин (IV), а также тетраоксиантрахинон (V), пентаоксиантрахинон (VI) и гексаоксиантрахинон (VII). Выходы диоксиантрахинонов могут достигать 90—96%.

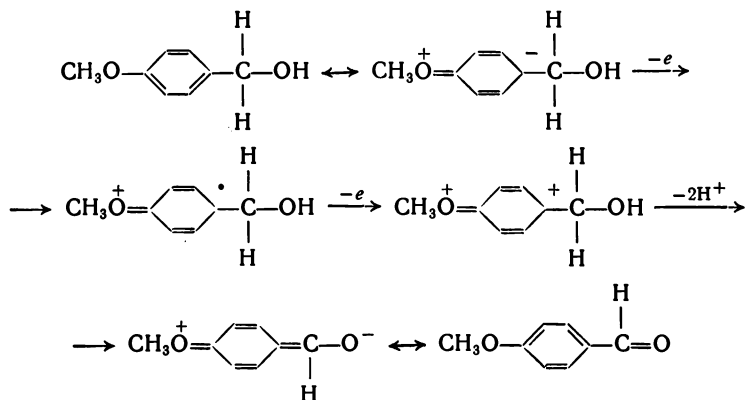
Фенантрен при окислении в присутствии «переносчиков» кислорода образует фенантренхинон, который при дальнейшем

окислении превращается в дифеновую и бензойную кислоты [185]:

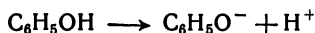


3.2. Спирты и фенолы

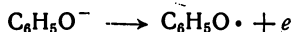
Согласно представлениям, развитым в работе Лунда [186], электроокисление ароматических спиртов сопровождается потерей электрона ароматической системой. Образующийся радикал стабилизируется после потери второго электрона и двух протонов. Общая схема протекающего процесса на примере *n*-метоксибензильного спирта может быть выражена следующим образом:



Окисление фенолов несколько отличается от окисления ароматических спиртов. Фенолы, в зависимости от условий электролиза, могут подвергаться одно- и двухэлектронному окислению. При одноэлектронном окислении [187] начальная ступень окисления фенола — ионизация



за которой следует переход электрона:

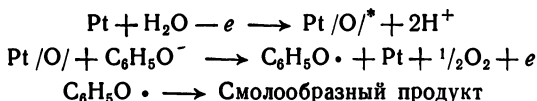


Последняя реакция является медленной и определяет скорость всего процесса в целом.

При окислении на вращающемся платиновом аноде фенол дает отчетливые предельные токи [28]. Величина предельного тока

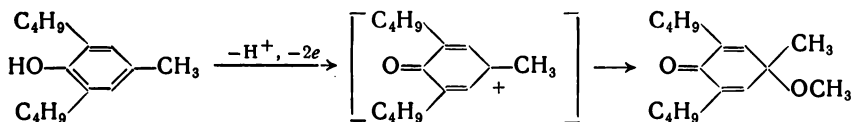
зависит не только от концентрации фенола и условий диффузии, но также от скорости поляризации и физико-химического состояния поверхности платинового анода. Такое anomальное явление объясняется тем, что в электрохимической стадии окисления фенола принимают участие поверхностные окислы. Первичная электрохимическая стадия образования поверхностного окисла протекает со скоростью, близкой к обратимой.

Расчет числа электронов, участвующих в процессе, дает величину, близкую к единице. Это заставляет полагать, что реакция окисления фенола на платиновом электроде протекает через промежуточную стадию образования свободного радикала $C_6H_5O\cdot$, поэтому механизм окисления фенола на платиновом вращающемся электроде можно представить в следующем виде:



При хорошей подготовке платинового электрода и оптимальном режиме снятия полярограмм стадии реакции окисления фенола протекают сравнительно быстро, что обеспечивает ее диффузионный контроль. Смолообразование протекает необратимо и поэтому его влияние на всю реакцию в целом обусловлено количеством фенола, превращенного в единицу времени в смолообразный продукт окисления: чем меньше это количество, тем меньше вероятность «отравления» электрода и нарушения диффузионной кинетики.

В случае двухэлектронного окисления происходит [188] электрофильная атака ароматического ядра с неионизированным фенолом; при этом происходит необратимый переход двух электронов с образованием мезомерного иона феноксиния, который реагирует с растворителем. Например:

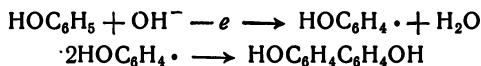


Полярографические анодные волны, образуемые фенолами, могут быть использованы для количественного определения фенолов в водных растворах [189, 190].

Продукты электроокисления фенола представлены на схеме окисления бензола [152, 153, 191, 192]. В результате окисления

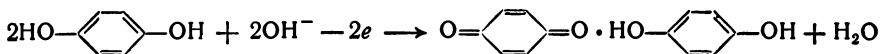
* Условное написание поверхностного кислородного соединения.

фенола образуются пирокатехин и гидрохинон; последний окисляется в хинон. Характерная особенность окисления гидроксилсодержащих ароматических производных — образование димерных продуктов. Механизм образования димерных продуктов в результате анодных процессов почти не исследовался, но, по-видимому, этот процесс протекает через стадию образования свободного радикала [188]:

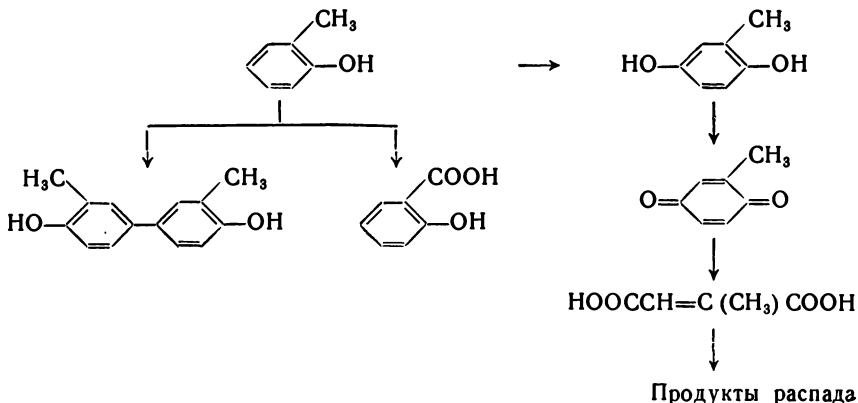


Пирокатехин всегда образуется лишь с незначительным выходом и его появление может быть установлено только качественной цветной реакцией с хлорным железом. Пирокатехин легко подвергается дальнейшему окислению, образуя смесь масляной и янтарной кислот, а также некоторое количество формальдегида [153]. Однако соотношение между гидрохиноном и пирокатехином, получающимися в процессе окисления фенола, точно не установлено. Высказывалось предположение, что эти вещества образуются почти в равных количествах, но пирокатехин легче подвергается дальнейшим превращениям.

Принципиально не отличается от окисления фенола окисление более сложных фенолов и их эфиров. При окислении гидрохинона на платиновом и угольном анодах почти с количественным выходом образуется хингидрон [193]; эта реакция может быть осуществлена переменным током:

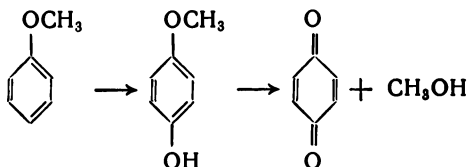


Целый ряд продуктов образуется при окислении крезола на аноде из двуокиси свинца [152, 153, 194]:

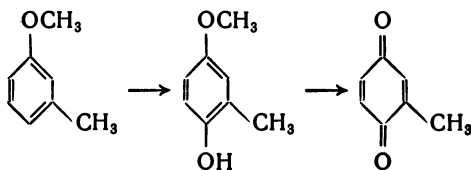


Если окисление *o*-крезола проводить в растворе концентрированной щелочи на платиновом аноде, то основным продуктом окисления будет салициловая кислота [195—197].

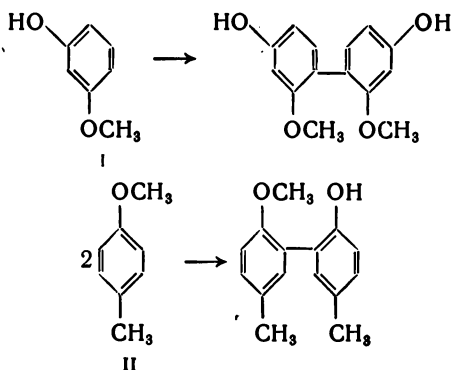
Имеются весьма немногочисленные данные по окислению эфиров фенолов. При анодном окислении анизола с выходом по веществу до 87% может быть получен хинон [198, 199]:



Совершенно по аналогичной схеме протекает окисление метилового эфира *m*-крезола [200]:



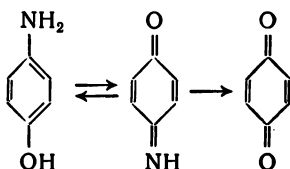
Если окисление эфиров вести непродолжительное время, в значительных количествах могут быть получены производные дифенила, которые разрушаются при дальнейшем электролизе [200]. В качестве примера можно привести окисление *m*-оксианизола (I) и *n*-метиланизола (II):



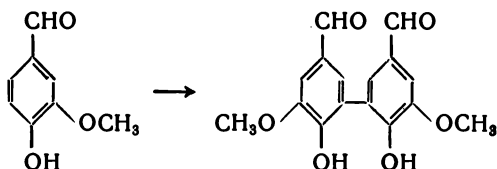
Окисление *n*-метиланизола протекает с частичным диметилированием.

3. Ароматические соединения

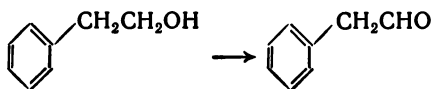
n-Аминофенол на платиновом аноде окисляется до хинона [201, 202]. Предполагается, что окисление протекает через промежуточную стадию хинонимина:



Ванилин при анодном окислении образует дегидродиванилин, выход которого достигает 65% [188]:



Окислением фенилэтилового спирта может быть приготовлен фенилацетальдегид с выходом около 17% [203]:



3.3. Альдегиды и кетоны

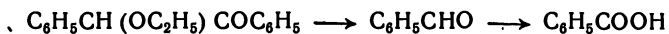
Окисление ароматических альдегидов и кетонов по своей природе мало отличается от окисления соответствующих алифатических соединений. Альдегиды окисляются до карбоновых кислот. Так, бензальдегид на никелевом аноде в присутствии окиси меди в водном растворе натриевой соли бензолсульфокислоты почти с количественным выходом окисляется до бензойной кислоты [204]. Кетоны при окислении образуют смесь карбоновых кислот. Так, при окислении ацетофенона получается смесь фумаровой и малеиновой кислот. Бензойное ядро при этом полностью разрушается [205].

Бензоин на аноде подвергается ступенчатому окислению в соответствии со следующей схемой [206, 207]:

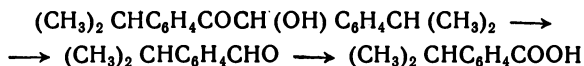


Первой стадией окисления бензоина является образование бензила. В солянокислом растворе бензил может быть получен

с высоким выходом [206]. Бензоинэтиловый эфир окисляется в серной кислоте до бензойной кислоты [208]:



Метилловый эфир окисляется точно таким же образом. В тех же условиях кумоин может быть окислен до куминовой кислоты:

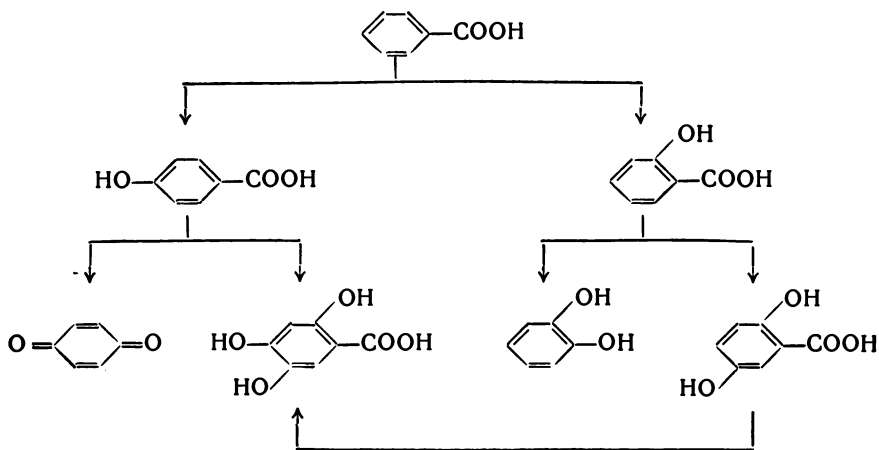


Определенный интерес представляет процесс электрохимического окисления антрахинона с образованием смеси ализарина и хинизарина с выходом 90%. В этом процессе образуются также небольшие количества пурпурина и ализарин-цианина, являющихся продуктами дальнейшего окисления [184, 209]. Протекающие процессы представлены на схеме окисления антрацена (см. стр. 344).

3.4. Кислоты

В процессе анодного окисления ароматических карбоновых кислот может происходить гидроксирование ядра или окисление боковых цепей. Гидроксирование обычно протекает в орто- или пара-положении по отношению к карбоксильной группе. Затем следует дальнейшее гидроксирование и в конечном итоге разрушение бензойного ядра.

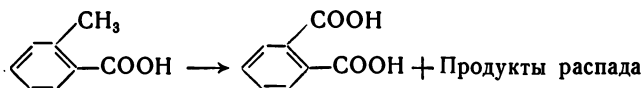
Процесс окисления бензойной кислоты может быть выражен следующей схемой [160, 210]:



Выделение какого-либо одного соединения невозможно, что ограничивает препаративные возможности метода.

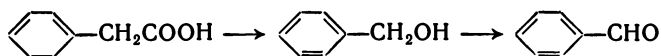
3. Ароматические соединения

Некоторый препаративный интерес представляет собой окисление *o*-толуиловой кислоты, при котором с выходом около 5% образуется фталевая кислота [169]:

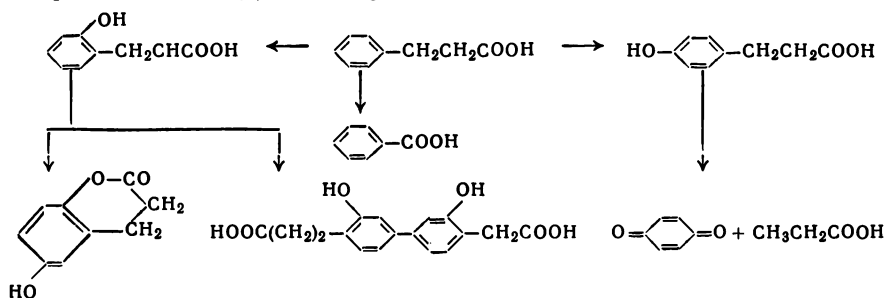


При подобных условиях электролиза *n*-толуиловая кислота образует терефталевую кислоту с выходом около 14% [169, 211—213].

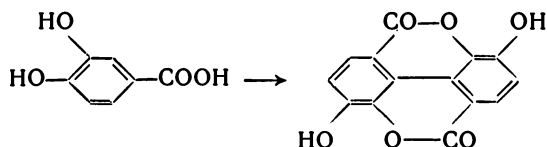
Фенилуксусная кислота окисляется до бензальдегида [214, 215], промежуточной ступенью окисления является бензиловый спирт:



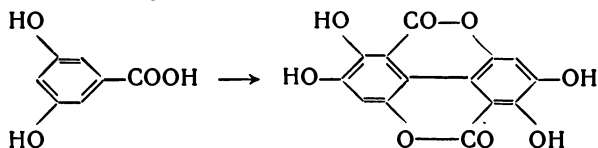
Процессы, протекающие при окислении гидрокоричной кислоты [216, 217], могут быть представлены следующей схемой:



Протокатехиновая кислота окисляется до кателлаговой кислоты:

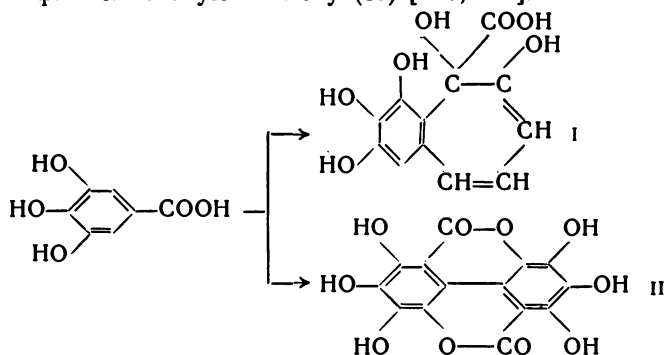


Симметричная *m*-диоксибензойная кислота по аналогичной реакции окисляется в «резофлавин» [218, 219]:



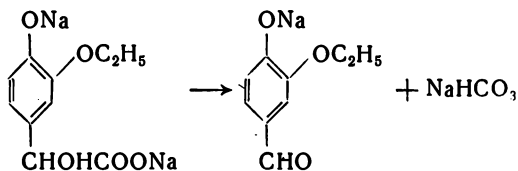
Галловая кислота в растворе ацетата натрия с выходом 34% образует пурпурогаллинкарбоновую кислоту (I), а в сернокислом

растворе — флавеллеговую кислоту (II) [220, 221]:



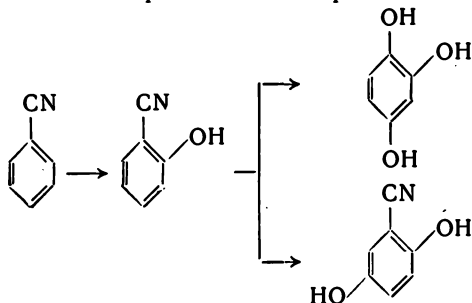
Механизм образования этих соединений подробно не исследовался.

Анодным окислением натриевой соли 4-окси-3-этоксифенил-глиоксиловой кислоты с высоким выходом может быть приготовлено производное ванилина [222]:

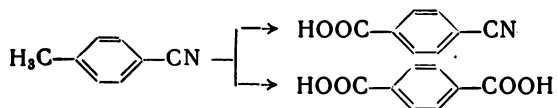


3.5. Нитрилы

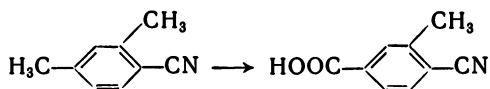
Введение нитрильной группы в ароматическое ядро мало меняет его реакционную способность. В большинстве случаев сама нитрильная группа не участвует в окислительных процессах. Так, при окислении бензонитрила на платиновом аноде или аноде из двуокиси свинца [223] образуются 1,2,4-триоксibenзол и 2,5-диоксibenзонитрил, а также продукты деструктивного разрушения: углекислый газ, аммиак, бензойная кислота и т. п. Ниже представлена общая схема протекающих процессов:



При окислении *n*-толунитрила образуются *n*-цианбензойная (37%) и терефталевая кислоты:



Совершенно аналогично до соответствующих цианкислот окисляются *o*- и *m*-толунитрилы с выходом соответственно 6,2 и 28,0%. 2,4-Диметилбензонитрил в сернокислом растворе окисляется до 3-метил-4-цианбензолкарбоновой кислоты [224]:



3.6. Амины

Ароматические амины окисляются на платиновом аноде с образованием разнообразных продуктов. Детальное исследование кинетики окисления анилина на платиновом аноде предпринято Хомутовым [225—230], который установил, что процесс электрохимического окисления анилина начинается при потенциалах менее положительных, чем потенциал выделения кислорода в тех же самых условиях. Характерно, что при проведении электролиза при постоянном потенциале плотность тока резко возрастает по мере течения процесса (рис. 117).

При этом изменение тока ΔI во времени пропорционально количеству прошедшего электричества Q и концентрации амина c_a в растворе:

$$\Delta I = k c_a Q$$

Отмеченное явление свидетельствует о том, что продукты окисления анилина, накапливающиеся у поверхности электрода, ускоряют скорость электрохимической реакции, т. е. реакция электроокисления анилина носит автокаталитический характер.

В установившемся режиме скорость электрохимического процесса является сложной функцией потенциала электрода (рис. 118). Имеется зона потенциалов анода, где окислительный процесс либо не идет совершенно, либо его интенсивность значительно ослабевает. Наличие этих двух ветвей — одной, лежащей в области потенциалов, меньших, чем потенциал выделения кислорода, и другой, лежащей в области потенциалов анода более высоких, чем потенциал выделения кислорода, отделенных друг от друга зоной потенциала, где окислительный процесс

не происходит или ослаблен, — может служить основанием для предположения о двух механизмах электрохимического окисления анилина в кислой среде.

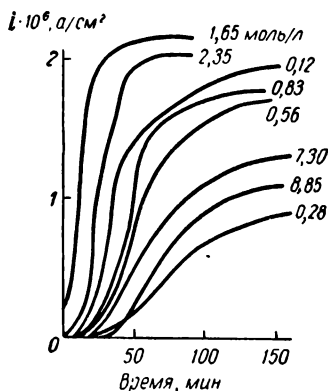


Рис. 117. Зависимость плотности тока окисления анилина при постоянном потенциале в растворах серной кислоты различной концентрации от продолжительности процесса.

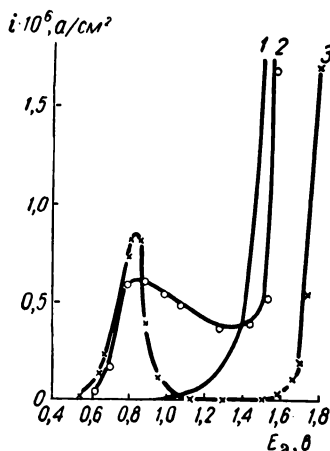


Рис. 118. Поляризационные кривые окисления анилина на различных анодах (концентрация анилина 0,01 моль/л): 1 — свинец; 2 — уголь; 3 — платина.

При изменении концентрации серной кислоты в растворе скорость анодного процесса проходит через ярко выраженный максимум (рис. 119). По мнению Хомутова [230], наличие максимума вызвано тем, что окисление анилина сопровождается отщеплением протона.

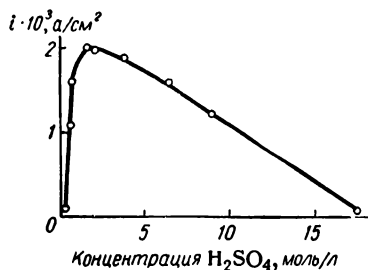


Рис. 119. Зависимость величины предельной плотности тока окисления анилина от концентрации серной кислоты (концентрация анилина 0,35 моль/л).

Удаление протона с поверхности электрода — стадия, определяющая суммарную скорость анодного процесса. В области концентраций серной кислоты порядка 2 моль/л подвижность гидроксониевых ионов максимальна, что и обуславливает наибольшую скорость окисления анилина в растворах данной концентрации.

Поляризационная кривая анилина на платиновом аноде имеет отчетливый перегиб (рис. 120). В процессе электролиза в условиях, отвечающих нижней ветви поляризационной кривой, наблюдается

только окисление анилина на аноде. Образование же кислорода и хинона в этих условиях не отмечено. При электролизе в условиях, отвечающих верхней ветви поляризационной кривой, наблюдается одновременное окисление анилина и выделение кислорода. В анодном пространстве образуется темный твердый продукт и небольшое количество хинона [227]. Присутствие солей марганца, хрома, ванадия и церия не оказывает существенного влияния на характер поляризационных кривых, а следовательно, и на характер токообразующего процесса, однако при введении этих добавок выход хинона значительно повышается.

В соответствии с представлениями Хомутова электроокисление анилина является многоступенчатым процессом, включающим ряд промежуточных стадий [230].

Окисление ароматических аминов в водных растворах на вращающемся платиновом и угольном анодах может быть использовано для их количественного определения [231—237].

Обычно при электролизе водных растворов анилина на платиновом аноде основной продукт окисления — анилиновый черный [238—240]. В случае добавления в раствор, подвергаемый электролизу, «переносчиков» кислорода — солей марганца, хрома и ванадия — главным продуктом окисления является хинон [241—244]. При соблюдении определенных условий основным продуктом окисления может быть *n*-аминофенол [245—246] или *N*-фенил-*n*-фенилендиамин [247], т. е. общая схема окисления анилина может быть представлена в следующем виде:

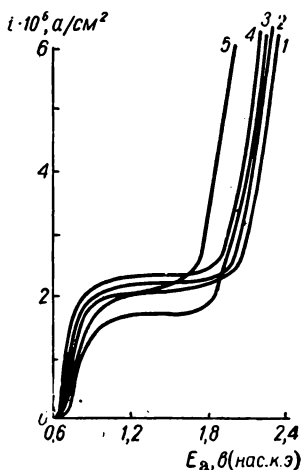
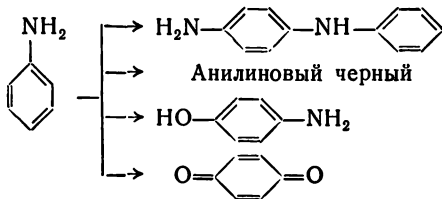


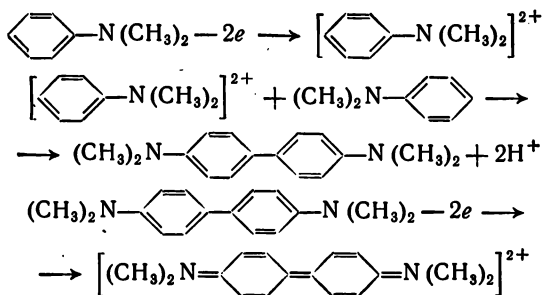
Рис. 120. Поляризационные кривые окисления анилина в растворах серной кислоты:

без катализатора — 1; в присутствии солей церия — 2; хрома — 3; ванадия — 4; марганца — 5.



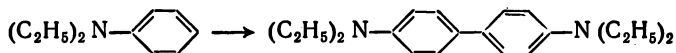
В результате электрохимического окисления диметиланилина образуется *N,N*-тетраметилбензидин с небольшими примесями диметилоксиаминобензола, *n*-диметилоксиаминофенола и

N, N-триметилфенил-*n*-фенилендиамин [248—252]. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что конечным продуктом окисления диметиланилина является устойчивый в растворе катион дихинондиимина, образование которого протекает с участием двух электронов по следующему механизму:

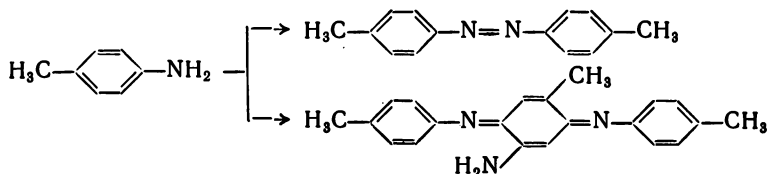


Измерением радиоактивности продуктов электроокисления диметиланилина, полностью или частично меченного тритием, показано, что при окислении диметиланилина димеризация протекает в основном в пара-пара-положении и при этом лишь в незначительных количествах образуется *o-n*-изомер.

При окислении диэтиланилина с удовлетворительным выходом приготовлен *N, N, N', N'*-тетраэтилбензидин [253]:

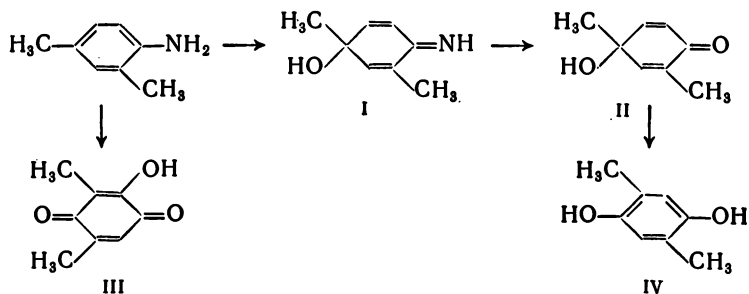


o- и *n*-Толуидины при анодном окислении образуют окрашенные продукты, состав которых не изучался [254]. *n*-Толуидин на железном аноде в щелочной среде может быть окислен до азотула и соединения, содержащего хиноидную группировку [255]:

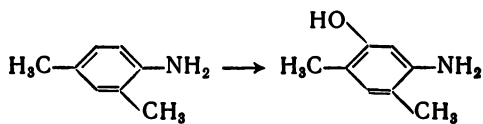


При окислении *m*-ксилидина в сернокислом растворе получают смесь, содержащую примерно 50% 2,4-диметилхинолимина (I), 20—30% 2,4-диметилхинола (II) и небольшое количество

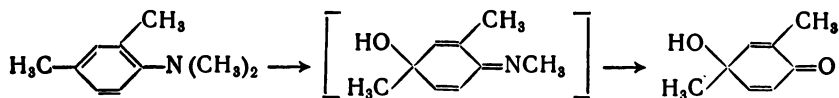
3-окси-2,6-диметилхинона-1,4 (III). При повышенных температурах в качестве основного продукта получается 2,5-диметилгидрохинон (IV) [256]:



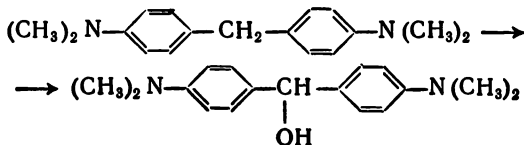
В концентрированной серной кислоте аминогруппа, по-видимому, не изменяется и в качестве основного продукта реакции получается 2,4-диметил-5-аминофенол:



N,N-Диметил-*m*-ксилидин в сернокислом растворе окисляется до 2,4-диметилхинола [256]:

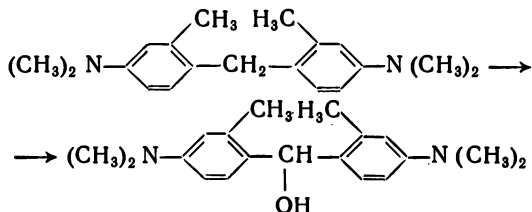


В *N,N,N',N'*-тетраметил-4,4'-диаминдифенилметане протекает окисление метиленовой группы с образованием соответствующего бензгидрола [257, 258]:

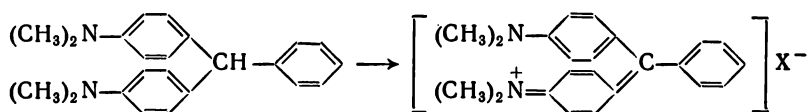


Замена метильных групп при азоте на этильные не изменяет реакционной способности вещества.

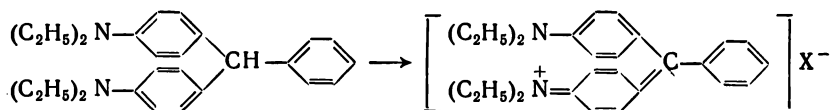
Существенно не влияют метильные группы, введенные в ароматическое ядро. *N, N, N', N'*-Тетраметил-4,4'-диамин-2,2'-диметилдифенилметан также окисляется до соответствующего бензгидрола [259]:



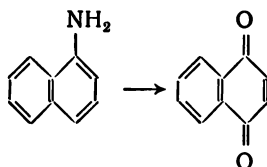
Лейкооснование малахитового зеленого в присутствии солей уранила с хорошим выходом может быть окислено до малахитового зеленого [260, 261]:



Электрохимическим путем из соответствующего лейкооснования получен бриллиантовый зеленый [262]:



α -Нафталинамин при электролитическом окислении теряет аминогруппу и образует α -нафтохинон [263]:

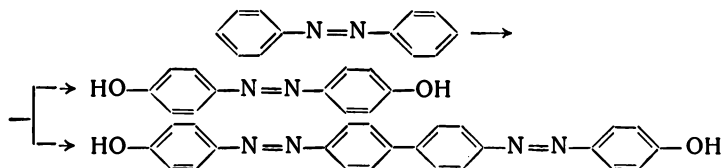


Установлено, что основным продуктом электрохимического окисления 4-амино-4'-метоксианилина является дифенохинон-имин [264]:

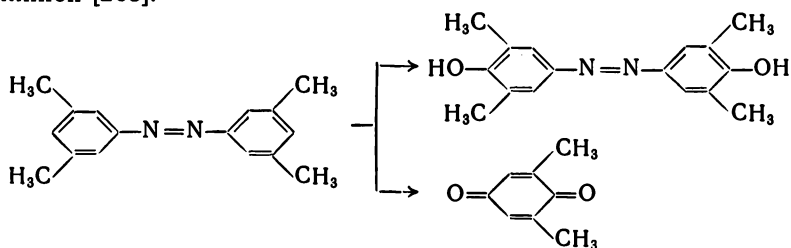


3. Ароматические соединения

Азогруппа как таковая устойчива к анодному окислению, поэтому при окислении ароматических азосоединений протекает только гидроксилирование бензойного ядра. Азобензол при окислении на платиновом аноде образует 4,4'-диоксиазобензол и дифенил-4,4'-бис (азо-4,4'-фенол) [265—267]:

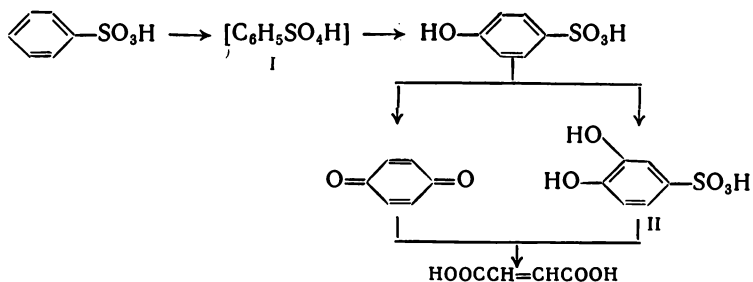


Тетраметилазобензол окисляется до соответствующего диокси-производного. В качестве побочного продукта образуется 2,6-диметилхинон [268]:

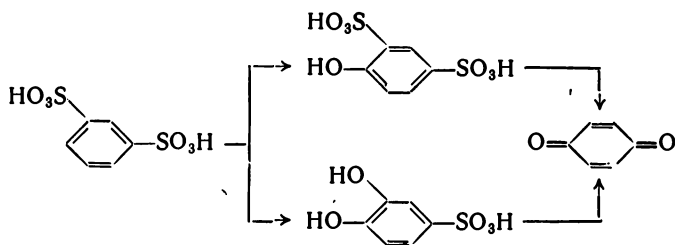


3.7. Сульфокислоты

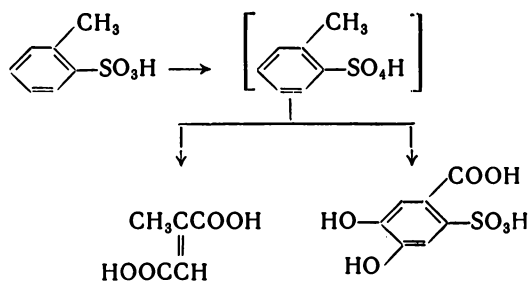
Ароматические сульфокислоты при анодном окислении гидроксилируются. Например, бензолсульфокислота в кислой среде образует пирокатехинсульфокислоту (II) [269—271]. Среди других продуктов окисления идентифицированы хинон и фумаровая кислота; предполагается, что окисление сульфокислот протекает через промежуточную стадию образования надкислоты (I):



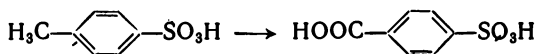
Аналогично протекает окисление *m*-бензолдисульфокислоты [272]:



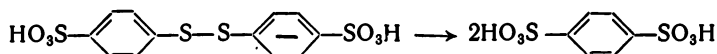
Окисление *o*-толуолсульфокислоты может быть выражено следующей схемой [270]:



n-Толуолсульфокислота в тех же условиях окисляется до *n*-сульфобензойной кислоты [273]:

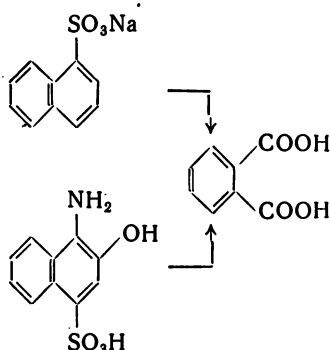


При окислении дифенилдисульфиддисульфокислоты-4,4' происходит расщепление связи S—S и образование *n*-бензолдисульфокислоты, выход которой достигает 88% [272]:



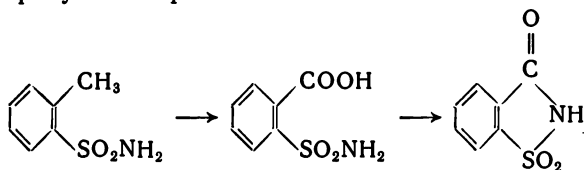
Натриевая соль α -нафталинсульфокислоты, а также 1-амино-2-оксинафталинсульфокислота-4 при анодном окислении образуют

фталевую кислоту [274]:



В заключение следует отметить, что попытки электрохимического окисления фенолдисульфокислот не привели к какому-либо определенному соединению. На аноде получена сложная смесь продуктов деструктивного окисления [272].

Рассматривая окисление ароматических сульфокислот, нельзя не остановиться на анодном окислении *o*-толуолсульфамида до сахарина. В этом процессе сульфамид окисляется до *o*-сульфамидбензойной кислоты, которая в результате внутримолекулярной конденсации образует сахарин:



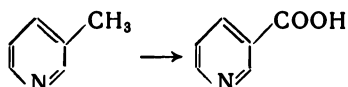
Ввиду того, что сахарин является весьма распространенным фармацевтическим препаратом, изучению этого процесса посвящено значительное количество исследований. Известны многочисленные попытки осуществить электрохимический синтез сахарина [275—284]. Установлено, что на платиновом аноде этот процесс можно реализовать при 60°С в 2—н. растворе карбоната натрия [281]. Добавление в реакционную среду сернистой кислоты позволяет повысить выход сахарина по веществу до 75% [279—280]. Позднее было установлено, что окисление *o*-толуолсульфамида может быть с успехом осуществлено на свинцовом аноде [282—284]. Для уменьшения коррозии анода рекомендуется продувать раствор сжатым воздухом для освобождения его от углекислого газа: рН раствора поддерживается 9,8—11,4 периодическим добавлением

0,5 н. серной кислоты. Отмечается, что добавление в раствор окиси сурьмы повышает выход сахараина до 80% [278]. С достижением таких высоких показателей электрохимический метод получения сахараина приобретает практическое значение.

4. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

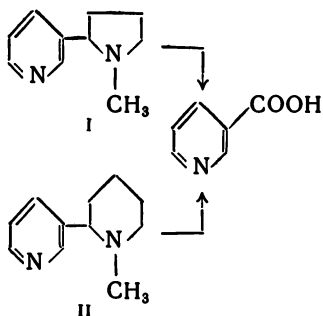
Окислением гетероциклических соединений в некоторых случаях могут быть получены карбоновые кислоты.

α -, β -, γ -Пиколины в сернокислом растворе на свинцовом аноде с удовлетворительным выходом могут быть окислены до соответствующих кислот [285—289]. Особое значение имеет реакция окисления β -пиколина до никотиновой кислоты:



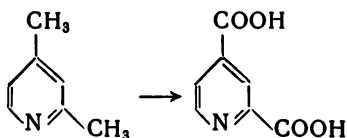
В 30% серной кислоте при температуре 40—45°С эта реакция протекает с выходом по веществу, достигающим 60%. Максимальный выход получается при прохождении через раствор 150—200% от теоретического количества электричества [290—292]. Показана возможность приготовления никотиновой кислоты из технического сырья [293]. Электрохимический метод получения никотиновой кислоты имеет практическое значение, так как этот препарат применяется в медицине в качестве витамина РР, а также служит промежуточным продуктом в производстве кордиамина.

Никотиновая кислота также может быть получена (с выходом около 18%) окислением на платине или двуокиси свинца сернокислых растворов никотина (I) [294, 295] или *N*-метиланабазина (II) [297]:

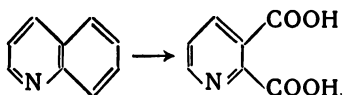


4. Гетероциклические соединения

Аналогично пиколинам окисляется α , γ -лутидин [296]; выход лутидиновой кислоты по веществу около 22%:



Примерно в тех же условиях, но с добавкой в качестве «переносчика» кислорода иона ванадия, может быть осуществлено электроокисление хинолина с образованием хинолиновой кислоты [285, 289, 298, 299]:

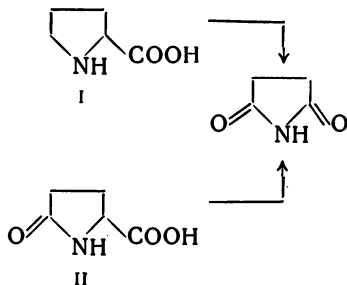


Ниже представлены выходы хинолиновой кислоты и ее некоторых замещенных, полученных в подобных условиях [298]:

Кислота	Выход, %
Хинолиновая	44
5-Бромхинолиновая	75
5-Хлорхинолиновая	54
5-Фторхинолиновая	26

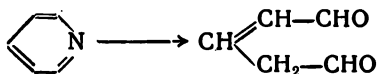
2-4-Хлорхинолины в этих же условиях образуют полимерные продукты.

Пролин (I) и пирролидонкарбоновая кислота (II) окисляются на платиновом аноде до сукцинимиды [300, 301]:

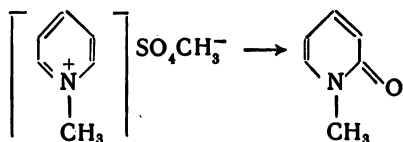


Кольца пиридина [302] и пиперидина [303] при окислении размыкаются. Из пиридина получена на аноде из двуокиси свинца смесь глутаровой и янтарной кислот, а окислением на платиновом

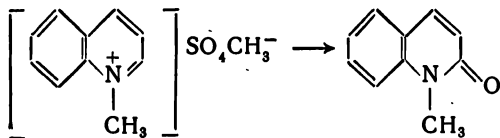
аноде — 2,3-пентен-1,5-диаль, выделенный в форме анилида:



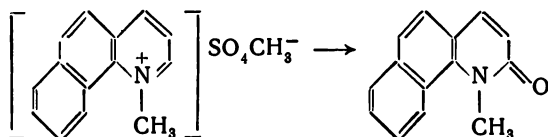
Интересные исследования проведены Фишером [304—306] по окислению четвертичных солей пиридиния, хинолиния, нафтохинолиния и акридиния. Окисление проводилось в щелочной среде на железном аноде в присутствии феррицианида калия. В этих условиях СН-группа, близлежащая к атому азота, окисляется до карбонильной, причем четвертичная соль переходит в третичный амин. Это своеобразное окисление может быть проиллюстрировано следующими примерами. При окислении в этих условиях метилсульфата *N*-метилпиридиния приготовлен *N*-метил- α -пиридон [304—306]:



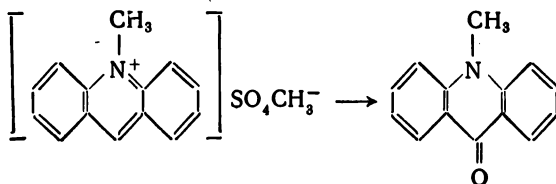
Сульфат *N*-метилхинолиния окисляется до *N*-метил- α -хинолона [304]:



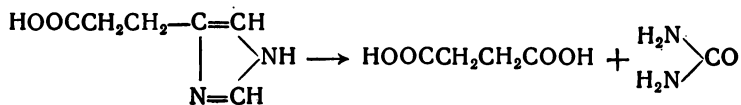
Из сульфата *N*-метил- α -нафтохинолиния получен *N*-метил- α -нафтохинолон [305]:



Сульфат *N*-метилакридиния окисляется в *N*-метилакридон:

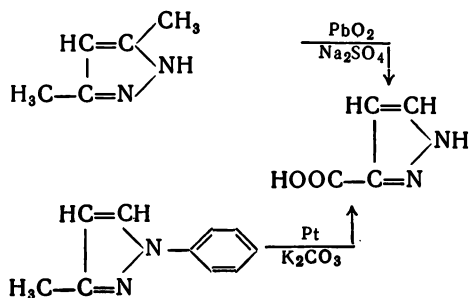


Ядро имидазола разрушается при окислении на аноде из двуокиси свинца. Например, имидазолпропионовая кислота при окислении образует янтарную кислоту и мочевины [307]:

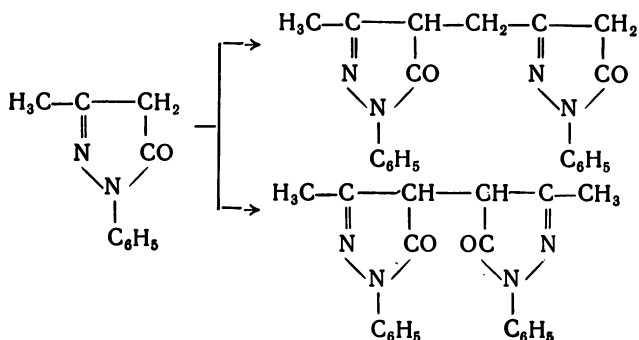


Гистидин образует малоновую кислоту, аммиак, углекислый газ и меланин [308].

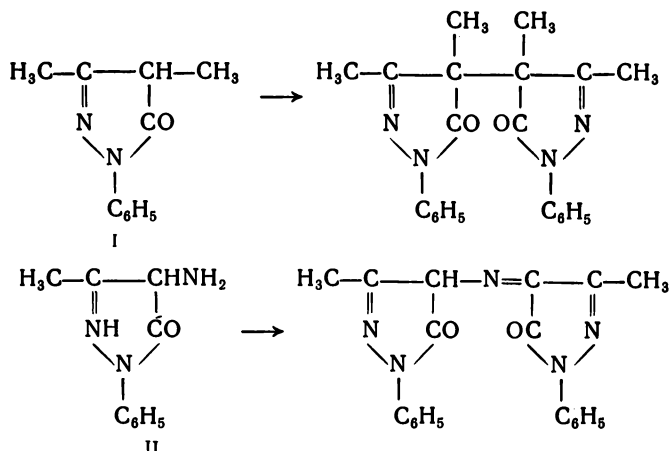
В противоположность имидазолу ядро пиразола устойчиво к анодному окислению. 3,5-Диметилпиразол, а также 1-фенил-3-метилпиразол электролитически могут быть окислены до пиразол-3-карбоновой кислоты [309]:



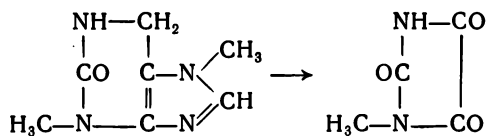
Кроме того, при электролизе замещенных пиразолонов наблюдается интересная реакция окислительной димеризации [309, 310]. 1-Фенил-3-метилпиразолон-5 образует смесь 4-метил-3,4'-метилен-бис-1,1'-фенилпиразолона-5,5' и бис-1-фенил-3-метилпиразолона-5:



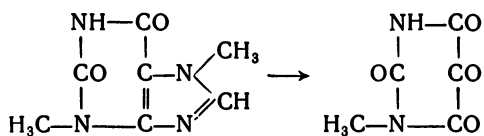
Аналогично с образованием димерных продуктов окисляются 1-фенил-3,4-диметилпиразолон (I) и 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолон-5 (II):



В литературе рассмотрено несколько случаев электрохимического окисления производных барбитуровой кислоты [311—313]. Дезокситеобромин окисляется в метилпарабановую кислоту [311]:



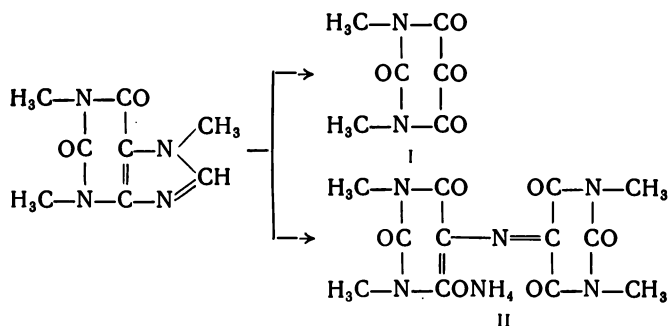
По аналогичной реакции дезоксикофеин образует диметилпарабановую кислоту с выходом порядка 11,6%. Основным продуктом окисления теобромина является метилаллоксан, выход которого достигает 60%:



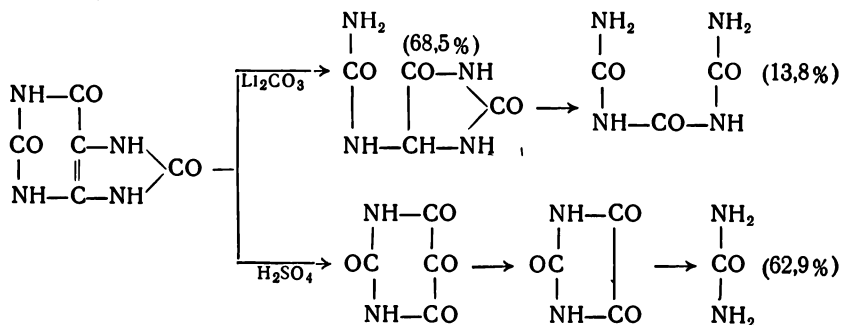
Побочными продуктами реакции являются мочевины и метилпарабановая кислота.

Литература

Кофеин образует диметилаллоксан (I) на аноде из двуокиси свинца и димерный продукт (II) на платиновом аноде [311, 312]:



Мочевая кислота окисляется в щелочной среде с образованием аллантиона и карбонилдимочевины; в кислой среде образуются аллоксан и парабановая кислота:



Бруцин $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ на аноде из двуокиси свинца в серноуксусном растворе окисляется до дегидробисапометилбруцина [313]. Окислением фурфурола может быть приготовлена смесь малеиновой и янтарной кислот [314, 315].

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Lund, Acta Chem. Scand., 11, 1323 (1957).—2. W. Neikam, G. D. Dimeler, M. Desmond, J. Electrochem. Soc., 111, № 10, 1190 (1964).—3. E. Pysh, N. Yang, J. Am. Chem. Soc., 85, 2124 (1963).—4. K. Watanabe, J. Chem. Phys., 26, 542 (1957).—5. H. Chambers, A. Tantom, Ind. Eng. Chem., 52, 295 (1960).—6. H. Dahms, J. Bockris, J. Electrochem. Soc., 111, 728 (1964).—7. M. Green, J. Weber, V. Drazie, J. Electrochem. Soc., 111, 721 (1964).—8. H. Binder, A. Köhling, H. Krupp, K. Richter, G. Sandstede, J. Electrochem. Soc., 112, 355 (1965).—9. C. Joung, R. Rozelle, Fuel Cells, 2, 216 (1961).—10. V. Jose, V. Long, J. Appl. Chem., 14 (2), 64 (1964).

11. R. Jasinski, J. Huff, S. Tomter, L. Swette, Ber. Bunsenges. phys. Chem., **68**, 400 (1964).—12. J. Bockris, Trans. Faraday Soc., **61**, 2531 (1965).—13. I. Athanasu, Bull. chim. pure aplic., **31**, 75 (1929).—14. I. Athanasu, Ber., **64**, 252 (1931).—15. C. Nabuco de Araujo, Chimica, Rio de Janeiro, **1**, 281 (1933); Chem. Zbl., **1**, 3394 (1934).—16. M. Yokoyama, Bull. Chem. Soc. Japan, **8**, 71 (1933).—17. F. Fichter, G. Shetty, Helv. Chim. Acta, **20**, 1304 (1937).—18. A. Renard, Compt. rend., **90**, 531 (1880).—19. A. Renard, Ber., **13**, 932 (1880).—20. E. Müller, F. Hochstetler, Z. Elektrochem., **20**, 367 (1914).
21. E. Müller, Z. Elektrochem., **27**, 563 (1921).—22. Г. А. Мартинюк, А. И. Шлыгин, ЖФХ, **32**, 164 (1958).—23. Г. А. Богдановский, А. И. Шлыгин, ЖФХ, **31**, 2428 (1957).—24. Г. А. Богдановский, А. И. Шлыгин, ЖФХ, **33**, 1769 (1959).—25. Г. А. Богдановский, А. И. Шлыгин, ЖФХ, **34**, 57 (1960).—26. А. К. Королев, А. И. Шлыгин, ЖФХ, **36**, 315 (1962).—27. А. И. Шлыгин, Г. А. Богдановский, Труды IV совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 282.—28. В. И. Гинзбург, ЖФХ, **33**, 1504 (1959).—29. Чжоу Шао-минь, Acta scient. natur. Univ. amoienensis, № 2, 51 (1957).—30. В. С. Даниель-Бек, Г. В. Витвицкая, ЖПХ, **37**, № 8, 1724 (1964).
31. А. Н. Фрумкин, Б. И. Подловченко, ДАН СССР, **150**, 349 (1953).—32. Х. Лал, О. А. Петрий, Б. И. Подловченко, ДАН СССР, **158**, 1416 (1964).—33. S. Gilman, J. Phys. Chem., **68**, 70 (1964).—34. J. Giner, Electrochim. Acta, **9**, 63 (1964).—35. S. Oxley, G. Johnson, B. Buzalski, Electrochim. Acta, **9**, 897 (1964).—36. M. Breiter, Electrochim. Acta, **8**, 973 (1963).—37. R. Rightmire, R. Rowland, D. Boos, D. Peals, J. Electrochem. Soc., **111**, № 2, 242 (1964).—38. H. Laitinen, G. Kuke, J. Electrochem. Soc., **107**, 779 (1960).—39. Г. В. Витвицкая, В. С. Даниель-Бек, ЖПХ, **38**, 1043 (1961).—40. K. Elbs, O. Brunner, Z. Elektrochem., **4**, 604 (1900).
41. А. С. Войткевич, Труды ВНИИСНДВ, Пищепромиздат, 1954.—42. Б. Ершов, Г. Пятницкая, Новости техники, **9**, 29 (1940).—43. М. Я. Фиошин, Э. А. Джафаров, ДАН Аз. ССР, **21**, № 5, 25 (1965).—44. V. Wolf, Ber., **87**, 668 (1954).—45. H. Isbell, H. Frush, J. Res. NBS, **6**, 1145 (1931).—46. H. Isbell, Пат. США 1976731, 1931.—47. H. Isbell, H. Frush, F. Bates, Ind. Eng. Chem., **24**, 375 (1932).—48. M. Steiger, Helv. Chim. Acta, **19**, 191 (1936).—49. C. Fink, D. Summers, Trans. Electrochem. Soc., **74**, 638 (1938).—50. E. Cook, R. Mayor, J. Am. Chem. Soc., **57**, 773 (1935).
51. Пат. США 2502472, 1950.—52. Герм. пат. 555811, 1929.—53. М. Я. Фиошин, Н. Г. Бахчисарайцын, Э. А. Джафаров, Азерб. хим. ж., № 7, 153 (1962).—54. П. И. Радченко, ЖПХ, **10**, 683 (1937).—55. П. И. Радченко, ЖПХ, **13**, 1348 (1940).—56. A. Renard, Ann. chim. et phys., (5) **17**, 290 (1879).—57. O. Dony-Henault, Z. Elektrochem., **6**, 541 (1900).—58. A. Renard, Compt. rend., **80**, 105, 236 (1875).—59. F. Fichter, Z. Elektrochem., **18**, 651 (1912).—60. F. Fichter, K. Stutz, F. Grieshaber, Verh. Natur. Ges. Basel, **23**, 252 (1912).
61. B. Szilard, Z. Elektrochem., **12**, 393 (1906).—62. J. Habermann, Monatsh., **7**, 529 (1886).—63. G. Glacomello, Gazz. chim. ital., **66**, 350 (1936).—64. G. Glacomello, Gazz. chim. ital., **65**, 546 (1935).—65. Connell, Phil. Mag., **17**, 353 (1840).—66. Becquerel, Compt. rend., **81**, 1002 (1875).—67. Schlötter, Dissertation, München, 1902.—68. P. Askenasy, R. Leiser, N. Grunstein, Z. Elektrochem., **15**, 846 (1909).—69. G. Zeller, Trans. Electrochem. Soc., **92**, 335 (1947).—70. Франц. пат. 1331332, 1963; РЖХим., 4Н24П (1965).
71. S. Mizuno, J. Electrochem. Soc. Japan, Overseas Ed., **29**, № 1, 31 (1961).—72. Пат. США 2786022, 1957; С. А., **51**, 9381в (1957).—73. Англ. пат.

767041, 1957; С. А., 51, 12711 (1957). — 74. Пат. ФРГ 931409, 1955; РЖХим, № 2, пат. вып. 105970 (1960). — 75. Герм. пат. 118607, 1900; Z. Elektrochem., 7, 876 (1901). — 76. Герм. пат. 128855, 1901. — 77. Герм. пат. 217555, 1908. — 78. Герм. пат. 297019, 1915. — 79. Герм. пат. 166357, 1902. — 80. W. Löb, Pulvermacher, Biochem. Z., 17, 343 (1909).

81. W. Löb, Z. Elektrochem., 16, 1 (1910). — 82. O. Brown, Chem. Eng. News, 25, 249 (1872). — 83. Naumené, Compt. rend., 101, 1156 (1895). — 84. Герм. пат. 140318, 1900. — 85. S. Gladstone, Tribe, Chem. Eng. News, 47, 277 (1883). — 86. G. Neuberg, Biochem. Z., 7, 527 (1908). — 87. Франц. пат. 931531, 1946. — 88. Франц. пат. 931532, 1946. — 89. Пат. США 2960452, 1960. — 90. Англ. пат. 124925, 1919.

91. G. Heimrod, P. Levene, Ber., 41, 4443 (1908). — 92. H. Law, J. Chem. Soc., 87, 198 (1908). — 93. H. Law, Perkin, Trans. Faraday Soc., 1, 31 (1904). — 94. W. Bradt, C. Opp, Trans. Electrochem. Soc., 35, 237 (1931). — 95. В. Г. Хомяков, Н. Г. Бахчисарайцян, А. П. Томилов, Труды IV совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 287. — 96. В. Г. Хомяков, Н. Г. Бахчисарайцян, А. П. Томилов, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. XXVI, 1959, стр. 191. — 97. F. Pirrone, Gazz. chim. ital., 66, 244 (1936). — 98. R. Daro, Ch. Mann, Anal. Chem., 35, 677 (1963). — 99. Ch. Mann, Anal. Chem., 35, 677 (1963). — 100. S. Mizuno, J. Electrochem. Soc. Japan, Overseas Ed., 29, № 1, 27 (1961).

101. S. Mizuno, J. Electrochem. Soc. Japan, Overseas Ed., 28, № 10, 280 (1960). — 102. S. Mizuno, J. Electrochem. Soc., Japan, Overseas Ed., 29, № 1, 33 (1961). — 103. S. Mizuno, J. Electrochem. Soc., Japan, Overseas Ed., 29, № 2, E 112 (1961). — 104. V. Schneider, Ber., 56, 2460 (1923). — 105. D. Couch, Electrochim. Acta, 9, 327 (1964). — 106. Герм. пат. 147943, 1902. — 107. O. Kühling, Ber., 38, 1638 (1905). — 108. C. Neuberg, Biochem. Z., 17, 276 (1909). — 109. F. Fichter, M. Schmid, Helv. Chim. Acta, 3, 704 (1920). — 110. E. Baur, Z. Elektrochem., 42, 285 (1936).

111. F. Fichter, F. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 7, 167 (1924). — 112. F. Fichter, F. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 7, 171 (1924). — 113. F. Fichter, M. Schmid, Helv. Chim. Acta, 3, 710 (1920). — 114. Y. Takayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 11, 138 (1936). — 115. Y. Takayama, T. Harada, S. Miduno, Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 442 (1937). — 116. Y. Takayama, S. Miduno, Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 338ff (1937). — 117. Y. Takayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 8, 125ff (1933). — 118. Япон. пат. 2875 (50); С. А., 47, 2770d (1953). — 119. C. Neuberg, Biochem. Z., 7, 527 (1908). — 120. C. Neuberg, L. Scott, S. Lachmann, Biochem. Z., 24, 159 (1910).

121. Y. Takayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 8, 178 (1933). — 122. M. Nicholson, J. Am. Chem. Soc., 76, 2539 (1954). — 123. M. Nicholson, Anal. Chem., 27, 1364 (1955). — 124. H. Drushel, J. Muller, Anal. Chem., 29, 1456 (1957). — 125. Пат. США 3200054, 1965; С. А., 63, 11023 (1965). — 126. J. Bilton, Bull. Soc. chim. France, 1961, 1923. — 127. Н. Н. Нечипоренко, ЖПХ, 29, 1377 (1956). — 128. K. Okamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 920 (1961). — 129. Пат. США 2521147, 1950. — 130. J. Loveland, G. Dimeler, Anal. Chem., 33, 1196 (1961).

131. A. Renard, Compt. rend., 91, 175 (1880). — 132. L. Gattermann, F. Friedrichs, Ber., 27, 1542 (1894). — 133. Герм. пат. 117251, 1899. — 134. R. Kempf, J. prakt. Chem., (2) 83, 329 (1911). — 135. Герм. пат. 252759, 1911. — 136. F. Fichter, R. Stocker, Ber., 47, 2012 (1914). — 137. H. Inoue, M. Shikata, J. Chem. Soc. Japan, 24, 567 (1921). — 138. A. Seyewetz, G. Miodon, Bull. Soc. chim. France, (4) 33, 443ff (1923). — 139. R. Ardhibald, Trans. Roy. Soc. Canada, (3) 26, 111, 69 (1932). — 140. Герм. пат. 614041, 1932.

141. J. Shipley, M. Rogers, Can. J. Res., (B) 17, 147 (1939).—142. З. М. Чебрикова, М. А. Лошкарев, Труды Днепропетр. химико-техн. ин-та, 1959.—143. Пат. США 2285854, 1942.—144. F. Fichter, M. Adler, Helv. Chim. Acta, 9, 279 (1926).—145. J. Chosh, S. Bhattacharyya, M. Muthanna, M. Mitra, J. Sci. Ind. Res. (India), 11B, 356 (1952).—146. F. Fichter, P. Lotter, Helv. Chim. Acta, 8, 438 (1926).—147. H. Law, F. Perkin, Trans. Faraday Soc., 1, 31 (1905).—148. H. Law, F. Perkin, Chem. Eng. News, 92, 66 (1905).—149. H. Law, F. Perkin, J. Chem. Soc., 91, 258 (1907).—150. F. Perkin, Pract. Methods of Electrochemistry, New York, 1905, p. 297.
151. F. Fichter, Z. Elektrochem., 19, 781 (1913).—152. F. Fichter, R. Stocker, Ber., 47, 200 (1914).—153. F. Fichter, F. Ackermann, Helv. Chim. Acta, 2, 595 (1919).—154. A. Merzbacher, E. Smith, J. Am. Chem. Soc., 22, 723 (1900).—155. K. Puls, Chem. Ztg., 25, 263 (1901).—156. F. Fichter, H. Sunderauf, A. Goldach, Helv. Chim. Acta, 14, 249 (1931).—157. C. Mann, P. Paulson, Trans. Electrochem. Soc., 47, 101 (1925).—158. R. McKee, J. Heard, Trans. Electrochem. Soc., 65, 328 (1934).—159. R. Mitchell, Trans. Electrochem. Soc., 56, 495, 511 (1929).—160. F. Fichter, E. Uhl, Helv. Chim. Acta, 3, 22 (1920).
161. Герм. пат. 189178, 1902.—162. В. Плотников, И. Кацнельсон, С. Фридман, Вестн. АН УССР, сер. хим., 1, 133 (1934).—163. S. Koidzumi, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 11A, 383 (1928).—164. K. Ono, Helv. Chim. Acta, 10, 45 (1927).—165. B. Dey, R. Maller, J. Sci. Ind. Res. (India), 12B, 225 (1953).—166. J. Kato, M. Sakuma, Япон. пат. 1625, 1952; С. А., 47, 5826 (1953).—167. C. Thatcher, Trans. Electrochem. Soc., 45, 33 (1924).—168. A. Brown, O. Brown, Trans. Electrochem. Soc., 75, 393 (1939).—169. F. Fichter, G. Crisard, Helv. Chim. Acta, 4, 928 (1921).—170. K. Ono, J. Chem. Soc. Japan, 42, 38, 559 (1921).
171. E. White, A. Lowy, Trans. Electrochem. Soc., 62, 9 (1932).—172. A. Panchaud de Bottens, Z. Elektrochem. 8, 673 (1902).—173. F. Fichter, S. Herzbein, Helv. Chim. Acta, 11, 1264 (1928).—174. Герм. пат. 152063, 1902.—175. A. Fontana, F. Perkin, Z. Elektrochem., 11, 99 (1904).—176. Герм. пат. 172654, 1903.—177. Пат. США 823435, 1905.—178. Le Blanc, Z. Elektrochem., 7, 290 (1900).—179. C. Rasch, A. Lowy, Trans. Electrochem. Soc., 56, 477 (1929).—180. Н. С. Дроздов, С. С. Дроздов, ЖПХ, 6, 897 (1933).
181. П. Флоренский, К. Метелкин, АКП, № 8, 9—17 (1931).—182. K. Shirai, K. Sugino, J. Electrochem. Soc. Japan, 25, 284 (1957).—183. C. Thatcher, Trans. Electrochem. Soc., 36, 337 (1919).—184. C. Rasch, A. Lowy, Trans. Electrochem. Soc., 62, 8 (1932).—185. Герм. пат. 152063, 1902.—186. H. Lund, Acta Chem. Scand., 11, 491 (1957).—187. J. Hedenburg, H. Feiser, Anal. Chem., 25, 1355 (1953).—188. F. Vermillion, I. Pearl, J. Electrochem. Soc., 111, № 12, 1392 (1964).—189. F. Gaylor, Ph. Elving, A. Conrad, Anal. Chem., 25, 1078 (1953).—190. J. Suatoni, R. Snyder, R. Clark, Anal. Chem., 33, 1894 (1961).
191. F. Fichter, E. Brunner, Bull. Soc. chim. France, 19, 281 (1916).—192. J. Shields, J. Coull, Trans. Electrochem. Soc., 80, 7 (1941).—193. L. Liebmann, Z. Elektrochem., 2, 497 (1896).—194. M. Yokoyama, W. Ishikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 6, 275 (1931).—195. L. Barth, Ann., 154, 360 (1870).—196. Англ. пат. 103739, 1916.—197. Франц. пат. 487595, 1918.—198. F. Fichter, W. Dietrich, Helv. Chim. Acta, 7, 131 (1924).—199. H. Dale, J. Electroanal. Chem., 8, 163 (1964).—200. F. Fichter, Trans. Electrochem. Soc., 45, 75 (1924).
201. W. Snead, A. Remick, J. Am. Chem. Soc., 79, 6121 (1957).—202. J. Conant, M. Partt, J. Am. Chem. Soc., 48, 3178 (1926).—203. Л. С. Соло-

дарь, Бюлл. ВХО, № 5, 13 (1941). — 204. R. McKee, J. Heard, Trans. Electrochem. Soc., 65, 301 (1934). — 205. H. Suenderhauf, Helv. Chim. Acta, 14, 253 (1931). — 206. J. James, J. Am. Chem. Soc., 21, 893 (1899). — 207. R. McKee, J. Heard, Trans. Electrochem. Soc., 65, 332 (1934). — 208. H. Law, J. Chem. Soc., 89, 1448 (1906). — 209. Герм. пат. 74353, 1892. — 210. W. Lob, Z. Elektrochem., 2, 663 (1895); 3, 3 (1896/7).

211. R. Zschoche, Z. Elektrochem., 8, 93 (1902). — 212. A. Allmand, A. Puttick, Trans. Faraday Soc., 23, 641 (1927). — 213. F. Fichter, Ch. Simon, Helv. Chim. Acta, 17, 718 (1934). — 214. T. Slawik, Ber., 7, 1052 (1874). — 215. J. Petersen, Jahrb. El. Chem., 4, 348 (1897). — 216. F. Fichter, E. Schlager, Tschirch-Festschr., 410—414 (1926). — 217. F. Fichter, R. Sentl, Helv. Chim. Acta, 10, 406 (1927). — 218. Герм. пат. 85390, 1895. — 219. J. Herzog, S. Epstein, Monatsh., 29, 661 (1908). — 220. A. Perkin, F. Perkin, J. Chem. Soc., 93, 1186 (1908).

221. A. Perkin, F. Perkin, Proc. Chem. Soc., 20, 18 (1904). — 222. М. А. Яхилевич, Бюлл. ВХО, № 10, 6 (1939). — 223. F. Fichter, G. Grisard, Helv. Chim. Acta, 4, 929 (1921). — 224. F. Fichter, G. Schetty, Helv. Chim. Acta, 20, 563 (1937). — 225. Н. Е. Хомутов, С. В. Горбачев, ЖФХ, 24, 1101 (1950). — 226. Н. Е. Хомутов, ЖФХ, 25, 607 (1951). — 227. Н. Е. Хомутов, ЖОХ, 22, 563 (1952). — 228. Н. Е. Хомутов, Труды МХТИ им. Менделеева, т. 24, 1959, стр. 167. — 229. Н. Е. Хомутов, Труды МХТИ им. Менделеева, т. 32, 1961, стр. 217. — 230. Н. Е. Хомутов, Труды IV совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 292.

231. В. Д. Безуглый, Ю. И. Бейлис, ЖАХ, 20, 1000 (1965). — 232. Л. С. Рейшахрит, Н. С. Сухобокова, Вестн. ЛГУ, № 16, 124, 158 (1964). — 233. Л. С. Рейшахрит, Н. С. Сухобокова, Вестн. ЛГУ, № 22, 131 (1963). — 234. S. Olson, R. Adams, Anal. chim. acta, 22, 582 (1960). — 235. R. Parker, R. Adams, Anal. Chem., 28, 5 (1956). — 236. D. Julian, W. Ruby, J. Am. Chem. Soc., 72, 4719 (1950). — 237. I. Fox, R. Taft, J. Schempf, U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv., PB Rept., 146 280, 35 (1959). — 238. J. Coquillon, Compt. rend., 81, 408 (1875); 82, 228 (1876). — 239. F. Goppelsroeder, Compt. rend., 82, 331 (1876). — 240. J. Shipely, M. Rogers, Can. J. Res., (B) 17, 147 (1939).

241. Герм. пат. 109012, 1897. — 242. Герм. пат. 117129, 1899. — 243. Герм. пат. 172654, 1903. — 244. Герм. пат. 152063, 1903. — 245. K. Elbs, Chem. Ztg., 17, 210 (1893). — 246. R. Vidal, Mon. Sci., (4) 16, 1, 218 (1902). — 247. T. Yasui, Bull. Chem. Soc. Japan, 10, 306 (1935). — 248. W. Löb, Z. Elektrochem., 7, 603 (1901). — 249. F. Fichter, E. Rothenberger, Helv. Chim. Acta, 5, 166 (1922). — 250. T. Mizoguchi, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 84, 2058 (1962).

251. Z. Galus, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 84, 2061 (1962). — 252. Z. Galus, R. White, F. Rowland, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 84, 2065 (1962). — 253. F. Fichter, E. Rothenberger, Helv. Chim. Acta, 5, 169 (1922). — 254. F. Goppelsroeper, Compt. rend., 82, 1199 (1876). — 255. R. Christefler, Dissertation, Basel, 1900. — 256. F. Fichter, P. Müller, Helv. Chim. Acta, 8, 290 (1925). — 257. Герм. пат. 133896, 1901. — 258. F. Eschereich, M. Moest, Z. Elektrochem., 8, 849 (1902). — 259. F. Reitzstein, O. Runge, J. prakt. Chem., (2) 71, 113 (1905). — 260. A. Lowy, E. Haux, Trans. Electrochem. Soc., 40, 123 (1921).

261. H. Franke, Z. ges. Textilind., 35, 193 (1932). — 262. G. White, A. Lowy, Trans. Electrochem. Soc., 61, 305 (1932). — 263. K. Ono, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 5, 345 (1922). — 264. E. Bányai, L. Erdey, F. Szabvary, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 20, № 3, 307 (1959). — 265. J. Heilperz, Z. Elektrochem., 4, 89 (1897). — 266. Герм. пат. 88597, 1895. — 267. W. Iaeck, Helv. Chim. Acta, 4, 1000 (1921). — 268. F. Fichter, R. Gunst, Helv. Chim.

Acta, 22, 267 (1939).—269. R. Tonli, Chem. Ztg., 36, 939 (1912).—270. F. Fichter, E. Stocker, Helv. Chim. Acta, 7, 1065 (1924).

271. Герм. пат. 561521, 1930.—272. F. Fichter, R. Brändlin, E. Hallauer, Helv. Chim. Acta, 3, 421 (1920).—273. J. Sebor, Z. Elektrochem., 9, 370 (1903).—274. A. Panchaud De Bottens, Z. Elektrochem., 8, 674 (1902).—275. F. Fichter, H. Löwe, Helv. Chim. Acta, 5, 60 (1922).—276. Швейц. пат. 94223, 1921.—277. F. Halla, Z. Elektrochem., 36, 96 (1930).—278. Англ. пат. 766578, 1957; С. А., 51, 10278 (1957).—279. Голл. пат. 41338, 1935.—280. Швед. пат. 78277, 1918.

281. А. В. Памфилов, Труды Иваново-Вознесенск. политехн. ин-та, т. 4, 1921, стр. 167.—282. Пат. ФРГ 924147, 1955; С. А., 52, 1818 (1958).—283. Пат. ФРГ 920186, 1954; С. А., 52, 1962 (1958).—284. Пат. ФРГ 1065834, 1959; С. А., 55, 6214 (1959).—285. M. Kulka, J. Am. Chem. Soc., 68, 2472 (1946).—286. С. С. Кругликов, Автореф. канд. дисс., МХТИ, 1958.—287. M. Yokoyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 7, 69 (1932).—288. С. С. Кругликов, В. Г. Хомяков, Л. И. Казакова, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 32, 1961, стр. 201.—289. Пат. США 2512483, 1950.—290. В. Г. Хомяков, С. С. Кругликов, Н. А. Изгарышев, ДАН СССР, 115, 557 (1957).

291. В. Г. Хомяков, С. С. Кругликов, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 25, 1957, стр. 178.—292. В. Г. Хомяков, С. С. Кругликов, В. М. Березовский, ЖОХ, 28, 2898 (1958).—293. С. С. Кругликов, В. Г. Хомяков, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 32, 1961, стр. 194.—294. M. Yokoyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 7, 103 (1932).—295. F. Fichter, H. Stenzl, Helv. Chim. Acta, 19, 1174 (1933).—296. В. Г. Хомяков, С. С. Кругликов, Л. И. Казакова, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 32, 1961, стр. 189.—297. А. Садыков, ЖОХ, 17, 1710 (1947).—298. J. Cochran, W. Little, J. Org. Chem., 26, 808 (1961).—299. Пат. США 2453701, 1948.—300. Y. Takayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 11, 138 (1936).

301. Y. Takayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 8, 137 (1933).—302. P. Baumgarten, E. Dammann, Ber., 66, 1637 (1933).—303. M. Yokoyama, K. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 8, 306 (1933).—304. O. Fischer, K. Neundlinger, Ber., 46, 2544 (1913).—305. K. Neundlinger, M. Chur, J. prakt. Chem., (2) 89, 466 (1912).—306. O. Fischer, M. Chur, J. prakt. Chem., (2) 93, 363 (1916).—307. Y. Takayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 8, 189 (1933).—308. Y. Takayama, H. Oeda, Bull. Chem. Soc. Japan, 9, 535 (1934).—309. F. Fichter, H. de Montmollin, Helv. Chim. Acta, 5, 260 (1922).—310. J. Weems, Am. Chem. J., 16, 569 (1894).

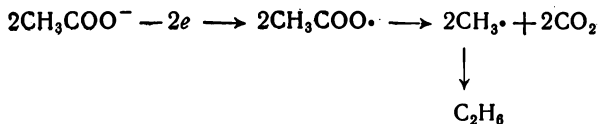
311. F. Fichter, W. Kern, Helv. Chim. Acta, 9, 429 (1926).—312. Pommerhne, Arch. Pharm., 235, 365 (1897).—313. F. Fichter, H. Stenzl, Helv. Chim. Acta, 19, 1171 (1936).—314. Англ. пат. 253877, 1926.—315. Д. А. Дерibas, Б. В. Шварцберг, В. И. Ильинский, Авт. свид. 40972, 1932.—316. С. Глестон, А. Хиклинг, Усп. хим., 10, 408 (1941); Chem. Rev., 25, 407 (1939).

Глава IX

АНОДНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

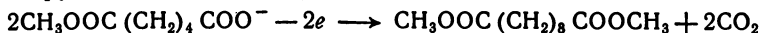
Реакции анодной конденсации и димеризации объединяют процессы электрохимического окисления, в результате которых получаются продукты, содержащие удвоенное количество атомов углерода по сравнению с исходным соединением. Наиболее характерные примеры анодной конденсации — процессы электрохимического окисления карбоновых кислот и их многочисленных производных.

Впервые анодная конденсация при электролизе водных растворов солей карбоновых кислот была проведена Фарадеем [1], но изучена несколько позднее Кольбе [2], имя которого этот процесс в настоящее время и носит. Классическим примером электролиза Кольбе является образование этана и углекислого газа при электролизе водных растворов ацетатов:

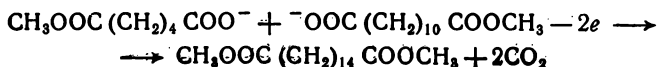


В этой реакции этан можно рассматривать как продукт анодной конденсации ацетата или как продукт димеризации метильного радикала, образовавшегося в результате элиминирования углекислого газа. Впоследствии анодной конденсации были подвергнуты и многие другие органические анионы. Несомненное сходство этих процессов с классическим примером электролиза ацетатов позволяет отнести их также к реакциям анодной конденсации типа электросинтеза Кольбе.

Если подвергнуть электролизу растворы солей моноэфиров дикарбоновых кислот, например монометиладипината натрия, то, как установили в 1891 г. Браун и Уокер [3], образуется диметилсебацат; т. е. протекает реакция, приводящая к соединению с двумя функциональными группами:



Ниже приводится реакция с участием разных производных карбоновых кислот, называемая «перекрестной» конденсацией [4]:



К реакциям анодной конденсации относится также образование соответствующих бифункциональных соединений при электролизе производных карбоновых кислот [5—9]:

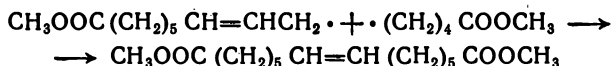


где $X = F, Cl, CN, SO_3H$ и др.

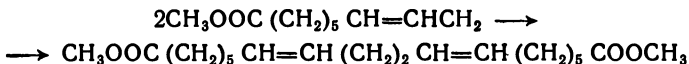
Если электролиз протекает в присутствии веществ, способных к взаимодействию с радикалами, получающимися на промежуточной стадии электросинтеза Кольбе, то возможно образование бифункциональных соединений, включающих эти акцепторы радикалов. Например, при электролизе монометиладипината натрия в присутствии 1,3-бутадиена происходит реакция радикального присоединения:



Метилкарбоксилалкенильные радикалы либо присоединяют первичный радикал, превращаясь в диэфир кислоты с одной двойной связью



либо димеризуются с образованием аддитивного димера [10—13]



Эта реакция носит название электрохимической аддитивной димеризации (подробнее см. гл. XII, 2).

Реакции анодной конденсации и димеризации были изучены и на многих других примерах, некоторые из которых подробно рассматриваются ниже. Например, анодная конденсация метилксантогената калия приводит к возникновению диметилксантогена [14].

Анион тиоуксусной кислоты димеризуется в диацетилдисульфид [15], а арил- и алкилмеркаптиды — в диарил- и диалкилдисульфиды [15].

Путем анодной конденсации можно получить тетраалкилтиурамдисульфиды [16] из диалкилдитиокарбаматов. В определенных условиях димерные продукты образуются при электролизе бензойной кислоты и ее производных [17].

Анодная конденсация индан-β-карбоновой кислоты сопровождается образованием β,β-дииндалила [18]. Наблюдалась и димеризация углеводородных радикалов, возникающих на аноде при электролизе бромистых производных бутил-, изобутил- и гексилмагния [19].

Димерный продукт удалось получить Зелинскому и Шилову [20] при электрохимическом окислении аниона нитроизопропана.

Радикалы, появляющиеся на аноде при электролизе натриймалонового эфира или эфира оксиминомалоновой кислоты, образуют соответствующие димерные продукты [21].

Процессы димеризации наблюдаются при электролитическом окислении ряда аминов, например анилина [22—24], диметил- или диэтиланилина [25, 26], фенилтиомочевины [27], 2, 4-диметилфенола [28], α -метилнафталина [29], ацетонилацетона [30], диметилэтинилкарбинола [31], тимола [32], α -нафтола [33], эфиров метил-*m*-крезола [34] и метил-*n*-крезола [34], вератрола [35], гваякзола [30], моноэфира резорцина [35], ацетонитрила [36]. Приведенные примеры наглядно свидетельствуют о том, что электрохимические реакции окисления очень часто протекают с образованием димерных продуктов и являются удобным методом получения целого ряда бифункциональных соединений, находящихся применение в производстве высокополимеров, пластификаторов, смазочных масел, душистых веществ.

Начиная с 1950 г. проводятся исследования по использованию электросинтеза Кольбе для получения некоторых природных соединений, обладающих определенной биологической активностью. С помощью реакции анодной конденсации было синтезировано свыше 40 природных соединений, относящихся к классу липидов [37].

Анодная конденсация была применена для стереоспецифических синтезов целого ряда бифункциональных соединений. При этом была установлена прямая стереохимическая связь между исходной кислотой и продуктом ее электрохимической конденсации по Кольбе, что оказалось весьма ценным для изучения строения этого продукта [37, 38].

1. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ АНОДНОЙ КОНДЕНСАЦИИ И ДИМЕРИЗАЦИИ

Основные исследования были выполнены на примере монокарбоновых кислот, главным образом, уксусной кислоты. Это объясняется тем, что анодная конденсация при электролизе растворов уксусной кислоты или ее солей в наименьшей степени осложнена протеканием побочных процессов, в результате которых в растворе и на поверхности электрода возникают продукты, искажающие результаты физико-химических измерений. Рядом исследователей показано, что результаты изучения кинетики и механизма анодных процессов при электролизе уксусной кислоты или ее солей могут быть без большой погрешности распространены на более сложные случаи анодной конденсации карбоксилсодержащих соединений.

Соображения о механизме реакций, протекающих при электросинтезе Кольбе, высказывались многими авторами [37], однако

в большинстве работ отсутствует четкое определение понятия механизма электросинтеза Кольбе. В настоящее время известно, что характерные продукты электросинтеза Кольбе образуются в результате по крайней мере двух реакций, одна из которых — реакция окисления, протекающая на аноде.

Целесообразно рассматривать электросинтез Кольбе как процесс, протекающий в две стадии. Первая стадия — анодный процесс при электролизе солей карбоновых кислот и их производных. Вторая стадия — реакции с участием промежуточных продуктов, образовавшихся в результате электрохимической реакции на аноде.

Исследователи, занимавшиеся изучением механизма анодных процессов, высказывали различные предположения, которые могут быть сведены к двум точкам зрения.

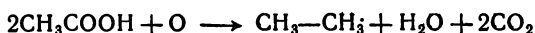
Согласно первой точке зрения первичным продуктом, возникающим на электроде в результате электрохимической реакции, является химический окислитель (атомарный кислород, гидроксильный радикал, перекись водорода и т. д.). Этот окислитель вступает в реакцию с молекулой или анионом карбоновой кислоты.

Вторая точка зрения основывается на том, что на аноде происходит отдача электрона непосредственно анионом без участия каких-либо промежуточных окислителей.

Таким образом, окисление органического вещества — либо вторичный химический процесс, либо электрохимическая реакция, протекающая на аноде без промежуточного образования химического окислителя.

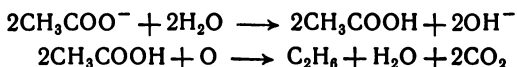
1.1. Реакция Кольбе как вторичный химический процесс

Первая точка зрения на механизм реакций, происходящих при электролизе солей карбоновых кислот, была высказана самим Кольбе [2]. Прежде всего, необходимо отметить, что Кольбе правильно оценил образование углеводов и углекислого газа — продуктов электролиза солей карбоновых кислот — как результат процесса окисления. Против этого не было никаких возражений, хотя существовали различные взгляды на механизм реакции окисления. Кольбе, рассматривая карбоновую кислоту как недиссоциированное соединение, предположил, что она окисляется при электролизе первично возникающим на аноде кислородом:



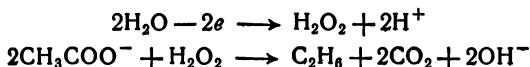
В дальнейшем исследователи, разделявшие взгляды Кольбе на механизм окисления, стремились примирить их со взглядами на кислоты и на их соли как на диссоциированные соединения.

Гибсон и Робертсон [39, 40] также рассматривали электросинтез Кольбе как результат окисления уксусной кислоты атомарным кислородом. По мнению этих авторов, уксусная кислота образуется в результате гидролиза ацетата, а затем происходит ее окисление:



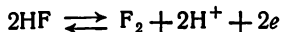
Аналогичной точки зрения на механизм реакции окисления придерживался и Фихтер [41].

Глесстон и Хиклинг [42], внесшие значительный вклад в изучение электросинтеза Кольбе, в 30-х годах предложили рассматривать механизм окисления целого ряда анионов и, в частности анионов карбоновых кислот, как химическое взаимодействие их с первично возникающей на аноде перекисью водорода:

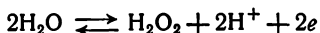


Против такого механизма окисления был высказан целый ряд убедительных возражений. Во-первых, никому не удавалось имитировать образование продуктов электросинтеза Кольбе при обработке уксусной кислоты перекисью водорода [42, 43]. Во-вторых, можно считать установленным, что ацетат или уксусную кислоту можно окислить до этана и углекислого газа лишь под действием окислителей, стандартный потенциал которых превышает 2,0 в. Например, при обработке газообразным фтором раствора ацетата натрия в результате процесса взрывного характера образуется газообразная смесь, содержащая углекислый газ и этан [44]. Окисление раствора ацетата надсерной кислотой или персульфатом также приводит к образованию этана [45].

Характерно, что стандартный потенциал фтора, отвечающий реакции



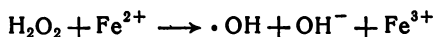
равен 2,85 в, а стандартный потенциал надсерной кислоты — 2,07 в, что в обоих случаях выше 2,0 в [46]. Стандартный же окислительный потенциал H_2O_2 в кислой среде, характеризующий реакцию



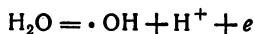
равен 1,77 в [46].

Однако при обработке раствора ацетата перекисью водорода в присутствии катионов металлов переменной валентности возможно образование этана и углекислого газа, соответствующих реакции Кольбе при электролизе. В этом случае в растворе, вероятно, генерируются гидроксильные радикалы и таким образом

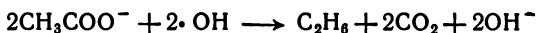
получается окислительная система, называемая реактивом Фентона [47]:



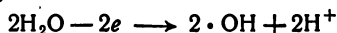
Окислительный потенциал радикалов $\cdot\text{OH}$ в кислой среде составляет уже 2,2 в [46]:



Вероятно, исходя из этого Клеменс высказал предположение об окислении аниона карбоновой кислоты по следующему механизму [48]:



Гидроксильные радикалы появляются при электролизе подкисленных водных растворов солей карбоновых кислот в результате разряда молекул воды:



Механизм процессов, в которых в качестве промежуточных окислителей участвуют атомарный кислород, перекись водорода, гидроксильные радикалы, однако, не может быть распространен на электролиз в неводных растворителях.

Поэтому, приняв, что электросинтез Кольбе в водных растворах протекает по одному из указанных вторичных механизмов, приходится допустить, что в неводных растворах, где химические окислители не могут образовываться за счет разложения растворителя, окисление аниона все же протекает за счет прямой отдачи электрона на аноде. Вильсон и Липинкот [49] показали, что двойственный характер механизма анодного процесса в водных и неводных растворах вряд ли является возможным.

1.2. Электрохимический механизм окисления аниона карбоновой кислоты

Впервые электрохимический механизм окисления аниона карбоновой кислоты был предложен Брауном и Уокером в 1891 г., непосредственно после того, как в 1889 г. была сформулирована теория электролитической диссоциации, позволившая по-новому подойти к механизмам химических и электрохимических реакций. Браун и Уокер [3] предложили при электролизе раствора соли моноэфира малоновой кислоты рассматривать окисление на аноде как процесс прямого перехода электрона.



Впоследствии точка зрения Брауна и Уокера на механизм реакции окисления с различными изменениями и дополнениями

разделялась Шаллем [14], Кауфлером и Герцогом [50], Шукла и Уокером [51] и рядом других авторов [52—54].

Следует отметить, однако, что указанные авторы делали заключения об электрохимическом механизме окисления аниона карбоновой кислоты, основываясь либо на предположениях, либо на не подтвержденных прямым экспериментом аналогиях с процессами окисления неорганических анионов, изученных более тщательно и всесторонне.

В ряде работ, появившихся в последние годы, электрохимический механизм стадии окисления электросинтеза Кольбе принимается как очевидный, однако также без достаточных доказательств [53, 54].

Очевидно, что обоснованные заключения о механизме анодного окисления анионов карбоновых кислот могут быть сделаны лишь при наличии данных о состоянии поверхности электрода и природе частиц, принимающих участие в электрохимической реакции. Эти сведения были получены на основании изучения адсорбции анионов в широкой области потенциалов анода, включающей и те значения, при которых среди продуктов электролиза солей карбоновых кислот и их производных появляются продукты, соответствующие процессу анодной конденсации.

Об адсорбции частиц на поверхности электрода можно судить по изменению величины дифференциальной емкости в зависимости от потенциала. Кривые $C-E$ (C — дифференциальная емкость, мкф/см^2 ; E — потенциал анода в в , относительно нас. к. э.) строились как на основании величин емкости, измеренных переменноточным методом, так и полученных из кривых спада потенциала после выключения тока [55, 56]. Кривые $C-E$, полученные двумя независимыми методами, по форме совпадают, во всяком случае до потенциала 2,2 в .

Достоверный анализ кривых $C-E$ может быть сделан лишь тогда, когда известны границы потенциалов протекания реакции Кольбе и природа продуктов электролиза. Эти сведения могут быть получены при снятии поляризационных кривых и изучении состава продуктов электролиза при различных потенциалах. На рис. 121 и 122 представлены соответственно поляризационная кривая в полулогарифмических координатах, снятая на платиновом аноде в 1,0 н. растворе ацетата натрия при $\text{pH}=6,0$, и кривая $C-E$, снятая в том же растворе [55].

Как видно из рис. 122, поляризационная кривая имеет три ясно выраженных прямолинейных участка с различными углами наклона, т. е. с тремя различными коэффициентами b уравнения Тафеля. При этом первый участок переходит во второй при потенциале 1,30—1,35 в , а на границе второго и третьего участков наблюдается резкий скачок потенциала.

Кривая $C-E$ имеет ясно выраженный максимум, природа которого определяется pseudоемкостью [57], о чем свидетельствует

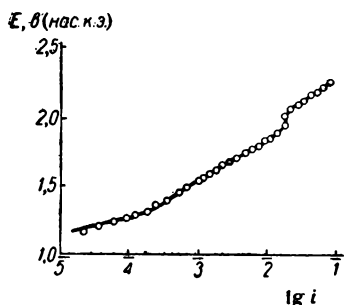


Рис. 121. Анодная поляризационная кривая в 1 н. растворе ацетата натрия при $pH = 6,0$ в полулогарифмических координатах.

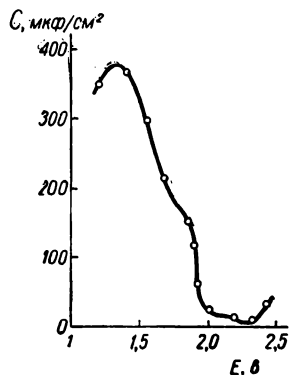


Рис. 122. Зависимость дифференциальной емкости платинового анода от потенциала в 1,0 н. растворе ацетата натрия при $pH = 6,0$.

дисперсия емкости с частотой (рис. 123). Величина pseudоемкости может колебаться в зависимости как от метода ее измерения, так и от характера предварительной обработки поверхности платинового анода.

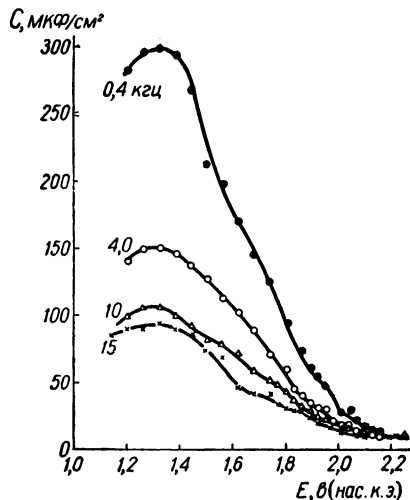


Рис. 123. Дисперсия емкости с частотой.

Характерно, что точка на кривой $E - \lg i$ (см. рис. 121), где происходит изменение ее наклона, и максимум pseudоемкости на кривой $C-E$ лежат примерно в одной и той же области потенциалов. Для вывода о природе адсорбирующихся частиц и механизме реакции анодного окисления необходимо установить, что это совпадение не является случайным, а имеет в своей основе определенную причину. Для этого необходимо выяснить природу спада pseudоемкости и изменения наклона кривых $E - \lg i$ при повышении потенциала анода.

Рассмотрим зависимость характера кривых $E - \lg i$ и $C-E$ в интервале потенциалов 1,1—1,5 в, т. е. как раз в области

максимума pseudocapacity и перегиба на поляризационной кривой, от концентрации ацетата в растворе. Удалось показать, что потен-

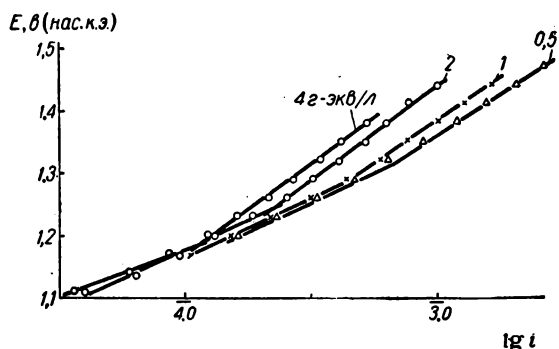


Рис. 124. Поляризационные кривые в области низких значений потенциалов платинового анода при различных концентрациях ацетата натрия.

циал, при котором происходит изменение наклона кривой $E - \lg i$, является линейной функцией логарифма концентрации ацетата (рис. 124), с углом наклона $\Delta E / \Delta \lg c = -160$ мВ [55].

Как видно из рис. 125, зависимость максимума pseudocapacity от концентрации ацетата имеет аналогичный характер. В концентрированных растворах в этой области потенциалов сопротивление реакции начинает возрастать, что свидетельствует о значительном торможении процесса по сравнению с более разбавленными растворами, где наблюдается лишь задержка в спаде. Появление максимума на кривой $C - E$ и наличие излома на поляризационной кривой могут быть объяснены либо изменением природы анодного процесса, либо изменением состояния поверхности платинового анода.

Специальными опытами при контролируемых значениях потенциала с анализом продуктов электролиза было показано, что до

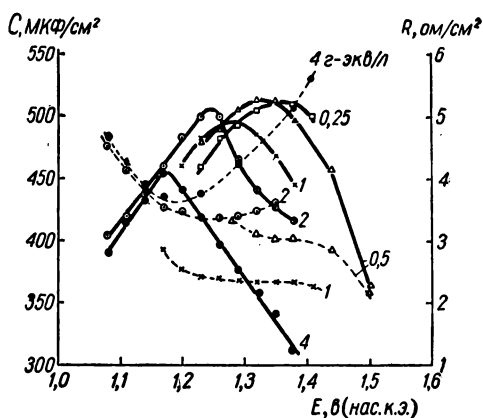


Рис. 125. Зависимость емкости C и сопротивления реакции R от потенциала анода при различных концентрациях ацетата натрия:

— Кривые $C - E$; - - - - - кривые $R - E$.

скачка потенциала между вторым и третьим прямолинейными участками поляризационной кривой (см. рис. 121) единственным продуктом электролиза является кислород [58, 59]. Независимость положения поляризационной кривой от pH раствора вплоть до $\text{pH} = 11,5$ позволяет считать, что в кислой и слабощелочной средах кислород выделяется в результате разряда молекул воды, а при pH, больших 11,5, — в результате разряда ионов OH^- [60].

Следовательно, максимум на кривой $C-E$ и излом на поляризационной кривой при потенциале 1,3 в не связаны с изменением

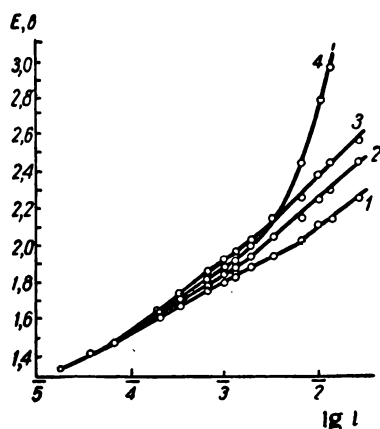


Рис. 126. Анодные поляризационные кривые в 1,0 н. растворах:

1 — монометилсукцинат калия; 2 — монометилглутарат калия; 3 — монометиладипинат калия; 4 — монометилазелаинат калия.

природы анодного процесса, так как и при более отрицательных и при более положительных значениях потенциалов единственным продуктом электролиза водных растворов солей карбоновых кислот является кислород. Таким образом, отмеченные изменения характера зависимостей $C-E$ и $E-\lg i$, вероятно, определяются изменением состояния поверхности анода за счет адсорбции анионов CH_3COO^- или других анионов, вступающих в реакции типа Кольбе. Характерным фактом, подтверждающим роль адсорбции анионов, вступающих в реакции анодной конденсации, является различное поведение анионов моноэфиров ряда дикарбоновых кислот [61]. На рис. 126 представлены поляризационные кривые, снятые на платиновом аноде в водных 1,0 н. растворах калиевых и натриевых солей моноэфиров янтарной, глутаровой, адипиновой и азелаиновой кислот. Из этого рисунка видно, что природа дикарбоновой кислоты начинает сказываться лишь при потенциалах примерно 1,35—1,45 в, когда в зависимости от числа углеродных атомов в цепи изменяется наклон кривых. Ниже показано изменение коэффициента b второго участка кривой $E-\lg i$ в зависимости от числа групп CH_2 в молекуле моноэфира (n):

n	2	3	4	7
b	0,268	0,313	0,332	0,394

Наконец, об адсорбции анионов и ее роли в изменении состояния поверхности анода и вида кривых $C-E$ и $E-\lg i$ можно судить с помощью радиохимических измерений. В связи с тем, что изучение адсорбции аниона карбоновой кислоты, меченного

радиоактивным углеродом, представляет значительные трудности, был использован косвенный метод, позволяющий судить об адсорбции аниона ацетата по уменьшению адсорбции аниона сульфата. Метод основан на измерении остаточной радиоактивности электрода в растворе сульфата натрия без добавки и с добавкой ацетатона [62, 63].

Естественно, что для обсуждения результатов, полученных данным методом, необходимо учесть влияние сульфата на поляризационные и емкостные кривые, которые должны быть сняты в растворах ацетата, содержащих добавки сульфат-ионов. Специаль-

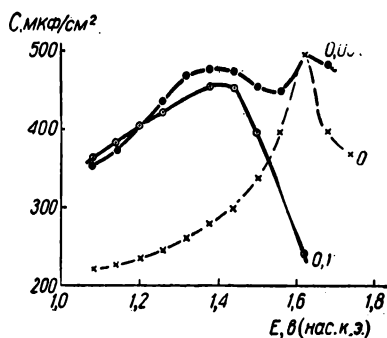


Рис. 127. Зависимость емкости платинового анода от потенциала в 0,1 н. растворе сульфата натрия при различных концентрациях ацетата натрия.

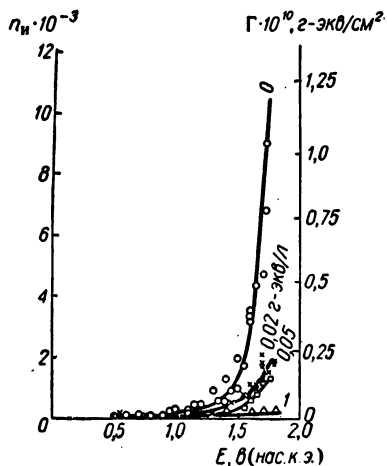


Рис. 128. Зависимость числа импульсов n_i и адсорбции Γ сульфат-анионов на поверхности платинового анода от потенциала при различных концентрациях ацетата натрия.

ные опыты показали, что введение в раствор ацетата натрия добавок сульфат-иона в количестве 0,1 г-экв/л не нарушает соответствия между точкой перегиба на кривых $E - \lg i$ и максимумом на кривой $C - E$, наблюдавшимся в растворе ацетата натрия, не содержащего сульфат-ионов.

При повышении концентрации ацетата натрия в смеси с сульфатом натрия кривая $C - E$ сближается с кривой, снятой в растворе, не содержащем сульфат-иона.

Если же в 0,1 н. раствор сульфата натрия ввести всего лишь 0,05 г-экв/л ацетата натрия, то происходит, как видно из рис. 127, резкое изменение вида кривой $C - E$. Зависимости числа импульсов на поверхности электрода и адсорбции от потенциала анода также меняются (рис. 128) при введении ацетата натрия.

Все это и дает основания считать, что анионы карбоновой кислоты обладают большей поверхностной активностью, чем

сульфат-анионы, и их адсорбция приводит к уменьшению адсорбции сульфат-ионов на поверхности анода, а это, следовательно, дает возможность применить указанную методику для установления значения потенциала анода, при котором на его поверхности появляются ацетат-ионы. Адсорбция позволяет объяснить экстремальный характер зависимости $C - E$.

Псевдоемкость обусловлена присутствием на поверхности анода электрохимически активных, способных к ионизации частиц, которые могут быть только продуктами окисления растворителя. При использовании в качестве растворителя воды это могут быть атомы О, радикалы $\cdot\text{OH}$, либо, как считают некоторые авторы [64, 65], более сложные кислородсодержащие радикалы или ион-радикалы типа $\cdot\text{OH}_2^+$, $\cdot\text{O}^-$, $\cdot\text{OH}^+$, $\cdot\text{OON}$.

Наличие максимума на кривой $C - E$, по-видимому, можно объяснить как результат наложения двух противоположно действующих факторов: возрастания количества хемосорбированных атомов кислорода или каких-либо других электрохимически активных радикалов, приводящего к повышению псевдоемкости, и снижения скорости ионизации этих радикалов, а следовательно, и емкости электрода в результате повышения энергии связи радикалов с поверхностью анода [66].

Очевидно, нет основания сомневаться в том, что упрочение связи активных форм кислорода или каких-либо его соединений типа радикалов или ион-радикалов с анодом может привести к снижению псевдоемкости, а следовательно, и к появлению максимума. Однако могут быть и другие причины падения емкости с ростом потенциала. Приведенные выше данные об адсорбции ацетат-анионов, вызывающей уменьшение количества мест, на которых могут находиться частицы, обуславливающие псевдоемкость, свидетельствуют о влиянии адсорбции ацетат-ионов на величину псевдоемкости и характер ее зависимости от потенциала.

Установив, таким образом, что адсорбция ацетат-анионов также приводит к спаду псевдоемкости, следует перейти к рассмотрению области более положительных значений потенциалов до скачка, соответствующего началу электросинтеза Кольбе.

На кривой $C - E$ область потенциалов от 1,7 до 1,95 в (см. рис. 122) характеризуется перегибом, указывающим на замедление спада псевдоемкости.

Как следует из поляризационной кривой, приведенной на рис. 129, и из кривой $C - E$, изображенной на рис. 130, в этой области наблюдается гистерезис (пунктирные линии), указывающий на необратимые изменения состояния поверхности платинового анода. Явления гистерезиса проявляются примерно при тех значениях потенциала анода, которые соответствуют замедлению спада на кривых $C - E$.

Анализ характера зависимости $C-E$ в области потенциалов, непосредственно предшествующих началу электросинтеза Кольбе, дает возможность сделать выводы о механизме электрохимической стадии этого процесса.

Замедление спада при потенциале 1,7 в, по-видимому, свидетельствует о появлении на поверхности анода каких-то новых электрохимически активных частиц, обуславливающих несколько иную зависимость емкости от потенциала, чем в случае адсорбции

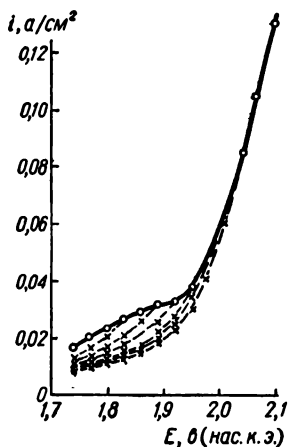


Рис. 129. Зависимость характера гистерезиса от потенциала анода в 1,0 н. растворе ацетата натрия.

— Прямой ход; ---- обратный ход.

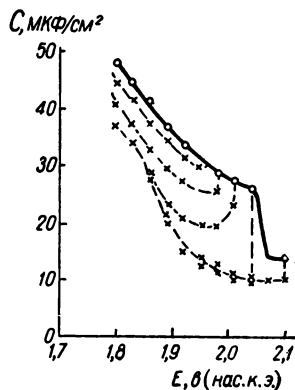


Рис. 130. Зависимость емкости платинового анода от потенциала при обратном снятии поляризационной кривой в 4,0 н. растворе ацетата натрия.

— Прямой ход; ---- обратный ход.

только радикалов — продуктов окисления растворителя. Этими частицами могут быть радикалы, образовавшиеся в результате окисления ацетат-ионов, но не утратившие связь с поверхностью, а поэтому не являющиеся свободными.

Не исключена возможность, что в данной области потенциалов появляются специфически адсорбированные, вступившие в частично ковалентную связь с поверхностью анионы CH_3COO^- , которые также могут быть причиной псевдоемкости [56]. Замедление спада на кривой $C-E$ в области потенциалов анода 1,75—1,8 в может, таким образом, рассматриваться как результат наложения двух пиков псевдоемкости. При этом максимум псевдоемкости для радикалов, продуктов окисления ацетат-аниона, несколько сдвинут в сторону более положительных потенциалов по сравнению с пиком псевдоемкости, обусловленным электрохимически активными продуктами окисления растворителя. Однако замедление

спада pseudocapacity не может быть связано с появлением на поверхности метильных радикалов, не обладающих склонностью к ионизации.

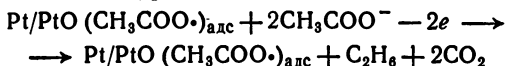
На основании выводов о том, что к началу переходной области от процесса окисления воды к электросинтезу Кольбе поверхность анода покрыта адсорбированными частицами, продуктами окисления анионов CH_3COO^- , можно высказать ряд соображений о природе этой переходной области и механизме анодного процесса.

Скачок потенциала, который соответствует переходу к электросинтезу Кольбе (см. рис. 121) в результате торможения предыдущей реакции выделения кислорода, объясняется адсорбцией на аноде частиц — продуктов окисления анионов CH_3COO^- , которые представляют собой, по-видимому, адсорбированные ацетат-радикалы $(\text{CH}_3\text{COO}\cdot)_{\text{адс}}$.

Заполнение поверхности анода этими частицами и приводит в какой-то момент к резкому торможению окисления растворителя, проявляющемуся тем сильнее, чем выше степень заполнения. Дальнейшая поляризация анода позволяет достигнуть значения потенциала, при котором начинается электросинтез Кольбе.

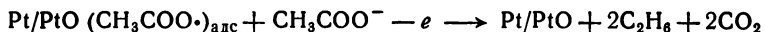
Характерно, что значительный гистерезис возникает именно в самом начале скачка потенциалов при переходе к электросинтезу Кольбе (см. рис. 129). По-видимому, в этот момент на поверхности анода происходят изменения, носящие необратимый характер. Наиболее достоверное предположение, позволяющее объяснить эти изменения, может быть сведено к образованию на поверхности хемосорбированных соединений, в состав которых входят окислы платины и радикалы — продукты окисления анионов карбоновых кислот [60]. Очевидно, разряд анионов в области потенциалов, соответствующих началу электросинтеза Кольбе, будет происходить на поверхности, покрытой хемосорбированными частицами.

При потенциалах, лишь немного превышающих значения, соответствующие началу третьего участка поляризационной кривой, когда поверхность остается заполненной хемосорбированными частицами и значения емкости минимальны, электросинтез Кольбе протекает по механизму гетерогенной рекомбинации, которая может быть представлена уравнением:



Поляризация анода до более положительных потенциалов (2,3—2,5 в) приводит снова к возрастанию емкости платинового анода (см. рис. 122). Это явление может быть объяснено возрастанием скорости десорбции радикалов, образовавшихся в результате разряда аниона карбоновой кислоты, и превышением

этой скорости над скоростью посадки радикалов, которые обуславливают низкие значения емкости при менее отрицательных потенциалах анода [67]. В этом случае электросинтез Кольбе, вероятно, протекает по механизму электрохимической десорбции, в результате которой поверхность очищается при достижении значений потенциала анода 2,3—2,5 в. Уравнение реакции электрохимической десорбции может быть представлено следующим образом:



Если радикал $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$ в результате разряда на поверхности, покрытой $(\text{CH}_3\text{COO}\cdot)_{\text{адс}}$, становится свободным, он мгновенно элиминирует CO_2 . Устойчивость свободного ацетатного радикала означала бы, согласно термодинамическим расчетам, произведенным Эберсоном [68], что стандартный потенциал электросинтеза Кольбе составляет 2,41 в, т. е. эта реакция, имеющая все признаки необратимости, фактически должна была бы протекать без поляризации. Стандартный же потенциал реакции $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\cdot$, по расчетам Эберсона, составляет 1,55 в, т. е. процесс протекает с довольно значительной поляризацией, что соответствует действительности. Не исключена, конечно, возможность, что в какой-то промежуточной области потенциалов электрохимический синтез Кольбе протекает по смешанному механизму.

2. КИНЕТИКА АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ И ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Если механизм анодных процессов при электросинтезе Кольбе обсуждается в литературе уже более ста лет, то кинетике этой реакции до последнего времени уделялось мало внимания. Из немногочисленных работ можно назвать исследования Глестона и Хиклинга [42, 43], Дедусенко [52], а также появившиеся в последние годы статьи Сугино [69], Панде и Шукла [53], Фиошина и Васильева [59, 60], Хомутова [71], Дикинсона и Уин-Джонса [54].

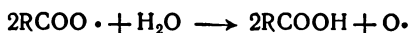
Из сказанного выше следует, что электросинтез Кольбе или аналогичные ему реакции анодной конденсации начинают протекать лишь при достижении определенного значения потенциала, названного Шукла и Уокером «критическим» [51], ниже которого происходит окисление растворителя. Значения критического потенциала, полученные различными авторами, несколько отличаются [42, 43, 51—53, 60, 72—76], но все они выше 2,0 в.

Существенным вопросом является интерпретация критического потенциала, которая в большинстве случаев дается в соответствии с точкой зрения данного автора на механизм анодного процесса. Гибсон [39], например, полагал, что при критическом потенциале начинается реакция окисления уксусной кислоты атомарным

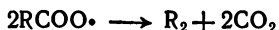
кислородом. Глесстон и Хиклинг [42, 43] связывали критический потенциал с поведением мерекиси водорода на аноде и со скоростями ее взаимодействия с ацетат-ионом.

По мнению Прейнера и Лундлама [73] критический потенциал соответствует началу разряда аниона карбоновой кислоты. При более низких потенциалах происходит разряд ионов OH^- и выделение кислорода.

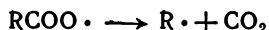
Фервезер и Уокер [77], а также Шукла и Уокер [51] полагали, что критический потенциал связан с изменением природы вторичной химической реакции. По их мнению, разряд аниона может протекать при любом потенциале, а излом на поляризационной кривой, соответствующий началу электросинтеза Кольбе, вызван переходом от реакции выделения кислорода



к реакции разложения карбоксилатного радикала



Панде и Шукла [53] утверждают, что критический потенциал соответствует реакции разложения карбоксилатного радикала и не связан с разрядом аниона:



Дедусенко [52] считает, что критический потенциал соответствует тому моменту, когда на поверхности анода создается высокая концентрация анионов, вытеснивших воду или анионы OH^- , и, таким образом, становится возможным разряд анионов карбоновой кислоты.

Во всех вышеперечисленных работах при интерпретации природы критического потенциала не предпринималось серьезных попыток изучить адсорбцию анионов карбоновых кислот и состояние поверхности платинового анода при различных значениях потенциала. Роль адсорбции аниона при электролизе водных растворов карбоновых кислот отмечена Антроповым [78], который объясняет этим протекание электросинтеза Кольбе при потенциалах более положительных, чем потенциал выделения кислорода. Справедливость этого вывода подтверждается приведенными выше результатами изучения адсорбции анионов карбоновых кислот путем измерения дифференциальной емкости платинового анода в зависимости от потенциала и радиохимическим методом.

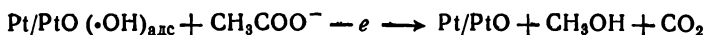
Исследование соотношения между скоростями реакции электрохимического окисления растворителя, которая начинается при потенциалах, менее положительных, чем потенциал начала электросинтеза Кольбе, и реакции окисления аниона карбоновой кислоты дает возможность обосновать выбор условий электролиза для процессов анодной конденсации.

Соотношение между скоростями этих двух реакций можно оценить, сопоставляя выходы по току продуктов окисления растворителя и аниона карбоновой кислоты. Характеризуя изменение выхода по току кислорода в зависимости от условий электролиза, можно оценить факторы, благоприятствующие окислению аниона карбоновой кислоты и протеканию реакции анодной конденсации. Например, повышение концентрации соли карбоновой кислоты приводит к уменьшению выхода по току кислорода и соответственно к возрастанию выхода по току продуктов окисления аниона [59].

pH раствора. Известно, что при $\text{pH} > 11$ наблюдается резкое падение выходов продуктов, характерных для электросинтеза Кольбе [59, 60]. Этому значению pH соответствует резкое увеличение плотности тока (рис. 131), которая при изменении pH в области более низких значений остается практически постоянной.

Изменение механизма выделения кислорода при повышении pH раствора оказывает решающее влияние на направление реакции электрохимического окисления аниона карбоновой кислоты. Если при $\text{pH} < 11$ в результате адсорбции анионов CH_3COO^- происходит вытеснение с поверхности электрода молекул воды и торможение процесса электрохимического окисления ее, то вытеснить с поверхности полярные ионы OH^- , удерживаемые силами электростатического притяжения, анионы карбоновой кислоты не могут даже при высоких положительных потенциалах. Очевидно, в этом случае при достижении потенциала разряда анионов карбоновой кислоты поверхность оказывается покрытой не радикалами $\text{CH}_3\text{COO}^\cdot$, а радикалами $\cdot\text{OH}$.

Иными словами, при $\text{pH} > 11$ поверхность оказывается не подготовленной для протекания электросинтеза Кольбе вследствие того, что хемосорбированное соединение, включающее радикал $\text{CH}_3\text{COO}^\cdot$, не образовалось. В щелочных растворах на аноде, вероятно, с большей скоростью протекает реакция электрохимической десорбции, продуктом которой, наряду с углекислым газом, является спирт, например метанол при электролизе ацетата



чем реакция, в результате которой образуется димерный продукт.

Образование спиртов на аноде при электролизе солей карбоновых кислот известно под названием реакции Гофера — Мёста [79].

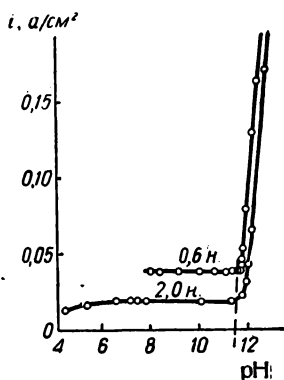


Рис. 131. Зависимость выходы первой «кислородной» ветви поляризационной кривой от pH электролита.

Температура. Температура электролита также существенно влияет на соотношение скоростей реакций окисления растворителя и окисления аниона карбоновой кислоты. На рис. 132 представлена зависимость плотности тока окисления воды при электролизе ацетата от температуры. Из этого рисунка следует, что скорость окисления растворителя с повышением температуры резко возрастает [58]. Соответственно возрастанию скорости окисления растворителя — воды выход димерного продукта электросинтеза Кольбе с повышением температуры должен падать (табл. 43) [80].

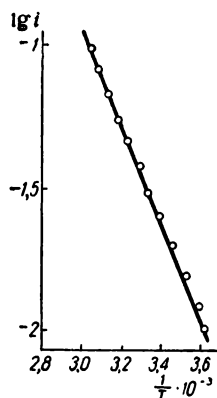


Рис. 132. Зависимость плотности тока окисления воды от температуры при электролизе раствора ацетата натрия (концентрация 1,4 г-экв/л; потенциал анода 2,18 в).

Совершенно аналогично влияет температура на выход по току диэтилсукцината при проведении анодной конденсации моноэтилового эфира малоновой кислоты по Брауну — Уокеру (рис. 133) [81].

Следует отметить, что если скорость окисления растворителя в меньшей степени зависит от температуры, то последняя, соответственно, оказывает меньшее влияние на выход продуктов электросинтеза Кольбе (табл. 44) [80].

Концентрация анионов. Выше отмечено, что с точки зрения выхода продуктов электросинтеза Кольбе оптимальной является высокая концентрация анионов карбоновой кислоты в растворе. Однако подвергать электролизу концентрированный раствор карбоновой кислоты нецелесообразно ввиду низкой удельной электропроводности электролита. Если проводить электролиз раствора соли карбоновой кислоты, то через некоторое время из-за поглощения раствором выделяющегося на аноде углекислого газа произойдет накопление в растворе бикарбоната, что приведет к падению выхода димерного продукта (рис. 134) [79].

Т а б л и ц а 43

Зависимость выхода по току этана и содержания кислорода в анодном газе от температуры раствора

Анодная плотность тока 0,25 а/см²; концентрация ацетата натрия 2,5 г-экв/л; анод — гладкая платина

	Температура, °С				
	0	17	50	80	90
Выход по току C ₂ H ₆ , %	83,0	80,5	69,4	40,0	12,4
Содержание O ₂ в газе, %	0,27	0,31	0,4	4,2	25,6

2. Кинетика анодных процессов и влияние условий электролиза

Таблица 44

Зависимость выхода по току этана от температуры при электролизе 1,2 н. раствора ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте

Анодная плотность тока 0,25 а/см²

	Материал анода					
	платина		золото		уголь	
	13,6 96,0	90 94,0	14 95,0	93 93,0	16 89,0	90 78,0
Температура, °С						
Выход по току C ₂ H ₆ , %						

Следовательно, необходимо подкислять раствор соли карбоновой кислоты. Однако для этой цели нельзя использовать какую-либо минеральную кислоту и в равной степени нельзя вводить в рас-

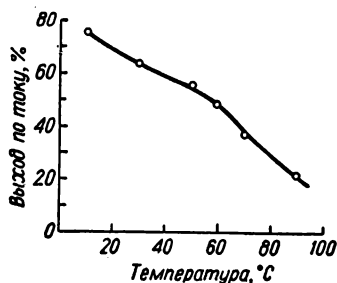


Рис. 133. Зависимость выхода по току диэтилсукцината от температуры при анодной плотности тока 0,5 а/см².

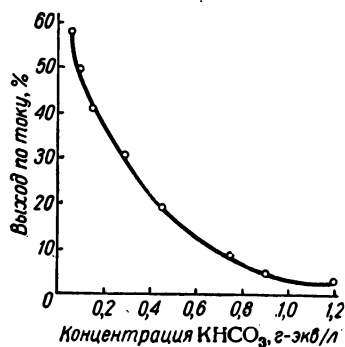


Рис. 134. Зависимость выхода по току этана от концентрации бикарбоната калия при плотности тока на аноде 0,25 а/см² и температуре 25° С.

твор какую-либо минеральную соль с целью повышения его электропроводности. Этот вывод вытекает из табл. 45, в которой

Таблица 45

Зависимость выходов по току этана и диэтилсукцината от посторонних анионов, вводимых в водный раствор в количестве 0,01 г-экв/л

	Нет	F ⁻	ClO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe(CH ₃) ₆ ³⁻
Выход по току C ₂ H ₆ , %	71,0	30,0	20,0	19,0	17,0	5,0	3,0	0,0
Выход по току диэтилсукцината, %	70,0	47,0	20,0	23,0	22,0	19,0	11,0	8,0

приведены выходы этана и диэтилсукцината в зависимости от присутствия в растворе различных анионов [42, 81].

Интересно сопоставить данные, приведенные в табл. 45, с изменением тока окисления растворителя при добавлении посторонних анионов к 0,42 н. раствору ацетата натрия. На рис. 135 показано, что часть посторонних анионов мало влияет на скорость окисления воды (NO_3^- , HCO_3^- , HSO_4^- , ClO_4^-), некоторые

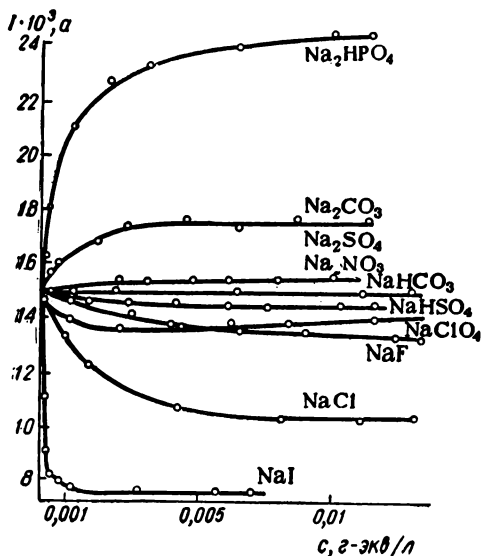


Рис. 135. Зависимость тока окисления воды при электролизе 0,42 н. раствора ацетата натрия от концентрации посторонних анионов.

анионы тормозят окисление растворителя (F^- , Cl^- , I^-), а другая группа анионов сильно облегчает реакцию окисления воды (HPO_4^{2-} , CO_3^{2-}) [58]. Следовательно, влияние посторонних анионов на скорость окисления растворителя не всегда совпадает с эффектом их действия на выход по току продуктов анодной конденсации, который иллюстрируется табл. 45. Это можно объяснить лишь тем, что посторонние анионы влияют не только на электрохимические реакции окисления, но и на вторичные химические реакции.

Единственно возможным путем решения проблемы создания кислой среды в процессах анодной конденсации является проведение

электролиза в растворе частично нейтрализованной соли карбоновой кислоты, что практически и делается во всех случаях анодной конденсации [67].

Природа растворителя. Решающее влияние на направление реакции анодной конденсации и выход характерных продуктов оказывает природа растворителя. Выше уже отмечалась роль побочной электрохимической реакции окисления растворителя в общем балансе продуктов электролиза, образующихся на аноде.

Основной целью, которая преследуется при замене воды каким-либо неводным растворителем при проведении реакции анодной конденсации обычно является снижение доли тока, расходуемой на побочную электрохимическую реакцию окисления. Разумеется замена воды неводным растворителем окажется эффективной

2. Кинетика анодных процессов и влияние условий электролиза

лишь в том случае, если растворитель не будет окисляться на аноде или же скорость его окисления будет существенно меньше скорости электрохимической реакции окисления воды. Несомненно также, что неводный растворитель для промышленного электросинтеза Кольбе или аналогичных ему реакций анодной конденсации должен быть дешев, доступен, а также приемлем с точки зрения условий труда и техники безопасности. Растворы солей карбоновых кислот в этом растворителе должны обладать достаточной электропроводностью.

Для проведения электросинтеза Кольбе были использованы следующие неводные растворители: жидкий аммиак, пиридин, безводные карбоновые кислоты (уксусная и пропионовая), спирты (метанол, этанол, этиленгликоль), ацетонитрил, диметилформамид [52, 67, 82, 83]. В некоторых случаях применялись смешанные водно-спиртовые, водно-пиридиновые, метанольно-пиридиновые растворители [17, 52, 67].

К сожалению, систематических исследований влияния природы растворителя на электросинтез Кольбе до настоящего времени не проводилось. Результаты опытов по электролизу ацетатов в различных растворителях довольно существенно различаются. Однако некоторые из этих данных с известным приближением удается сопоставить, так как выходы характерных продуктов анодной конденсации не зависят от условий электролиза неводных растворов в широком диапазоне их изменения. По табл. 46, можно наблюдать эффект изменения выходов, который может быть отнесен только за счет природы растворителя.

Т а б л и ц а 46

Зависимость выхода по току этана от природы растворителя

Анод — гладкая платина; температура 20—25° С; анодная плотность 0,05—0,15 а/см²

Растворитель	Концентрация, г-экв/л		Выход по току, %			Лите- рату- ра
	уксусной кислоты	ацетата	CO ₂ *	C ₂ H ₆ *	O ₂	
Вода	10,0	—	74,0	70,6	9,7	[52]
Вода	2,0	1,0	—	76,7	10,4	[52]
Пиридин	—	—	95,6	95,5	Следы	[52]
Уксусная кислота	—	1,0	—	97,0	—	[52]
Метанол	3,3	0,33	94,0	93,5	—	[83]
Ацетонитрил **	—	0,8	91,6	73,3	—	[82]

* Выходы этана и углекислого газа приведены для относительно низких анодных плотностей тока, при которых в случае электролиза водных растворов наблюдается довольно значительное выделение кислорода, следовательно, и эффект влияния неводных растворителей особенно заметен.

** В растворе ацетата тетрабутиламмония.

Из табл. 46 следует, что замена воды неводными растворителями приводит во всех случаях к повышению выхода по току углекислого газа и, в большинстве случаев, к возрастанию выхода этана. При этом среди газообразных продуктов электролиза практически исчезает кислород, на образование которого при электролизе водных растворов ацетата в данных условиях, не являющихся оптимальными, тратится 10% количества электричества [52].

Природа растворителя сказывается не только при электролизе ацетатов. Довольно часто этот эффект наблюдается и при анодной конденсации моноэфиров дикарбоновых кислот. К сожалению, специальных исследований, посвященных влиянию природы растворителя на электросинтез Брауна — Уокера, не проводилось. Однако анализ большого количества данных, взятых из различных работ по электросинтезу Брауна — Уокера, выполненных даже не всегда в сопоставимых условиях, позволяет сделать некоторые выводы, так как эффект влияния растворителя весьма значителен. В табл. 47 приведены некоторые данные о выходах диэфиров дикарбоновых кислот на платиновых анодах в водных и спиртовых растворах в оптимальных условиях электролиза. Несмотря на то, что эти данные получены в несколько различных условиях, тенденция к увеличению выходов диэфиров в спиртовых растворах по сравнению с водными проявляется достаточно четко. В смешанных спирто-водных электролитах выходы диэфиров карбоновых кислот выше, чем в водных растворах, и ниже, чем в спиртовых, т. е. эти растворы занимают некоторое промежуточное положение.

Таблица 47

Зависимость выходов диэфиров дикарбоновых кислот от природы растворителя ($R=CH_3$ или C_2H_5)

Исходный моноэфир	Диэфир дикарбоновой кислоты	Выход продукта анодной конденсации, %	
		в воде	в метаноле
$ROOC(CH_2)_2COOH$	$ROOC(CH_2)_4COOR$	35,0 [3]	76,0 [84]
$ROOC(CH_2)_3COOH$	$ROOC(CH_2)_6COOR$	28,0 [3]	62,0 [85]
$ROOC(CH_2)_4COOH$	$ROOC(CH_2)_8COOR$	55,0 [86]	74,3 [87]
$ROOC(CH_2)_7COOH$	$ROOC(CH_2)_{14}COOR$	38—40 [88]	54,0 [89]
$ROOC(CH_2)_8COOH$	$ROOC(CH_2)_{16}COOR$	44—48 [90]	65,0 [91]

Глубокое истолкование механизма влияния природы растворителя на соотношение скоростей двух конкурирующих электрохимических реакций возможно лишь при установлении природы тех явлений, которые происходят на поверхности электрода.

Сведения о природе процессов, протекающих на поверхности анода при замене воды органическим растворителем — метанолом,

обычно применяемым в реакциях анодной конденсации, могут дать исследования адсорбции этого растворителя. Из поляризационных кривых, представленных на рис. 136, следует, что добавка даже незначительного количества метанола тормозит электрохимическую реакцию окисления воды, сдвигая потенциал начала электролиза Кольбе в сторону более отрицательных значений. В том, что это явление связано с адсорбцией метанола можно

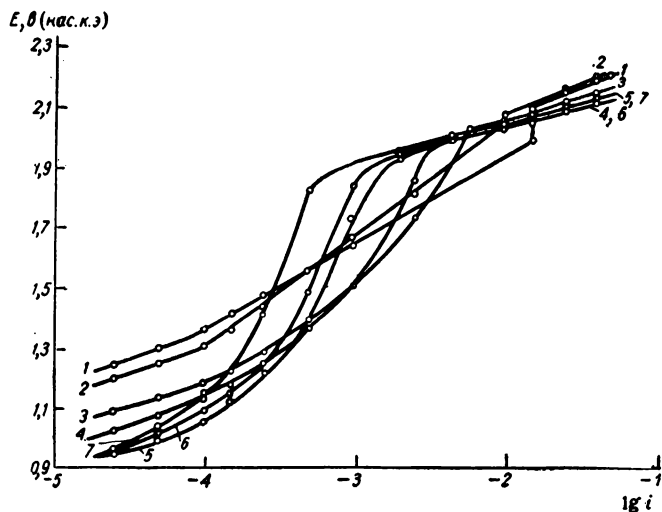


Рис. 136. Поляризационные кривые в 1,0 н. водно-метанольных растворах ацетата натрия с различным содержанием метанола (в моль/л):

1 — 0; 2 — 0,26; 3 — 4,05; 4 — 12,07; 5 — 22,0; 6 — 24,11; 7 — 24,78.

убедиться при изучении зависимости дифференциальной емкости от потенциала (рис. 137), полученной в растворах ацетата натрия, содержащих различные количества метанола [56, 92].

Материал анода. Электросинтез Кольбе протекает лишь при достижении определенных значений потенциала анода, мало зависящих от условий электролиза. Эти значения потенциала, как уже указывалось колеблются около 2,0 в [42, 43, 51—53, 60, 72—76]. Поэтому в водных растворах солей карбоновых кислот выбор анода ограничен прежде всего материалами, на которых велико перенапряжение кислорода. Наиболее пригодным с этой точки зрения материалом для изготовления анода является платина, на которой высоко перенапряжение кислорода и которая обладает достаточной коррозионной стойкостью, даже при высоких положительных потенциалах.

Приведенные ниже данные по влиянию природы материала анода на выход по току этана при электролизе водного раствора ацетата натрия [43, 77, 93] свидетельствуют о том, что перенапряжение кислорода не является единственной величиной, которую необходимо учитывать при выборе материала анода для проведения анодной конденсации и подтверждают, что платина наиболее пригодна в качестве материала анода:

Материал анода . . .	Pt (глад.)	Pt (плат.)	Au	Ni	Уголь реторт- ный	Гра- фит	PbO ₂
Выход по току C ₂ H ₆ , %	89,0	3,0	0,0	0,0	21,0	4,0	0,0

Хотя аноды из двуокиси свинца применяются в реакциях анодной димеризации и окисления неорганических веществ, протекающих в той же области потенциалов, что и электросинтез Кольбе [94], попытки использования их в реакциях анодной конденсации типа Кольбе были безуспешны, что, возможно, связано с существенными различиями в потенциалах нулевого заряда платины и двуокиси свинца. Потенциал нулевого заряда двуокиси свинца существенно положительнее потенциала нулевого заряда окисленной платины (соответственно 1,84 и 1,0 в). Следовательно, на аноде из двуокиси свинца условия для адсорбции нейтральных молекул лучше, чем для адсорбции анионов. Подобные представления о роли потенциала нулевого заряда металла в процессах электровосстановления органических соединений были сформулированы ранее Антроповым [95]. Вероятно, на аноде из двуокиси свинца, в отличие от платинового анода, наблюдается нарушение ориентированной электростатической адсорбции аниона карбоновой кислоты за счет углеводородной цепи, придающей аниону способность к специфической адсорбции при потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда [96].

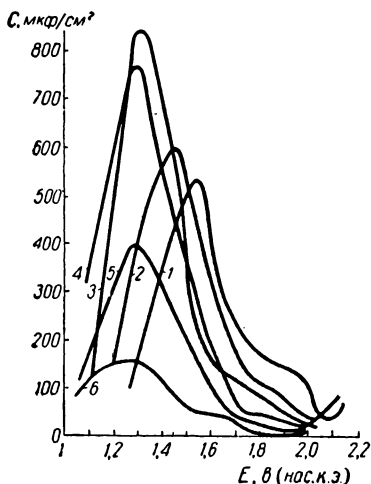


Рис. 137. Зависимость емкости платинового анода от потенциала в 1,0 н. водно-метанольных растворах ацетата натрия с различным содержанием метанола (в моль/л):

1—0; 2—0,2; 3—4,14; 4—12,07;
5—24,11; 6—24,78.

О роли не только природы анодного материала, но и состояния его поверхности наглядно свидетельствуют приведенные ниже данные по выходу диэтилсукцината при электролизе водного

2. Кинетика анодных процессов и влияние условий электролиза

раствора, содержащего 1 моль/л моноэтилмалоната калия и 1 моль/л моноэтилмалоната при анодной плотности тока 0,5 а/см² [81]:

Материал анода	Pt (глад.)	Pt (се- рая)	Pt (плат.)	Pt (плат.) [анодно поляри- зована в 2н. NaOH]	Pt (плат.) [отрав- лена Hg]	Au	C
Выход диэтилсукцината, %	74,0	72,0	0,0	6,0	10,0	12,0	35,0

Нужно отметить, что аноды из золота, графита и никеля сильно разрушаются в процессе электролиза.

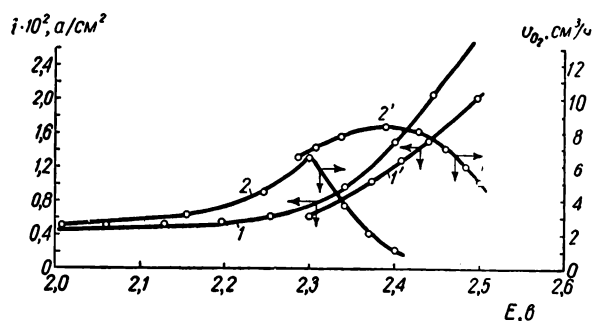


Рис. 138. Парциальные поляризационные кривые для процесса разряда иона моноэтилмалоната на гладком (1) и шероховатом (1') платиновых анодах. Зависимость от потенциала скорости выделения кислорода на гладком (2) и шероховатом (2') платиновых анодах.

В известной степени роль состояния поверхности анода может быть иллюстрирована парциальными поляризационными кривыми, снятыми в водных растворах моноэтилмалоната калия, подкисленных моноэтилмалоновой кислотой (рис. 138). Хотя на «серой», как ее называют авторы, платине (по-видимому, речь идет о шероховатой платине) выход продукта конденсации моноэтилмалоната — диэтилсукцината и мало отличается от выхода на гладком платиновом аноде, поляризационные кривые, снятые на этих анодах, довольно существенно различаются [40]. Из рис. 138 следует, что на шероховатом платиновом аноде кислород выделяется с меньшим перенапряжением, чем на гладкой платине.

Только благодаря тому, что приведенные выше данные относятся к высоким анодным плотностям тока, даже на шероховатой платине доля тока, идущая на выделение кислорода, незначительна, а выход диэтилсукцината велик. Если же развить еще больше поверхность анода, перейдя к платинированной платине, то выход диэтилсукцината падает до нуля.

Из поляризационных кривых, изображенных на рис. 138, следует, что нужно проводить электролиз при очень высоких анодных плотностях тока, считая на видимую поверхность, чтобы поляризовать анод с развитой поверхностью до потенциалов, при которых на электросинтез Брауна — Уокера будет расходоваться заметная доля тока. Данные же по выходу диэтилсукцината, получены при анодной плотности тока, при которой выход по току реакции Брауна — Уокера остается довольно значительным как на гладком, так и на шероховатом платиновых анодах, но очень мал на платнированном аноде.

При электролизе неводных растворов выход продуктов анодной конденсации гораздо меньше зависит от природы материала анода, что подтверждается данными о выходе по току этана при электролизе метанольного раствора ацетата натрия:

Материал анода	Pt	Au	Уголь
Выход по току C_2H_6 , %	96,0	95,0	89,0

Поскольку платина — дорогой материал и, кроме того, в процессе анодной конденсации она все-таки подвергается износу, возможность проведения электролиза на неплатиновых анодах в неводных растворах весьма перспективна.

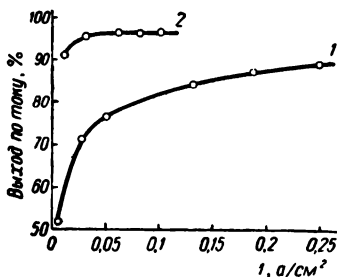


Рис. 139. Зависимость выхода по току этана от анодной плотности тока при электролизе водного 1,0 н. раствора ацетата калия, подкисленного 1,0 н. уксусной кислотой (1), и эквимолекулярной безводной смеси уксусной кислоты и пиридина (2).

Удалось разработать способ электросинтеза диметилсебагината анодной конденсации монометиладипината на аноде из графита с пониженной пористостью в метаноле. При этом выход продукта анодной конденсации мало отличается от выхода на гладком платиновом аноде [97, 98].

Плотность тока. Анодная плотность тока оказывает существенное влияние на выход продукта анодной конденсации лишь в водном растворе. Это видно из кривых, приведенных на рис. 139. Падение выхода по току этана при низких анодных плотностях тока объясняется близостью значения потенциала при этих плотностях тока к «критическому», соответствующему началу электросинтеза Кольбе.

В неводном растворе выход этана существенно не меняется при изменении плотности тока, так как побочная электрохимическая реакция окисления растворителя протекает с малой скоростью, слабо зависящей от потенциала.

Практическая независимость выхода продуктов анодной конденсации в неводных растворах от плотности тока дает возможность

оценивать значение последней при промышленной реализации способа электросинтеза с учетом экономических данных («экономическая плотность тока») [99].

Таким образом, путем изучения механизма и кинетики процесса, сопоставления этих данных с выходами продуктов электролиза можно обосновать выбор оптимальных условий промышленного проведения реакций анодной конденсации, которые справедливы для большинства карбоновых кислот и их производных.

Ввиду того, что процесс протекает в кинетической области и скорость его не лимитируется доставкой исходного вещества к аноду в очень широком диапазоне концентраций, перемешивание электролита с целью устранения диффузионных ограничений излишне, но может оказаться целесообразной циркуляция для облегчения отвода джоулева тепла.

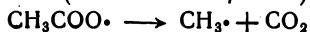
3. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИСХОДНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА НАПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ АНОДНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

3.1. Монокарбоновые кислоты

Поведение анионов монокарбоновых кислот рассматривается в литературе достаточно подробно [67, 100]. Как правило, существенного отличия в поведении различных монокарбоновых кислот на первой электрохимической стадии окисления аниона не наблюдается [53, 58]. Однако природа продуктов электролиза и направление процесса анодной конденсации в значительной степени зависят от строения исходной монокарбоновой кислоты. Это свидетельствует о том, что направление вторичных химических реакций определяется природой промежуточных радикалов, возникающих на аноде в результате электрохимической реакции окисления.

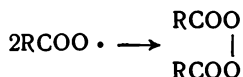
Как уже указывалось выше, при электролизе водных растворов солей карбоновых кислот в результате двух основных электрохимических реакций — окисления аниона карбоновой кислоты и окисления молекул воды или анионов OH^- — на поверхности анода появляются карбоксилатные радикалы общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}\cdot$ и гидроксильные радикалы $\cdot\text{OH}$. По-видимому, все основные и побочные продукты электросинтеза Кольбе следует рассматривать как результат химических или электрохимических реакций с участием этих радикалов.

Казалось бы, что нет основания приписывать образующимся в результате разряда аниона карбоксилатным радикалам сколько-нибудь значительную продолжительность жизни в условиях электролиза при положительных температурах. Действительно, согласно данным Рембаума и Шварца [101], распад ацетатного радикала в объеме раствора протекает с большой скоростью и значительным тепловым эффектом ($12-14$ ккал/моль):



Однако изучение кинетики радикальных реакций на твердых поверхностях указывает на возможность стабилизации радикалов с малым периодом существования в результате их адсорбции [102].

Действительно, понижение температуры электролита способствует возникновению незначительных количеств соединений перекисного типа по реакции димеризации карбоксильных радикалов вследствие уменьшения скорости элиминирования из этих радикалов CO_2 :



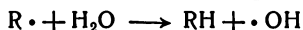
В результате этой реакции образуются димерные соединения, выходы которых характеризуют эффективность электросинтеза Кольбе.

Ненасыщенные углеводороды, которые в некоторых случаях обнаруживаются среди продуктов электролиза в заметных количествах, могут образовываться в результате реакции диспропорционирования, например:

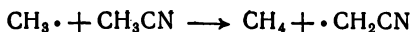


Ввиду того, что метильные радикалы не способны вступать в реакции диспропорционирования, эта реакция характерна только для высших алкильных радикалов.

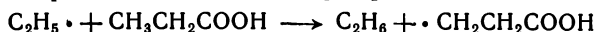
Как показывают исследования по электролизу солей меченых карбоновых кислот, алкильные радикалы, образующиеся в результате распада карбоксилатных радикалов, не могут отрывать от воды атом водорода, т. е. не протекает реакция [104, 105]:



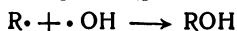
Однако в тех случаях, когда электролиз солей карбоновых кислот происходит в неводных растворителях, взаимодействие алкильных радикалов с растворителем иногда становится возможным. Это характерно для электролиза раствора ацетата в ацетонитриле:



Аналогичная реакция взаимодействия алкильного радикала с растворителем протекает при электролизе раствора пропионата в безводной пропионовой кислоте [107]:



Гидроксильные радикалы, присутствующие на поверхности электрода, также могут вызвать ряд реакций. Например, в определенных условиях взаимодействие их с алкильными радикалами приводит к образованию спиртов (реакция Гофера — Мёста) [108]:



Алкильные радикалы способны при взаимодействии с растворителями или растворенными веществами генерировать новые радикалы, т. е. инициировать протекание цепных радикальных реакций, приводящих к появлению в растворе высокомолекулярных соединений [109]. Подробному рассмотрению реакций свободных радикалов, образующихся при электролизе, посвящена гл. XII.

Естественно, что оптимальный выход димерных продуктов электросинтеза Кольбе может быть достигнут лишь при максимальном замедлении побочной электрохимической реакции окисления растворителя и химических реакций свободных радикалов, образующихся при электросинтезе Кольбе.

Мозер [110] провел исследование анодной конденсации различных монокарбоновых кислот, результаты которого представлены в табл. 48.

Таблица 48

Зависимость выходов и природы продуктов электросинтеза Кольбе от длины цепи карбоновой кислоты

Кислота	Количество атомов углерода в молекуле кислоты	Выход по току, %	
		парафин	олефин
Уксусная	2	85,0	2,0
Пропионовая	3	8,0	66,0
Масляная	4	15,0	53,0
Валериановая	5	50,0	18,0
Капроновая	6	75,0	7,0
Лауриновая	12	45,0	—
Миристиновая	14	34,0	—
Пальмитиновая	16	30,0	—
Стеариновая	18	28,0	—

Наиболее характерна и интересна зависимость соотношения между выходами парафина и олефина от длины цепи карбоновой кислоты. Особенно заметно падение выхода димерного углеводорода при переходе от уксусной к пропионовой кислоте. Вместо ожидаемого продукта электросинтеза Кольбе — бутана в газах при электролизе водного раствора пропионата обнаруживается преимущественно этилен.

По мере увеличения длины цепи карбоновой кислоты выход парафина постепенно возрастает, а выход олефина падает.

Характерно, что в неводных и даже в смешанных электролитах выход парафина — продукта электросинтеза Кольбе, в значительно меньшей степени зависит от природы исходной карбоновой кислоты. Например, при электролизе метанольного раствора пропионата натрия, подкисленного пропионовой кислотой, на гладком

платиновом аноде наблюдается преимущественное образование бутана, тогда как в водном растворе основной продукт электролиза — этилен.

В табл. 49 приведены некоторые данные по электролизу солей высокомолекулярных карбоновых кислот в водно-этанольных растворах.

Т а б л и ц а 49

Зависимость выходов парафиновых углеводородов от природы монокарбоновой кислоты при электролизе ее водно-этанольного раствора

Кислота	Количество атомов углерода в молекуле кислоты	Выход парафина, %	Литература
Лауриновая	12	90,0	[111]
Пальмитиновая . . .	16	89,0	[111]
	16	60,0	[112]
Стеариновая	18	88,0	[111]
	18	60,0	[112]

Несмотря на некоторую разницу в значениях выходов углеводородов, полученных различными авторами, объясняемую, вероятно, различиями в условиях электролиза, сопоставление с данными табл. 48 показывает, что в смешанных водно-этанольных растворах выход димерного парафина не зависит от природы исходной карбоновой кислоты.

Многими исследователями изучалось поведение различных карбоновых кислот при электролизе водных и неводных растворов их солей.

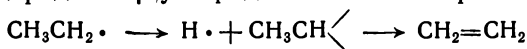
Так, Фихтер [100] пытался связать указанную особенность с различием в склонности к гидролизу алкилперекисей, которые, по его мнению, образуются в качестве промежуточных продуктов электролиза. В результате гидролиза алкилперекисей, как считает Фихтер, образуются соответствующие перкислоты, при разложении которых выделяются олефины, эфиры и спирты. Однако, согласно современным представлениям [71], алкилперекиси в незначительных количествах могут присутствовать в электролите лишь при низких температурах, поэтому попытки Фихтера свести объяснение зависимости выходов и природы продуктов электросинтеза Кольбе от длины цепи к гидролизу этих алкилперекисей не кажутся обоснованными.

Большую ясность в этот вопрос вносят работы Клузиуса и сотрудников [105, 113—115], впервые применивших для исследования электросинтеза Кольбе изотопный метод.

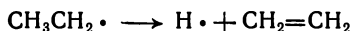
Высокий выход этана при электролизе растворов ацетата можно объяснить тем, что промежуточно образующиеся метильные радикалы не способны, в отличие от радикалов более сложного строения, стабилизироваться путем передачи водорода другим соединениям или путем диспропорционирования [116].

Другая картина наблюдается при электролизе солей более высокомолекулярных карбоновых кислот—пропионовой или масляной.

Клузиус и Шанцер подвергли электролизу растворы пропионатов, в которых были помечены атомы водорода α - и β -углеродных атомов, т. е. соли кислот $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ и $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{COOH}$. Если бы при электролизе образование этилена происходило за счет отщепления водорода от β -углеродного атома по реакции



то при электролизе $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{COOH}$ этилен имел бы состав $\text{CH}_2=\text{CHD}$ и молекулярный вес 29,06, а при электролизе $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ —состав $\text{CD}_2=\text{CHD}$ и молекулярный вес 31,07. Однако этилен, образующийся при электролизе, в обоих случаях имеет молекулярный вес 30,05, что соответствует составу $\text{CD}_2=\text{CH}_2$. Следовательно, наиболее вероятный механизм реакции—дегидрирование β -углеродного атома:



Присутствие небольших количеств этана при электролизе пропионата (см. табл. 48) связано с протекающей на поверхности металла реакцией диспропорционирования, в которой как свидетельствует состав электролитных газов, осуществляется также переход β -водородного атома. Аналогичные результаты получены и при электролизе солей масляной кислоты, меченной тяжелым водородом [114, 115].

Таким образом, для более сложных, чем метил, алкильных радикалов соотношение между скоростью реакций димеризации и скоростями диспропорционирования и дегидрирования меняется в пользу последних. Подтверждением этого могут служить приведенные ниже данные о соотношении скоростей димеризации $v_{\text{димер}}$ и диспропорционирования $v_{\text{диспр}}$ некоторых алкильных радикалов [117, 118]:

Радикал	$\text{CH}_3\cdot$	$\text{C}_2\text{H}_5\cdot$	$\text{C}_3\text{H}_7\cdot$	$\text{C}_4\text{H}_9\cdot$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot$
$v_{\text{диспр}}/v_{\text{димер}}$. . .	0,004	0,12—0,14	0,15	0,57	0,63

3.2. Алкил- и арилзамещенные монокарбоновые кислоты

Выход и строение анодных продуктов, возникающих при электролизе солей замещенных карбоновых кислот, зависят как от природы, так и от положения заместителя по отношению к карбоксильной группе.

Рассмотрим вначале электролиз алкил- и арилзамещенных карбоновых кислот. Наличие алкил- или арилзаместителя в α -положении по отношению к карбоксилу подавляет реакцию Кольбе и способствует образованию соответствующего олефина. Это подтверждается данными табл. 50, полученными Мозером [110] при изучении электролиза водных растворов солей изомерных карбоновых кислот на гладком платиновом электроде.

Таблица 50

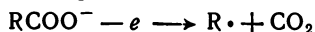
Зависимость выхода продуктов анодной конденсации от строения изомерных монокарбоновых кислот

Кислота	Выход по току, %		Кислота	Выход по току, %	
	парафин	олефин		парафин	олефин
Изомасляная	Следы	62,0	Метилэтилуксусная . .	10,0	42,0
Изовалериановая . .	43,0	42,0	Триметилуксусная . .	13,0	52,0

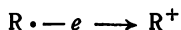
Характерно, что выход олефинов заметно выше, чем при электролизе соответствующих карбоновых кислот нормального строения см. табл. 48. Так, при электролизе соли масляной кислоты выход гексана составляет 15%, а выход пропилена 53%. При электролизе же раствора соли изомасляной кислоты удалось обнаружить лишь следы димерного парафина — 2,3-диметилбутана. В то же время выход пропилена достигает 62%.

К сожалению, данные об электролизе меченых изомерных карбоновых кислот в литературе отсутствуют. Однако можно предположить, что наличие заместителя облегчает образование олефиновых углеводородов в результате ослабления связи C—H. При этом не исключена возможность отрыва водорода, находящегося и у радикального углеродного атома, т. е. в α -положении [120].

Интересное объяснение связи между строением исходной карбоновой кислоты и природой продуктов электролиза попытался дать Эберсон [68]. По его мнению, которое подкреплено специальными термодинамическими расчетами, разряд аниона карбоновой кислоты и разрыв связи C—C, сопровождающийся элиминированием CO₂, происходят одновременно, т. е. потенциалопределяющей является следующая реакция:



Эберсон считает, что в образовании побочных продуктов электролиза принимают участие карбкатионы, которые возникают в результате электрохимического окисления алкильных радикалов:



3. Влияние природы исходных карбоновых кислот

Таблица 51

Зависимость потенциала ионизации U и стандартного потенциала E_0 от природы алкильного радикала, по данным Эберсона [68]

	$\text{CH}_3\cdot$	$\text{C}_2\text{H}_5\cdot$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$	$\text{изо-C}_3\text{H}_7\cdot$	$\text{трет-C}_4\text{H}_9\cdot$
U , эв	9,95	8,78	8,33	7,9	7,42
E_0 , в	2,92	2,07	2,11	1,59	1,27

Те радикалы, которые окисляются на аноде, вступают в реакцию димеризации, т. е. превращаются в характерные продукты электросинтеза Кольбе. Критерием для оценки способности алкильных радикалов к окислению на аноде Эберсон считает потенциалы их ионизации. На рис. 140 представлена зависимость между потенциалами ионизации U и стандартными потенциалами E_0 реакции, вычисленными Эберсоном для реакций образования различных радикалов.

Чтобы оценить с этой точки зрения склонность алкильных радикалов к электрохимическому окислению, рассмотрим данные, представленные в табл. 51.

Можно предположить, что между природой радикалов, потенциалами ионизации и стандартными потенциалами существует определенная связь, которая дает возможность истолковать данные табл. 48.

Выход олефинов при электролизе изомаляной и изовалериановой кислот заметно выше, чем при электролизе соответствующих линейных изомеров, вследствие более низких потенциалов ионизации радикалов с разветвленной цепью. Это дает основания Эберсону утверждать, что радикалы, ионизационные потенциалы которых находятся ниже пунктирной линии на рис. 140, обладают склонностью к окислению на аноде и образованию в результате этого побочных продуктов. К сожалению, распространить подмеченную Эберсоном закономерность на другие, более сложные радикалы не представляется в настоящее время возможным из-за отсутствия необходимых сведений о величинах потенциалов ионизации.

Перемещение алкилзаместителя даже в β -положение, не говоря уже о большем удалении его от карбоксильной группы, снимает

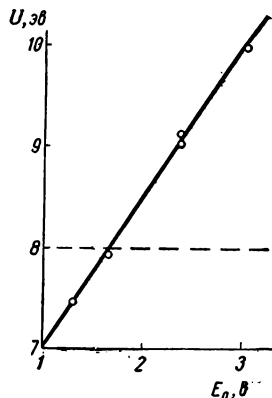


Рис. 140. Зависимость между стандартными потенциалами электродных реакций $\text{RCOO}^-/\text{R}\cdot$ и потенциалами ионизации радикалов $\text{R}\cdot$.

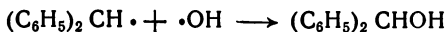
ограничения, накладываемые на электролиз Кольбе присутствием заместителя в α -положении.

Поведение арилзамещенных карбоновых кислот в реакциях анодной конденсации в значительно меньшей степени поддается систематизации, чем поведение алкилзамещенных кислот. Это объясняется большей стабильностью арилзамещенных радикалов, образующихся при электролизе соответствующих карбоновых кислот, которая обусловлена подвижностью свободной валентности и сопряжением π -связей бензольного кольца, приводящего к распределению заряда неспаренного электрона по всему скелету. Относительная устойчивость арилзамещенных радикалов увеличивает их способность к реакциям с растворителем, продуктами его окисления, молекулами органических соединений, присутствующих в растворе, или же к дальнейшему электрохимическому окислению с образованием неустойчивых промежуточных соединений (карбокатионов).

Можно привести несколько примеров, характеризующих особенности поведения арилзамещенных карбоновых кислот в реакциях анодной конденсации (см. также [17]).

При электролизе водного раствора дифенилуксусной кислоты ожидаемый димерный углеводород — тетрафенилэтан, характерный для электролиза Кольбе, среди жидких продуктов почти не обнаруживается [120]. Были выделены лишь дифенилкарбинол и дифенилметилловый эфир дифенилуксусной кислоты, образующийся, вероятно, в результате этерификации дифенилуксусной кислоты этим спиртом.

В связи с тем, что при электролизе водных растворов доля тока окисления воды довольно значительна даже в оптимальных условиях электролиза Кольбе, а среди газообразных продуктов электролиза в этих оптимальных условиях сравнительно мало кислорода, можно считать, что дифенилкарбинол образуется по реакции Гофера — Мёста в результате взаимодействия дифенилметильных радикалов с радикалами $\cdot\text{OH}$:

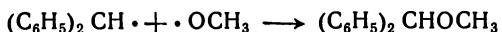


Как показывает опыт, замена воды метанолом или смесью метанола с пиридином не приводит к существенному повышению выхода димерного углеводорода [121, 122], хотя доля тока, идущего на разряд аниона, при этом очевидно, возрастает.

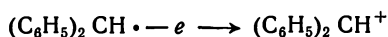
Следовательно, свойства радикалов, возникающих в результате электролиза фенилуксусных кислот в условиях, благоприятных для образования димерных углеводородов при электролизе алкилзамещенных карбоновых кислот, приводят к образованию других продуктов.

Основным продуктом электролиза подщелоченных метанольных или метанольно-пиридиновых растворов дифенилуксусной

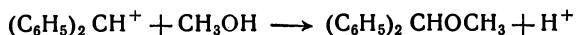
кислоты является метиловый эфир дифенилкарбинола [121, 122]. Образование этого продукта не может быть следствием этерификации дифенилкарбинола, так как возможность получения его по реакции дифенилметильных радикалов с гидроксильными радикалами исключена, ввиду отсутствия последних на поверхности анода при электролизе дифенилуксусной кислоты в неводных растворителях. Учитывая высокий выход (до 80%) метилового эфира дифенилкарбинола, предположение о возможности его образования за счет взаимодействия дифенилметильных радикалов с продуктами окисления метанола — метоксильными радикалами



можно допустить лишь при условии, что значительная часть пропущенного количества электричества расходуется на окисление растворителя. Если эта доля тока незначительна, то, вероятно, и процесс протекает с участием карбониевых ионов, в данном случае карбкатиона $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^+$, появляющегося в результате следующей электрохимической реакции окисления:



По мнению некоторых авторов [123], такая реакция возможна при электролизе α -замещенных карбоновых кислот, в результате которого возникают радикалы, стабилизированные благодаря сопряжению. Вероятно, при взаимодействии карбкатиона с метанолом (такая реакция для карбкатионов известна [124]) и появляется метиловый эфир дифенилкарбинола:



Незамещенные алкильные радикалы, будучи крайне нестабильными, димеризуются со скоростью, значительно превышающей скорости их дальнейшего окисления с образованием карбкатионов. Поэтому при электролизе солей карбоновых кислот, не имеющих заместителя в α -положении, в основном образуются димерные углеводороды.

Результаты, аналогичные электролизу дифенилуксусной кислоты, были получены при электролизе фенилметилуксусной кислоты в метаноле. Выход димерного продукта (2,3-дифенилбутана) в этом растворителе не превышал 21%. Основным побочным продуктом в этом случае был метил- α -фенилэтиловый эфир [125].

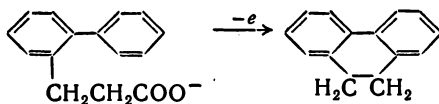
Следовательно, для проведения электросинтеза Кольбе при электролизе дифенилуксусной и фенилметилуксусной кислот, а также и некоторых других замещенных карбоновых кислот, такие растворители, как вода, метанол, пиридин, их смеси, уксусная кислота, не являются пригодными. При этом нет оснований считать,

что в этих случаях за исключением электролиза водных растворов причиной низкого выхода димерных углеводородов является электрохимическая реакция окисления растворителя.

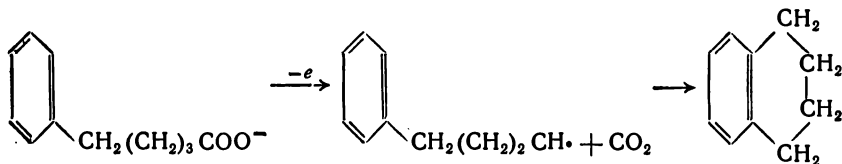
Однако если проводить анодную конденсацию дифенилуксусной и фенилметилуксусной кислот в апротонном растворителе, например диметилформамиде [125], то можно довольно существенно повысить выход димерных углеводородов: тетрафенилэтана до 24%, дифенилбутана до 41%. При этом выход продуктов взаимодействия с растворителем или продуктами его окисления резко уменьшается.

Своеобразие поведения арилзамещенных карбоновых кислот в реакциях анодной конденсации заключается не только в реакциях образующихся на аноде радикалов с растворителем. Весьма интересна реакция внутримолекулярной циклизации, которая протекает при электролизе метанольных и метанольно-пиридиновых растворов фенилзамещенных карбоновых кислот [126].

При электролизе раствора β -2-дифенилпропионовой кислоты не было обнаружено ни соответствующего димера, характерного для электросинтеза Кольбе, ни продукта диспропорционирования — 2-фенилстирена. Основным продуктом в этом случае оказался 9,10-дигидрофенантрен, образовавшийся в результате реакции внутримолекулярного алкилирования:



Аналогичная реакция наблюдается при электролизе δ -фенилвалериановой кислоты, где одним из продуктов электролиза является тетрагидронафталин (тетралин):



Однако в этом случае со значительным выходом был получен димерный углеводород 1,8-дифенилоктан, выход же продукта внутримолекулярной конденсации невелик. Интересно отметить, что радикал, возникающий при электролизе дифенилуксусной кислоты, уже не вступает в реакцию внутримолекулярной перегруппировки, а образует димерный углеводород ди-2,2'-дифенилэтан и 2-фенилметилбензиловый эфир.

3.3. Галогензамещенные карбоновые кислоты

Галогены обладают ярко выраженной электроотрицательностью, т. е. оказывают при введении в молекулу карбоновой кислоты отрицательное индуктивное влияние, которое проявляется в увеличении константы диссоциации карбоновой кислоты.

Сведения об анодной конденсации галогенкарбоновых кислот довольно скудны и противоречивы [50, 127—137]. Монохлоруксусная, бромуксусная, иодуксусная, дихлоруксусная, дифторуксусная, трихлоруксусная, α, α -дихлорпропионовая, β -иодпропионовая, 2,2,3-трихлормасляная, *d, l*- α -бромпропионовая кислоты при электролизе не образуют на аноде продуктов, характерных для электросинтеза Кольбе.

Из галогензамещенных уксусной кислоты лишь трифторуксусная кислота при электролизе на аноде вступает в реакцию Кольбе и дает гексафторэтан с выходом 30—35% [304, 305]. Однако при электролизе трифторацетата калия в безводной трифторуксусной кислоте выход гексафторэтана может быть повышен до 96% [306].

Электролизом ω -гидроперфторвалериановой кислоты в присутствии ее калиевой соли в среде смеси пиридина с ацетонитрилом удалось получить α, ω -дигидроперфтороктан с весьма высоким выходом (более 90%), а также ряд высших α, ω -дигидроперфторпарафинов при электролизе высших ω -гидроперфторкарбоновых кислот вплоть до нонановой [248].

Удаление атома галогена от карбоксильной группы увеличивает склонность кислоты к участию в реакции анодной конденсации.

Например, при окислении ω -бромундекановой кислоты можно получить, хотя и с небольшим выходом, 1,20-дибромэйкозан [136], а анодная конденсация ω -бромкапроновой кислоты дает возможность получить 1,10-дибромдекан [137].

Паттисон с сотрудниками опубликовали данные о результатах систематического исследования поведения галогенкарбоновых кислот на аноде [5], которые приведены в табл. 52.

Из анализа данных табл. 52 вытекает, что для того, чтобы галогенкарбоновая кислота вступила в реакцию Кольбе, фтор должен быть отделен от карбоксильной группы по крайней мере тремя метиленовыми группами. Аналогичная картина наблюдается и для хлоркарбоновых кислот, хотя 3-хлорпропионовая кислота является непонятным исключением. Что касается бромкарбоновых кислот, то относительно их поведения имеются довольно противоречивые данные. Из табл. 52 следует, что лишь при $n=10$ происходит анодная конденсация с образованием соответствующего дибромалкана. В то же время, как показано Волфордом [138],

Таблица 52

Зависимость выходов дигалогеналканов от количества метиленовых групп (n), отделяющих атом галогена от карбоксильной группы галогенкарбоновой кислоты $X(CH_2)_nCOOH$

n	Выход $X(CH_2)_{2n}X$, %			
	F	Cl	Br	I
1	0,0	0,0	0,0	0,0
2	0,0	39,0	0,0	0,0
3	0,0	0,0	0,0	0,0
4	45,0	51,5	0,0	0,0
5	45,0	55,0	0,0	0,0
6	57,5	—	—	—
7	64,0	—	0,0	—
8	65,0	—	—	—
9	69,0	82,0	0,0	0,0
10	61,0	—	54,0	0,0
15	—	—	—	—

удовлетворительный выход дибромалканов может быть достигнут и при электролизе более низкомолекулярных бромкарбоновых кислот. Например, выход по веществу дибромдекана при анодной конденсации ω -бромкапроновой кислоты в абсолютном метаноле на платине достигает 71%. При переходе к более высокомолекулярным бромкарбоновым кислотам выход довольно существенно колеблется и какой-либо закономерности в его изменении обнаружить не удастся. Характерно, что для достижения приведенных в цитируемой работе выходов дибромалканов по веществу необходимо пропускать трех-четыре-кратное от теоретического количество электричества, т. е. процесс протекает с низкими выходами по току.

Следует отметить, что реакция анодной конденсации галогенкарбоновых кислот имеет большое практическое значение как метод получения бифункциональных соединений [8, 9]. Особенно это относится к монохлоркарбоновым кислотам, которые легко могут быть получены реакцией теломеризации [139].

Дихлоралканы, синтезированные анодной конденсацией соответствующих монохлоркарбоновых кислот, — удобное сырье для получения диолов, динитрилов и диаминов, представляющих интерес для промышленного синтеза высокомолекулярных соединений.

3.4. Аминокрбоновые кислоты

Реакция анодной конденсации аминокрбоновых кислот представляет значительный практический интерес, так как дает возможность синтезировать диамины, многие из которых являются

3. Влияние природы исходных карбоновых кислот

исходными веществами в производстве полиамидных смол [140].

До 1947 г. многочисленные попытки подвергнуть анодной конденсации алифатические аминокарбоновые кислоты с целью получения диаминов не приводили к положительным результатам [141, 143].

В 1947 г. Оффе [144] сформулировал основные условия анодной конденсации аминокарбоновых кислот:

- 1) основность аминогруппы должна быть ослаблена;
- 2) аминокислоту следует применять в виде соли;
- 3) аминогруппа не должна находиться у α -углеродного атома;
- 4) анодную конденсацию аминокислоты следует проводить в неводном растворителе.

Ослабления основности Оффе достиг путем замещения одного или обоих атомов водорода аминогруппы ацильными и арильными группами; введение остатков алифатических сульфоновых кислот для этой цели оказалось неэффективным. В качестве растворителя были использованы метанол и смесь метанола с пиридином.

Систематические исследования анодной конденсации замещенных аминокарбоновых кислот провели Линстед, Шепард и Видон (табл. 53) [145].

Таблица 53

Зависимость выходов диацетил-, дибензоил- и дифенацетилпроизводных диаминов в метаноле от природы исходной замещенной аминокарбоновой кислоты

Исходный продукт	Продукт реакции	Выход по веществу, %
$\text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCOCH}_3$	31
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCOC}_6\text{H}_5$	23
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCOC}_6\text{H}_5$	20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCOSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	38
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCOSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	33

Как видно из табл. 53, несмотря на соблюдение оптимальных условий анодной конденсации аминокарбоновых кислот получить высокие выходы соответствующих замещенных диаминов не удается. К тому же следует отметить, что приведенные в этой таблице значения выходов по веществу достигнуты в результате пропуска значительного избытка количества электричества против теоретического.

Выход по току редко превышает в процессах анодной конденсации замещенных аминокислот 5—10%. Как показывают исследования [146], столь низкий выход по току объясняется тем, что значительная часть пропускаемого количества электричества расходуется на окисление метанола до формальдегида.

Показано, что выход диацетильных производных диаминов по току, как и вообще выход продуктов анодной конденсации других карбоксилсодержащих анионов, может быть существенно повышен при введении некоторых добавок, например непредельных соединений — циклогексена, бутадиена и т. п. [146].

3.5. Другие замещенные карбоновые кислоты

Данные об анодной конденсации монокарбоновых кислот, содержащих другие заместители, сравнительно немногочисленны, а исследования не носят систематического характера.

Для успешной анодной конденсации окси- и альдегидкарбоновых кислот необходимо соблюдение двух условий:

1) альдегидная или оксигруппа не должна находиться в α -положении по отношению к карбоксильной группе; 2) альдегидная или оксигруппа должна быть защищена от электрохимического окисления на аноде за счет перевода в какие-либо производные, устойчивые против анодного окисления при высоком потенциале. Выполнение этих требований дает возможность проводить реакции анодной конденсации и с этими классами соединений.

Например при анодной конденсации β -изоамилоксипропионой кислоты [147, 148], с выходом 50% образуется диизоамиловый эфир бутандиола-1,4. При электролизе γ -этоксимасляной кислоты на аноде образуется диэтиловый эфир гександиола [149], а электролиз 4,8-диметил-9-этоксипеларгоновой кислоты дает на аноде 2,6,11,15-тетраметил-1,16-диэтоксигексадекан [150].

Анодная конденсация с образованием диальдегидов может быть успешной при условии защиты альдегидных групп исходных карбоновых кислот, переводимых в соответствующие ацетали, достаточно устойчивые к электрохимическому окислению. Это дает возможность (например, при анодной конденсации β,β -диэтоксипропионовой кислоты) получить с хорошим выходом бисдиэтилацеталь бутандиоля-1,4 [151, 152], а при электролизе γ,γ -диэтоксимасляной кислоты — бисдиэтилацеталь гександиоля-1,6 [151]. Из продуктов анодной конденсации 9,9-диметоксипеларгоновой и 10,10-диметоксикаприновой кислот удалось выделить соответственно бисдиметилацеталь гексадекандиоля-1,16 и бисдиметилацеталь октадекандиоля-1,18 [153].

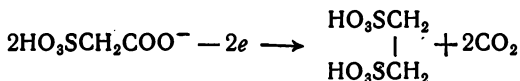
Интересны результаты исследования анодной конденсации кетокрбоновых кислот. При электролизе моноэтилового эфира ацетондикарбоновой кислоты на аноде образуется диэтиловый эфир гександион-3,5-дикарбоновой-1,6 кислоты [154]. Левулиновая кислота в результате электролиза превращается на аноде в октодион-2,7 [155], причем в некоторых случаях удается достичь высокого выхода продуктов конденсации [156].

Аналогично другим производным карбоновых кислот удаление заместителя от карбоксильной группы способствует увеличению выхода продукта анодной конденсации, что подтверждается примером электролиза δ -пропионилвалериановой кислоты, когда выход тетрадекандиона-3,12 составляет 74,8% [157].

Слабо изучено поведение на аноде карбоновых кислот, имеющих неорганические заместители (исключая рассмотренные выше галогензамещенные карбоновые кислоты).

Анодная конденсация цианкарбоновых кислот с целью получения соответствующих динитрилов оказывается малоэффективной. Например, при электролизе циануксусной кислоты выход на аноде динитрила янтарной кислоты составляет всего лишь 1,29%, а основными продуктами реакции являются синильная кислота и формальдегид [158]. Эберсон [159] при электролизе *трет*-бутилциануксусной кислоты получил на аноде с небольшим выходом два стереоизомера 2,3-ди-*трет*-бутилнитрила янтарной кислоты [159].

Не удается получить со сколько-нибудь значительным выходом димерный продукт при анодной конденсации алифатических сульфокарбоновых кислот. Этандисульфоновая кислота в виде ее бариевой соли была получена лишь с незначительным выходом:



Основная масса исходной сульфоуксусной кислоты деструктивно окисляется на аноде с образованием серной кислоты, углекислого газа и других продуктов [160, 161]. Не образуются димерные продукты анодной конденсации и при электролизе β -сульфопропионовой кислоты, а также ароматических сульфокислот [162].

Не удалось достичь положительных результатов и при электролизе нитрозамещенных моно- и дифенилуксусных кислот. Димерные продукты не образуются при электроокислении нитрозамещенных в 2- и 4-положениях моно- и дифенилуксусных кислот в метаноле. Основным процессом является реакция метоксилирования [163].

3.6. Алициклические кислоты

Наличие циклоалкилзаместителя, как правило, накладывает определенные ограничения на образование характерных продуктов реакции анодной конденсации. Не удалось получить на аноде соответствующих димерных продуктов при электролизе циклопропанкарбоновой [164, 165], *цис*-циклопропандикарбоновой-1,2 [166], циклобутанкарбоновой [164, 167], циклогексанкарбоновой [164, 168], 4-метилциклогексанкарбоновой [169], циклогексан-1,2-дикарбоновой [170] кислот. Однако при электролизе водных растворов

солей монометилового эфира циклогексилмалоновой [171] и тетрагидропианкарбоновой-4 кислот [172] установлен факт электросинтеза Кольбе с образованием соответственно α, α' -дициклогексилантарной кислоты и 4,4'-бистетрагидропиридила.

Так же, как при электролизе жирноароматических кислот, растворитель оказывает существенное, а в некоторых случаях решающее влияние на направление и природу продуктов реакции анодной конденсации алициклических кислот.

Электролиз циклогексанкарбоновой кислоты в смеси метанола и пиридина позволяет получить бисциклогексил с выходом до 14% [173]. В смесях метанола с петролейным эфиром можно осуществить электросинтез Кольбе, подвергая электролизу монометилловые эфиры цикlopentan-1,1-диуксусной, 2,2,5,5-ди(пентаметилен)гександикарбоновой, 2,2,5,5-ди(тетраметилен)гександикарбоновой, 2,2,5,5-ди(тетраметилен)гександикарбоновой-1,6, циклогексан-1,1-диуксусной кислот [174].

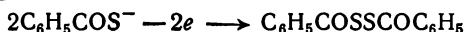
Использование в качестве растворителя безводного метанола позволяет получать характерные продукты электросинтеза Кольбе при анодной конденсации монометилловых эфиров *цис*- и *транс*-циклогексан-1,2-дикарбоновых кислот, правда с незначительными выходами [175]. *транс*-Циклогексан-1,4-карбоновая кислота в виде монометилового эфира вступает в реакцию Кольбе с образованием диметилового эфира дициклогексил-4,4'-дикарбоновой кислоты и ряда побочных продуктов [176].

3.7. Ароматические кислоты

Условия протекания реакции Кольбе для жирноароматических кислот рассмотрены выше (см. гл. IX, 3.2). Установлено, что ароматические кислоты лишь при соответствующем подборе растворителя образуют в заметных количествах димерные продукты электросинтеза Кольбе.

Например, электролиз солей бензойной кислоты в водном [177—179], сернокислом [180], метанольном растворах [181], а также в расплаве бензойной кислоты [182, 183] лишь в некоторых случаях приводит к образованию небольших количеств дифенила. Это объясняется высокой активностью образующихся на аноде бензокси- или фенильных радикалов, которые энергично взаимодействуют с растворителем, превращаясь соответственно в бензойную кислоту или бензол. Однако при электролизе раствора соли бензойной кислоты, растворенной в смеси метанола с пиридином, удается получить на аноде дифенил с выходом до 50% [17]. Анодное окисление замещенных бензойных кислот (*о*- и *п*-нитробензойных [184, 185], *п*-толуиловой [169, 186, 187], опиановой [188], салициловой, *м*- и *п*-оксибензойных [177], 3, 5-диметилбензойной и 2, 4-диметилбензойной [189]), а также моноэтилового эфира фталевой

кислоты не дает возможности получить димерные продукты электросинтеза Кольбе. Аналогичные результаты были получены при попытках провести реакцию Кольбе с 2,5-диметил-4-*трет*-бутилбензойной кислотой [181], однако анодная конденсация индан-β-карбоновой кислоты в метанольном растворе оказалась успешной и привела к образованию β, β'-дииндалила с небольшим выходом [17, 18]. Наличие среди продуктов электролиза тиобензойной кислоты дибензоилдисульфида также указывает на протекание электросинтеза Кольбе [15]:

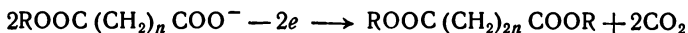


3.8. Ненасыщенные кислоты

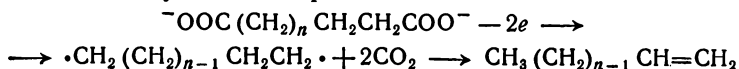
Наличие двойной связи в α, β- и β, γ-положениях накладывает ограничение на вступление карбоновых кислот в реакцию Кольбе. Поэтому не удалось получить характерные продукты электросинтеза Кольбе при электролизе акриловой [191], кротоновой [191, 192], тиглиновой [193] кислот, а также моноэфиров фумаровой [190, 194], малеиновой [190, 195], цитраконовой [190], аллилмалеиновой [190] и муконовой [194] кислот. β, γ-Гексеновая кислота также не вступает в реакцию Кольбе, но уже при электролизе γ, δ-гексеновой кислоты был получен димерный непредельный углеводород декандиен-2, 8 [196]. Нет ограничений на вступление в реакцию Кольбе 10-ундеценовой [191, 197, 199], петроселлиновой [200], олеиновой [191, 198, 200—202], эруковой [200], рицинолеиновой [202], элаидиновой [198] кислот ввиду значительного удаления двойной связи от функциональной карбоксильной группы.

3.9. Моноэфиры дикарбоновых кислот

Реакция анодной конденсации моноэфиров дикарбоновых кислот была впервые проведена Брауном и Уокером [3] в 1891 г. и с тех пор носит имя этих исследователей. Необходимым условием образования димерного продукта в результате реакции, происходящей на аноде



является этерификация одной из карбоксильных групп исходной дикарбоновой кислоты с целью предотвращения ее окисления. Многочисленные попытки подвергнуть анодной конденсации дикарбоновые кислоты успеха не имели [204—213]: в результате окисления обеих карбоксильных групп и отщепления углекислого газа происходило образование бирадикалов, которые затем превращались в соответствующие олефины:



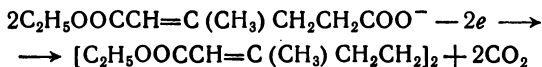
В некоторых случаях среди продуктов окисления дикарбоновых кислот обнаруживались альдегиды, монокрбоновые кислоты, оксикислоты, непредельные кислоты [214].

Многочисленные исследования показывают, что в пределах изменения количества метиленовых групп в исходном моноэфире дикарбоновой кислоты от 1 до 16 не наблюдается какой-либо определенной зависимости выхода продуктов анодной конденсации — диэфиров дикарбоновых кислот от длины углеродной цепи исходного моноэфира (табл. 54).

Наличие заместителей ограничивает вступление моноэфиров дикарбоновых кислот в реакцию Брауна — Уокера лишь в тех случаях, когда замещен водород α -углеродного атома по отношению к неэтерифицированной карбоксильной группе, т. е. сохраняется правило, установленное для вступления в реакцию Кольбе монокрбоновых кислот.

Действительно, при анодной конденсации моноэфиров метилмалоновой, этилмалоновой [190], диметилмалоновой [190], диэтилмалоновой [190, 244], дипропилмалоновой [245] кислот ряда авторов не удалось получить соответствующих димерных продуктов в сколько-нибудь заметных количествах. Однако алкильные заместители, находящиеся в β -, γ - и более удаленных положениях от функциональной карбоксильной группы уже не влияют на течение процесса анодной конденсации [4, 38]. Например, в результате анодной конденсации моноэтиловых эфиров β , β -диметилантарной [246], β , β -диметилглутаровой [174, 247], γ -метиладипиновой [249], 3, 7-диметилнонандикарбоновой-1, 9 кислот [250] соответствующие диэтиловые эфиры образуются с достаточно высокими выходами, в некоторых случаях достигающими даже 70% [249]. Аналогичные результаты получаются при анодной конденсации монометилвых эфиров β -метилглутаровой [251], β , β -диметилглутаровой [174] метиладипиновой [252], β , β , β' , β' -тетраметилпробковой кислот [174].

Двойные связи не препятствуют анодной конденсации, если они отделены от свободной карбоксильной группы несколькими метиленовыми группами. Поэтому в реакцию анодной конденсации вступает, например, 4-карбэтоксиг-3-метилбутен-3-карбоновая кислота [249]



а также монометилвый эфир децен-5-дикарбоновой-1, 10 кислоты [253]. Побочные процессы при анодной конденсации этого моноэфира приводят к образованию значительных количеств полимерных продуктов [253].

Довольно интересна и своеобразна роль природы заместителя (табл. 55).

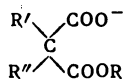
3. Влияние природы исходных карбоновых кислот

Таблица 54
Зависимость выхода диэфиров дикарбоновых кислот от природы моноэфира исходной дикарбоновой кислоты

Моноэфир	Диэфир	Растворитель	Выход, %	Литература
$C_2H_5OOCCH_2COOH$	$C_2H_5OOC(CH_2)_2COOCCH_2H_5$	Вода	60,0	[3]
$CH_3OOC(CH_2)_2COOH$	$CH_3OOC(CH_2)_4COOCH_3$	Метанол	76,0	[84]
$C_2H_5OOC(CH_2)_2COOH$	$C_2H_5OOC(CH_2)_4COOCCH_2H_5$	Вода	35,0	[3]
$C_6H_5CH_2OOC(CH_2)_2COOH$	$C_6H_5CH_2OOC(CH_2)_4COOCCH_2C_6H_5$	Метанол	50,0	[215, 216]
$CH_3OOC(CH_2)_3COOH$	$CH_3OOC(CH_2)_6COOCH_3$	»	62,0	[85]
$C_2H_5OOC(CH_2)_3COOH$	$C_2H_5OOC(CH_2)_6COOCCH_2H_5$	Вода	28,0	[3]
$C_6H_5CH_2OOC(CH_2)_3COOH$	$C_6H_5CH_2OOC(CH_2)_6COOCCH_2C_6H_5$	Метанол + пиридин	24,0	[217]
$CH_3OOC(CH_2)_4COOH$	$CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3$	Метанол	51—61	[89]
$CH_3OOC(CH_2)_4COOH$	$CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3$	»	74,3	[218]
$CH_3OOC(CH_2)_4COOH$	$CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3$	»	60,0	[86]
$CH_3OOC(CH_2)_4COOH$	$CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3$	»	80—86	[219—227]
$C_2H_5OOC(CH_2)_4COOH$	$C_2H_5OOC(CH_2)_8COOCCH_2H_5$	Вода	48—52	[228]
$CH_3CH(C_2H_5)(CH_2)_4OOC(CH_2)_4COOH$	$CH_3CH(C_2H_5)(CH_2)_8COOCCH_2(C_2H_5)CH_2CH_3$	»	50—55	[229—231]
$CH_3OOC(CH_2)_5COOH$	$CH_3OOC(CH_2)_{10}COOCH_3$	Метанол	47,0	[232—233]
$CH_3OOC(CH_2)_6COOH$	$CH_3OOC(CH_2)_{12}COOCH_3$	»	44,0	[234]
$C_2H_5OOC(CH_2)_6COOH$	$C_2H_5OOC(CH_2)_{12}COOCCH_2H_5$	Метанол + вода	25,0	[3]
$CH_3OOC(CH_2)_7COOH$	$CH_3OOC(CH_2)_{14}COOCH_3$	Метанол	54,0	[89]
$C_2H_5OOC(CH_2)_7COOH$	$C_2H_5OOC(CH_2)_{14}COOCCH_2H_5$	Вода	21,0	[235]
$C_2H_5OOC(CH_2)_7COOH$	$C_2H_5OOC(CH_2)_{14}COOCCH_2H_5$	»	38—40	[236]
$CH_3OOC(CH_2)_8COOH$	$CH_3OOC(CH_2)_{16}COOCH_3$	Метанол	45,0	[91]
$C_2H_5OOC(CH_2)_8COOH$	$C_2H_5OOC(CH_2)_{16}COOCCH_2H_5$	»	42,0	[89]
$C_2H_5OOC(CH_2)_8COOH$	$C_2H_5OOC(CH_2)_{16}COOCCH_2H_5$	Вода	20,0	[3]
$C_2H_5OOC(CH_2)_{10}COOH$	$C_2H_5OOC(CH_2)_{20}COOCCH_2H_5$	Этанол + вода	43,0	[241]
$CH_3OOC(CH_2)_{10}COOH$	$CH_3OOC(CH_2)_{20}COOCH_3$	То же	41,0	[232]
$C_2H_5OOC(CH_2)_{12}COOH$	$C_2H_5OOC(CH_2)_{24}COOCCH_2H_5$	Метанол	5,1	[232]
$CH_3OOC(CH_2)_{14}COOH$	$CH_3OOC(CH_2)_{28}COOCH_3$	»	6,0	[242]
$C_2H_5OOC(CH_2)_{14}COOH$	$C_2H_5OOC(CH_2)_{28}COOCCH_2H_5$	»	10,0	[242]
$C_2H_5OOC(CH_2)_{14}COOH$	$C_2H_5OOC(CH_2)_{28}COOCCH_2H_5$	Этанол + вода	4,7	[232]
$C_2H_5OOC(CH_2)_{16}COOH$	$C_2H_5OOC(CH_2)_{32}COOCCH_2H_5$	То же	61,0	[243]

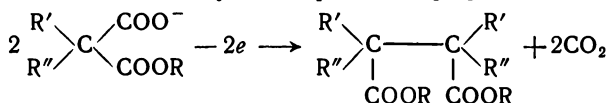
Примечание. Значительные колебания выходов диэфиров, вероятно, связаны с существенным различием в условиях проведения процессов анионной конденсации (плотность тока, температура, состав раствора).

Зависимость выхода димера по веществу от природы заместителей моноэфира малоновой кислоты



R'	R''	Выход димера по веществу, %	Литература	R'	R''	Выход димера по веществу, %	Литература
H	H	76,0	[84]	CH ₃	CH ₃	21,0	[254]
CH ₃	H	34,0	[254]	CH ₃	C ₂ H ₅	28,0	[254]
C ₂ H ₅	H	42,0	[254]	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	32,0	[254]
C ₃ H ₇	H	67,0	[254]	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	22,0	[254]
C ₄ H ₉	H	85,0	[254]	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	0,0	[254]

Моноэфир замещенной малоновой кислоты образует димер с высоким выходом по следующей реакции [84]:



Замена одного атома водорода в молекуле малоновой кислоты на метильную группу приводит к существенному снижению выхода димерного продукта. Однако если вместо метильной группы вводить заместители, обладающие более положительным индукционным эффектом (этильную, пропильную и т. п.), то выход димерного продукта увеличивается. Такая зависимость, вероятно, объясняется тем, что выход димерного продукта при анодной конденсации определяется не только стабильностью радикала, который димеризуется, но и скоростью декарбоксилирования радикала, первоначально возникающего в результате электронного акта окисления (карбоксилатного радикала). Так как карбоксилатные радикалы, образующиеся при разряде анионов моноэфиров высших дикарбоновых кислот, менее стабильны и декарбоксилируются с большей скоростью, при увеличении количества метиленовых групп в алкильном заместителе создаются более благоприятные условия для образования димерных продуктов.

Основные оптимальные условия, сформулированные для случая анодной конденсации монокрбоновых кислот, сохраняются и при проведении процесса анодной конденсации моноэфиров дикарбоновых кислот. Это же можно сказать о механизме и кинетике анодных процессов [61, 67, 255, 256].

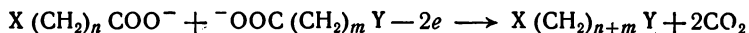
Анодная конденсация моноэфиров дикарбоновых кислот — простой и надежный метод синтеза высших дикарбоновых кислот и

их диэфиров, имеющих широкое и разнообразное применение в производстве полимеров, смазочных масел, душистых веществ.

Наиболее тщательно исследованию подверглась реакция анодной конденсации моноэфиров адипиновой кислоты, в результате которой образуются диэфиры себаценовой кислоты [86, 218—231]. Это объясняется значением себаценовой кислоты, в первую очередь, как мономера, в производстве высокомолекулярных продуктов, а также в качестве исходного продукта в производстве высококачественных смазок. В настоящее время себаценовая кислота получается в промышленности щелочным расщеплением касторового масла [257]. Этот способ несовершенен, так как основан на применении в качестве исходного сырья растительного касторового масла, степень использования которого при переработке в себаценовую кислоту не превышает 40% [258].

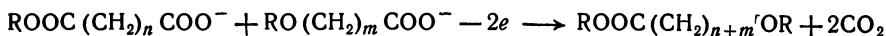
3.10. Перекрестная анодная конденсация

Термин «перекрестная» анодная конденсация был применен Бунге [15] для обозначения процесса, в котором участвуют два различных аниона карбоновых кислот. Это могут быть анионы двух различных монокарбоновых кислот, и тогда реакция анодной конденсации выражается следующим уравнением:

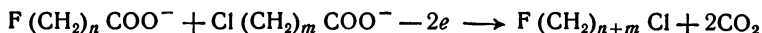


Впервые электролиз смеси двух различных монокарбоновых кислот осуществил Вюрц (энантовая и уксусная, энантовая и изовалериановая), а затем провел Шорлеммер [260—262]. Позднее были изучены реакции анодной конденсации уксусной кислоты с пальмитиновой и стеариновой кислотами [263].

Однако реакция перекрестной конденсации двух монокарбоновых кислот не представляет особого интереса, так как дает возможность получать лишь углеводороды. Значительно большее значение имеет реакция перекрестной конденсации с участием производных монокарбоновых кислот, которая открывает путь для получения целого ряда соединений с двумя различными функциональными группами, например $X=ROOC^-$, $Y=OR$



замещенных углеводородов, например $X=F$, $Y=Cl$



и других продуктов [5].

Наиболее подробно изучена анодная конденсация моноэфиров дикарбоновых кислот и различных производных монокарбоновых кислот.

Значительное количество реакций было проведено с участием моноэфира адипиновой кислоты. При электролизе метанольного раствора смеси моноэфира адипиновой кислоты с уксусной [5, 264], капроновой [5], пальмитиновой [5, 265], стеариновой [264], масляной [264], каприновой [264], лауриновой [264] кислотами можно получить соответственно эфиры капроновой (выход 42%), каприновой (выход 61%), арахидиновой (выход 41,5%), бегеновой (выход 38%), каприловой (выход 30,6%), миристиновой (выход 7%), пальмитиновой (выход 23,4%) кислот.

Без особых ограничений в реакции «перекрестной» анодной конденсации вступают и моноэфиры других дикарбоновых кислот, подвергающиеся электролизу в смеси с монокарбоновыми кислотами [216, 265, 267]. При этом выходы продуктов перекрестной анодной конденсации колеблются в пределах от нескольких единиц до нескольких десятков процентов, редко превышая 50% при электролизе метанольных растворов смесей карбоновых кислот.

При перекрестной анодной конденсации сохраняются правила о положении заместителя в молекуле исходной карбоновой кислоты, установленные для ранее рассмотренных реакций типа Кольбе: для образования характерных продуктов димеризации заместитель не должен находиться в α -положении к карбоксильной группе. Например, электролиз монометилового эфира β -метилглутаровой и октановой кислот приводит к образованию 3-метилундекановой кислоты [268] с выходом 46%, а метиловый эфир азеланиновой кислоты и 3-метилундекановая кислота образуют при электролизе на аноде эфир 10-метилоктадекановой кислоты [268] с выходом 38%. Максимальный выход продукта перекрестной анодной конденсации 3-метилдекановой кислоты 65% был достигнут при электролизе метанольного раствора монометилового эфира γ -метиладипиновой и капроновой кислот [249]. Наличие двух заместителей в β -положении также не препятствует анодной конденсации; например, β , β -метилэтилтридекановая и β , β -метилэтилпентадекановая кислоты образуются при электролизе смесей моноэфира β , β -метилэтилглутаровой кислоты соответственно с каприновой и лауриновой кислотами [269].

Достаточно удовлетворительные результаты были достигнуты при перекрестной анодной конденсации моноэфиров глутаровой и 3-метилкапроновой [270], янтарной и 4-метилэнантовой [270], азеланиновой и 3,9-диметилтридекановой кислот [270].

Рассмотренные примеры касаются случаев, когда заместители находились в различных положениях лишь у одного из исходных компонентов смеси, подвергаемой анодной конденсации. Эта реакция может быть проведена и в том случае, если оба аниона содержат

заместители. Например, при электролизе смеси монометилового эфира β -метилглутаровой кислоты с 6-метилдекановой кислотой и с 10,16-диметилэйкозановой кислотой образуются соответственно эфиры 3,9-диметилтридекановой (выход 51%) и 3,13,19-триметилтрикозановой кислот [270].

Довольно интересны исследования перекрестной анодной конденсации оптически активных исходных карбоновых кислот, которые проводились с целью разработки метода получения стереоизомеров с разветвленными цепями [271, 275].

Двойная связь препятствует протеканию анодной конденсации лишь тогда, когда она находится в α -положении [194]. При удалении двойной связи от карбоксильной группы неопредельные кислоты вступают в реакции перекрестной конденсации. Об этом свидетельствуют опыты по электролизу смесей ундециловой кислоты с моноэфирами адипиновой и β , β -диметилглутаровой кислот, в результате которого получают соответственно пентадециловую и 3,3-диметилтетрадец-13-овая кислоты [198, 276]. Аналогичные результаты были достигнуты и при электролизе смеси моноэфира тетрадекандикарбоновой-1,14 и 7-октеновой кислот [277].

При перекрестной конденсации сохраняется, как и в обычном электросинтезе Кольбе, геометрическая конфигурация у двойных связей [85, 198, 278]. Ряд работ был посвящен анодной конденсации с участием карбоновых кислот с тройными связями. Выходы продуктов анодной конденсации и в этом случае колеблются в довольно значительных пределах. Например, при электролизе пентадец-6-овой кислоты и монометилового эфира глутаровой кислоты выход стеароловой кислоты составляет всего лишь 6%, но выход того же продукта, получаемого при перекрестной конденсации тетрадец-5-овой кислоты и монометиладипината достигает уже 24% [279]. С выходами 23—27% образуются продукты перекрестной анодной конденсации докозин-13-овой, пенадец-6-овой, тетрадец-5-овой и октадец-6-овой кислот [253].

В результате перекрестной анодной конденсации могут получаться не только углеводороды или монокрбоновые кислоты. Ряд работ посвящен электросинтезу галогенкарбоновых кислот и дигалогенуглеводородов. Например, при электролизе 10-фторкаприновой и 5-хлорвалериановой кислот образуется с выходом 24,4% 13-фтортридецилхлорид [5], а конденсация хлоруксусной и пальметиновой кислот дает возможность получить цетилхлорид [263]. Моноэфир себаценовой кислоты при электролизе в смеси с 10-фтордекановой кислотой превращается в эфир 18-фторстеариновой кислоты, которая образуется, правда, с очень малым выходом [5]. Ряд реакций перекрестной анодной конденсации бромкарбоновых кислот и моноэфиров дикарбоновых кислот исследовали Вольфорд и сотрудники [259].

Если аминогруппа в карбоновой кислоте защищена от окисления путем перевода кислоты в N-ацетильное производное, то эта кислота вступает в реакцию анодной конденсации. Таким образом удалось, например, получить при электролизе ω -ацетиламинокапроновой кислоты и моноэфира адипиновой кислоты метиловый эфир ω -ацетиламинокаприновой кислоты [280, 281].

Ряд реакций перекрестной конденсации с участием цианкарбоновых кислот провели Асано, Камеда и Вадо [282, 283].

В литературе приводятся данные о результатах изучения перекрестной конденсации с участием окси- и алкоксикарбоновых кислот. Моноэфир адипиновой кислоты, вступая в реакцию на аноде с *трео*- и *эритро*-9,10-диоксистеариновыми кислотами, превращается соответственно в *трео*- и *эритро*-13,14-диоксигегеновые кислоты [198], а моноэфир янтарной кислоты и *трео*-9,10-диоксистеариновая кислота образуют *трео*-11,12-диоксинарахиновую кислоту [85]. Перекрестная конденсация протекает и при электролизе смесей 11-метоксиундекановой кислоты и моноэфира β -метилглутаровой кислоты [284], а также 11-ацетоксиундекановой кислоты и моноэфира адипиновой кислоты [285, 286]. Если вместо ацетоксипроизводного ундекановой кислоты использовать оксипроизводное, то выход продукта перекрестного синтеза 15-оксипентадекановой кислоты не превышает 7% [285].

Довольно значительное число исследований посвящено анодной конденсации кетокрбоновых и алифатических карбоновых кислот (табл. 56) [287—290] в том числе и замещенных [291].

Таблица 56

Перекрестная анодная конденсация кетокрбоновых кислот с монокрбоновыми кислотами и моноэфирами дикрбоновых кислот [287, 288, 290]

Исходные кислоты		Продукт перекрестной анодной конденсации	Выход, %
I	II		
HOOC(CH ₂) ₂ COCH ₃	CH ₃ COOH	CH ₃ CO(CH ₂) ₂ CH ₃	20,0
	CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CO(CH ₂) ₃ CH ₃	20,0
	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	CH ₃ CO(CH ₂) ₄ CH ₃	62,0
	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	CH ₃ CO(CH ₂) ₅ CH ₃	35,0
	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	CH ₃ CO(CH ₂) ₃ CH(CH ₃) ₂	—
	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	CH ₃ CO(CH ₂) ₆ CH ₃	42,0
	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	CH ₃ CO(CH ₂) ₈ CH ₃	31,0
	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	CH ₃ CO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	24,0
	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	CH ₃ CO(CH ₂) ₁₂ CH ₃	20,0
	CH ₃ OOC(CH ₂) ₂ COOH	CH ₃ CO(CH ₂) ₄ COOCH ₃	25—30
	CH ₃ OOC(CH ₂) ₄ COOH	CH ₃ CO(CH ₂) ₆ COOCH ₃	20,0—38,0
	CH ₃ OOC(CH ₂) ₈ COOH	CH ₃ CO(CH ₂) ₁₀ COOCH ₃	12,0

Одна из особенностей реакций перекрестной анодной конденсации заключается в одновременном образовании при электролизе

трех типов радикалов, возникающих при элиминировании углекислого газа из карбоксилатных радикалов. При этом наряду с продуктами «перекрестной димеризации» образуются продукты димеризации одинаковых радикалов. Если исходных компонентов больше, то смеси соответственно образуются более сложные [292].

Было бы неправильным утверждать, как это делается иногда в литературе, что протекание трех основных процессов димеризации равновероятно, а поэтому выход продукта перекрестного синтеза не может превышать 33%. Опыты показывают, что, например, при проведении перекрестной анодной конденсации 11-ацетокси-ундекановой кислоты и моноэтилового эфира адипиновой кислоты выход 15-ацетоксипентадекановой кислоты достигает в спиртовых растворах 50% [294, 295] даже при использовании графитовых анодов. Вероятно, решающую роль играют соотношение между концентрациями исходных компонентов и природа растворителей, в качестве которых несомненно нужно использовать спирты.

3.11. Анодная конденсация при электролизе смеси карбоновых кислот и солей минеральных кислот

Выше указывалось (см. гл. IX, 2), что реакции анодной конденсации типа Кольбе не протекают в присутствии даже незначительных количеств анионов минеральных кислот.

Если при электролизе раствор содержит соизмеримые количества органических и минеральных кислот или их солей, то в большинстве случаев на аноде образуется сложная смесь продуктов. При электролизе в присутствии галогенсодержащих кислот или их солей эта смесь, как правило, включает галогензамещенные продукты, однако димеры при этом не образуются [50, 287].

В то же время, при электролизе карбоновых кислот в присутствии нитратов в некоторых случаях удается выделить из смесей продуктов реакции димерные соединения, содержащие нитрогруппы. Такая реакция протекает, например, при электролизе раствора пропионата натрия в присутствии нитрата натрия [296]. Наряду с бутандиол-1,4-динитратом образуются этилнитрат, этилпропионат, бутилнитрат, этандиол-1, 2-динитрат [297] (подробнее см. гл. X, 3.7).

Аналогичная реакция протекает и при электролизе смесей натриевых солей азотной кислоты и более высокомолекулярных монокарбоновых кислот [298—300], а также алкилзамещенных карбоновых кислот [301], однако в этих случаях образуются несимметричные димерные продукты.

Любопытно, что при электролизе смеси солей янтарной и азотной кислот, так же как и при электролизе смеси пропионата и нитрата, продуктом реакции является бутандиол-1,4-динитрат

[302]. Однако состав продуктов существенно усложняется и пути их образования не поддаются простому объяснению, когда электролизу подвергают смеси нитратов и солей более высокомолекулярных дикарбоновых кислот [302—303].

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Faraday, Pogg. Ann., **33**, 438 (1834). — 2. H. Kolbe, Ann. chim., **69**, 279 (1849). — 3. A. Brown, J. Walker, Ann. chim., **261**, 115 (1891). — 4. Г. Э. Сवादковская, С. А. Войткевич, Усп. хим., **29**, 364 (1960). — 5. F. Pattison, J. Stothers, R. Wolford, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2255 (1956). — 6. F. Fichter, Z. Elektrochem., **20**, 471 (1914). — 7. G. Moore, Ber., **4**, 520 (1871). — 8. М. Я. Фиошин, А. П. Томилов, И. А. Авруцкая, Л. И. Казакова, Н. Т. Ескин, Г. А. Громова, Журн. ВХО, № 8, 15 (1963). — 9. М. Я. Фиошин, А. П. Томилов, И. А. Авруцкая, Л. И. Казакова, Н. Т. Ескин, Г. А. Громова, Авт. свид. 159509, 1963; Бюлл. изобр., № 1 (1964). — 10. R. Lindsei, M. Peterson, Пат. США 2680713, 1954.
11. R. Lindsei, M. Peterson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2073 (1959). — 12. М. Я. Фиошин, А. И. Камнева, Л. А. Салминь, Л. А. Миркин, ДАН СССР, **138**, 173 (1961). — 13. М. Я. Фиошин, А. И. Камнева, Л. А. Миркин, Л. А. Салминь, А. Г. Корниенко, Нефтехимия, **2**, 559 (1962). — 14. C. Shall, Z. Elektrochem., **3**, 83 (1896). — 15. N. Bunge, Ber., **3**, 297 (1870). — 16. В. И. Золотарев, Авт. свид. 53766, 1938; С. А., **35**, 1413 (1941). — 17. F. Fichter, H. Stenze, Helv. Chim. Acta, **22**, 970 (1939). — 18. F. Fichter, H. Stenze, Helv. Chim. Acta, **22**, 425 (1939). — 19. W. Evans, D. Breitwaite, J. Am. Chem. Soc., **62**, 534 (1940). — 20. Н. Д. Зелинский, Н. А. Шилов, ЖРФХО, **26**, 608 (1894).
21. C. Ulpiani, J. Rodano, Atti R. Accad. Linc., (5), **14**, 601 (1905). — 22. T. Iasni, Bull. Chem. Soc. Japan, **10**, 306 (1935). — 23. Н. Е. Хомутов, Труды IV совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 292. — 24. Н. Е. Хомутов, С. В. Горбачев, Труды III совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 584. — 25. W. Löb, Z. Elektrochem., **7**, 603 (1901). — 26. F. Fichter, E. Rothenberger, Helv. Chim. Acta, **5**, 169 (1922). — 27. F. Fichter, F. Braun, Ber., **47**, 1528 (1914). — 28. J. Meyer, Helv. Chim. Acta, **8**, 74 (1925). — 29. J. Herszbein, Helv. Chim. Acta, **11**, 1264 (1928). — 30. H. Mulliken, Am. Chem. J., **15**, 323 (1893).
31. А. И. Лебедева, ДАН СССР, **42**, 71 (1944). — 32. F. Fichter, M. Rindersprucher, Helv. Chim. Acta, **10**, 104 (1927). — 33. К. Оно, J. Chem. Soc. Japan, **42**, 559 (1921). — 34. F. Fichter, H. Ris, Helv. Chim. Acta, **7**, 808 (1924). — 35. F. Fichter, E. Brunner, Bull. Soc. chim. France, (4) **19**, 281 (1916). — 36. H. Schmidt, J. Noack, Z. anorg. Chem., **296**, 264 (1958). — 37. Б. Уидон, Электролитическая конденсация по Кольбе, сб. «Успехи органической химии», т. I, ИЛ, 1963. — 38. B. Weedon, Quart. Rev., **6**, 380 (1952). — 39. R. Gibson, J. Chem. Soc., **127**, 475 (1925). — 40. J. Robertson, J. Chem. Soc., **127**, 2057 (1925).
41. F. Fichter, E. Krummenacher, Helv. Chim. Acta, **1**, 153 (1918). — 42. S. Glasstone, A. Hickling, Electrolytic Oxidation and Reduction, London, 1935. — 43. S. Glasstone, A. Hickling, J. Chem. Soc., (1934), 1878. — 44. F. Fichter, K. Humpert, Helv. Chim. Acta, **9**, 692 (1926). — 45. М. Гордон, J. Phys. Chem., **18**, 55 (1914). — 46. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954. — 47. Н. Фен-

- ton, J. Chem. Soc., 65, 899 (1894). — 48. A. Klemens, Z. phys. Chem., 185, 1 (1939). — 49. C. Wilson, W. Lippincott, J. Am. Chem. Soc., 78, 4290 (1956). — 50. F. Kaufler, C. Herzog, Ber., 42, 3858 (1909); 43, 266 (1910).
51. S. Shukla, O. Walker, Trans. Faraday Soc., 27, 35 (1931). — 52. Н. И. Дедусенко, Автореф. канд. дисс., Алма-Ата, 1951. — 53. G. Pande, S. Shukla, Electrochem. Acta, 4, 215 (1961). — 54. T. Dickinson, W. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc., 58, 400 (1962). — 55. Г. П. Гирина, М. Я. Фиошин, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1964, 1387. — 56. Л. А. Миркин, М. Я. Фиошин, В. И. Романов, ЖФХ, 38, 2217 (1964). — 57. Г. П. Гирина, Автореф. канд. дисс. М., 1964. — 58. Ю. Б. Васильев, Автореф. канд. дисс., М., 1962. — 59. М. Я. Фиошин, Ю. Б. Васильев, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1963, 437. — 60. М. Я. Фиошин, Ю. Б. Васильев, ДАН СССР, 134, 879 (1960).
61. Л. А. Миркин, М. Я. Фиошин, Д. Константиnescу, Электрохимия, 2, 193 (1966). — 62. Г. П. Гирина, М. Я. Фиошин, В. Е. Казаринов, Электрохимия, 1, 478 (1965). — 63. Н. А. Балашова, Н. С. Меркулова, Труды ИФХ АН СССР, Изд. АН СССР, 1957, стр. 12. — 64. H. Laitinen, C. Enke, J. Electrochem. Soc., 107, 773 (1960). — 65. Chu Jung-chao, Mi Tien-yin, Sci., Record, 2, 443 (1958). — 66. М. А. Герович, Р. И. Каганович, Труды IV совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 277. — 67. М. Я. Фиошин, Автореф. докт. дисс. М., 1964. — 68. L. Ebersson, Acta Chem. Scand., 17, 2004 (1963). — 69. K. Sugino, J. Electrochem. Soc., Japan, 25, 348 (1957). — 70. М. Я. Фиошин, Ю. Б. Васильев, Е. Г. Гагинкина, ДАН СССР, 135, 909 (1960).
71. Н. Е. Хомутов, М. Г. Хачатурян, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 32, 1961, стр. 207. — 72. E. Bose, Z. Elektrochem., 5, 153 (1898). — 73. G. Preuner, E. Lundlam, Z. phys. Chem., 59, 682 (1907). — 74. A. Hickling, J. Westwood, Trans. Faraday Soc., 33, 1540 (1937). — 75. G. Thissen, Record Chem. Progr., 21, 243 (1960). — 76. К. Сугино, С. Лояги, Нихон кагаки дзасси, 79, 1202 (1958). — 77. D. Fairweather, O. Walker, J. Chem. Soc., 1926, 3111. — 78. Л. И. Антропов, Труды Ереванск. политехн. ин-та, вып. 2, 1946, 79. — Н. Hofer, M. Moest, Z. Elektrochem., 36, 953 (1930). — 80. T. Muray, J. Chem. Soc., 61, 10 (1892).
81. A. Hickling, J. Westwood, J. Chem. Soc., 1938, 1039. — 82. C. Russell, F. Anson, Ann. Chem., 33, 1282 (1961). — 83. F. Fichter, R. Meyer, Helv. Chim. Acta, 16, 1408 (1933). — 84. L. Bonveauet, Bull. Soc. chim. belges, (3) 29, 1042 (1903). — 85. D. Bounds, R. Linstead, B. Weedon, J. Chem. Soc., 1954, 448. — 86. W. Fuchs, H. Moritz, Fette u. Seifen, 61, 1124 (1959). — 87. F. Fichter, H. Buess, H. Stenzl, Helv. Chim. Acta, 18, 445 (1935); 22, 970 (1939). — 88. Е. К. Смольянинова, Н. П. Соловьева, Г. Э. Свадковская, В. Н. Белов, Труды ВНИИСНДВ, вып. 1, Пищепромиздат, 1952, стр. 63. — 89. W. Fuchs, E. Dickersbach-Baronetsky, Fette u. Seifen, 57, 675 (1955). — 90. Е. А. Огородникова, Н. Н. Шевьякова, Е. К. Смольянинова, В. М. Родионов, В. Н. Белов, ДАН АН СССР, 90, 553 (1953).
91. G. Bennett, Y. Gudgeon, J. Chem. Soc., 1938, 1679. — 92. Л. А. Миркин, М. Я. Фиошин, В. И. Романов, ЖФХ, 38, 2840 (1964). — 93. G. Preuner, Z. phys. Chem., 59, 670 (1907). — 94. М. Я. Фиошин, Э. А. Джафаров, Вестн. техн. и экон. информ., № 6, 22 (1964). — 95. Л. И. Антропов, Труды II Всесоюз. конференции по теоретической и прикладной электрохимии, 1949. — 96. Л. И. Антропов, ЖФХ, 24, 1428 (1950); 25, 1494 (1951). — 97. М. Я. Фиошин, Л. И. Казакова, Хим. пром. № 10, 760 (1963). — 98. М. Я. Фиошин, А. И. Камнева, Л. И. Казакова, Ш. М. Итенберг, Авт. свид. 154531, 1963; Бюлл. изобр., № 10 (1963). — 99. М. Я. Фиошин, М. А. Мельников, Л. И. Казакова, Вестн. техн. и экон. информ., № 8,

231 (1963).—100. F. Fichter, *Organische Elektrochemie*, Dresden—Leipzig, 1942.

101. A. Rembaum, M. Schwarze, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3486 (1955).—102. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изд. СО АН СССР, 1962.—103. S. Goldschmidt, M. Minsinger, *Ber.*, **87**, 956 (1954).—104. P. Hölemann, K. Clusius, *Z. phys. Chem.*, **35B**, 261 (1937).—105. K. Clusius, W. Schanzer, *Z. phys. Chem.*, **192A**, 273 (1943).—106. D. Geske, *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 351 (1960).—107. S. Goldschmidt, W. Leicher, H. Hass, *Ann. Chem.*, **577**, 153 (1952).—108. J. Hofer, M. Most, *Ann. Chem.*, **323**, 284 (1902).—109. S. Goldschmidt, E. Stökl, *Ber.*, **85**, 630 (1952).—110. A. Moser, *Elektrolitischen Prozesse*, Berlin, 1910.

111. J. Petersen, *Z. Elektrochem.*, **12**, 141 (1906).—112. A. Schmidt, V. Schoeller, Eberlein, *Ber.*, **74**, 1313 (1941).—113. P. Hölemann, K. Clusius, *Ber.*, **70**, 819 (1937).—114. W. Schanzer, K. Clusius, *Z. phys. Chem.*, **190A**, 241 (1942).—115. K. Kruis, W. Schanzer, *Z. phys. Chem.*, **191A**, 301 (1942).—116. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.—117. M. Wijnen, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3752 (1961).—118. J. Bradli, *J. Chem. Phys.*, **35**, 748 (1961).—119. M. Kharash, E. Jensen, W. Urry, *J. Org. Chem.*, **10**, 386 (1945).—120. H. Katagishi, J. Ginbajashi, M. Matsui, *Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ.*, **121**, 57 (1929).

121. S. Riccobini, *Gazz. chim. ital.*, **70**, 747 (1940).—122. А. Носк, W. Nauta, *Rec. trav. chim.*, **61**, 845 (1942).—123. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, 1960.—124. К. Д. Неницеску, *Органическая химия*, т. 1, ИЛ, 1962.—125. M. Finkelstein, R. Petersen, *J. Org. Chem.*, **25**, 136 (1960).—126. P. Bunyan, D. Hey, *J. Electrochem. Soc.*, **1360** (1962).—127. J. Troeger, E. Ewers, *J. prakt. Chem.*, (2) **58**, 121 (1898).—127. J. Troeger, E. Ewers, *J. prakt. Chem.*, (2) **58**, 121 (1898).—128. F. Swarts, *Bull. Soc. chim. belges*, **42**, 102 (1933).—129. K. Elbs, *J. prakt. Chem.*, (2) **47**, 104 (1893).—130. K. Elbs, K. Kratz, *J. prakt. Chem.*, (2) **55**, 502 (1897).

131. K. Elbs, *Z. Elektrochem.*, **18**, 662 (1912).—132. F. Fichter, A. Fritsch, P. Müller, *Helv. Chim. Acta*, **6**, 502 (1923).—133. F. Swarts, *Bull. sci. Acad. roy. Belg.*, (5) **17**, 27 (1931).—134. J. Troeger, E. Ewers, *J. prakt. Chem.*, **59**, 464 (1899).—135. G. Thissen, R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 770 (1955).—136. H. Korsching, *Ber.*, **86**, 943 (1953).—137. H. Korsching, *Naturwiss.*, **44**, 89 (1957).—138. R. Woolford, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1846 (1962).—139. А. А. Несмеянов, А. А. Стрепихеев, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, *Chem. Techn.*, **9**, 139 (1947).—140. Г. Хопфф, А. Мюллер, Ф. Венгер, *Полиамиды*, Госхимиздат, 1958.

141. O. Kühling, *Ber.*, **38**, 1638 (1905).—142. F. Fichter, M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta*, **3**, 704 (1920).—143. F. Fichter, F. Kühn, *Helv. Chim. Acta*, **7**, 167 (1924).—144. H. Offe, *Naturforsch.*, **2b**, 182 (1947).—145. R. Linstead, B. Shephard, B. Weedon, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2854.—146. И. А. Авруцкая, М. Я. Фиошин, Е. В. Громова, *ЖПХ*, **40**, 2857 (1967).—147. J. Hamonet, *Comp. rend.*, **132**, 259 (1901).—148. J. Hamonet, *Bull. Soc. chim. belges*, (3) **33**, 513 (1905).—149. A. Noyes, *Am. Chem. J.*, **19**, 766 (1897).—150. P. Karrer, F. Beuz, M. Stoll, *Helv. Chim. Acta*, **16**, 297 (1933).

151. A. Wohe, H. Schweitzer, *Ber.*, **39**, 890 (1906).—152. S. Sugawara, *J. Pharm. Soc. Japan*, № 545 (1927).—153. N. Stoll, A. Rouve, *Helv. Chim. Acta*, **20**, 525 (1937).—154. R. Willstätter, Z. P. gannenstiel, *Ann.*, **422**, 1 (1921).—155. H. Hofer, *Ber.*, **33**, 650 (1900).—156. Мотоки, Одаки, Нихон какаки дзасси, **76**, 930 (1955).—157. F. Fichter, S. Lurie, *Helv. Chim.*

Acta, 16, 885 (1933).—158. F. Fichter, A. Schneider, *Helv. Chim. Acta*, 13, 103 (1930).—159. L. Ebersson, *J. Org. Chem.*, 27, 2329 (1962).—160. F. Fichter, *Z. Elektrochem.*, 20, 471 (1914).

161. F. Fichter, T. Lichttenhahn, *Ber.*, 48, 1949 (1915).—162. F. Fichter, R. Brändlin, E. Hallauer, *Helv. Chim. Acta*, 3, 410 (1920).—163. B. Wladislaw, A. Giora, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1037.—164. Н. Я. Демьянов, *ЖРФХО*, 61, 1861 (1929).—165. F. Fichter, H. Reeb *Helv. Chim. Acta*, 6, 450 (1923).—166. F. Fichter, H. Spiegelberg, *Helv. Chim. Acta*, 12, 1152 (1929).—167. N. J. Demjanow, M. Dojachenko, *Ber.*, 40, 2594 (1907).—168. Н. Я. Демьянов, *ЖРФХО*, 35, 314 (1904).—169. F. Fichter, C. Simon, *Helv. Chim. Acta*, 17, 717 (1934).—170. F. Fichter, C. Simon, *Helv. Chim. Acta*, 17, 1218 (1934).

171. A. Murray, T. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1450.—172. C. Beod, N. Gartwright, R. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2268.—173. F. Fichter, A. Petrovitch, *Helv. Chim. Acta*, 23, 806 (1940).—174. S. Birch, V. Gripp, D. McAllan, W. Nathan, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1363.—175. C. Overberger, P. Kabasakalian, *J. Org. Chem.*, 21, 1124 (1963).—176. F. Fichter, T. Holbro, *Helv. Chim. Acta*, 21, 141 (1938).—177. Lassar Cohn, *Ann.*, 251, 335 (1889).—178. W. Löb, *Z. Elektrochem.*, 2, 663 (1896).—179. C. Schall, *Z. Elektrochem.*, 6, 102 (1899).—180. F. Fichter, E. Uhe, *Helv. Chim. Acta*, 3, 22 (1920).

181. F. Fichter, R. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, 17, 535 (1934).—182. E. Berl, *Ber.*, 37, 325 (1904).—183. C. Schall, *Z. Elektrochem.*, 28, 506 (1922).—184. C. Schall, *Z. Elektrochem.*, 24, 154 (1918).—185. C. Schall, *Z. Elektrochem.*, 21, 69 (1915).—186. H. Labhardt, R. Zschoche, *Z. Elektrochem.*, 8, 93 (1902).—187. A. Allmand, A. Puttik, *Trans. Faraday Soc.*, 23, 641 (1927).—188. В. М. Родионов, В. Н. Белов, В. В. Левченко, *ЖОХ*, 5, 1817 (1935).—189. F. Fichter, H. Stenzl, E. Beglinger, *Helv. Chim. Acta*, 21, 375 (1938).—190. A. Brown, J. Walker, *Ann.*, 274, 41 (1893).

191. J. Petersen, *Z. Elektrochem.*, 18, 710 (1912).—192. F. Fichter, J. Rosenzweig, *Helv. Chim. Acta*, 18, 238 (1935).—193. А. Д. Перлов, Д. А. Вяхирев, *ЖОХ*, 9, 513 (1939).—194. P. Karrer, M. Stoll, *Helv. Chim. Acta*, 14, 1189 (1931).—195. F. Fichter, A. Petrovitch, *Helv. Chim. Acta*, 24, 549 (1941).—196. F. Fichter, T. Holbro, *Helv. Chim. Acta*, 20, 333 (1937).—197. P. Rohland, *Z. Elektrochem.*, 4, 120 (1897).—198. D. Bounds, R. Linstead, B. Weedon, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2393.—199. L. Canonica, M. Martinolli, T. Bacchetti, Atti R. Accad. Linc. 13, 61 (1952).—200. S. Ueno, T. Tamura, *J. Chem. Soc. Japan*, 46, 1213 (1943).

201. M. Dover, C. Helmers, *Ind. Eng. Chem.*, 27, 455 (1935).—202. S. Kita-taura, *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokyo, 16, 765 (1937).—203. Герм. пат. 624331, 1936; C. A., 30, 2504 (1936).—204. J. Petersen, *Z. phys. Chem.*, 33, 698 (1900).—205. H. Miller, *J. prakt. Chem.*, (2) 19, 326 (1897).—206. A. Kekule, *Ann.*, 131, 79 (1864).—207. B. Vanzetti, *Gazz. chim. ital.*, 34, 11, 511 (1904).—208. B. Vanzetti, *Gazz. chim. ital.*, 37, 11, 338 (1907).—209. B. Vanzetti, Atti R. Accad. Linc. (5) 17, 11, 331 (1908).—210. B. Vanzetti, *Gazz. chim. ital.*, 38, 1, 47 (1908).

211. B. Vanzetti, *Gazz. chim. ital.*, 39, 1, 46 (1909).—212. B. Vanzetti, Atti R. Accad. Sinc., (5) 16, 11, 79, 139 (1907).—213. B. Vanzetti, *Gazz. chim. ital.*, 37, 11, 386 (1907).—214. H. Hofer, M. Moest, *Ann.*, 323, 284 (1902).—215. A. Murray, T. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1450.—216. R. Linstead, B. Weedon, B. Wladislaw, *J. Chem. Soc.*, 1955, 1097.—217. L. Dolejs, L. Novotny, *Chem. Listy*, 48, 401 (1954).—218. Н. Офф, Герм. пат. 854508, 1952; C. A., 52, 7914 (1958).—219. М. Я. Фношин, А. И. Камнева, *Хим.*

пром., № 5, 359 (1960). — 220. Ю. М. Тюрин, М. В. Веселова, В. А. Куратова, Е. П. Ковсман, А. П. Белоус, ЖПХ, 35, 1082 (1962).

221. М. Я. Фиошин, А. И. Камнева, Ш. М. Итенберг, Л. И. Казакова, Ю. А. Ершов, Хим. пром. № 4, 263 (1963). — 222. А. И. Камнева, М. Я. Фиошин, Ш. М. Итенберг, Л. И. Казакова, В. Т. Шугарев, А. И. Ефименкова, Л. А. Музыченко, Б. М. Кунинджи, М. А. Зепалова, Авт. свид. 131751, 1960; Бюлл. изобр., № 18 (1960). — 223. М. Я. Фиошин, А. И. Камнева, Л. И. Казакова, Ш. М. Итенберг, О. С. Ксенжек, Б. Г. Накрохин, Е. А. Калиновский, Авт. свид. 139656, 1961; Бюлл. изобр., № 14 (1961). — 224. А. И. Камнева, М. Я. Фиошин, Л. И. Казакова, Ш. М. Итенберг, Нефтехимия, 2, 550 (1962). — 225. М. Я. Фиошин, А. И. Камнева, Л. И. Казакова, Ш. М. Итенберг, Авт. свид. 154531, 1963; Бюлл. изобр., № 10 (1963). — 226. М. Я. Фиошин, Л. И. Казакова, Ш. М. Итенберг, Авт. свид. 156938, 1963; Бюлл. изобр., № 17 (1963). — 227. М. Я. Фиошин, Л. И. Казакова, сб. «Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии», Изд. «Наука», 1966. — 228. А. И. Камнева, М. Я. Фиошин, М. В. Хрулев, Ш. С. Щеголь, Ю. Б. Васильев, Л. Г. Галкин, А. Г. Артемьев, А. И. Ефименкова, Авт. свид. 124933, 1959; Бюлл. изобр., № 24 (1959). — 229. А. И. Камнева, М. Я. Фиошин, А. И. Ефименкова, Л. А. Музыченко, ДАН СССР, 126, 90 (1959). — 230. М. Я. Фиошин, А. И. Камнева, Ю. Б. Васильев, А. И. Ефименкова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 32, 1961, стр. 183.

231. А. И. Камнева, М. Я. Фиошин, А. И. Ефименкова, Л. А. Музыченко, Ю. Б. Васильев, Авт. свид. 119175, 1959; Бюлл. изобр., № 8 (1959). — 232. G. Kompra, Ber., 34, 895 (1901). — 233. J. Walker, J. Lumsden, J. Chem. Soc., 79, 1197 (1901). — 234. D. Fairweather, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 46, 71 (1926). — 235. K. Stosins, K. Wiesler, Biochem. Z., 108, 75 (1920). — 236. Е. К. Смольянинова, Н. П. Соловьева, Г. Э. Свадковская, В. Н. Белов, Труды ВНИИСНДВ, вып. II, 1955, стр. 34. — 237. W. Greaves, R. Linstead, B. Shephard, S. Thomas, B. Weedon, J. Chem. Soc., 1950, 3326. — 238. A. Frank, O. Liebermann, Monatsh., 43, 589 (1922). — 239. N. Drake, H. Garhart, R. Mozingo, J. Am. Chem. Soc., 63, 617 (1941). — 240. P. Pfeiffer, E. Sübbe, G. prakt. Chem., 136, 321 (1933).

241. R. Singer, P. Sprecher, Helv. Chim. Acta, 30, 1001 (1947). — 242. L. Ružicka, M. Stoll, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, 11, 1174 (1928). — 243. D. Fairweather, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 45, 283 (1925). — 244. J. Walker, A. Walker, J. Chem. Soc., 87, 961 (1905). — 245. D. Crichton, J. Chem. Soc., 89, 929 (1906). — 246. E. Farmer, J. Krakovski, J. Chem. Soc., 1926, 2318. — 247. J. Walker, J. Wood, J. Chem. Soc., 89, 598 (1906). — 248. А. И. Левин, О. Н. Чечина, С. В. Соколов, ЖОХ, 35, 1778 (1965). — 249. R. Linstead, J. Lunt, B. Weedon, B. Shephard, J. Chem. Soc., 1952, 3621. — 250. P. Karrer, F. Benz, R. Morf, H. Raudnitz, M. Stoll, T. Takahashi, Helv. Chim. Acta, 15, 1399 (1932).

251. R. Linstead, J. Lunt, B. Weedon, J. Chem. Soc., 1950, 3333. — 252. Н. Ogge, Пат. ФРГ 880289, 1953; С. А., 52, 7914 (1958). — 253. B. Baker, R. Kierstead, R. Linstead, B. Weedon, J. Chem. Soc., 1954, 1804. — 254. L. Ebersson, Acta Chem. Scand., 13, 40 (1959). — 255. М. Я. Фиошин, Г. П. Гирина, ДАН СССР, 143, 384 (1962). — 256. Л. А. Миркин, М. Я. Фиошин, Д. Константиnescу, Электрохимия, 2, 1095 (1966). — 257. R. Kadesch, J. Am. Chem. Soc., 31, 568 (1954). — 258. G. Beffa, D. Costabello, F. Mihsci, Gazz. chim. ital., 89, 1390 (1959). — 259. R. Woolford, W. Arbis, Ann. Rosser, Canad. J. Chem., 42, 1788 (1964). — 260. A. Würtz, Jahresben, 1855, 572.

261. A. Würtz, Ann., 96, 364 (1855).—262. C. Schorlemmer, Ann., 136, 257 (1865).—263. M. Matsui, S. Arakawa, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 15A, 189 (1932).—264. H. Ageta, A. Tanaka, J. Pharm. Soc., Japan, 76, 960 (1966).—265. Пат. ФРГ 960188, 1957; РЖХим, № 18, 61871 (1958).—266. О. Н. Черчина, А. И. Левин, С. В. Соколов, ЖПХ, 39, 2120 (1966).—267. K. Kimura, M. Takahashi, A. Tanaka, Jakugaky Zasshi, 78, 802 (1958); C. A., 52, 16085 (1958).—268. R. Linstead, J. Lunt, B. Weedon, J. Chem. Soc., 1950, 3331.—269. M. Asano, J. Onta, J. Pharm. Soc. Japan, 65, 5 (1945) C. A., 45, 5617 (1951).—270. R. Linstead, B. Shephard, B. Weedon, J. Lunt, J. Chem. Soc., 1953, 1538.

271. R. Cavanna, S. Stållberg-Stenhagen, Ricerca Sci., 20, 1709 (1950); C. A., 45, 6573 (1951).—272. S. Stållberg-Stenhagen, Ark. Kemi, 2, 95 (1950); C. A., 44, 7761 (1950);—273. R. Cavanna, S. Stållberg-Stenhagen, Att; R. Accad. Linc., 3, 31 (1950); C. A., 45, 9470 (1951).—274. G. Stållberg, Ark. Kemi, 12, 153 (1958); C. A., 13635 (1958).—275. R. Linstead, J. Lunt, B. Weedon, J. Chem. Soc., 1951, 1130.—276. L. Ružicka, M. Stoll, W. Scherrer, H. Schinz, C. Seidel, Helv. Chim. Acta, 15, 1459 (1932).—277. L. Ružicka, M. Stoll, H. Schinz, Helv. Chim. Acta., 11, 670 (1928).—278. D. Bounals, R. Linstead, B. Weedon, J. Chem. Soc., 1954, 4219.—279. B. Baker, R. Linstead, B. Weedon, J. Chem. Soc., 1954, 2218.—280. U. Offe, Naturforsch., 2b, 185 (1947).

281. Пат. ФРГ 857496, 1952; C. A., 52, 10158 (1958).—282. M. Asano, J. Kameda, T. Wado, J. Pharm. Soc., Japan, 64, 25 (1944); C. A., 45, 4302 (1951).—283. M. Asano, J. Kameda, T. Wado, J. Pharm. Soc. Japan, 65, 15 (1945); C. A., 45, 4303 (1951).—284. Г. И. Самохвалов, В. Е. Сибирцева, Э. И. Генкин, Н. А. Преображенский, ДАН СССР, 84, 729 (1952).—285. Г. Э. Свадковская, С. А. Войткевич, Е. К. Смольянинова, В. Н. Белов, ЖОХ, 27, 2146 (1957).—286. Г. Э. Свадковская, Е. К. Смольянинова, В. Н. Белов, ЖОХ, 28, 2268 (1958).—287. Мотоки Одака, Нихон кагаки дзасси, 76, 930 (1955).—288. Мотоки Одака, Нихон кагаки дзасси, 77, 163 (1956).—289. H. Hinsdiecker, Ber., 75B, 447 (1942).—290. Япон. пат. 6628, 1957; C. A., 52, 9821 (1958).

291. H. Hinsdiecker, Ber., 75B, 460, 1197 (1942).—292. Ю. М. Тюрин, Е. П. Ковсман, А. К. Иванова, Нефтехимия, 5, 730 (1965).—293. Г. Э. Свадковская, Автореф. канд. дисс., М., 1960.—294. М. Я. Фиошин, А. И. Камнева, П. М. Теснер, Л. И. Казакова, И. М. Лебедев, И. М. Тимофеева, Ш. М. Итенберг, С. З. Ганкин, Авт. свид., 148801, 1961; Бюлл. изобр., № 14 (1962).—295. М. Я. Фиошин, И. М. Лебедев, Л. И. Казакова, С. З. Ганкин, О. М. Хольмер, Г. И. Гуревич, Е. Я. Нейман, Хим. пром., № 1, 41 (1962).—296. F. Fichter, R. Ruegg, Helv. Chim. Acta, 20, 1579 (1937).—297. F. Fichter, W. Siegrist, H. Buess, Helv. Chim. Acta, 18, 18 (1935).—298. F. Fichter, F. Metz, Helv. Chim. Acta, 19, 597 (1936).—299. F. Fichter, P. Sutter, Helv. Chim. Acta, 21, 891 (1938).—300. F. Fichter, F. Metz, Helv. Chim. Acta, 19, 880 (1936).

301. F. Fichter, P. Sutter, Helv. Chim. Acta, 21, 1401 (1938).—302. F. Fichter, E. Bloch, Helv. Chim. Acta, 22, 1529 (1939).—303. J. Herndl, Helv. Chim. Acta, 25, 230 (1942).—304. F. Swarts, Bull. Classe sci., Acad. roy, Belg., (5), 17, 27 (1931).—305. F. Swarts, Bull. Soc. chim. Belges, 42, 102 (1933).—306. B. E. Conway, M. Dzeicinih, Canad. J. Chem., 41, 44 (1963).

Глава X

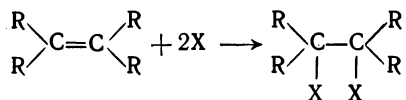
АНОДНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Среди процессов, протекающих на аноде при электролизе растворов электролитов в присутствии органических веществ, можно выделить группу процессов, которые в общем виде могут быть выражены уравнением:



Эти процессы обычно называют общим термином — «анодное замещение». В зависимости от природы замещающего агента X с помощью анодного замещения можно осуществить фторирование, хлорирование, бромирование, иодирование, гидроксилирование, роданирование, селенирование, получение эфиров азотной кислоты, нитрование, метоксилирование, сульфирование и диазотирование.

На аноде могут происходить также реакции, в которых атомы или группы атомов присоединяются к кратным связям органического вещества:



Такие реакции по аналогии с анодным замещением можно назвать реакциями «анодного присоединения». Учитывая, что реакции анодного присоединения сравнительно немногочисленны и по своей природе принципиально не отличаются от реакций анодного замещения, рассмотрим их совместно под общим термином «анодного замещения».

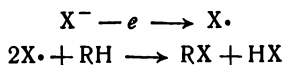
1. О МЕХАНИЗМЕ АНОДНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Все процессы анодного замещения можно разбить на две основные группы: 1) радикальные процессы и 2) химические реакции.

1.1. Радикальные процессы

В радикальных процессах первичный электродный акт — разряд анионов, присутствующих в растворе, с образованием свободного радикала, который далее взаимодействует с органическим

веществом



Такой механизм предложен Саймонсом [1, 14] для всех случаев электрохимического фторирования. Однако некоторые авторы считают, что механизм процесса электрохимического фторирования более сложен. Так, Грамстед и Хасцелдин [2] предлагают гипотезу, согласно которой образование фторорганических соединений происходит в результате взаимодействия образующихся на аноде высших фторидов никеля с органическим веществом.

Для объяснения образования фторорганических соединений, в частности, при электролизе раствора олефина в уксусной кислоте, содержащей бифторид калия, Шмидт [3] допускает разряд на аноде комплекса органического вещества с фтористым водородом; при разряде координационная связь комплекса переходит в ковалентную.

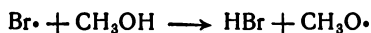
В обзорной статье Бердона и Тэтлоу [4] утверждается, что существование индукционного периода в процессах электрохимического фторирования наиболее удачно может быть объяснено либо промежуточным образованием сложных комплексных фторидов никеля, таких как $(RH)_2NiF_6$ и $(RH)_3NiF_6$ (где R — органическое вещество), либо комплексом дифторида никеля с элементарным фтором.

Следует отметить, что вопрос о механизме электрохимического фторирования до настоящего времени не может считаться строго доказанным и остается дискуссионным.

Радикальный механизм электрохимического хлорирования предложил Ютц [5] на основании измерений анодного потенциала в процессе хлорирования ряда органических соединений (малоновой кислоты, фенола и толуола) и в результате изучения кинетики электрохимического хлорирования додекана [6]. К этой группе, кроме указанных выше реакций фторирования и хлорирования, можно отнести реакции бромирования, роданирования, гидроксילирования, получения эфиров азотной кислоты, частично реакции иодирования и, вероятно, реакции алкоксилрования.

Механизм электрохимического алкоксилрования до настоящего времени не изучен. Предполагалось, что алкоксилрование протекает благодаря образованию на аноде свободного брома, который реагирует с алкоксилируемым соединением, образуя промежуточное броморганическое соединение, взаимодействующее со спиртом [7]. Однако более логично предположить [8], что механизм реакции электрохимического алкоксилрования заключается во взаимодействии образующихся на аноде радикалов брома с метиловым спиртом, в результате чего получают метоксильные

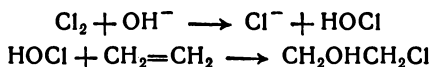
радикалы, вызывающие метоксилирование фурана и его производных (см. гл. X, 3.6):



1.2. Химические реакции

В прианодном слое в результате анодного процесса накапливаются продукты, способные реагировать с органическим веществом. К этой группе реакций относятся нитрование, сульфирование, diaзотирование, некоторые случаи иодирования, а также присоединение HOCl .

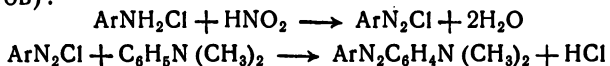
Например, присоединение HOCl к этилену при электролизе в присутствии хлоридов заключается в том, что выделяющийся на аноде хлор растворяется с образованием хлорноватистой кислоты, которая и взаимодействует с этиленом:



По-видимому, аналогично протекает реакция образования иодформа, так как спирт не является деполаризатором по отношению к платиновому аноду, на котором выделяется иод.

В реакциях нитрования и сульфирования действие электрического тока по существу сводится к созданию концентрированных растворов серной и азотной кислот в прианодном слое благодаря их электропереносу.

В процессе diaзотирования образующаяся в прианодном слое свободная азотистая кислота реагирует с ароматическим амином, образуя diaзониеское соединение, которое в дальнейшем сочетается с присутствующим третичным амином (или другим сочетанием компонентов):



2. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ АНОДНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Выбор электролита и растворителя. Раствор, в котором может осуществляться процесс анодного замещения, должен обладать достаточной электропроводностью, и при его электролизе на аноде должен происходить разряд анионов, необходимых для замещения. В соответствии с этим требованием производится выбор растворителя.

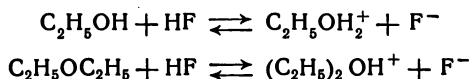
Единственным возможным анодным процессом при электролизе водно-щелочных растворов является разряд гидроксильных ионов, поэтому эти растворы наиболее подходят для реакций анодного гидроксилирования.

Анионы брома, иода и родана с высоким выходом разряжаются из водных растворов их солей, поэтому процессы бромирования, иодирования и роданирования проводятся в водных растворах. При роданировании в качестве электролита рекомендуют применять концентрированные водные растворы роданида аммония.

Ионы хлора для разряда требуют более отрицательного потенциала, чем ионы брома, иода и родана, вследствие чего хлор, выделяющийся на аноде при электролизе водных растворов хлоридов, всегда содержит некоторое количество кислорода, так как наряду с разрядом ионов хлора протекает разряд гидроксильных ионов.

Если вещество сравнительно легко окисляется, то избежать окислительных процессов при проведении реакции электрохимического хлорирования в водных растворах невозможно. В таких случаях приходится прибегать к неводным растворам. Например, хлорирование бензола проводилось в среде эфира, насыщенного хлористым водородом [9], в уксусной кислоте, насыщенной хлоридом лития [10], в смеси уксусной и концентрированной соляной кислот [11] и, наконец, в метиловом спирте, насыщенном хлористым водородом [12, 13].

Разряд ионов фтора требует значительно более отрицательного потенциала, чем разряд гидроксильных ионов, поэтому водные растворы непригодны для процессов электрохимического фторирования. Химическая активность элементарного фтора делает крайне затруднительным выбор растворителя. По-видимому, единственным растворителем, дающим удовлетворительные результаты, является жидкий безводный фтористый водород [14]. Чистый фтористый водород обладает незначительной электропроводностью [12], но в нем хорошо растворяется большинство органических соединений (спирты, простые эфиры, карбоновые кислоты, нитрилы, кетоны, амины и др.), образуя электропроводящие растворы, что свидетельствует о процессе диссоциации, происходящем при растворении. По характеру диссоциации растворы во фтористом водороде коренным образом отличаются от водных растворов тем, что электролитической диссоциации подвергается не растворенное вещество, а комплекс его с растворителем, т. е. фтористым водородом [15, 16]. Процессы диссоциации, происходящие при растворении во фтористом водороде спирта и эфира, можно представить следующими уравнениями:



Таким образом, единственными анионами, присутствующими в растворе, являются ионы фтора, что исключает возможность

протекания иных анодных электрохимических процессов, кроме разряда иона фтора.

Следует отметить, что многие органические соединения, например углеводороды, почти не растворимы во фтористом водороде и не образуют с ним электропроводящих растворов. Для осуществления электрохимического фторирования таких соединений рекомендуется к фтористому водороду добавлять небольшое количество веществ, придающих смеси электропроводность.

Электропроводящие добавки могут быть двух типов: одни сами фторируются, другие — нет. К первому типу относятся вода, спирты, пиридин, карбоновые кислоты и аммиак [14, 17]. Эти добавки расходуются в процессе, и по мере фторирования их убыль необходимо восполнять. К добавкам второго типа следует отнести фториды щелочных металлов [14, 17—20]. Применение этих добавок весьма ограничено, так как они вызывают сильную коррозию анода. Для каждого случая добавки следует подбирать таким образом, чтобы продукты их фторирования не мешали выделению основного продукта реакции. Недостаток применения добавок состоит в том, что исключается возможность определить момент конца фторирования, поскольку раствор продолжает сохранять электропроводность и после полного израсходования фторируемого вещества.

Имеются указания, что электрохимическое фторирование можно проводить при электролизе органического вещества в безводной уксусной кислоте, насыщенной бифторидом калия [3], однако, вероятно, этот растворитель применим лишь в редких случаях.

Метоксилирование и этоксилирование производят соответственно в безводных метиловом и этиловом спиртах, в которых для придания им электропроводности растворено небольшое количество бромида аммония [7, 22—24] или нитрата натрия [25].

Материал анода. Основное условие, предъявляемое при электрохимическом замещении к анодному материалу — его химическая инертность. Выбор материалов, стойких к анодному процессу, чрезвычайно ограничен.

Для электрохимического фторирования в жидком фтористом водороде пригоден никель [14]. В некоторых случаях достаточно устойчивым оказывается монель-металл (медно-никелевый сплав). Очень важна чистота никеля; наилучшие выходы фторированных продуктов получены на более чистых образцах [26]. Попытки применения в качестве анодного материала многих других металлов не дали положительных результатов: металлы разрушались или пассивировались. Фторирование в растворе бифторид калия — уксусная кислота рекомендуется проводить на платиновом аноде [3, 15, 21].

Как уже отмечалось, в процессе электрохимического хлорирования в водных растворах возможен разряд гидроксильных ионов,

поэтому для уменьшения возможных окислительных процессов необходимы аноды из металлов с высоким перенапряжением кислорода. Этому требованию в наибольшей степени удовлетворяет гладкая платина, применение которой рекомендуется почти во всех случаях электрохимического хлорирования [9—13, 27—39].

Попытка использовать графитовый или магнетитовый аноды при хлорировании бензола не дала положительных результатов [11]. При хлорировании толуола на графитовом аноде протекают окислительные процессы, приводящие к образованию *о*- и *п*-хлорбензойных кислот [40].

Имеется сообщение, что хлорирование бензола и этилена удалось провести достаточно эффективно на графитовом аноде, пропитанном циануровой кислотой [41], или применяя в качестве анода стержни, прессованные из смеси 50 ч. графита, 40 ч. хлорида натрия и 10 ч. иодида калия. Активность таких электродов, по-видимому, связана с образованием иодистого хлора, выполняющего роль переносчика в процессе хлорирования. Применение анодов указанного состава качественно влияет на процесс хлорирования. Например, при хлорировании толуола на платиновом аноде образуется смесь *о*- и *п*-хлортолуолов [42], а на прессованных графитовых анодах помимо хлортолуолов образуется 2,4-дихлортолуол [43].

Для осуществления процессов бромирования, иодирования, метоксилирования и получения эфиров азотной кислоты обычно применяются платиновые аноды [7, 22—23, 44—55], хотя имеются указания, что в случае бромирования, иодирования и метоксилирования можно использовать графитовые аноды [24, 56, 57], а процесс роданирования на графите протекает более успешно, чем на платине [58—64].

Так как анодное замещение обычно осуществляется в ванне без диафрагмы, выбор материала катода также важен. По-видимому, наиболее подходящими являются электроды из меди, никеля, железа и других металлов, обладающих низким водородным перенапряжением, так как в этом случае имеется наибольшая гарантия избежать нежелательных восстановительных процессов.

Плотность тока. Плотность тока в большинстве случаев не оказывает влияния на механизм разряда анионов до тех пор, пока не достигнута предельная ее величина. Однако при высоких плотностях тока больше вероятность получения продуктов, в которых атомы водорода замещены полностью.

Например, при высокой концентрации органической кислоты и малой плотности тока можно получить неполностью фторированные пропионовую и масляную кислоты [65], в то время как при плотностях тока около $0,04 \text{ а/см}^2$ происходит полная замена атомов водорода атомами фтора [66].

При хлорировании бензола и его производных [11] выход полихлорпроизводных возрастает с повышением плотности тока; при бромировании индиго полнота бромирования существенно возрастает с увеличением плотности тока [47]. Наконец, повышение плотности тока благоприятствует образованию эфира азотной кислоты из этилена [54]. При иодировании 8-оксихинолина при плотности тока $0,001 \text{ а/см}^2$ образуется преимущественно моноиодпроизводное, а при плотности тока $0,01 \text{ а/см}^2$ основным продуктом реакции является диiodоксихинолин [53].

С другой стороны, может оказаться, что при высокой плотности тока скорость образования на аноде неорганических радикалов станет больше скорости их взаимодействия с органическим веществом, в связи с чем могут протекать дополнительные процессы. Например, при галогенировании возможно выделение свободных галогенов на аноде. Этот процесс особенно опасен в случае проведения электрохимического фторирования, так как выделение элементарного фтора на аноде приводит к деструктивному разрушению органических веществ. Так, при электрохимическом фторировании янтарного ангидрида получается смесь перфторпропионовой и перфтормасляной кислот, причем выход последней возрастает от 9,6 до 23,4% по веществу по мере уменьшения плотности тока от $0,03$ до $0,01 \text{ а/см}^2$, т. е. по мере возрастания плотности тока существенно ускоряются процессы декарбоксилирования [67].

Однако позднее японскими исследователями [88, 109, 118, 121—123, 126—130] было показано, что при электрохимическом фторировании соединений самых различных классов (спиртов, простых и сложных эфиров, ангидридов кислот, альдегидов, кетонов и т. д.) выход перфторацилфторидов при изменении плотности тока в интервале $0,01—0,04 \text{ а/см}^2$ проходит через явно выраженный максимум при плотности тока $0,03—0,035 \text{ а/см}^2$.

Применение слишком высоких плотностей тока нецелесообразно и в других случаях анодного замещения. Так, при бромировании индиго наблюдалось заметное уменьшение выхода при высоких плотностях тока [47], это же относится и к процессу получения иодоформа [51].

Таким образом, в каждом конкретном случае должна существовать оптимальная плотность тока, которая соответствует наиболее эффективному протеканию процесса. В большинстве случаев эта плотность тока лежит в пределах $0,01—0,1 \text{ а/см}^2$.

Концентрация органического вещества. Повышение концентрации органического вещества чаще всего благоприятно сказывается на процессе замещения. Например, при бромировании ацетона повышение концентрации последнего в растворе благоприятствует образованию бромформа [44], а увеличение концентрации спирта в процессе его иодирования благоприятствует образованию иодоформа [50].

Многие органические вещества плохо растворимы в водных растворах, поэтому были предприняты многочисленные попытки повысить концентрацию органического вещества применением различных растворителей. Однако эту меру нельзя признать целесообразной, так как растворители обычно в той или иной степени участвуют в анодном процессе, загрязняя продукты реакции. Поэтому иногда вместо применения растворителей лучше интенсивно перемешивать раствор, подвергаемый электролизу [72], или вводить органическое вещество непосредственно через пористый анод [41, 73—76], так как при этом почти устраняются возможные концентрационные ограничения и обеспечивается во время процесса максимально возможная концентрация органического вещества.

С другой стороны, большой избыток органического вещества благоприятствует образованию неполностью замещенных соединений. Например, при электролизе растворов карбоновых кислот, содержащих сравнительно небольшое количество фтористого водорода (1—5 *моль* HF на 1 *моль* кислоты), происходит частичное замещение атомов водорода на фтор: из пропионовой кислоты получен фторангидрид β -фторпропионовой кислоты с выходом 10%, а из масляной кислоты — смесь α -, β -, γ -фтормасляных кислот с выходом 20—30% [65].

pH раствора. Выбор pH раствора производится индивидуально в каждом конкретном случае процесса замещения.

Галогены, например, энергично взаимодействуют со щелочами, поэтому хлорирование, бромирование и иодирование осуществляется в кислых или нейтральных средах. При хлорировании спирта в кислой среде основной продукт реакции — хлораль [75—77], в то время как в нейтральной или слабощелочной средах образуется почти исключительно хлороформ [27—29]. Нейтральная среда необходима для приготовления иодоформа из спирта [50], хлороформа и бромформа из ацетона [29, 44], в процессе бромирования сукцинимиды [49] и иодирования 8-оксихинолина [53]. Такие процессы, как хлорирование кетонов с сохранением карбонильной группы [31, 32, 69], хлорирование анилина [38, 78, 79], бромирование индиго [47, 80, 81] и другие, успешно протекают в кислых растворах.

Для процессов гидроксилирования больше подходит сильно-щелочная среда. Так, при гидроксилировании этилена рекомендуется в качестве электролита использовать 25% раствор едкого натра [82].

Следует более подробно остановиться на процессах, которые требуют поддержания нейтральной среды. Ввиду того что pH раствора непрерывно изменяется в процессе электролиза, методам стабилизации pH в непрерывном процессе уделялось большое внимание. Предложен ряд вариантов решения этого вопроса: 1) использование в качестве электролита растворов щелочно-земельных

металлов [29, 68, 75, 83] (CaCl_2 , BaCl_2 и т. д.); 2) применение дополнительного (нейтрализующего) катода [29, 52];

3) добавка в раствор соляной кислоты [27];

4) применение ртутно-железного катода [27, 28].

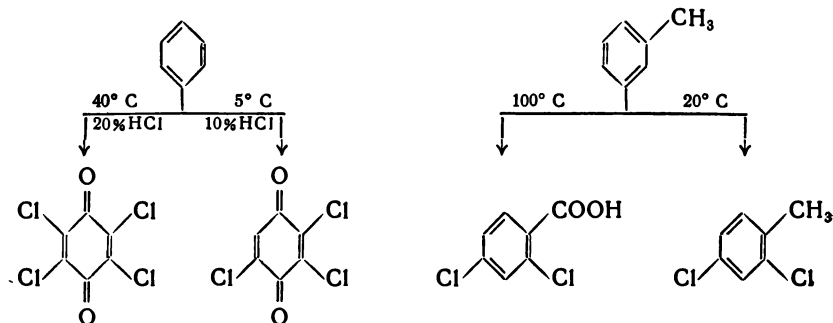
Детальное рассмотрение достоинств и недостатков всех этих методов не представляется целесообразным. Вероятно, наиболее надежным методом является непрерывное контролируемое подкисление раствора во время электролиза.

Температура. Весьма существенное влияние на протекание процесса замещения оказывает температура. Однако имеющиеся в литературе сведения не позволяют дать исчерпывающее объяснение наблюдаемым явлениям.

Указывается, что процесс электрохимического фторирования можно проводить в интервале температур от -80 до 75°C [1], однако какие-либо экспериментальные данные относительно процесса электролиза при этих крайних температурах отсутствуют. В большинстве случаев электрохимическое фторирование осуществляют при температурах $0-20^\circ\text{C}$. По мере повышения температуры увеличивается содержание наиболее легколетучих продуктов фторирования и уменьшается степень разрушения углеродного скелета. При низких температурах возможно даже фторирование ненасыщенных соединений без насыщения двойной связи [19].

В ряде случаев хлорирования, бромирования и иодирования (получение хлораля [75], хлороформа из спирта [29], иодоформа из ацетона [51]) небольшое повышение температуры (до $40-60^\circ\text{C}$) благоприятно сказывается на протекании процесса замещения.

При более высоких температурах выход продуктов замещения начинает снижаться за счет побочных процессов. Например, при электрохимическом хлорировании повышение температуры, как правило, усиливает окислительные процессы, кроме того, преимущественно образуются продукты более глубокого хлорирования. Такие явления наблюдались при хлорировании бензола [37], толуола [40], бензолсульфокислоты [71], анилина [79]:



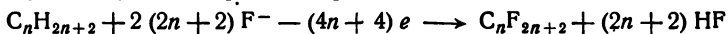
В других случаях, например при хлорировании кетонов [69], бромировании сукцинимидов [49], иодировании 8-оксихинолина [53], роданировании [60] и метоксилировании [22] рекомендуется применение низких температур.

3. ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ АНОДНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

3.1. Фторирование

3.1.1 Углеводороды и их галогенпроизводные

Электрохимическое фторирование предельных углеводородов протекает с образованием полностью фторированных соединений по следующему суммарному уравнению:



Выход фторуглеродов по току достигает 10—30%. Кроме этой реакции, одновременно протекают процессы деструктивного фторирования, приводящие к фторуглеродам с меньшим числом углеродных атомов, чем фторируемый углеводород.

Электрохимическим методом приготовлены фторированные аналоги октана, изооктана, метилциклогексана, додекана и тетрадекана [85].

Наиболее детально описаны процессы электрофторирования октана и толуола [1, 14, 86]. Из октана главным образом получен перфтороктан (с выходом ~15%) и в меньшей степени — перфторуглероды, образовавшиеся в результате разрыва углеродной цепи. При фторировании толуола получено менее 1% фторуглеродов C_7 , представляющих смесь изомеров. Кроме того, в процессе электрофторирования октана и толуола образуются полимерные продукты. Из этих экспериментов можно сделать вывод, что электрохимическое фторирование углеводородов с длинной углеродной цепью не может иметь препаративного значения.

Значительно больший интерес представляет электрофторирование низших углеводородов. Если создать условия, обеспечивающие эмульгирование газообразного углеводорода во фтористом водороде, содержащем 5% фторида калия, то, например, фторированием пропана при нормальном давлении может быть получена смесь, содержащая C_3F_8 , $CF_3CH_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2F$ и немного CF_4 и $C_3F_6H_2$, с общим выходом 30—33%; из этана с выходом по току 16% получен C_2F_6 и из метана — CF_4 с выходом 8,1% и CHF_3 с выходом 11% [87]. Электрофторированием метана можно произвести полную или частичную замену водорода фтором [88].

Для повышения выхода перфторалканов с более длинной углеродной цепью рекомендуется проводить электрофторирование не углеводородов, а частично фторированных соединений, содержащих

фтор в положении 2,2 или 1,1,1. Такие соединения готовят предварительно химическими методами. Неполностью фторированные углеводороды относительно хорошо растворимы во фтористом водороде и легко фторируются электрохимически [87, 89]. Например, фторированием 2,2-дифторгексана получена смесь, содержащая 78,9% C_6F_{14} , 7,5% C_4F_{16} и 2,0% C_5F_{12} , с общим выходом 62,8%; аналогично из 2,2-дифтороктана получают смесь, содержащую 82% C_8F_{18} , 5% C_4F_{10} , 2,6% C_5F_{12} и 3,8% C_7F_{16} с общим выходом 40%.

Значительный препаративный интерес представляют описанные в литературе реакции, приводящие к образованию перфторуглеродов непосредственным фторированием углерода. Эти процессы проводят при высоких температурах.

При получении алюминия электролизом криолита угольный анод разрушается. В анодном газе всегда присутствуют небольшие количества четырехфтористого углерода, содержание которого существенно возрастает при увеличении анодной поляризации [90]. Эти наблюдения позволили разработать доступные методы электрохимического синтеза низших перфторированных углеводородов. Например, при электролизе расплава фторидов, содержащих смесь 67% фторида кальция и 33% фторида натрия, при 1275—1340° С получают газ, содержащий 98% CF_4 . Четырехфтористый углерод образуется с общим выходом по току около 44% [91]. Аналогичный процесс протекает при электролизе расплава CaF_2 при 1450° С [93]. При электролизе расплава $LiF-NaF$ при 600—925° С помимо четырехфтористого углерода образуется гексафторэтан, содержание которого в газовой смеси от 10 до 70%. Наилучший выход гексафторэтана получен при 800° С и высокой плотности тока; анодом служил графитовый стержень, катодом — расплавленный свинец [92].

Электролизом расплава смеси фторидов натрия, кальция и магния (в отношении 50:30:30) при 800° С на угольном аноде получена смесь фторуглеродов, содержащих 30—40% CF_4 , 50—60% C_2F_6 , 5—10% C_3F_8 и следы высших соединений. Общий выход фторуглеродов 92%. На катоде образуется металлический натрий с выходом 88% [94].

Если к смеси расплавленных фторидов добавить небольшое количество бромида или хлорида, удастся электрохимическим путем в одну стадию получать фторхлор-, фторбром- и фторхлорбромуглероды [95—96]. В качестве примера приведем электролиз смеси 600 г CaF_2 и 400 г $CaCl_2$ с графитовым анодом при 985° С, при котором получена смесь 18% CF_4 , 5% CF_2Cl_2 и 3,6% $CFCl_3$ [96].

Вместо добавления бромида в электролизер можно вводить пары брома, разбавленные инертным газом, например гелием. При этом на угольном аноде получают смесь бромфторуглеродов

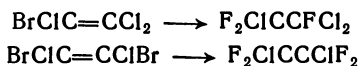
3. Примеры реакций анодного замещения

[97]. Электрохимическое фторирование углеводородов сопровождается обычно полным замещением всех атомов водорода на фтор. Образование неполностью фторированных соединений легче протекает при электрохимическом фторировании галогенпроизводных углеводородов.

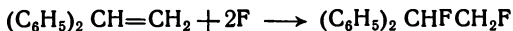
Например, при электрохимическом фторировании хлороформа или хлористого метилена [18, 84] получена сложная смесь, содержащая CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CHClF_2 , CCl_2F_2 , CH_2ClF , CHCl_2F , CClF_3 и CCl_3F . Содержание отдельных компонентов в значительной степени зависит от условий ведения процесса.

Электролизом расплава $\text{HF} - \text{NaF}$ в присутствии $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ в условиях интенсивного перемешивания получено соединение CHFCICFCI_2 [19].

Электролизом во фтористом водороде соединений, содержащих только галоген, можно осуществить частичную замену атомов галогена на фтор [98]. Так, из $\text{Br}_2\text{ClCCCCl}_3$ получен $\text{F}_2\text{ClCCCCl}_3$ с выходом 90%. Аналогичным путем с высоким выходом осуществлены следующие процессы:



Показана возможность фторирования ненасыщенных соединений по двойной связи путем электролиза раствора бифторида калия в безводной уксусной кислоте. В этом электролите фторирование хлористого винила протекает с выходом по току несколько процентов, но присоединение фтора к 1, 1-дифенилэтилену по реакции



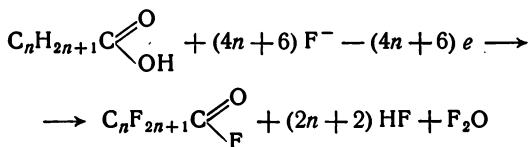
протекает с выходом по току около 70% [3, 21]. Аналогичный синтез был проведен с метиловым эфиром кротоновой кислоты. Однако позднее было установлено [99], что полученное вещество является не простым продуктом присоединения фтора к 1, 1-дифенилэтилену, а его изомером — α , α -дифторбензилом, причем выход этого продукта невелик.

3.1.2. Карбоновые кислоты и их производные

Электролизом раствора уксусной кислоты во фтористом водороде [100] получена газовая смесь, содержащая фтороформ, метформан, моноокись фтора, углекислый газ и очень небольшое количество трифторацетилфторида [100, 101]. При электролизе такой же смеси реверсивным током кроме перечисленных продуктов образуется трифторацетилфторид [102, 103].

При электролизе высших карбоновых кислот в растворах фтористого водорода образуются фторангидриды полностью

фторированных кислот с таким же количеством атомов углерода, что и у исходных кислот:



Эта реакция рекомендована для препаративного получения фторангидридов перфторированных пропионовой [66, 104, 107], β-метокси- и β-пропоксипропионовых [251], себаценовой [105, 108], бензойной и фенилуксусной кислот [66]. Для выделения перфторкарбоновых кислот фторангидриды, образующиеся в процессе электролиза, гидролизуются водой. Присутствие во фтористом водороде воды резко снижает выход фторированных продуктов [109].

При фторировании карбоновых кислот выход соответствующих перфторангидридов невысок, причем данные различных исследователей противоречивы. Такое противоречие опытных данных можно объяснить тем, что обычно в проводимых экспериментах не учитывается, как долго перед началом электролиза исходная кислота находилась в контакте с фтористым водородом. При длительном контакте кислота с фтористым водородом образует фторангидрид и воду. Так как фторангидриды фторируются легче, чем исходные кислоты, выход фторангидрида перфторкислоты будет возрастать пропорционально времени контакта исходной кислоты с фтористым водородом.

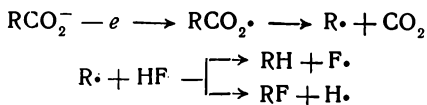
Кроме образования фторангидридов перфторкислот при электрофторировании карбоновых кислот протекают многочисленные побочные реакции, которые в значительной степени зависят от природы кислоты. В той или иной степени всегда происходит разрушение углеродного скелета, в результате чего образуются фторангидриды низших перфторкарбоновых кислот [4, 110]. Например, при фторировании масляной кислоты образуются фторангидриды перфторкарбоновых кислот с двумя, тремя и четырьмя атомами углерода в молекуле, причем содержание первых двух в смеси составляет соответственно 5,5 и 15%.

Дикарбоновые кислоты [105, 67] образуют в результате фторирования наряду с фторангидридами дикарбоновых кислот также фторангидриды монокрбоновых кислот. В частности, себаценовая кислота [105] образует, кроме фторангидрида перфторсебаценовой кислоты, фторангидрид перфторпеларгоновой кислоты.

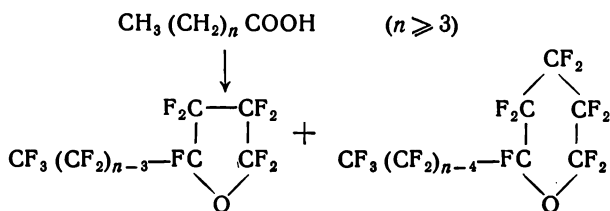
Главный побочный продукт при электрохимическом фторировании карбоновых кислот, имеющих до шести углеродных атомов, — смесь фторуглеродов, основную часть которой составляет

3. Примеры реакций анодного замещения

фторуглерод с тем же числом углеродных атомов, что и исходная кислота. Образование этого фторуглерода может быть представлено следующим уравнением:



При фторировании кислот, содержащих 6 или более углеродных атомов, главными побочными продуктами являются циклические перфторэфиры, имеющие то же число углеродных атомов, что и исходная кислота. Образование этих эфиров может быть представлено схемой [111, 112]:

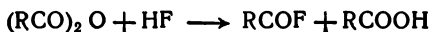


Выход таких циклических перфторэфиров может достигать 40%, причем галогенангидриды дают более высокий выход циклических соединений, чем свободные кислоты.

Метод электрохимического фторирования карбоновых кислот дает низкие выходы перфторкарбоновых кислот, и поэтому в настоящее время он не может иметь препаративного значения. Однако этим методом были впервые получены перфторкарбоновые кислоты, что имело большое значение для развития химии фторуглеродов.

Значительно более высокие выходы перфторкарбоновых кислот могут быть получены при фторировании некоторых производных кислот: ангидридов, фторангидридов, хлорангидридов, амидов [113] и сложных эфиров [121—123]. Наилучшие выходы фторангидридов перфторкарбоновых кислот получены при электрохимическом фторировании соответствующих фторангидридов [110], ангидриды дают более высокий выход, чем свободные карбоновые кислоты, но меньший, чем фторангидриды тех же кислот.

При растворении во фтористом водороде ангидриды образуют фторангидриды соответствующих кислот [17]:



Поскольку эта реакция, а также последующая реакция взаимодействия образующейся кислоты с фтористым водородом ведет к накоплению в растворе фторангидрида кислоты, то выход конечного продукта фторирования, так же как и в случае свободных кислот, в значительной степени зависит от времени контакта исходного ангидрида с фтористым водородом.

Фторированием ангидридов кислот получены многочисленные фторангидриды фторкарбоновых кислот, содержащие в цепи от 2 до 13 атомов углерода [107, 108]. Электролизом смеси уксусного ангидрида, ацетона и безводного фтористого водорода получен фторангидрид трифторуксусной кислоты с выходом по току до 22% [102]. С целью уменьшения образования смолообразных продуктов при электрофторировании ангидридов кислот в раствор рекомендуется добавлять сульфиды и дисульфиды общей формулы RSR' , RSH и $RSSR'$ [117].

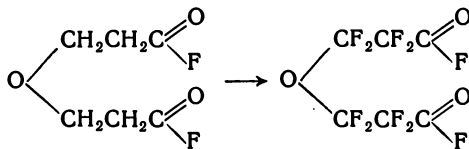
Электрофторированием ангидридов с успехом могут быть получены фторангидриды соответствующих дикарбоновых перфторкислот. Например, из малеинового и янтарного ангидридов получена перфторянтарная кислота [118]. Однако при этом в некоторой степени протекают процессы декарбоксилирования. Так, электрофторированием янтарного ангидрида и последующим омылением продуктов электролиза получена смесь перфторпропионовой и перфторянтарной кислоты. Электролизом 8% раствора адипинового ангидрида получена перфторвалериановая кислота с незначительным количеством перфторадипиновой кислоты [67].

Получение фторангидрида трифторуксусной кислоты электролизом уксусного ангидрида уже в 1951 г. осуществлено в промышленном масштабе на электролизерах, рассчитанных на нагрузку 2000 и 10 000 а [17].

Наиболее важный метод получения фторангидридов перфторкислот — электролиз фторангидридов соответствующих карбоновых кислот. Фторангидриды хорошо растворимы во фтористом водороде и образуют электропроводные растворы, если углеродная цепь имеет более 4 атомов углерода. Фторангидриды с меньшим числом углеродных атомов электропроводных растворов не образуют, поэтому приходится прибегать к введению электропроводных добавок.

Электролизом фторангидридов иногда удается получать фторированные продукты с высокими выходами. При фторировании фтористого ацетила выход фторангидрида трифторуксусной кислоты достигает 85% [110]. По мере увеличения углеродной цепи выход несколько снижается и образуются продукты деструктивного фторирования. Так, при фторировании фторангидрида масляной кислоты кроме 36% фторангидрида перфтормасляной кислоты образуется около 4% фторангидрида перфторпропионовой кислоты. С удовлетворительным выходом протекает фторирование

фторангидрида β , β -дикарбоксиэтилового эфира [119].



Фторангидриды фталевой и адипиновой кислот фторируются до соответствующих перфторсоединений с выходом, в 4 раза более высоким, чем при использовании в качестве исходных продуктов просто карбоновых кислот [110].

Хлор-, бром- и иодангидриды карбоновых кислот растворяются во фтористом водороде, образуя электропроводные растворы. Однако в таком растворе они быстро переходят во фторангидриды этих кислот с образованием соответствующей галогенводородной кислоты, которая, будучи нерастворимой во фтористом водороде, выделяется из раствора в свободном виде. При проведении процесса с галогенангидридами фторангидриды перфторкислот получены с несколько более низкими выходами, чем при фторировании фторангидридов этих же кислот. Несмотря на это, употребление хлорангидридов во многих случаях целесообразно, так как хлорангидриды значительно более доступны, чем другие перечисленные выше ангидриды. Электролиз хлористого ацетила с успехом можно использовать для синтеза трифторуксусной кислоты [120].

Фторкарбоновые кислоты могут быть также синтезированы электрохимическим фторированием некоторых сложных эфиров [121—123]. При электролизе эфиров также образуются фторангидриды перфторкислот, причем разрушается более длинная углеродная цепь сложного эфира [121]. Фторированием винилацетата получен фторангидрид трифторуксусной кислоты [123], а при электролизе этилакрилата и бутилакрилата — смесь фторангидридов перфторуксусной и перфтормасляной кислот с выходом 71—97 мол. % [122].

Имеются краткие сообщения об образовании фторангидридов перфторкислот при электролизе амидов карбоновых кислот [66, 104, 123]. В замещенных амидах связь $\text{C}—\text{N}$ частично сохраняется. Например, фторированием N, N' -диметилформамида и N, N' -диметилацетамида получены в небольших количествах соответственно $\text{FCON}(\text{CF}_3)_2$ и $\text{CF}_3\text{CON}(\text{CF}_3)_2$ [124].

Спирты, альдегиды и кетоны при электрохимическом фторировании подвергаются деструктивному разрушению, и среди продуктов фторирования всегда присутствует некоторое количество фторангидридов перфторкислот. Фторированием этилового и изопропилового спиртов получен фторангидрид трифторуксусной кислоты с выходом соответственно 29,7 и 10,9%, а из пропанола —

фторангидрид перфторпропионовой кислоты с выходом 23,3% [125]. Аллиловый и кротиловый спирты в тех же условиях осмоляются [122]. Основным продуктом электрофторирования 2,2,3,3-тетрафтор-1-пропанола является фторангидрид перфторпропионовой кислоты [126].

Фторированием кетонов были получены фторангидриды перфторкислот с выходами 22—60% [127, 128]:

Исходный кетон	Продукт фторирования
CH_3COCH_3	CF_3COOH
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	$\text{CF}_3\text{COOH}; \text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	$\text{CF}_3\text{COOH}; \text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$
$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	$\text{CF}_3\text{COOH}; \text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}; \text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$
$\text{CH}_3\text{COC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	CF_3COOH
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	CF_3COOH

Аналогично протекает электрохимическое фторирование альдегидов, однако выходы фторангидридов перфторкарбоновых кислот значительно ниже, чем в случае сложных эфиров, спиртов и кетонов вследствие значительной деструкции и полимеризации альдегидов в процессе реакции (табл. 57) [129, 130].

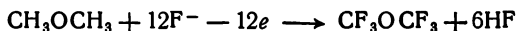
Таблица 57

Электрохимическое фторирование альдегидов

Исходный альдегид	Продукт фторирования	Выход, %
CH_3CHO	CF_3COOH	22
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}; \text{CF}_3\text{COOH}$	6,6; 5,5
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	$\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}; \text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}; \text{CF}_3\text{COOH}$	1,9; 1,3; 1,5
$\text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{CHO}$	$\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}; \text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}; \text{CF}_3\text{COOH}$	1,3; 1,4; 0,9

3.1.3. Простые эфиры

Электролизом растворов простых эфиров во фтористом водороде могут быть получены их перфторированные аналоги. Например:



Во многих случаях перфторэфиры образуются с хорошим выходом. Этим способом приготовлены полностью фторированные эфиры, содержащие от 2 до 12 атомов углерода в молекуле [114—116, 131]. Увеличение углеродной цепи приводит к снижению выхода перфторированного аналога. Так, при фторировании монобутилового эфира этиленгликоля $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ выход перфторэфира $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_5$ составляет менее 33%, а при фторировании

3. Примеры реакций анодного замещения

диэтилового эфира диэтиленгликоля получено только 4% его перфторированного аналога.

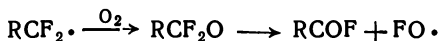
Аналогично эфирам фторируются циклические окиси общей формулы $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{O}$, где $n=3$ или 4, и их хлорпроизводные типа $\text{OSCH}_2\text{CHSCH}_2\text{Cl}$ [132].

Выход перфторированных продуктов при $n=3$ (тетрагидрофуран) и $n=4$ (тетрагидропиран) составляет соответственно 42 и 35%. Электрохимическим путем была приготовлена окись трифторэтилена ($n=1$), но она оказалась очень нестабильной.

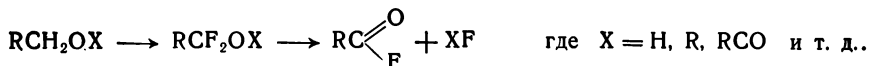
Несколько неожиданно протекает фторирование диоксана: цикл диоксана размыкается с образованием перфторметилового эфира этиленгликоля $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, выход которого около 4% [116].

Основной побочный продукт электрохимического фторирования эфиров [66, 133, 134] — фторангидриды перфторкарбоновых кислот, выход которых составляет 3—19%. Тетрагидрофуран, окись этилена и окись пропилена образуют значительное количество смолообразных продуктов [134].

Высказано предположение, что образование фторангидридов происходит благодаря действию образующегося на аноде кислорода на фторалкильные радикалы [4]:



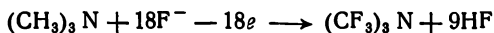
Однако, поскольку образование фторангидридов наблюдается во всех случаях электрохимического фторирования соединений, содержащих алкоксильные группы, более вероятным представляется механизм, предложенный Нагасе и Кодзима [121, 123, 125, 126, 131], по которому образование ацилфторидной группы происходит за счет дефторирования алкоксильного радикала:



3.1.4. Амины

Из нециклических первичных алифатических аминов образуются только перфторуглероды [14, 86].

Третичные алифатические и ароматические амины электрохимическим методом могут быть переведены в перфторированные производные:



Аналогично протекает фторирование циклогексиламина и многих других аминов [14, 131, 132, 135]:

1) первичных ароматических: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$;

2) смешанных третичных: $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_5$; $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NC}_6\text{H}_5$;

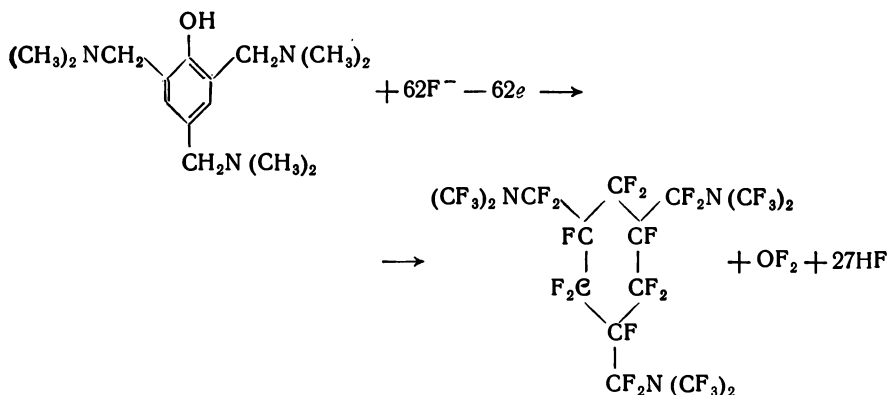
3) третичных алифатических: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$; $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$; $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{N}$; $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{N}$.

Во всех перечисленных выше ароматических аминах бензольное ядро в процессе электролиза фторируется до перфторциклогексана.

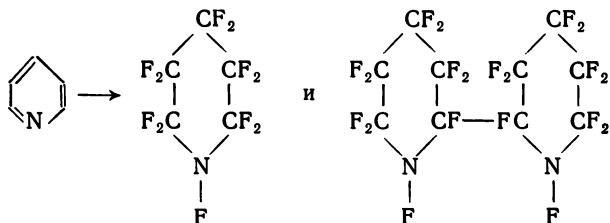
Существенно не отличается процесс фторирования и некоторых более сложных аминов [32, 124, 136—138, 141, 144]. Электрофторирование N, N, N', N'-тетрабутил-1, 2-этилендиамина протекает согласно уравнению:



Фторированием метилового эфира N, N-диметилглицина (с незначительным выходом) получены перфтор-N, N-диметилглицин и его фторангидрид. 1, 3, 5-Трис(диметиламинометил)фенол при электрохимическом фторировании образует перфтор-1, 3, 5-трис(диметиламинометил)циклогексан [136]:



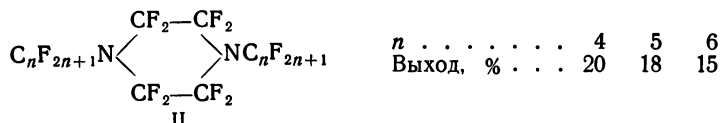
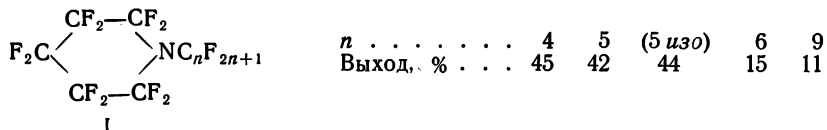
Пиридин при электрохимическом фторировании образует смесь перфторпиперидина и перфтордипиперидила [137, 141]:



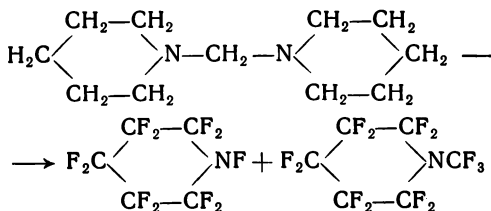
Аналогично протекает фторирование солей N-алкилпиридинов и оснований N-алкилпиперидинов, причем выход перфторпроизводного уменьшается по мере удлинения алкильного остатка [26].

3. Примеры реакций анодного замещения

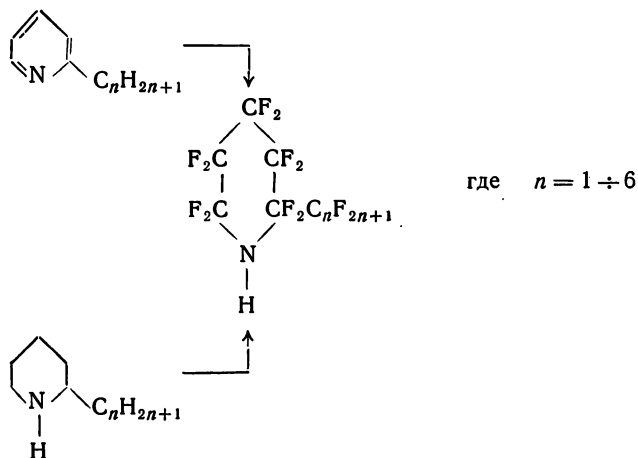
Ниже представлена зависимость выхода продуктов фторирования от числа углеродных атомов в алкильном радикале N-алкилпиперидинов (I) и N-алкилпиперазинов (II):



Из 1,1-дипиперидилметана образуются перфторпиперидин и перфтор-1-метилпиперидин [141]:

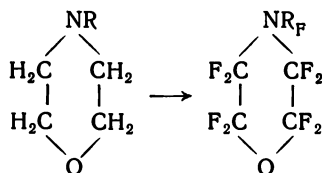


Электрофторирование гомологов пиридина и пиперидина может быть представлено следующим уравнением [137, 138]:



Аналогично протекает фторирование 4-пропил- и 4-изопропил-пиридина [141].

Процесс электрофторирования морфолина и N-алкилморфолинов может быть выражен следующим уравнением [26, 141, 143]:



где R = H; CH₃; C₄H₉; C₆H₁₁; C₇H₁₅; C₉H₁₉; C₁₀H₂₁.

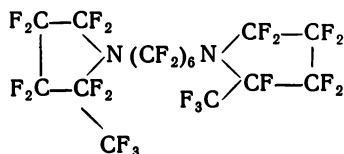
Ниже приводится выход перфтор-N-алкилморфолинов [26]:

R	CH ₃	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₁	C ₇ H ₁₅	C ₉ H ₁₉	C ₁₀ H ₂₁
Выход, %	37,7	40,0	44,0	21,0	14,0	6,0

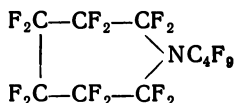
Электрофторированием при повышенной температуре (до 45°C) из пиридина кроме ундекафторпиперидина, образующегося с выходом около 10%, получен перфтордипиперидил с выходом 1% [141].

Из 4-пропилпиперидина получен только 1% соответствующего перфтор-4-пропилпиперидина. Основным продуктом является перфтор-3-этилгексан, выход которого достигает 12%. Отмечается образование смол. Частично протекает также изомеризация углеродного скелета. Например, при фторировании 4-изопропилпиперидина кроме перфтор-4-изопропилпиперидина получен перфтор-3-этилгексан вместо ожидаемого перфтор-2-метил-3-этилпентана, который образовался в незначительных количествах. Причины такой изомеризации пока не установлены. Ее можно представить как результат радикального процесса или как следствие стабилизации промежуточных продуктов фторирования [4].

Фторированием 1,6-бис(2-метилпирролидил-1)гексана с выходом 23% получено перфторпроизводное



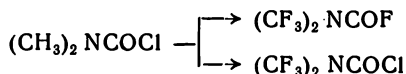
Аналогично фторируется N-бутилгексаметиленмин; выход перфторпроизводного 37%:



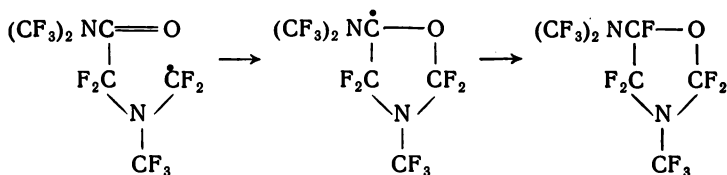
Интересно отметить, что близкий по строению нециклический амин (диэтилоамиламин) при фторировании в тех же условиях дает почти в два раза более низкий выход перфторированного соединения [26].

3.1.5. Производные аминокислот и карбаминовой кислоты

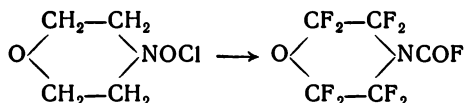
С целью получения перфторпроизводных карбаминовой кислоты изучено электрохимическое фторирование ряда соединений общей формулы $(\text{RCH}_2)_2\text{NCOX}$ [124]. Наилучшие результаты достигнуты в случае электрохимического фторирования хлорангидрида диметилкарбаминовой кислоты, из которой с выходом по веществу 37% получена смесь двух соединений, количественное соотношение между которыми изменяется в значительных пределах в зависимости от концентрации фторируемого вещества [144]:



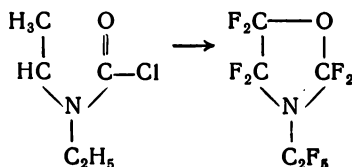
При проведении этих процессов обращает на себя внимание большое количество побочных продуктов, среди которых выделены перфтортриметиламин $(\text{CF}_3)_3\text{N}$, N, N-бис(трифторметил)карбамилфторид и производное оксазолидина, которое возникает, по-видимому, в результате простой циклизации:



Из хлорангидрида морфолинкарбоновой кислоты получен фторангидрид перфторкарбаминовой кислоты с выходом около 3% [124]:

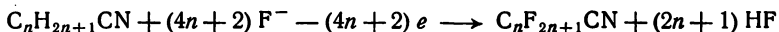


Все другие высшие хлорангидриды карбаминовой кислоты образуют только производные оксазолидина в результате циклизации:



3.1.6. Нитрилы

Электрохимическое фторирование нитрилов может быть выражено следующим уравнением:



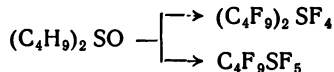
Однако в литературе отсутствуют конкретные данные об электрохимическом фторировании соединений этого класса, за исключением указания о том, что при электролизе раствора ацетонитрила в безводном фтористом водороде с незначительным выходом получено соединение CF_3CN [14].

Запатентован процесс получения перфторированных нитрилов электролизом расплава фторидов щелочных и щелочноземельных металлов с пористым угольным анодом. В процессе электролиза в расплав добавляют цианид или роданид натрия. Среди анодных газообразных продуктов образуются CF_3CN и высшие фторированные нитрилы [145].

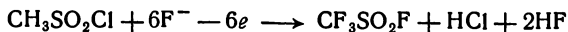
3.1.7. Серусодержащие соединения

При электрохимическом фторировании соединений двухвалентной серы, содержащих группировки >C-S-H и >C-S-C< , могут быть получены соответствующие перфторированные соединения, однако кроме них обычно в значительных количествах образуются шестифтористая сера и многочисленные продукты деструктивного фторирования. В табл. 58 приведены продукты, полученные при электрохимическом фторировании различных представителей этого класса.

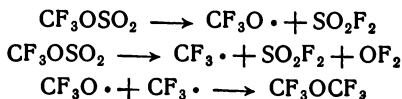
Электрофторирование дибутилсульфоксида может быть выражено уравнением [146]:



Метилсульфохлорид легко фторируется электрохимическим путем, образуя почти количественно перфторированное производное [2]:



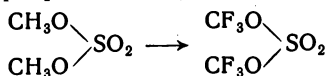
При этом наряду с основным процессом фторирования происходит деструктивное разложение образующихся фторзамещенных эфиров с образованием фторированных диметилового эфира, фтористого сульфурита и окиси фтора по реакциям [147]:



Электрофторирование серосодержащих соединений

Исходный продукт	Продукты фторирования	Литература
CS ₂	SF ₆ ; CF ₃ SF ₅ ; CF ₂ (SF ₃) ₂ ; CF ₂ (SF ₅) ₂	[140]
(CH ₃) ₂ S	SF ₆ ; CF ₄ ; CF ₃ SF ₅ ; (CF ₃) ₂ SF ₄	[140]
(CH ₃ S) ₂	SF ₆ ; CF ₃ SF ₅ ; CF ₃ SF ₄ CH ₂ F	[139]
(C ₂ H ₅) ₂ S	SF ₆ ; C ₂ F ₅ SF ₅ ; (C ₂ F ₅) ₂ SF ₄	[146]
(C ₃ H ₇) ₂ S	SF ₆ ; C ₃ F ₇ SF ₅ ; (C ₃ F ₇) ₂ SF ₄	[146]
(C ₄ H ₉) ₂ S	SF ₆ ; C ₄ F ₉ SF ₅ ; (C ₄ F ₉) ₂ SF ₄	[146]
(C ₄ H ₉ S) ₂	SF ₆ ; C ₄ F ₉ SF ₅ ; (C ₄ F ₉) ₂ SF ₄	[146]
(трет-С ₄ H ₉ S) ₂	Продукты разделить не удалось	[146]
H ₂ C—CH ₂	F ₂ C—CF ₂ SF ₆ ; (C ₂ F ₅) ₂ SF ₄ ;	
H ₂ C—CH ₂	F ₂ C—CF ₂ ;	
S S	SF ₄ CF ₂ C ₃ F ₇ SF ₄ CF ₃ ;	[146]
O<C ₂ H ₄ >S	C ₄ F ₉ SF ₅	
O<C ₂ H ₄ >S	C ₂ F ₄ OC ₂ F ₄ SF ₄	[146]
	SF ₆ ; (C ₂ F ₅) ₂ O; C ₂ F ₅ OC ₂ F ₄ SF ₅ ;	[139]
	C ₂ F ₅ SF ₅ ; C ₂ F ₄ OC ₂ F ₄ SF ₄	
	SF ₆ ; (C ₂ F ₅) ₂ NCF ₂ CF ₂ SF ₅	[146]
[C ₂ H ₅ N—C ₂ H ₄ S C ₂ H ₅] ₂		
(CH ₂ S) ₃	SF ₆ ; CF ₃ SF ₅ ; SF ₅ CF ₂ SF ₅ ; (CF ₂ SF ₄) ₃	[139]
CH ₃ SC ₂ H ₄ SCH ₃	CF ₃ SF ₅ ; C ₂ F ₅ SF ₄ CF ₃ ; (C ₂ F ₄ SF ₄) ₂ ;	[139]
CH ₃ SCH ₂ COOCl	(C ₂ F ₅) ₂ SF ₄ ; CF ₃ SF ₄ CF ₂ CF ₂ SF ₅ ; SF ₆	
HSCH ₂ COOH	SF ₆ ; CF ₃ SF ₅ ; (CF ₃) ₂ SF ₄ ; SF ₅ CF ₂ COF;	[144]
	SF ₄ CF ₂ CF ₃ ; CF ₃ SF ₄ CF ₂ COF; CF ₃ SF ₄ CF ₂ CF ₃	
	SF ₆ ; CHF ₃ ; COF ₂ ; C ₂ F ₆ ; CF ₃ SF ₅ ;	[143]
	CF ₃ COF; CF ₄ ; SF ₃ CF ₂ COOH;	
	SF ₅ CF ₂ COOH; SF ₅ CF ₂ COF	

Электрофторированием 5—10% раствора диметилсульфата во фтористом водороде при низкой плотности тока (0,004—0,006 а/см²) получен гексафтордиметилсульфат [148]:

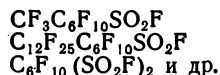
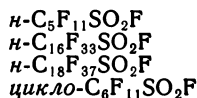


При этом также наблюдается значительное деструктивное разрушение и выход перфторированного продукта не превышает 13%.

В том случае, когда электролизу подвергают раствор диметилсульфата с небольшим количеством фтористого водорода (в молярном соотношении 1:55), возможно образование неполностью фторированных продуктов. В этих условиях основным продуктом

электролиза является монофтордиметилсульфат (выход 57%) с примесью небольших количеств трифторметилфторсульфоната, гексафтордиметилсульфата и дифторметилфторсульфоната [149].

Аналогично протекает фторирование этиленсульфохлорида (выход перфторированного производного достигает 87% [150]) и некоторых других сульфопроизводных. В частности, запатентован метод получения следующих фторангидридов перфторсульфоокислот, которые рекомендуются в качестве исходных материалов для приготовления высокоэффективных поверхностно-активных веществ [142, 151]:

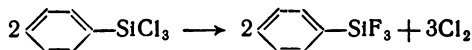


Эти поверхностно-активные вещества могут найти самое разнообразное применение в химической технологии и народном хозяйстве [152]. В частности, на основе перфторсульфоокислот могут быть приготовлены эффективные добавки к хромовым электролитам, существенно снижающие унос хромового ангидрида в процессе хромирования.

В тех же условиях органические соединения селена не образуют фторсодержащих производных [124].

3.1.8. Кремнийорганические соединения

Многие алифатические силаны (тетраметилсилан, гексаметилсилан, диэтилдихлорсилан и некоторые другие) при электролизе во фтористом водороде разрушаются по связи C—Si, и получить из них фторкремнийорганических соединений не удастся [152]. Однако ароматические хлорсиланы могут быть фторированы электрохимическим путем, причем в этом случае происходит только замена атомов хлора на фтор. Например, из фенилтрихлорсилана с хорошим выходом получен фенилтрифторсилан:



Аналогично из дифенилдихлорсилана получен дифенилдифторсилан [153].

Во всех перечисленных выше примерах электрофторирования с тем или иным выходом образуется перфторированное производное исходного органического вещества. Однако при этом всегда протекают реакции деструктивного фторирования. Например, при электрохимическом фторировании углеводов наблюдается образование фторуглеродов с меньшим числом углеродных атомов, чем у фторируемого углеводорода [85, 86].

3. Примеры реакций анодного замещения

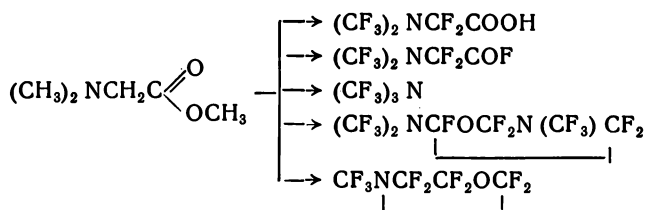
Еще более интенсивно процессы деструктивного фторирования протекают в случае кислород- и азотсодержащих соединений.

Карбоновые кислоты — как одно-, так и двухосновные — частично декарбоксилируются [67, 101].

Электрофторированием ацетона [100] получена смесь почти равных объемов фтороформа и четырехфтористого углерода; спирты в процессе электрофторирования отщепляют гидроксильную группу, образуя сложную смесь фторуглеродов как с большим, так и с меньшим числом углеродных атомов, чем у исходного спирта: из метилового спирта получены метфоран и фтористый метил, из пропилового — четырехфтористый углерод, перфторэтан и перфторпропан; фенол образует смесь фторуглеродов с пятью и шестью углеродными атомами [55, 154].

При электрофторировании раствора гуанидина в безводном фтористом водороде на аноде образуются только азот, трехфтористый азот и четырехфтористый углерод в молярном соотношении 1:6:2,22, причем трехфтористый азот образуется с выходом по току 47% [155].

Из метилового эфира N,N-диметилглицина получена следующая смесь продуктов:



При электролизе раствора цианистой ртути во фтористом водороде в результате деструктивного фторирования нитрильной группы образуются трехфтористый азот и четырехфтористый углерод [14]. Фторированием ацетонитрила кроме его фторированного аналога в значительных количествах получены CF_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ [14].

Пиридин при электрохимическом фторировании помимо декафторпиридина образует трехфтористый азот и перфторпентан, а главными продуктами фторирования хинолина являются трехфтористый азот и фторуглерод C_9F_{18} [137].

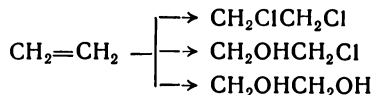
Многочисленные продукты деструктивного разрушения образуются и при фторировании серусодержащих соединений (см. табл. 58).

В результате реакций деструктивного фторирования образование фторсодержащих соединений с тем же углеродным скелетом, что и у исходного вещества, обычно не превышает 20—30%.

3.2. Хлорирование

3.2.1. Углеводороды

Наиболее изученным процессом электрохимического хлорирования ненасыщенных соединений является хлорирование этилена [39], при котором в водном растворе наряду с хлорированием возможно частичное или полное гидроксילирование, приводящее в конечном итоге к образованию трех продуктов:



Почти все работы по изучению этой реакции посвящены изысканию оптимальных условий получения этиленхлоргидрина [39, 70, 156—162], имеющего широкое применение в качестве растворителя и в различных органических синтезах. Отмечается, что на платиновом аноде при плотности тока $0,14 \text{ а/см}^2$ и температуре 25°С выход этиленхлоргидрина достигает 85,5% по току и 89,0% по веществу [39, 162]. При соблюдении определенных условий электролиза образующийся у анода галогенгидрин подвергается дегидрогалогенированию, при котором образуется соответствующая окись олефина [163]:

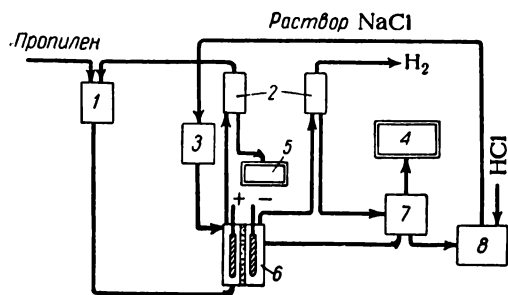
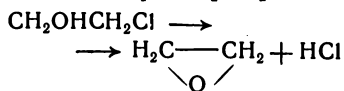


Рис. 141. Технологическая схема электрохимического синтеза окиси пропилена:

1 — сборник пропилена; 2 — холодильник; 3 — сборник раствора; 4 — сборник окиси пропилена; 5 — сборник диоксида пропана; 6 — электролизер; 7 — отпарная колонна; 8 — нейтральный нейтрализатор.

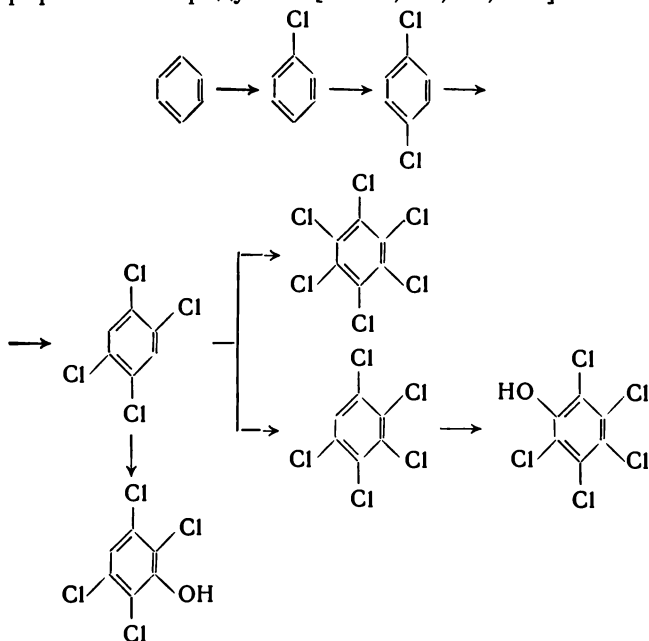
Предложено использовать эту реакцию для промышленного получения окиси пропилена [248, 249]. Технологическая схема этого процесса представлена на рис. 141. В анодную камеру электролизера 6 непрерывно поступает водный раствор хлорида натрия, pH которого поддерживается около 7; туда же вдувается пропилен. Образующаяся на аноде хлорноватистая кислота реагирует с пропиленом. Получающийся в результате этой реакции водный раствор пропиленхлоргидрина фильтруется через диафрагму в катодную камеру, где благодаря подщелачиванию раствора в приэлектродном слое происходит гидролиз до окиси пропилена, большая часть которой уносится с выделяющимся водородом. Из смеси с водородом окись пропилена изолируется вымораживанием. Католит поступает в отпарную колонну 7, где отделяются остатки окиси пропилена, а свободный от окиси пропилена раствор хлорида натрия после корректировки pH вновь возвращается в анодную камеру. По имеющимся сообщениям, выход окиси пропилена в этом процессе составляет около 90% (на пропилен, вступивший в реакцию).

3. Примеры реакций анодного замещения

Электрохимическое хлорирование также с успехом может быть использовано для хлорирования насыщенных углеводородов. Так, на пористом угольном аноде достаточно эффективно хлорируется додекан [6]. Для достижения наилучшего контакта между электродом и углеводородом последний продавливается через поры анода. При степени превращения углеводорода менее 25% основным продуктом хлорирования является моноклордодекан. При большей степени превращения начинают образовываться более глубоко хлорированные продукты.

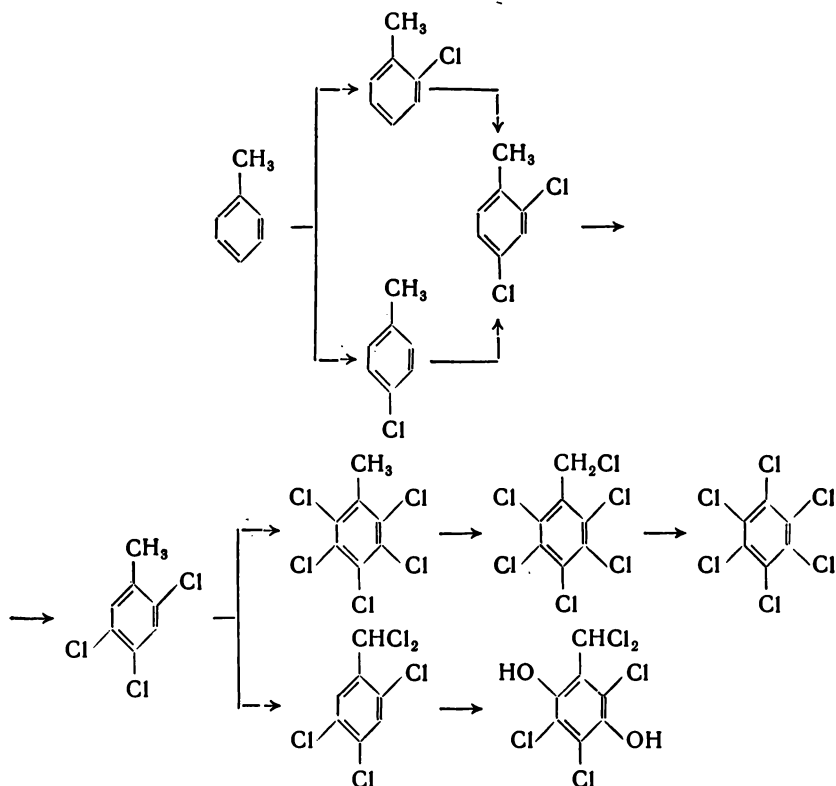
Электрохлорированием эмульсии расплавленных парафиновых углеводородов в 20%-ной соляной кислоте при температуре около 90°С на платиновом аноде получена смесь хлорированных продуктов, содержащих до 50% хлора. Для того чтобы в процессе хлорирования не происходило загустевания эмульсии, в анолит рекомендуется добавлять четыреххлористый углерод [164].

Значительно более подробно изучено электрохимическое хлорирование ароматических углеводородов. Бензол легко подвергается действию хлора, выделяющегося на аноде, с образованием ряда хлорированных продуктов [9—13, 36, 41, 165]:



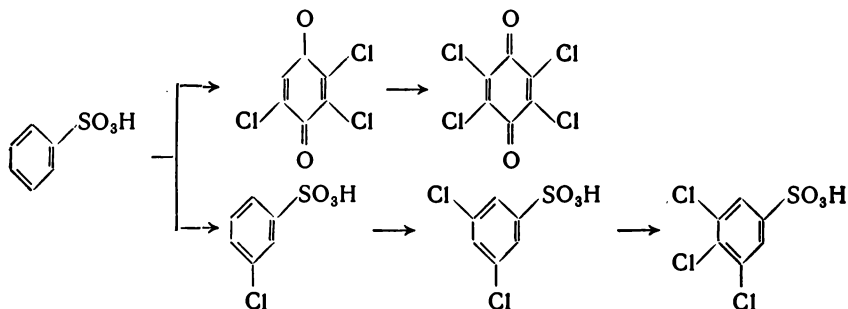
Следует отметить, что наряду с хлорированием наблюдается в некоторой степени гидроксילирование бензольного ядра.

Аналогично бензолу и хлорируется толуол, причем в первую очередь происходит хлорирование ядра [11, 40, 43, 44]:



Из нафталина электрохимическим путем получен α -хлорнафталин [13]. Сообщалось также о возможности хлорирования фенантрена, антрацена и дифенила [43, 166].

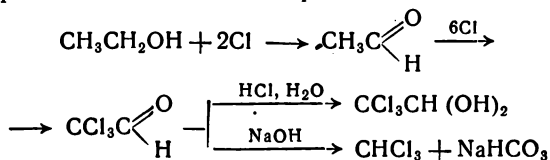
Бензолсульфокислота образует три- и тетрахлор-*p*-бензохиноны при высокой температуре, а также моно-, ди- и трихлорсульфокислоты — при низкой температуре [71]:



3. Примеры реакций анодного замещения

3.2.2. Спирты

Метиловый спирт при электрохимическом хлорировании образует формальдегид. Наиболее детально изучен процесс электрохимического хлорирования этилового спирта. Общее течение процесса хлорирования может быть представлено схемой:



В кислой среде основной продукт реакции — хлораль, а в щелочной среде — хлороформ. Так как хлороформ находит широкое применение в качестве растворителя, много работ посвящено разработке промышленно целесообразного метода его получения [27, 28, 166, 167]. Показано, что при оптимальных условиях электролиза выход хлороформа как по веществу, так и по току может достигать 90% [29, 50, 68]. Максимальный достигнутый выход хлорала составляет 51,3% [69—75, 168].

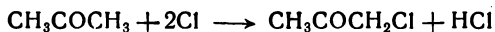
При электролитическом хлорировании изопропилового спирта образуется небольшое количество хлорсодержащих соединений, состав которых не изучался [29].

3.2.3. Альдегиды и кетоны

Как отмечено выше, ацетальдегид является промежуточным продуктом в процессе получения хлорала и хлороформа из этилового спирта.

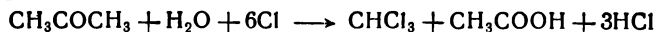
Специальные работы, посвященные изучению электрохимического хлорирования альдегидов, отсутствуют.

Электрохимическим хлорированием ацетона в кислой среде с выходом по току до 80% получен монохлорацетон [30, 32]:



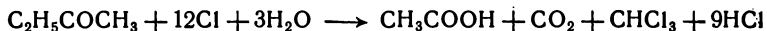
С образованием монохлорпроизводных протекает также хлорирование циклогексанона и ряда ароматических кетонов: ацетофенона, пропиофенона и бензофенона [69]. Выход продуктов хлорирования по току достигает 70—90%.

В щелочных растворах ацетон хлорируется с образованием хлороформа и ацетата:



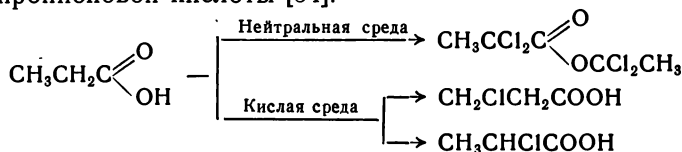
Так как образование хлороформа из ацетона требует меньшего расхода электроэнергии, чем получение его из этилового спирта, эта реакция привлекала внимание многих исследователей [29, 52, 169—171]. Показано, что при оптимальных условиях выход хлороформа может достигать 60% по току и 79% по веществу.

Хлороформ и уксусная кислота были получены при электрохимическом хлорировании метилэтилкетона в щелочной среде [29]:



3.2.4. Карбоновые кислоты

Уксусная кислота с трудом подвергается электрохимическому хлорированию [172], поэтому она является вполне подходящим растворителем для проведения реакций электрохимического хлорирования в неводных растворах [10, 11]. Высшие кислоты образуют хлорсодержащие соединения. Электрохимическим хлорированием пропионовой кислоты получены дихлорэтиловый эфир α -дихлорпропионовой кислоты, β -хлорпропионовая кислота и следы α -хлорпропионовой кислоты [34]:



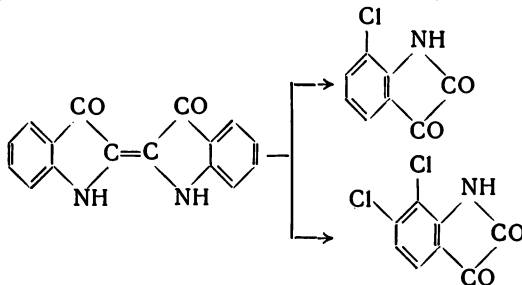
Масляная кислота образует смесь β -хлормасляной и β -дихлормасляной кислот, изопропиловые эфиры β -хлормасляной и дихлормасляной кислот и немного хлороформа [34].

Из капроновой кислоты получены амилхлорид, 1,2-дихлорпентан и хлороформ [34, 173].

3.2.5. Прочие соединения

Данные об электрохимическом хлорировании алифатических аминов отсутствуют. Анилин при электролизе солянокислых растворов в значительной степени окисляется, образуя анилиновый черный; одновременно наблюдается образование небольших количеств хлорхинона, хлоранилина и тетрахлорхинона [38, 78]. Последний получается в значительных количествах при электролизе в концентрированных растворах соляной кислоты [79].

Хлорированием индиго на платиновом аноде в солянокислом растворе получены моно- и дихлоризатины [36]:



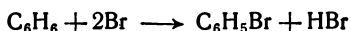
Из бруцина приготовлен продукт $C_{21}H_{27}O_7N_2Cl_7$ [174], природу которого установить не удалось.

При электрохимическом хлорировании цианистого водорода в разбавленной соляной кислоте получен хлорциан [175, 176], при использовании концентрированной соляной кислоты образуется кристаллическое соединение состава $[HCNCl_2]_3 \cdot 3HCl$.

Заслуживает внимания работа по электрохимическому хлорированию отработанной сульфитной жидкости [177], являющейся отходом производства вискозного шелка. Электролизом смеси сульфитной жидкости, едкого кали и хлорида калия получены, например, $ClCH_2CHO$, Cl_2CHCHO и ряд других веществ, которые могут служить исходным сырьем в ряде органических производств.

3.3. Бромирование

Бромированием бензола может быть получен монобромбензол с выходом по току до 23% [178]:



При электролизе комплекса $AlBr_3 \cdot 3C_6H_6$ между платиновыми электродами [179] из анодного пространства изолированы твердые и жидкие броморганические соединения, состав которых не изучался.

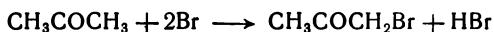
При электрохимическом бромировании толуола в темноте протекает бромирование ядра, в то время как при освещении единственным продуктом бромирования является бромистый бензил [56].

Этиловый спирт не подвергается электрохимическому бромированию; при электролизе щелочного бромида со спиртом [50, 180] образуется углекислый газ и ничтожное количество бромоформа, ион брома окисляется до бромата.

В процессе электрохимического бромирования фенола присоединение брома протекает почти с количественным выходом с образованием смеси *o*- и *n*-бромфенолов, соотношение между которыми в значительной степени зависит от потенциала анода. По мере сдвига потенциала в положительную область количество пара-изомера уменьшается. Повышение выхода *o*-бромфенола с увеличением потенциала анода связывается с активирующим действием поля двойного электрического слоя на орто-положение фенола. Электрохимическое бромирование *n*-бромфенола протекает с невысокой скоростью и приводит к образованию 2,4-дибром- и 2,4,6-трибромфенолов [181].

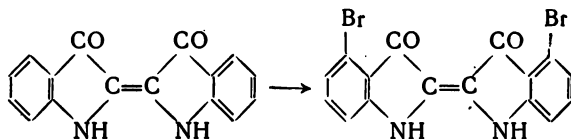
Единственный описанный в литературе пример электрохимического бромирования кетонов — бромирование ацетона. В кислой

среде с хорошим выходом получен монобромацетон [31]:

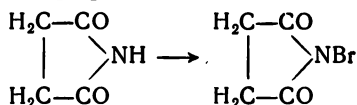


В щелочной среде почти с количественным выходом образуется бромформ. Эта реакция аналогична получению хлороформа из ацетона [44, 68, 182, 183].

При электрохимическом бромировании индиго основным продуктом реакции является 5,5'-диброминдиго [47, 80, 81], помимо небольших количеств 2,4,6-триброманилина, 5-бромизатина и, вероятно, трибромфенола и муравьиной кислоты:



Попытки ввести электрохимическим путем 4 атома брома с целью получения ценного красителя 5,7,5',7'-тетраброминдиго оказались безуспешными. Бромированием сукцинимид с выходом 54 % получен N-бромсукцинимид [49]:



Имеется сообщение о возможности получения электрохимическим путем эозина бромированием флуоресцеина [184]. Электрохимическим бромированием синильной кислоты почти с количественным выходом может быть приготовлен бромциан:

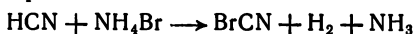
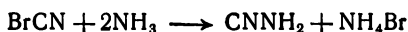


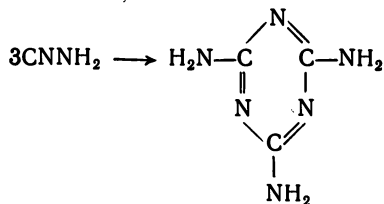
Рис. 142. Технологическая схема электрохимического производства меламина: 1—электролизер; 2—аппарат синтеза цианамид; 3—фильтр; 4—автоклав.

С использованием этой реакции разработана технологическая схема приготовления меламина (рис. 142) [250], важного промежуточного продукта в производстве пластмасс, лаков и клеев. В электролизере 1 подвергается электролизу 10% раствор бромистого аммония, содержащий синильную кислоту. Выделяющийся из анодного пространства бромциан в аппарате 2 взаимодействует с аммиаком, образуя цианамид:



3. Примеры реакций анодного замещения

Цианамид отделяется на фильтре 3 и поступает в автоклав, где при давлении около 100 ат подвергается тримеризации в меламин:



Раствор бромистого аммония, образующийся при аммонолизе бромциана, возвращается после добавления синильной кислоты на электролиз.

3.4. Иодирование

Ввиду того, что радикалы иода, образующиеся на аноде, лишь в редких случаях реагируют с органическими соединениями, примеры электрохимического иодирования чрезвычайно ограничены.

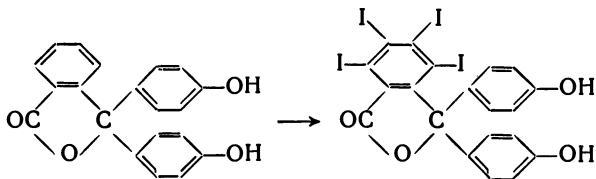
Бензол [178] не взаимодействует с радикалами иода, образующимися на аноде.

Единственным изученным процессом иодирования спиртов является получение иодоформа из этилового спирта. Иодирование протекает с выходом 90—98% [50, 183, 185—187]. Электрохимический метод приготовления иодоформа из спирта был с успехом применен для синтеза иодоформа, содержащего тяжелый изотоп иода с атомным весом 131 [188, 189].

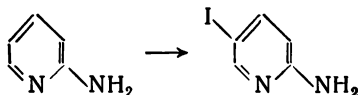
Детально изучен процесс получения иодоформа из ацетона. Достигнут выход иодоформа 95% [51, 52, 190]. Реакция совершенно аналогична получению хлороформа из ацетона.

Сообщалось [191], что при электролизе смеси пропионата калия и иодида калия образуется иодистый этил, а из сукцината калия и иодида калия — β-иодпропионовая кислота. Однако эти данные нуждаются в дальнейшей проверке.

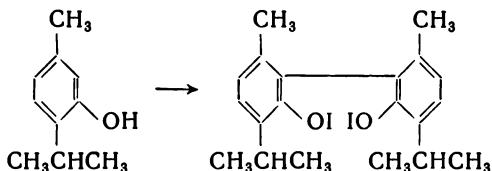
Иодированием фенолфталеина получен тетраиодфенолфталеин [38]:



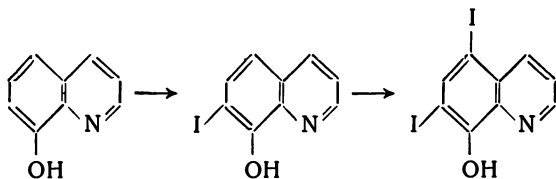
Из 2-аминопиридина синтезирован 2-амино-5-иодпиридин [192]:



Более сложные процессы наблюдаются при иодировании производных фенолов и нафтолов в щелочных растворах [192]. Например, из тимола образуется димерное иодпроизводное:



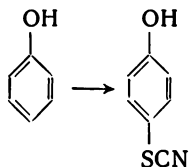
Аналогично, с образованием бимолекулярных продуктов иодируются фенол, β -нафтол, резорцин, салициловая кислота, *n*-изобутилфенол, *n*-изобутил-*m*-крезол, *n*-изобутил-*o*-крезол, метил-*o*-крезол, этил-*o*-крезол, пропил-*o*-крезол, изоамил-*o*-крезол, пропил-*m*-крезол и изоамил-*m*-крезол. 8-Оксихиолин образует моно- и динодпроизводные [53]:



Максимальный достигнутый выход моноиодного производного — 68% по веществу и 34% по току, в то время как для 5,7-диод-8-оксихиолина он составляет соответственно 82,4 и 32,4%.

3.5. Роданирование и селенцианирование

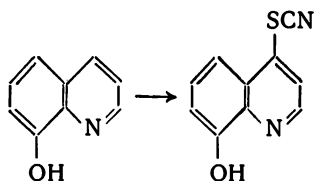
До последнего времени электрохимическим методом получены роданистые производные только ароматических соединений. Так, роданированием фенола с выходом по веществу 67% получен 4-роданфенол [60]:



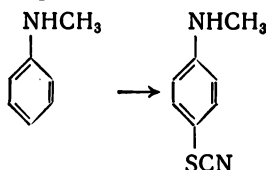
Аналогично протекает роданирование различных производных фенола, таких как резорцин [58], *o*-крезол (72%) [60], гваякол (20%) [59], тимол (76%), карвакол (50%), диэтилфенол (82%) [60]. Во всех перечисленных соединениях группа родана вступает в параложение к гидроксильной группе. Исключение представляет

3. Примеры реакций анодного замещения

м-крезол, роданированием которого получен 1-метил-3-окси-5-роданбензол. Роданированием 8-оксихинолина получен 4-родан-8-оксихинолин [60]:



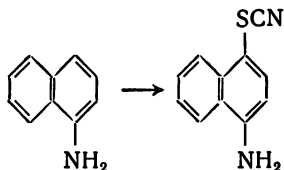
Совершенно аналогично фенолам роданируются ароматические амины. Например, роданированием *N*-метиланилина с выходом по веществу 41% получен 4-родан-*N*-метиланилин [61]:



По этой же схеме протекает роданирование следующих соединений:

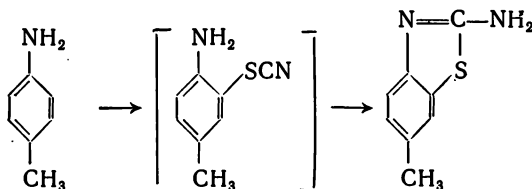
	Выход, %	Литера- тура		Выход, %	Литера- тура
<i>о</i> -Толуидин	44	[58, 60]	<i>N, N</i> -Диметиланилин . .	85	[59]
<i>N</i> -Этил- <i>м</i> -толуидин . .	60	[61]	<i>N, N</i> -Диэтиланилин . .	68	[59]
<i>N</i> -Этиланилин	60	[60]	<i>N, N</i> -Этилбензиланилин .	84	[61]
<i>N</i> -Пропиланилин	44	[61]	Антралиловая кислота . .	54	[61]
<i>N</i> -Бутиланилин	47	[61]	<i>N</i> -Метилантралиловая кислота	63	[61]

Во всех перечисленных примерах группа родана вступает в пара-положение к аминной группе. Исключения представляют *м*-толуидин, роданированием которого с выходом по веществу 62% получен 1-метил-3-амино-5-роданбензол [60] и *N, N*-диметил-*п*-толуидин, из которого с выходом 21% получен *N, N*-диметиламино-2-родан-4-метилбензол [59]. Из аминафталина получен 1-амино-4-роданнафталин [58]:



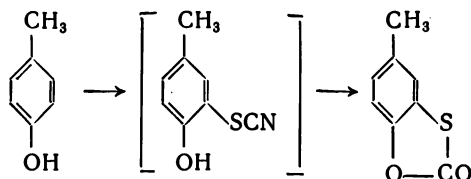
В тех случаях, когда группа родана направляется в орто-положение к активной функциональной группе, содержащейся в молекуле, происходит тиазольная перегруппировка для аминов и тиоугольная для оксисоединений.

Например, из *n*-толуидина приготовлен 2-амино-6-метилбензотиазол [62]:



По той же схеме протекает роданирование фенетидина (выход 60%), анизидина (выход 57%), *n*-аминоэтилбензола (выход 90%) и *n*-аминометилбензоата.

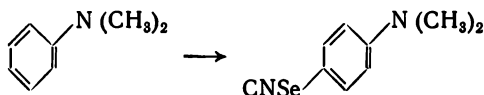
При роданировании *p*-крезола образующееся роданистое соединение перегруппировывается в тиоугольный эфир метилоксибензола [60]:



Так как в процессе электролиза перегруппировка обычно не протекает до конца, рекомендуется по окончании процесса роданирования полученный раствор кипятить с обратным холодильником 1,5—2,0 ч.

Предложено интересное применение электрохимического роданирования [193, 194]. Электролизу подвергается водный раствор лигнинсульфоновой кислоты и тиоцианата. В целях уменьшения образования полиродана в раствор добавляется хлорид натрия. В процессе электролиза выпадает нерастворимое в воде роданпроизводное лигнинсульфоновой кислоты, которое может служить исходным материалом для получения пластмасс, а также использоваться как средство для борьбы с насекомыми.

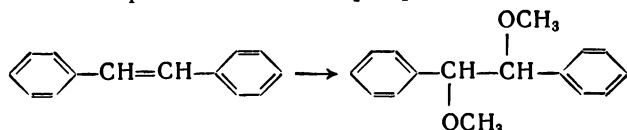
По аналогии с электрохимическим роданированием можно провести электрохимическое селенирование [195]. Электрохимическим селенированием *N*-диметиланилина с выходом по току 15—20% приготовлен 1-диметиламино-4-селенианбензол:



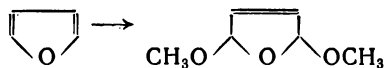
Аналогично, с выходом по току 10—25% может быть осуществлено селенирование монометиланилина и моно- и диэтиланилина.

3.6. Алкоксилирование

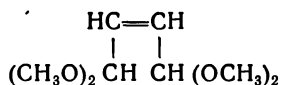
Алкоксилирование заключается во введении алкоксильных групп в молекулу органического вещества и осуществляется электролизом раствора последнего в безводном спирте, содержащем добавки неорганических солей, например бромида аммония. Впервые реакция электрохимического метоксилирования была изучена при электролизе коричной кислоты в растворе абсолютного метанола, насыщенного хлористым водородом. На аноде с выходом около 50% образуется α -хлор- β -метоксифенилпропионовая кислота. При употреблении в качестве электролита бромистого водорода соответствующая α -бром- β -метоксифенилпропионовая кислота образуется с выходом до 40% [196]. Недавно аналогичная реакция применена для метоксилирования этилена [197]. Электролизом метилата натрия в метиловом спирте удалось с удовлетворительным выходом метоксилировать стильбен [247]:



Метоксилированием фурана приготовлен с выходом по току 86% диметоксидигидрофуран [7]:

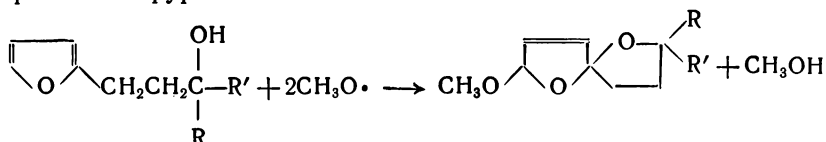


При электрохимическом метоксилировании фурана кроме диметоксидигидрофурана с небольшим выходом образуется тетраметилацеталь малеинового альдегида:



Этим же путем удалось метоксилировать фурфуроловый спирт, фурфурилацетат и фурфуролдиметилацеталь до соответствующих диметоксипроизводных [22, 23].

Метод электрохимического метоксилирования был применен для синтеза спиранов группы 1,6-диоксоспиро[4.4]нона-9-на алкоксилированием фуриалканолов:



где

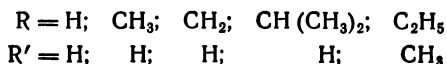

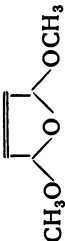


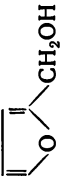



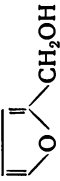












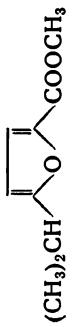
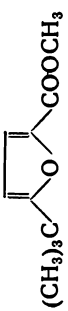




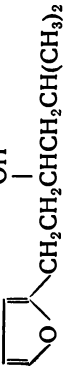






Таблица 59


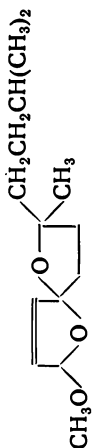

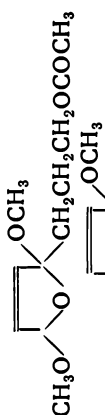

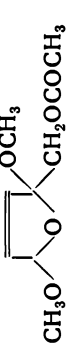

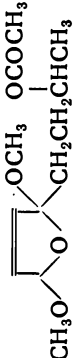

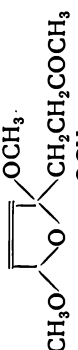



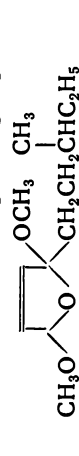
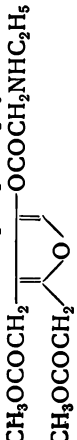
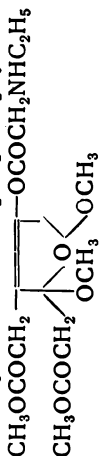
Электрохимическое метоксилирование фурана и его производных

Исходное вещество	Продукт метоксилирования	Выход, %		Литература
		по току	по веществу	
		86	73	[7]
		92	78	[24, 198]
		81	69	[22]
		81,5	71,4	[24, 198]
		77	66,0	[22]
		86,0	87,0	[22]
		81,5	83,3	[24, 198]
		79,0	82,0	[24]
		54,0	68,0	[199]
		83,0	83,0	[200]

3. Примеры реакций анодного замещения

											
	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	CH_3O	CH_3O	CH_3O	CH_3O	CH_3O	CH_3O	CH_3O	CH_3O	CH_3O
	COOCH_3	COOCH_3	CH(OH)CH_3	CH(OH)CH_3	CH(OH)CH_3	CH(OH)CH_3	$\text{CH}_2\text{CH(CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{CH(CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{CH(CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{CH(CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{CH(CH}_3)_2$
74,0	63,0	87,0	97,0	73,0	53,0	76,0	75,0	65,0	63,0	63,0	63,0
[23]	[201]	[201]	[201]	[201]	[24, 202]	[24, 202]	[24, 202]	[24, 202]	[202]	[202]	[202]

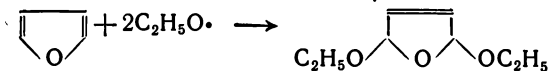
Продолжение

Исходное вещество	Продукт метоксирования	Выход, %		Литература
		по току	по веществу	
		—	35,0	[202]
		—	46,7	[198]
		—	68,5	[198]
		—	67,1	[198]
		—	51,5	[198]
		—	55,0	[198]
		—	51,0	[198]
		—	—	[203]

3. Примеры реакций анодного замещения

Наряду с алкоксилированием в данном процессе протекает реакция интермолекулярного алкоксилирования, которая, вероятно, также вызвана действием метоксильных радикалов [24]. Выход спиранов составляет 53—76%.

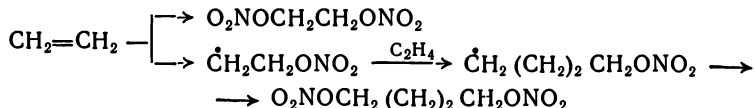
Аналогично метоксилированию можно осуществить этоксилирование фурана [23]. Электролиз проводят в среде этилового спирта. Электролитом служит бромид аммония. Диэтоксидигидрофуран получен с выходом по току $\sim 74,0\%$:



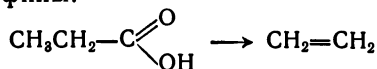
Соединения фурана, полученные методом электрохимического алкоксилирования, представлены в табл. 59.

3.7. Получение эфиров азотной кислоты

Электролизом солей азотной кислоты в присутствии этилена [54, 55, 204] получена смесь эфиров азотной кислоты:



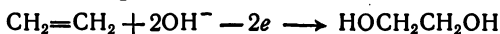
В табл. 60 представлены соединения, образующиеся при электролизе растворов органических кислот в присутствии нитратов [191, 205—213]. По-видимому, механизм образования этих соединений подобен показанному выше для эфиров азотной кислоты из этилена, поскольку при электролизе водных растворов кислот могут получаться олефины:



Запатентован процесс электрохимического синтеза нитроцеллюлозы и нитроглицерина [214—215]. Электрохимический метод получения нитроглицерина отличается безопасностью.

3.8. Гидроксילирование *

Продуванием этилена под давлением через аппарат, в котором электролизу подвергается 25% раствор едкого натра, получен этиленгликоль [39, 70, 216]:



При анодном окислении фенола образуются гидрохинон и пирокатехин [217, 218], нафталин электрохимически окисляется до

* Реакции гидроксילирования подробно рассмотрены в гл. VIII.

Электролиз растворов карбоновых кислот в присутствии нитратов

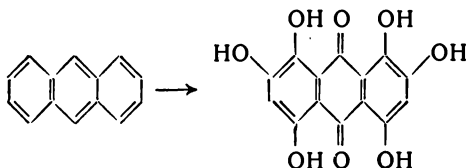
Исходная кислота	Продукт электролиза	Литература
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$; $\text{O}_2\text{NO}(\text{CH}_2)_2\text{ONO}_2$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{ONO}_2$; $\text{O}_2\text{NO}(\text{CH}_2)_4\text{ONO}_2$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$; $(\text{CH}_3)_2\text{CHONO}_2$	[191] [205]
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{ONO}_2$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{ONO}_2 \end{smallmatrix}$; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCH}_2\text{ONO}_2$; $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{ONO}_2$ $\begin{smallmatrix} & \\ \text{CH}_3 & \text{ONO}_2 \end{smallmatrix}$	[206]
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{ONO}_2$; $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_3$; $\begin{smallmatrix} & \\ \text{O}_2\text{NO} & \text{ONO}_2 \end{smallmatrix}$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}_2$; $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_3$ $\begin{smallmatrix} & \\ \text{O}_2\text{NO} & \text{ONO}_2 \end{smallmatrix}$	[207]
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$ $\begin{smallmatrix} \\ \text{ONO}_2 \end{smallmatrix}$	[208]
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{ONO}_2$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}_2$ $\begin{smallmatrix} \\ \text{O}_2\text{NO} \end{smallmatrix}$	[209]
$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{CHCOOH}$	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{O}_2\text{NO} \end{smallmatrix} \text{CHCHCH}_3$ $\begin{smallmatrix} \\ \text{ONO}_2 \end{smallmatrix}$	[210]
$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{CHCH}_2\text{COOH}$	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{CHCH}_2\text{ONO}_2$	[207]
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{ONO}_2$; $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{ONO}_2$	[211]
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$; $\text{O}_2\text{NOCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{ONO}_2$; $\begin{smallmatrix} & & \\ \text{ONO}_2 & \text{ONO}_2 & \text{O}_2\text{NO} \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{O}_2\text{NO} \end{smallmatrix} \text{CHCHCH}_2\text{ONO}_2$; $\text{O}_2\text{NOCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$ $\begin{smallmatrix} \\ \text{ONO}_2 \end{smallmatrix}$	[212]

3. Примеры реакций анодного замещения

Продолжение

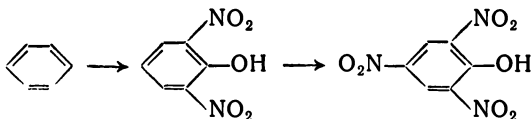
Исходная кислота	Продукт электролиза	Литература
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ONO_2	[212]
$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	$(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$; $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$	[213]
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CHCH}_2\text{ONO}_2$; $\text{H}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CHCHCH}_3 \\ \text{ONO}_2 \end{array}$ ONO_2 O_2NO	[211]
	$\text{O}_2\text{NOH}_2\text{CCH}_2\text{CHCH}_2\text{ONO}_2$; ONO_2	
	$\text{O}_2\text{NOCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{ONO}_2$ O_2NO ONO_2	

α -нафтола и α, α -динафтила [219], окислением антрацена получен гексаоксиантрахинон [220]:



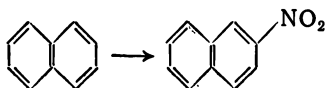
3.9. Нитрование

Электрохимическое нитрование изучено только на примерах ароматических соединений. Электролизом эмульсии бензола в водной азотной кислоте при 70°C получены динитрофенол, пикриновая кислота и неизвестное красно-коричневое соединение [221]:

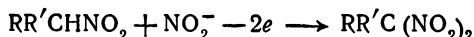


В аналогичных условиях толуол и ксилол дают те же продукты, что и при химическом нитровании [222, 223], из бензола получены нитробензол [224] и *m*-динитробензол [225], а из нафталина

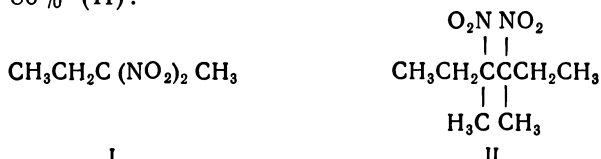
с выходом 90% — мононитронафталин [161—163]:



Электросинтез может быть использован для приготовления *гем*-динитропарафинов из нитропарафинов. Для осуществления этой реакции электролизу подвергают водно-щелочной раствор нитросоединения. Анодом служит платина, катодом — медь. Для повышения выхода *гем*-динитросоединения в раствор добавляют нитрит натрия [229]. Механизм этой реакции подробно не исследовался, но, по-видимому, она протекает по уравнению:



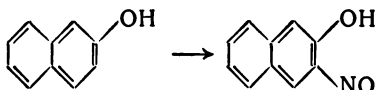
Эта реакция изучена на примере 2-нитробутана, 2-нитропропана и нитроциклогексана. Например, при электролизе раствора, содержащего 2-нитробутан, в отсутствие нитрита натрия образуется 70% 3,4-динитро-3,4-диметилгексана (I) и 20% 2,2-динитробутана (II); при добавлении в раствор нитрата натрия получено 20% (I) и 80% (II):



Впоследствии было установлено, что селективность процесса может быть еще более улучшена при употреблении серебряного анода. В процессе электролиза серебро растворяется и осаждается на катоде [230]. Этим путем из нитроэтана приготовлена калиевая соль динитроэтана с выходом по веществу 79% и по току — 78%. Побочных продуктов в процессе практически не образуется.

3.10. Нитрозирование

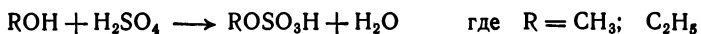
По аналогии с нитрованием, электролизом водных растворов нитритов в присутствии органического вещества можно осуществить нитрозирование некоторых производных нафталина. Из β -нафтола с выходом 53,8% приготовлен нитрозо- β -нафтол [231]:



Так же нитрозируется α -нафтол-4-сульфокислота [232]. Попытка электрохимического нитрозирования эфиров фенола не дала положительных результатов [233].

3.11. Сульфирование

Сведения об электрохимическом сульфировании чрезвычайно ограничены. Сообщение Пульса [234] об электрохимическом сульфировании толуола опровергнуто работами Фихтера [235]. По-видимому, пока осуществлены только реакции электрохимического сульфирования метанола и этанола, протекающие вследствие концентрирования серной кислоты в прианодном слое и приводящие к образованию метилсерной [236] и этилсерной [180] кислот:



Важные условия осуществления этой реакции — высокая анодная плотность тока и отсутствие перемешивания.

3.12. Диазотирование

Для осуществления диазотирования электрохимическим путем подвергают электролизу эквимолекулярную смесь амина, сочетаемого соединения (желательно в виде растворимой соли) и нитрита натрия. Таким образом получено большое количество разнообразных красителей, из которых следует отметить оранжевый II [237—239], конго красный [237, 239, 240], хризамин G [237, 239], бисмарк коричневый [239] и др. Отмечается, что азокрасители, полученные электрохимическим методом, имеют несколько иной оттенок, чем образцы, полученные химическим путем.

Имеется попытка применения электрохимического диазотирования к алифатическим соединениям; как полагают, главным продуктом диазотирования глутаминовой кислоты является изоазотат [241].

Интересному применению электрохимического диазотирования посвящен ряд американских патентов [242—244]. Предлагается осуществить синтез красителей непосредственно в порах окрашиваемого волокнистого материала. Для этого окрашиваемый материал пропитывается раствором, содержащим диазотируемый амин, нитрит натрия и сочетаемый компонент. К пропитанному материалу прижимаются металлические матрицы, через которые пропускается электрический ток. Краситель образуется в местах прикосновения анода, точно воспроизводя рисунок матрицы.

В более поздних патентах [145, 146] предложены некоторые изменения этого способа: пористый окрашиваемый материал пропитывается раствором, содержащим уже диазотированное соединение в форме соли диазония, сочетаемого компонента, неорганической соли, придающей электропроводность раствору, и замедлителя реакции азосочетания, например винной кислоты. При прохождении тока в местах прикосновения анода происходит образование красителя, так как в этих местах pH среды увеличивается.

Предлагаемый метод окраски применим для окрашивания ткани, бумаги и других волокнистых материалов на основе целлюлозы. Ввиду того, что образование красителя протекает непосредственно в порах окрашиваемого материала, по прочности этот метод окраски приближается к кубовому крашению.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнуныц, Г. А. Сокольский, сб. «Реакции и методы исследования органических соединений», № 6, Госхимиздат, 1957, стр. 345—387.
2. T. Gramstad, R. Haszeldine, J. Chem. Soc., № 1, 173 (1956).
3. H. Schmidt, H. D. Schmidt, J. prakt. Chem., 2, 250 (1955).
4. «Успехи химии фтора», ИЛ, 1964, стр. 472—520.
5. M. Youtz, J. Am. Chem. Soc., 46, 545 (1924).
6. F. Ruehlen, G. Wills, H. Fox, J. Electrochem. Soc., 111, № 10, 1107 (1964).
7. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, Acta Chem. Scand., 6, 531 (1952).
8. А. П. Томилов, Усп. хим., 30, 1462 (1961).
9. C. Schluederberg, J. Phys. Chem., 12, 574 (1908).
10. R. Van Name, C. Maryott, Am. J. Sci., 35, 153 (1913).
11. F. Fichter, L. Glantstein, Ber., 49, 2473 (1916).
12. W. Jeunhomme, Compt. rend., 199, 1027 (1934).
13. P. Jayles, Compt. rend., 189, 686 (1929).
14. J. Simons, J. Electrochem. Soc., 95, 47 (1949).
15. Л. Одрит, Я. Клейнберг, Неводные растворители, ИЛ, 1955, стр. 235.
16. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, 1956.
17. Фтор и его соединения, под ред. Дж. Саймонса, ИЛ, т. 1, 1953, стр. 348; т. II, 1956, стр. 315.
18. Пат. США 2601014, 1952; С. А., 46, 8550a (1952).
19. Англ. пат. 758492, 1956; С. А., 51, 9381a (1957); Пат. США 2806817, 1956; С. А., 51, 17533e (1957).
20. T. Cramstad, R. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1956, 268.
21. H. Schmidt, H. D. Schmidt, Chem. Technik, 8, 454 (1953).
22. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, P. Dietrich, Acta Chem. Scand., 6, 545 (1952).
23. N. Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand., 6, 569 (1952).
24. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, ДАН СССР, 126, 99 (1959).
25. Датск. пат. 80900, 1956; С. А., 51, 2049f (1957).
26. С. Мазалов, С. В. Соколов, ЖОХ, 35, 485 (1965).
27. И. Г. Щербakov, Изв. Уральск. политехн. ин-та, 3, 83 (1922—23).
28. I. Stscherbakoff, Z. Elektrochem., 31, 360 (1925).
29. J. Feyer, Z. Elektrochem., 25, 115 (1919).
30. Riche, Ann., 112, 321 (1859).
31. A. Richard, Compt. rend., 133, 878 (1901).
32. J. Shipley, M. Rogers, Canad. J. Res., 17, № 5, B, 152 (1939).
33. J. Kenneth, H. Inglis, F. Wooton, J. Chem. Soc., 93, 1592 (1908).
34. F. Fichter, Helv. Chim. Acta, 20, 158 (1937).
35. F. Fichter, R. Ruegg, Helv. Chim. Acta, 20, 1580 (1937).
36. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, Химтеорет, 1937.
37. A. Lowy, H. Frank, Trans. Elektrochem. Soc., 63, 107 (1923).
38. L. Gilchrist, J. Phys. Chem., 8, 539 (1904).
39. М. А. Калинин, В. В. Стендер, ЖПХ, 19, № 10—11, 1045 (1946).
40. J. Cohem, H. Dawson, P. Grasland, J. Chem. Soc., 87, 1034 (1905).
41. J. Chosh, S. Bhattacharyya, M. Rao, M. Muthanna, R. Patnaik, J. Sci. Ind. Res., 11B, № 9, 361 (1952).
42. H. Muhlhofer, Dissertation, München, 1905.
43. G. Bionda, M. Civera, Ann. Chim., 41, 814 (1951).
44. P. Coughlin, Am. Chem. J., 27, 63 (1902).
45. Н. А. Изгарышев, В. С. Поликарпов, ДАН СССР, 27, 950 (1940).
46. В. Неминский, В. Плогников, ЖРФХО, 40, 391 (1908).
47. F. Fichter, F. Cueni, Helv. Chim. Acta, 14, 651 (1931).
48. Герм. пат. 108838, 1899; Frdl., 5, 250.
49. M. Lamchem, J. Chem. Soc., 1950, 747.
50. K. Elbs, A. Herz, Z. Elektrochem., 4, 113 (1897).

51. H. Abbott, J. Phys. Chem., 7, 84. (1903).—52. J. Teeple, J. Am. Chem. Soc., 26, 170 (1904).—53. O. Brown, B. Berkowitz, Trans. Electrochem. Soc., 75, 385 (1939).—54. V. Ohman, Z. Elektrochem., 42, 862 (1936).—55. Франц. пат. 800944, 1936; С. А., 31, 499 (1937).—56. L. Bruner, S. Czarniecki, Bull. Acad. Sci. Cracow., 322 (1909).—57. A. Vyskocil, Chem. Listy, 23, 212, 249 (1929).—58. Франц. пат. 702829, 1930; Chem. Zbl., 2, 1490 (1931).—59. F. Fichter, P. Schöppmann, Helv. Chim. Acta, 19, 1411 (1936).—60. Н. Мельников, С. Скляренко, Е. Черкасова, ЖОХ, 9, 1819 (1939).
61. Е. Черкасова, С. Скляренко, Н. Мельников, ЖОХ, 10, 1373 (1940).—62. Н. Мельников, Е. Черкасова, ЖОХ, 14, 113 (1944).—63. Герм. пат. 725081, 1942; С. А., 37, 5664 (1943).—64. Герм. пат. 752114, 1944; С. А., 49, 12163 (1955).—65. H. Schmidt, H. D. Schmidt, J. prakt. Chem., 2, 105 (1955).—66. A. Diesslin, E. Kauck, J. Simons, Пат. США 2567011, 1951; С. А., 46, 1375 (1952); Пат. США 2593737, 1952; С. А., 46, 6016 (1952).—67. М. А. Окатов, Хим. наука и пром., 4, № 5, 679 (1959).—68. Р. Трехцинский, ЖРФХО, 38, 734 (1906).—69. J. Szper, Bull. Soc. chim. France, 51, 653 (1932).—70. S. Bhattacharyya, M. Muthanna, A. Patankar, J. Sci. Ind. Res., 11B, 365 (1952).
71. J. Inglis, F. Wootton, J. Chem. Soc., 93, 1592 (1908).—72. C. Graco, A. Lowy, Trans. Electrochem. Soc., 50, 315 (1926).—73. J. Chosh, S. Bhattacharyya, M. Muthanna, C. Mitra, J. Sci. Ind. Res., 11B, № 9, 356 (1952).—74. S. Bhattacharyya, M. Muthanna, A. Patankar, J. Sci. Ind. Res., 11B, № 9, 365 (1952).—75. J. Chosh, S. Bhattacharyya, M. Muthanna, R. Parikh, J. Sci. Ind. Res., 11B, № 9, 371 (1952).—76. J. Chosh, S. Bhattacharyya, M. Muthanna, A. Patankar, Curr. Sci., 16, 88 (1947).—77. S. Koidzumi, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 8A, 155 (1925).—78. K. Elbs, E. Brunschweiler, J. prakt. Chem., (2) 52, 559 (1895).—79. J. Erdely, Ber., 63, 1200 (1930).—80. Герм. пат. 145602, 1903.
81. Герм. пат. 239672, 1909; Frdl., 10, 393.—82. Пат. США 1875310, 1930; С. А., 26, 5856 (1932).—83. Франц. пат. 497583, 1918.—84. Англ. пат. 668609, 1952; С. А., 46, 6016a (1952).—85. J. Simons, R. Dresdner, Trans. Electrochem. Soc., 95, 64 (1949).—86. Пат. США 2519983, 1950; С. А., 45, 51 (1951).—87. Англ. пат. 879057, 1961; С. А., 57, 16395 (1963).—88. S. Nagase, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, (5) 834 (1965).—89. Пат. ФРГ 1125896, 1962.—90. R. Holliday, J. Henry, Ind. Eng. Chem., 51, 1289 (1959).
91. Пат. США 2990347, 1961; С. А., 55, 24332e (1961).—92. Англ. пат. 868020, 1961; С. А., 55, 24332d (1961).—93. Англ. пат. 885635, 1961; С. А., 56, 11361i (1962).—94. Англ. пат. 863602, 1961; С. А., 55, 19561 (1961).—95. Англ. пат. 894885, 1962; J. Appl. Chem., 13, ii-388 (1963).—96. Пат. США 3114684, 1963; С. А., 60, 12900 (1964).—97. Пат. США 2970092, 2970093, 1961; С. А., 55, 9121c (1961); Англ. пат. 877331, 1961; С. А., 56, 11368 (1962).—98. Пат. ФРГ 1040009, 1958; С. А., 54, 22358 (1960).—99. J. Bornstein, M. Borden, Chem. a. Ind., 1958, 441.—100. J. Simons, H. Francis, J. Hogg, Trans. Electrochem. Soc., 95, 53 (1949).
101. J. Simons, W. Pearlson, F. Brice, Wilson, Trans. Electrochem. Soc., 95, 59 (1949).—102. R. Kojima, T. Hayashi, S. Takagi, Nagaoya Kagyo Gijutsu Shikensho Hokoko, 9, № 10, 516 (1961).—103. Япон. пат. 17224, 1960; С. А., 55, 19561 (1961).—104. Англ. пат. 686678, 1953; С. А., 47, 4770d (1953).—105. Пат. США 2606206, 1952; С. А., 46, 10979c (1952).—106. Англ. пат. 709559, 1954.—107. E. Kauck, A. Diesslin, Ind. Eng. Chem., 43, № 10, 2332 (1951).—Англ. пат. 735730, 1955; РЖХим, 12488p (1957).—109. Sh. Nagase, H. Baba, R. Kojima, J. Chem. Soc. Japan, 64, 2124 (1961).—110. Пат. США 2717871, 1955; С. А., 49, 15572 (1955).
111. Пат. ФРГ 1069639, 1959; С. А., 55, 12119b (1961).—112. Англ. пат. 862538, 1961; С. А., 57, 1656 (1962).—113. Пат. США 2717871, 1961.—114. Пат.

- США 2500388, 1950; C. A., 44, 5236b (1950).—115. Англ. пат. 672720, 1952; C. A., 46, 10979b (1952).—116. Пат. США 2594272, 1952; C. A., 46, 6015a (1952).—117. Пат. США 3028321, 1962; C. A., 57, 1990f (1962).—118. S. Nagase, J. Chem. Soc. Japan, 67, 2062 (1964).—119. Англ. пат. 858671, 1961; C. A., 55, 11310f (1961).—120. F. Dvůřák, Chem. průmysl, 15, № 6, 334 (1965).
121. S. Nagase, R. Kojima, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1468 (1961).—122. S. Nagase, H. Baba, R. Kojima, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 65, 38 (1962).—123. S. Nagase, Repts. Govt. Industr. Res. Inst. Nagoya, 13, 265 (1964).—124. J. Young, T. Simmons, F. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 78, 5637 (1956).—125. S. Nagase, R. Kojima, J. Chem. Soc. Japan, 64, A—84 (1961).—126. S. Nagase, H. Baba, R. Kojima, Bull. Soc. Chem. Japan, 36, 29 (1963).—127. S. Nagase, H. Baba, R. Kojima, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 64, 2126 (1961).—128. S. Nagase, H. Baba, R. Kojima, Repts. Govt. Ind. Res. Inst. Nagoya, 11, 229 (1962).—129. S. Nagase, H. Baba, R. Kojima, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1907 (1962).—130. S. Nagase, H. Baba, R. Kojima, Repts. Govt. Ind. Res. Inst. Nagoya, 12, 84 (1963).
131. Пат. США 2616927, 1952; C. A., 47, 8771g (1953).—132. Англ. пат. 666733, 1952; C. A., 46, 6015 (1952).—133. S. Nagase, R. Kojima, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1478 (1961).—134. S. Nagase, H. Baba, R. Kojima, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 65, 1183 (1962).—135. Пат. США 2490099, 1949; C. A., 44, 6443i (1950).—136. J. Young, R. Dresdner, J. Am. Chem. Soc., 80, 1889 (1958).—137. Пат. США 2490098, 1950; C. A., 44, 6443g (1950).—138. Пат. США 2631151, 1953; C. A., 47, 5827a (1953).—139. R. Dresdner, J. Young, J. Am. Chem. Soc., 81, 574 (1959).—140. A. Clifford, H. El-Shamy, H. Emeleus, R. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1953, 2372.
141. T. Simmons, F. Hoffman, R. Beck, H. Holler, T. Katz, R. Koshar, E. Larsen, J. Mulvaney, K. Paulson, F. Rogers, B. Singleton, R. Sparks, J. Am. Chem. Soc., 79, 3429 (1957).—142. Пат. США 2732398, 1956; US Pat. Office № 448784; Швейц. пат. 151002, 1953; РЖХим, 65670 (1956).—143. R. Haszeldine, F. Numan, J. Chem. Soc., 1956, 268.—144. J. Young, R. Dresdner, J. Org. Chem., 23, 1576 (1958).—145. Пат. США 3017336, 1958; C. A., 56, 9883 (1962).—146. F. Hoffmann, T. Simmons, R. Beck, H. Holler, T. Katz, R. Koshar, E. Larsen, J. Mulvaney, F. Rogers, B. Singleton, R. Sparks, J. Am. Chem. Soc., 79, 3424 (1957).—147. Г. А. Сокольский, М. А. Дмитриев, ЖОХ, 31, 706 (1961).—148. Г. А. Сокольский, М. А. Дмитриев, ЖОХ, 31, 1107 (1961).—149. Г. А. Сокольский, М. А. Дмитриев, ЖОХ, 31, 1110 (1961).—150. T. Gramstad, Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met., 18, 157 (1958).
151. M. Phillips, Chem. Age, 77, 883 (1957).—152. Ind. Eng. Chem., 1, № 3, 165 (1962).—153. Пат. ФРГ 1139498, 1962; C. A., 58, 7975 (1963).—154. J. Simons, W. Harland, Trans. Electrochem. Soc., 95, 55 (1949).—155. A. Engelbrecht, E. Nachbaur, Monats. Chem., 90, 371 (1959).—156. Пат. США 1253617, 1918.—157. Англ. пат. 140831, 1917.—158. Пат. США 1253615, 1918.—159. Пат. США 1295339, 1919.—160. Пат. США 1808797, 1919.
161. Пат. США 17875312, 1920.—162. A. Selvig, Promotionsarb, Lurich № 3268 (1962); J. Appl. Chem., 13 (10) ii—387 (1963).—163. Франц. пат. 1375298, 1963; Bull. Off., 42, 11814 (1964).—164. L. Lazar, Bull. inst. politehnic Bucuresti, 20, 109 (1958).—165. A. Low, H. Frank, Trans. Am. Electrochem. Soc., 63, 107 (1923).—166. G. Bionda, Atti reale accad. Sci., Torin, Classe Sci. fis., mat. nat., 80, 213 (1944—1945).—167. Герм. пат. 29771, 1884.—168. E. Schering, Z. Elektrochem., 1, 70 (1894).—169. F. Bottazzi, Atti Accad. Linc., (5) 18, II, 133 (1909).—170. B. Waeser, Chem. Ztg., 34, 141 (1910).
171. И. Г. Щербakov, Авт. свид. 7185, 1923.—172. A. Hering, Пат. ФРГ 904451, 1954; C. A., 52, 7914e (1958).—173. H. Hofer, M. Moest, Ann.,

- 323, 286 (1902).—174. F. Fichter, H. Stenzl, *Helv. Chim. Acta.*, **14**, 1173 (1936).—175. M. Sato, T. Fujisawa, J. Sato, *Bull. Yamagata Univ. Engr.*, **5**, 55 (1958).—176. Пат. США 3105023, 1961; *Off. Gaz.*, **494**, № 4, 966 (1963).—177. K. Schwabe, *Monatsh.*, **81**, 609 (1950).—178. C. Croco, A. Lowy, *Trans. Electrochem. Soc.*, **50**, 315 (1926).—179. В. Неминский, В. Плотников, *ЖРФХО*, **40**, 391 (1908).—180. O. Dony-Hénault, *Z. Elektrochem.*, **6**, 553 (1900).
181. R. Landsberg, H. Lohse, U. Lohse, *J. prakt. Chem.*, **12**, 253 (1961).—182. E. Muller, R. Loebe, *Z. Elektrochem.*, **10**, 409 (1904).—183. Герм. пат. 29771, 1884.—184. Герм. пат. 108838, 1899; *Frdl.*, **5**, 215.—185. O. Dony-Hénault, *Z. Elektrochem.*, **7**, 57 (1900).—186. F. Foerster, W. Meves, *Z. Elektrochem.*, **4**, 268 (1897).—187. Е. Мюллер, *Электрохимический практикум*, Госиздат, 1927, стр. 224.—188. P. Gerding, J. Christian, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **45**, 188 (1956).—189. М. С. Петрова, сб. «Методы получения и измерения радиоактивных препаратов», Атомиздат, 1960, стр. 170.—190. G. Roush, *Trans. Electrochem. Soc.*, **8**, 281 (1905).
191. W. Miller, J. Hofer, *Ber.*, **28**, 2437 (1895).—192. Герм. пат. 85930, 1894.—193. Герм. пат. 725081, 1942.—194. Пат. ФРГ 752114, 1955.—195. Н. Н. Мельников, *ЖОХ*, **16**, 1025 (1946).—196. R. Leininger, L. Pasit, *Trans. Electrochem. Soc.*, **88**, 73 (1945).—197. А. П. Томилов, Ю. Д. Смирнов, М. И. Калитина, *ЖПХ*, **38**, 2123 (1965).—198. А. А. Пономарев, Н. А. Маркушина, *ЖОХ*, **30**, 976 (1960).—199. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, *Acta Chem. Scand.*, **6**, 551 (1952).—200. N. Clauson-Kaas, *Acta Chem. Scand.*, **6**, 556 (1952).
201. P. Nedenskov, M. Elming, J. Nielsen, N. Clauson-Kaas, *Acta Chem. Scand.*, **9**, № 1, 17 (1955).—202. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, *ЖОХ*, **31**, 554 (1961).—203. Датск. пат. 80385, 1956; *C. A.*, **51**, 2048 (1957).—204. Шведск. пат. 150688, 1955.—205. F. Fichter, W. Siegrist, *Helv. Chim. Acta*, **18**, 18 (1935).—206. F. Fichter, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 597 (1936).—207. M. Rudin, *Helv. Chim. Acta*, **25**, 636 (1942).—208. F. Fichter, F. Metz, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 886 (1936).—209. F. Fichter, R. Ruegg, *Helv. Chim. Acta*, **20**, 1578 (1937).—210. F. Fichter, O. Leupin, *Helv. Chim. Acta*, **21**, 616 (1938).
211. F. Fichter, P. Sutter, *Helv. Chim. Acta*, **21**, 1401 (1938).—212. F. Fichter, J. Herndl, *Helv. Chim. Acta*, **25**, 229 (1942).—213. F. Fichter, W. Steinbuch, *Helv. Chim. Acta*, **26**, 195 (1943).—214. Пат. США 874564, 1907.—215. Пат. США 880373, 1908.—216. Пат. США 1875310, 1930.—217. F. Fichter, E. Brunner, *Bull. Soc. chim. France*, (4) **19**, 281 (1916).—218. F. Fichter, *Z. Elektrochem.*, **19**, 781 (1914).—219. К. Оно, *J. Chem. Soc. Japan*, **42**, 38 (1921).—220. Герм. пат. 74358, 1893.
221. Ш. Мединский, *Труды Среднеазиатск. гос. ун-та*, вып. 6, Ташкент, 1933.—222. J. Atanasiu, C. Belcot, *Bull. sect. sci. l'academ. roumaine*, **19**, 28, 101, 106 (1938).—223. G. Edwards, *J. Roy. Tech. Coll.*, **5**, 122 (1950).—224. R. Balic, T. Markowie, *Kem. u ind.*, **11**, № 8, 476 (1962).—225. Б. В. Тронов, А. М. Плахов, А. Н. Новиков, *Авт. свид.* 116848, 1959; *C. A.*, **53**, 17733.—226. F. Fichter, E. Puls, *Helv. Chim. Acta*, **15**, 236 (1932).—227. Герм. пат. 100417, 1897.—228. D. Calhane, C. Wilson, *Trans. Electrochem. Soc.*, **63**, 247 (1933).—229. C. Bahner, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 317 (1952).—230. Пат. США 3130136, 1961; *C. A.*, **61**, 312e (1964).
231. K. Emi, *Repts. Imp. Ind. Res. Inst.*, **15**, № 1, 1 (1934).—232. K. Emi, *Repts. Imp. Ind. Res. Inst.*, **16**, № 9, 1 (1935).—233. K. Emi, *Repts. Imp. Ind. Res. Inst.*, **19**, 1 (1938).—234. K. Puls, *Chem. Ztg.*, **25**, 263 (1901).—235. F. Fichter, H. Suenderhauf, A. Goldach, *Helv. Chim. Acta*, **14**, 249 (1931).—236. A. Renard, *Ann.*, (5) **17**, 189 (1879).—237. Герм. пат. 152926,

1902. — 238. V. Raman, M. Sitaraman, *Current Sci.*, 18, 44 (1949). — 239. C. Brockman, J. Griffin, *Trans. Electrochem. Soc.*, 75, 377 (1939). — 240. M. Sitaraman, V. Raman, *Current Sci.*, 17, 234 (1948).

241. R. Krauss, *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1427 (1917). — 242. Пат. США 2419296, 1947. — 243. Пат. США 2421367, 1947. — 244. Пат. США 2430254, 1947. — 245. Пат. США 2433632, 1947. — 246. Пат. США 2435700, 1948. — 247. Т. Inoue, K. Kagama, T. Matsuoko, S. Tsutsumi, *Tetrahedron Letters*, № 21, 1405 (1963). — 248. Франц. пат. 1375973, 1964. — 249. Франц. пат. 1375298, 1964. — 250. R. Foreman, W. Spraghe, *Prod. Res. a. Development*, 2, 303 (1963). — 251. И. М. Долгопольский, А. В. Туманова, Б. А. Бызов, В. В. Беренблит, Г. Б. Федорова, Авт. свид. 119873, 1958; Бюлл. изобр. № 10 (1959).

Раздел четвертый

ВТОРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава XI

ПРОЦЕССЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ РАСТВОРЕНИЕМ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА *

1. ОБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

При рассмотрении различных реакций органического электролиза нередко встречаются указания на образование в процессе электролиза металлорганических соединений. Их образование наблюдалось в результате как анодных, так и катодных процессов. Эти реакции — весьма своеобразный метод синтеза соединений, содержащих связь углерод — металл. К сожалению, эта интересная область применения электросинтеза остается очень мало исследованной и до настоящего времени опубликовано лишь несколько работ, специально посвященных изучению этого явления.

1.1. Образование элементарорганических соединений на катоде

Обычно при электролизе смеси раствора электролита с органическим веществом на катоде протекают процессы восстановления органического вещества, достаточно подробно рассмотренные в предыдущих главах. Однако иногда наблюдается совершенно иной тип катодного процесса, сопровождающийся растворением металла катода с образованием металлорганического соединения.

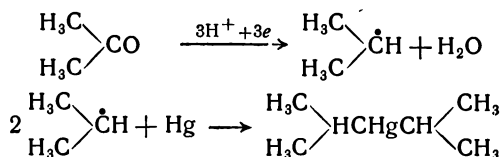
Такой тип реакции характерен преимущественно для электровосстановления альдегидов, кетонов, некоторых ненасыщенных соединений и галогеналкилов.

Вопрос о механизме образования металлорганических соединений при катодных процессах является в настоящее время

* Настоящая глава посвящена электрохимии элементарорганических соединений и наряду с рассмотрением процессов, связанных с образованием элементарорганических соединений при растворении материала электрода, включает также вопросы электролиза растворов металлорганических соединений.

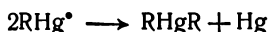
дискуссионным. Сам по себе факт «катодного растворения металла» весьма парадоксален.

Большинство исследователей считает [28, 29], что образование металлорганических соединений протекает по радикальному механизму за счет взаимодействия первоначально возникающего на катоде органического радикала с материалом электрода. С этой точки зрения, например, образование диизопропилртути при восстановлении ацетона можно представить в виде двух последовательных стадий:



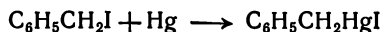
Однако такие представления не могут объяснить всего разнообразия реакций образования металлорганических соединений при катодных процессах. Например, α , β -ненасыщенные нитрилы образуют металлорганические соединения только на оловянном катоде, в то время как получить цианэтильные производные свинца и ртути путем электролиза растворов акрилонитрила на катодах из соответствующих металлов не удалось. С другой стороны, цианэтильные производные свинца, ртути, а также таллия с удовлетворительным выходом получены при электровосстановлении иодпропионитрила. Эти факты заставляют предположить, что радикалы, возникающие в процессе электролиза, по-видимому, существуют не в виде кинетически независимых частиц, а что более вероятно, находятся в состоянии переходного комплекса с материалом катода. При благоприятных условиях такой комплекс отрывает атом металла из кристаллической решетки катода, образуя металлорганическое соединение [30].

Изложенные представления находят подтверждение, например, при электровосстановлении ацетона. Осциллополюрографическим методом показано, что на первой стадии образования ртутьорганического соединения при электровосстановлении ацетона возникает радикал RHg^\bullet , который затем подвергается диспропорционированию [31]:



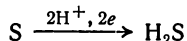
Встречаются случаи, когда образование металл- или элементорганического соединения не является результатом непосредственно электрохимической реакции. Так, образование ртутьорганических соединений при электролизе некоторых веществ с подвижным атомом галогена, например иодистого бензила и бромистого аллила,

объясняется первоначальным химическим взаимодействием галогеналкила с ртутью [15]:

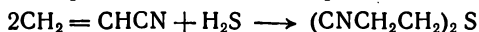


Образовавшийся иодид подвергается дальнейшим превращениям (см. гл. XI, 2.2).

Получение селен- и серусодержащих соединений при электровосстановлении акрилонитрила в присутствии тонкоизмельченных селена и серы вероятнее всего можно объяснить образованием гидрида на поверхности катода. Например, при электровосстановлении серы образуется сероводород



который вступает в реакцию цианэтилирования с акрилонитрилом:

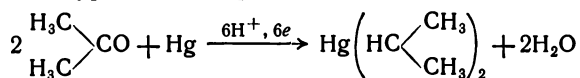


Приведенные примеры показывают, что механизм образования металлоорганических соединений в катодных процессах существенно зависит от природы органического вещества и катода и в каждом конкретном случае его следует рассматривать самостоятельно.

1.1.1. Восстановление карбонильных соединений

При электровосстановлении кетонов в кислых растворах на свинце и ртути часто наблюдается образование соответственно свинец- или ртутьорганических соединений, сопровождающееся восстановлением карбонильной группы и образованием связи углерод — металл.

Например, процесс образования диизопропилртути при электровосстановлении ацетона на ртутном катоде может быть представлен следующим уравнением [1, 2]:

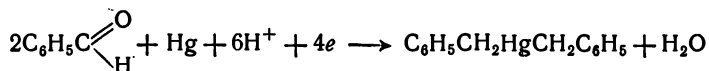


Аналогичным способом получены диизобутилртуть из метилэтилкетона [1] и диментилртуть из ментола [3]. Ацетон при электровосстановлении на свинцовом катоде образует смесь диизопропил- и тетраизопропилсвинца, метилэтилкетон — тетрабутилсвинец, а диэтилкетон — тетраамилсвинец [4, 10].

Ртутьорганические соединения выделены и идентифицированы при электровосстановлении в сернокислой среде фенилацетона, циклогексанона, цикlopentanона, 2-, 3- и 4-метилциклогексанонов [5].

Свинцеорганические соединения были изолированы, но не идентифицированы при электролизе окиси мезитила [6] и некоторых альдегидов [7, 8].

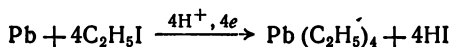
При электровосстановлении бензальдегида на ртутном катоде с выходом 8,5% получена дибензилртуть:



Образование металлорганических соединений при электровосстановлении кетонов наблюдается преимущественно в сернокислых растворах. Указывается, что повышение температуры [1, 5, 11] и концентрации серной кислоты [5, 11] способствует образованию металлорганических соединений.

1.1.2. Восстановление галогеналкилов

В литературе встречаются немногочисленные указания на образование металлорганических соединений при электровосстановлении галогеналкилов. Так, описаны процессы получения тетраэтилсвинца электролизом иодистого этила на свинцовом катоде. Катодный процесс может быть выражен уравнением:

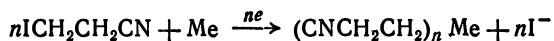


Реакция может быть осуществлена при электролизе либо иодистого этила в спиртовой щелочи [12], либо эмульсии иодистого этила в концентрированном водном растворе едкого натра [13]. В последнем случае на катоде образуется диэтилсвинец, который неустойчив и распадается на свинец и тетраэтилсвинец. Аналогичные реакции протекают при электровосстановлении иодистых метила и амила.

Показатели электрохимического процесса получения металлорганических соединений при электровосстановлении галогеналкилов могут быть существенно улучшены, если вести процесс в апротонных растворителях. Например, при электролизе иодистого этила в растворе ацетонитрила на свинцовом аноде выход по току тетраэтилсвинца достигает 70% [14].

Образование ртутьорганических соединений наблюдалось при электровосстановлении иодистого бензила [15, 16] и бромистого аллила [17].

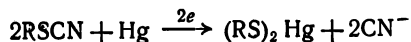
Очень реакционноспособным оказался β-иодпропионитрил. Недавно было установлено [18], что β-иодпропионитрил легко образует при катодном восстановлении цианэтильные производные ртути, свинца, олова и таллия:



Интересно отметить, что при электровосстановлении β-иодпропионитрила на олове в качестве основного продукта электролиза получается тетра-β-цианэтилолово, тогда как при электровосста-

новлении β-хлорпропионитрила в тех же условиях главным продуктом реакции является гекса-β-цианэтилдиолово.

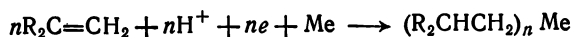
Образование ртутьорганических соединений наблюдается при электролизе тиобарбитурата [20] и некоторых органических роданидов [19]:



Однако эти реакции изучены только на капельном ртутном катоде, и пока затруднительно делать какие-либо выводы о возможном их использовании для препаративных целей.

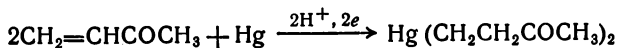
1.1.3. Восстановление ненасыщенных соединений

Образование связи C — Me при электролизе ненасыщенных соединений протекает в результате разрыва кратной углерод-углеродной связи и в общем виде может быть изображено уравнением:

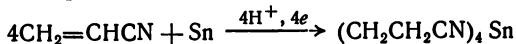


Впервые реакция такого типа, по-видимому, наблюдалась Лебедевой [21, 22] при электровосстановлении некоторых соединений, содержащих ацетиленовые связи. При этом были получены тяжелые ртутьорганические соединения, природа которых не исследовалась.

Установлено [23], что при электровосстановлении метилвинилкетона ртутьорганическое соединение образуется в результате разрыва кратной связи по реакции:



Наиболее подробно исследовано образование металлоорганических соединений при электровосстановлении акрилонитрила на оловянном катоде [24]:



Оловоорганические соединения со значительно более низким выходом получают при электровосстановлении нитрилов метакриловой и винилакриловой кислот [25]. В последнем случае образующееся оловоорганическое соединение не было идентифицировано.

Интересно, что совершенно аналогичная реакция цианэтилирования протекает при электровосстановлении акрилонитрила в присутствии серы [26], селена и теллура [27]. Низкая плотность тока и повышенная температура способствуют образованию цианэтильных соединений [24, 25].

1.2. Образование элементоорганических соединений на аноде

Случаи образования металлоорганических соединений при электролизе органических веществ в результате анодных процессов очень редки.

При электролизе меркаптанов с ртутным анодом наблюдается образование меркаптидов ртути [114—116]:



Крешковым и Олениным [35] разработан оригинальный способ получения органических соединений кремния, основанный на анодном растворении кремния или его сплавов (ферросилиция) в различных органических растворителях.

Электролиз осуществляется в ванне без диафрагмы. Анодом служит стержень графита, который окружен цилиндром из стеклоткани. В этот цилиндр помещается тонкоизмельченный кремний или его сплав. Катодом служит никелевая сетка. В процессе электролиза раствор интенсивно перемешивается. Рекомендуется вести электролиз пульсирующим постоянным током (20 сек включение, 10 сек перерыв).

В качестве примера рассмотрим операцию приготовления тетрафенилсилана. В электролизер загружают 40 мл хлорбензола, 80 мл ксилола и по 20 г безводных хлорида и бромиды алюминия. Нагрев смесь до кипения, включают пульсирующий ток, плотность которого 0,1—0,15 а/см² поверхности цилиндра. Продолжительность электролиза 48 ч. Выход тетрафенилсилана 70% от теоретического.

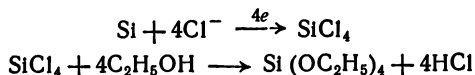
Аналогично, электролизом хлористого лития в феноле с выходом 90% получают тетрафеноксисилан, а при электролизе раствора безводного хлорида алюминия в абсолютном этиловом спирте с выходом, превышающим 80%, был приготовлен тетраэтоксисилан.

Интересно отметить, что в присутствии небольших количеств воды образуются полисиликоновые жидкости. Например, при электролизе 50 мл бутилового спирта в присутствии 1 мл воды и 5 г хлорида лития при 80°С и плотности тока 0,25—0,5 а/см² образуется полибутилсилоксановая жидкость с выходом 95% от теоретического.

Аналогичным путем из смеси 20 мл хлорбензола, 40 мл ксилола, 10 мл этилового спирта, 1 мл воды и 20 г безводных хлорида и бромиды алюминия получена фенилполисилоксановая жидкость с выходом 85—90% от теоретического.

Описаны также примеры приготовления этилполисилоксановых жидкостей и фенилэтоксисиланов.

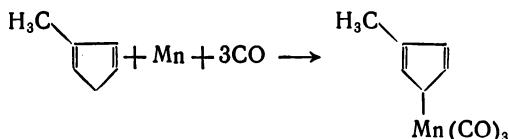
По-видимому, сущность рассмотренного метода заключается в том, что при анодном растворении кремния в присутствии хлоридов образуется четыреххлористый кремний, который взаимодействует с растворителем, например с этиловым спиртом, с образованием тетраэтоксисилана:



Рассмотренный тип реакции был также успешно использован для приготовления эфиров фосфорной кислоты [36], которые образуются при электролизе суспензий фосфора в спиртовом растворе

хлористого водорода. Очевидно, и в этом случае первичной стадией является образование пятихлористого фосфора, реагирующего со спиртом. Этим методом получены метиловый, этиловый, бутиловый и амиловый эфиры фосфорной кислоты с выходом по фосфору соответственно 77,5, 55,0, 88,3 и 63,1 %.

Запатентован [37, 38] способ получения ценного антидетонатора — карбонила циклопентадиенилмарганца, основанный на анодном растворении марганца. В диметилформамиде растворяют димер метилциклопентадиена, пентакарбонил железа и хлорид марганца. В электролизере с помощью окиси углерода создают давление ~ 70 ат и ведут электролиз с марганцевым анодом при 195°C и плотности тока $\sim 0,1$ а/см². При этом с выходом по току $\sim 7\%$ получают трикарбонилметилциклопентадиенилмарганец. Общая электродная реакция может быть выражена уравнением:



Аналогично могут быть приготовлены многочисленные гомологи циклопентадиенилмарганца, имеющие в ядре метильные, бутильные, изобутильные, децильные, фенильные и метилфенильные заместители. Электрохимическим путем приготовлены также диинданил- и дифлуоренилмарганец. Эти же соединения были получены анодным растворением марганца при электролизе растворов натриевых солей циклопентадиенилия в тетрагидрофуране или диэтиленгликоле [39]. Электролиз ведут в атмосфере окиси углерода при анодной плотности тока 0,005 а/см², напряжение на электролизере при этом составляет около 30 в.

Подробно изучены реакции анодного растворения металлов при электролизе растворов металлоорганических соединений. Формально при этом происходит замещение одного металла металлоорганического соединения другим. Этот вид реакции будет рассмотрен ниже (см. гл. XI, 2).

2. ЭЛЕКТРОЛИЗ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Электролиз комплексов металлоорганических соединений

Металлоорганические соединения, имеющие в своей молекуле только связь С—Ме (т. е. соединения общей формулы RMeR), в чистом виде не электропроводны. Их растворы даже в некоторых полярных растворителях обладают лишь небольшой

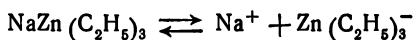
электропроводностью [40, 41]. В одном и том же растворителе электропроводность уменьшается в следующем ряду:



В этом же ряду уменьшается сродство MeR_2 к электрону. Предполагается, что электропроводность этих растворов обусловлена электронным донорно-акцепторным взаимодействием металл-органических соединений с растворителем. Однако электропроводность таких растворов слишком мала (10^{-6} — 10^{-7} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), а поэтому их электролиз не изучался [103].

Добавление к растворам металлорганических соединений некоторых солей типа MeX , галогеналкилов RX , гидридов металлов MeH и, наконец, других металлорганических соединений вызывает существенное повышение электропроводности. При этом электропроводящие растворы могут образовываться при смешении указанных компонентов без добавления постороннего растворителя. Такое явление связано с образованием диссоциирующих комплексов.

Так, Хайном [42] показано, что диэтилцинк с натрийэтилом образует смесь, по электропроводности не уступающую 0,1 н. водному раствору хлорида калия. Электропроводность в данном случае объясняется образованием диссоциирующего комплекса:



Аналогично триэтилалюминий образует электропроводные комплексы с гидридом натрия и фторидом калия, состав которых можно выразить формулами $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$ и $\text{K}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{F}]$.

В табл. 61 приведены данные по электропроводности подобных комплексов триэтилалюминия.

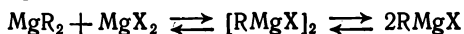
Таблица 61

Электропроводность комплексных соединений триэтилалюминия при 100° С

Комплекс	Т. пл., °С	$\lambda \cdot 10^2$, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Комплекс	Т. пл., °С	$\lambda \cdot 10^2$, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
$\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	35	4	$\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	124	3,3
$\text{KF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	129	7,0	$\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	73	8,0

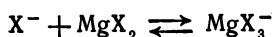
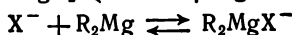
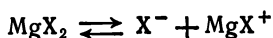
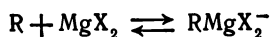
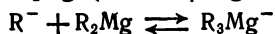
Достаточно высокой проводимостью обладают также комплексы соединений бора общей формулы $[\text{BR}_4]\text{Na}$. Их электропроводимость в водных растворах составляет $5 \cdot 10^{-2}$ — $6 \cdot 10^{-2}$ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [44].

В настоящее время можно считать установленным, что реактивы Гриньяра можно рассматривать как комплекс соединений MgR_2 и MgX_2 [45]:



Ввиду высокой электропроводности таких растворов их электролиз изучен достаточно обстоятельно [46—51].

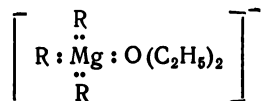
Продукты, возникающие при электролизе комплекса, всецело определяются характером его диссоциации. Наиболее подробно изучены процессы диссоциации, протекающие при электролизе магнийорганических соединений в эфирных растворах (реактив Гриньяра). Присутствующие в растворе реактива Гриньяра комплексы способны к диссоциации, благодаря чему в эфирном растворе гриньяровского реактива содержится целая гамма разнообразных ионов, образование которых схематично может быть изображено уравнениями:



Эта схема показывает, что магний в растворе гриньяровских соединений входит в состав как анионов, так и катионов. Существование таких ионов было достаточно наглядно продемонстрировано в работах Дувала [52, 53], который обнаружил электрический перенос магния как к аноду, так и к катоду.

Образование катиона Mg^{2+} в растворах этилового эфира нужно считать в высшей степени мало вероятным, ввиду низкой диэлектрической постоянной растворителя.

Анионы R^- входят в сферу недиссоциированных сольватированных молекул реактива Гриньяра с образованием комплексных анионов, например, следующей структуры:



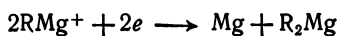
В более концентрированных растворах возможна дальнейшая ассоциация с образованием более сложных анионов:



Благодаря такой ассоциации и сольватации подвижность анионов крайне мала. В связи с низкой диэлектрической постоянной

этилового эфира степень диссоциации таких растворов незначительна.

Работами, проведенными в основном Эвансом [49, 50, 54—61] и Кондыревым [46—48, 62—65], установлено, что при электролизе эфирных растворов реактива Гриньяра на катоде выделяется металлический магний. Катодный процесс выделения магния может быть выражен уравнениями [45]:



или

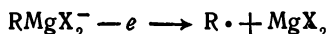
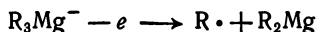


На платиновом катоде магний выделяется в виде черного мелкодисперсного осадка при потенциале около $-0,76$ в, на ртутном катоде образуется амальгама магния [64, 65].

Щелочной металл выделяется также при электролизе комплекса этилата натрия с триэтилалюминием [43, 66] или с диэтилцинком [42, 67]. При электролизе комплекса $NaF \cdot Al(C_2H_5)_3$ на катоде выделяется алюминий, причем подбором соответствующих условий его можно получить в виде тонкодисперсного порошка [43].

Имеются предложения использовать электролиз металлорганических комплексов для выделения металлов особо высокой степени чистоты [68].

Интересные явления наблюдаются на аноде. Разряжающиеся анионы содержат органические группы, поэтому после разряда аниона на аноде образуются органические радикалы. Например, при электролизе реактива Гриньяра на аноде протекают следующие процессы:



Совершенно аналогичные реакции, приводящие к образованию органических радикалов, протекают и при электролизе комплексных соединений бора, алюминия, цинка и других металлов.

Из рассмотренной выше схемы процессов, протекающих при электролизе металлорганических комплексов, следует, что в одном и том же гомологическом ряду комплексных соединений потенциал разложения* комплекса в основном зависит от природы аниона, если катионом служит один и тот же металл.

На рис. 143 изображены типичные кривые ток — напряжение эфирных растворов реактива Гриньяра, которые позволяют

* Под потенциалом разложения подразумевается то напряжение, приложенное к электролизеру, при котором наблюдается резкое увеличение тока, проходящего через раствор.

достаточно однозначно определить их потенциал разложения. Ниже представлены вычисленные на основании аналогичных кривых потенциалы разложения (в в) эфирных растворов реактива Гриньяра:

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		

Наблюдаемое различие потенциалов разложения этих соединений обусловлено практически только различием перенапряжения разряда соответствующих анионов. Следовательно, фенильные радикалы требуют для своего образования более отрицательного потенциала, чем алкильные, в то же время наиболее легко разряжается аллильный радикал.

Образующиеся на аноде радикалы вступают во вторичные химические реакции. Если материал анода химически инертен, то радикалы подвергаются разнообразным превращениям, давая обычно несколько продуктов. Наиболее типичные реакции радикалов в данном случае:

- 1) димеризация $2R\cdot \rightarrow R-R$;
- 2) диспропорционирование $2R\cdot \rightarrow RH + R'CH=CH_2$;
- 3) взаимодействие с растворителем.

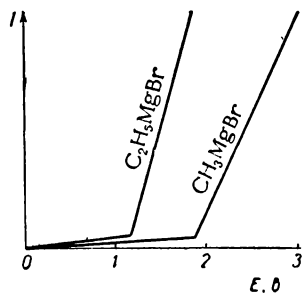
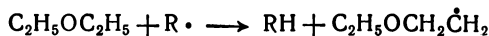


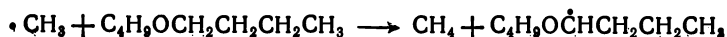
Рис. 143. Кривые ток — напряжение для эфирных растворов метил- и этилмагнийбромидов.

Разберем несколько более подробно реакции радикалов с растворителем на примере электролиза эфирных растворов реактива Гриньяра. Первичным процессом взаимодействия радикала с эфиром является отрыв от молекулы эфира водорода и образование нового радикала:

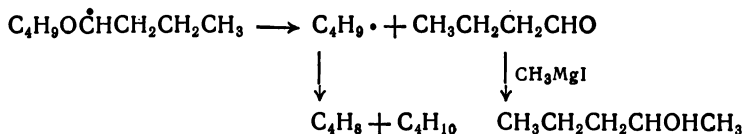


Дальнейшие превращения этих радикалов приводят к образованию значительного числа разнообразных продуктов и не могут быть изображены какой-либо общей схемой. Для того чтобы дать представление о характере протекающих реакций, приведем два наиболее характерных примера.

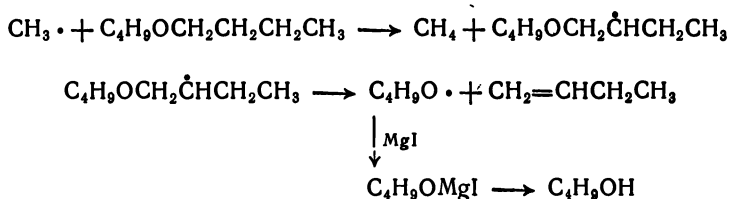
При электролизе метилмагнийиодида в дибутиловом эфире метильные радикалы, возникающие при разряде комплексных ионов на аноде, вызывают следующий ряд превращений [54, 57, 58]:



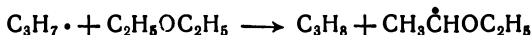
Происходит отрыв водорода метильным радикалом у α -углеродного атома эфира; возникающий при этом радикал подвергается дальнейшим превращениям:



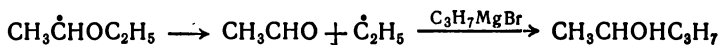
При отрыве водорода метильным радикалом в β -положении реакция носит несколько иной характер:



Пропильный радикал при электролизе бромистого пропилмагния в диэтиловом эфире вступает в реакцию



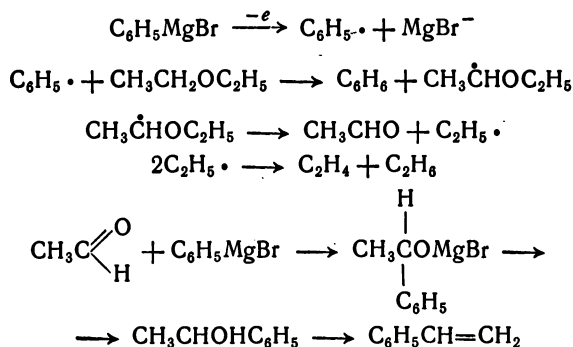
т. е. происходит взаимодействие с растворителем, в результате которого возникают пропан и новый свободный радикал, распадающийся с образованием в конечном счете *акт-втор*-амилового спирта и этильного радикала:



Другим примером могут служить реакции фенильных радикалов [60].

Электролиз бромистого фенилмагния в сухом диэтиловом эфире приводит к образованию бензола, стирола, этана, этилена и ряда других продуктов [60]. При этом обнаруживаются лишь следы дифенила [104], что еще раз подтверждает склонность активных фенильных радикалов к взаимодействию с растворителем, а не к реакциям димеризации. Схема процессов, происходящих при электролизе бромистого фенилмагния, может быть изображена

следующим образом:



На аноде протекает также ряд второстепенных реакций, в результате которых анодный газ, как правило, содержит небольшое количество (от 1 до 4%) углекислого газа, водорода и некоторых других компонентов, образующихся, вероятно, вследствие электрохимических превращений растворителя [69].

Свойства радикалов, возникающих при электролизе реактива Гриньяра, целиком определяются их структурой. По мнению Эванса [59], выход димерных продуктов возрастает по мере увеличения линейной цепи радикала и существенно уменьшается при разветвлении цепи. Это подтверждается приведенными ниже данными по выходу димерных продуктов при электролизе эфирных растворов реактива Гриньяра общей формулы RMgX :

R	Выход димеров, %	R	Выход димеров, %
C_2H_5	Следы	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	50
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	»	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$	100
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	»	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	100
		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	100

Отмечается, что наилучшие выходы углеводородов наблюдаются при употреблении хлоридов, бромиды дают несколько более низкий выход, еще хуже реагируют иодиды [56].

Согласно литературным данным, при низкой плотности тока реакция димеризации идет с низким выходом. По мере увеличения плотности тока выход димерного продукта увеличивается. Повышение концентрации реактива увеличивает выход димерного продукта. Это особенно наглядно показано Эвансом [54] на примере электролиза метилмагнийбромида (табл. 62) [54].

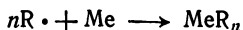
При электролизе комплекса $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ на инертном аноде выделяются водород, этан, бутан и этилен, образование которых можно объяснить различными превращениями первично образующихся этильных радикалов. Интересно отметить,

Зависимость состава анодного газа от концентрации CH_3MgBr

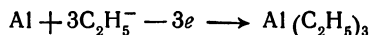
Концентрация CH_3MgBr , моль/л	Состав, %		Концентрация CH_3MgBr , моль/л	Состав, %	
	метан	этан		метан	этан
1,45	66,7	18,8	2,08	24,9	67,0
1,65	41,0	48,2	2,83	0,0	100,0

что выход отдельных компонентов почти не зависит от плотности тока [70], но в значительной степени определяется материалом анода. Так, на медном аноде содержание водорода в анодном газе достигает 93,5%. Наибольший выход этана (68,7%) наблюдается на палладиевом аноде, а димеризация радикалов с образованием бутана наиболее эффективно (с выходом 39,5%) протекает на железном аноде. Все эти факты свидетельствуют о том, что радикалы, возникающие на аноде, не существуют в виде кинетически независимых частиц, а находятся в определенной связи с материалом электрода.

Направление анодного процесса в корне меняется, если в качестве анодного материала используются достаточно активные металлы: цинк, алюминий, калий, натрий, магний, свинец, ртуть, таллий и т. п. В этом случае радикалы могут взаимодействовать с материалом электрода, образуя симметричные металлорганические соединения:

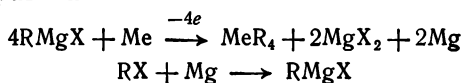


Эта реакция была успешно использована различными исследователями для синтеза разнообразных элементоорганических соединений. Наиболее ранние эксперименты в этом направлении проведены с эфирными растворами реактива Гриньяра. Еще в 1930 г. Френч и Дранэ [71] показали, что при электролизе эфирных растворов реактива Гриньяра наблюдается растворение анодов из алюминия, цинка и кадмия. Эвансом [54] было высказано предположение, что при электролизе этилмагнийбромида с алюминиевым анодом протекает образование триэтилалюминия:



Лишь сравнительно недавно эта реакция привлекла внимание исследователей как метод получения различных металлорганических соединений. Электролизом эфирного раствора этилмагнийбромида [72, 73] со свинцовыми электродами был получен тетраэтилсвинец. По-видимому, этот процесс имеет практическое значение.

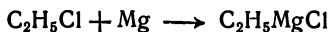
Согласно американскому патенту [74], металлорганические соединения получают также электролизом реактива Гриньяра в растворе высококипящего эфира, например дибутилового эфира диэтиленгликоля [75], для того чтобы металлорганическое соединение отгонялось по мере образования. Электролиз ведется в специально сконструированном электролизере, в котором охлаждение раствора достигается испарением галогеналкила [76]. В процессе электролиза в раствор добавляют галогеналкил, благодаря чему выделяющийся на катоде магний вновь образует реактив Гриньяра и тем самым частично возвращается в процесс. Таким образом, общая цепь протекающих в электролизере реакций может быть представлена уравнениями:



Для осаждения образующегося в процессе галогенида магния в раствор рекомендуют добавлять диоксан. В качестве катода используется нержавеющая сталь, анодом служит свинец.

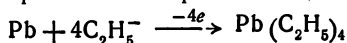
Для приготовления тетраэтилсвинца этим методом рекомендуется подвергать электролизу $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ в дибутиловом эфире диэтиленгликоля при плотности тока $0,003\text{--}0,005 \text{ а/см}^2$, напряжении $14\text{--}24 \text{ в}$ и температуре $35\text{--}40^\circ \text{С}$. В процессе электролиза добавляють хлористый этил в соотношении $\text{C}_2\text{H}_5 : \text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} = 0,9 : 1,0$. Степень превращения $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ в $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ 68% .

На рис. 144 изображена технологическая схема получения тетраэтилсвинца, осуществленная в промышленном масштабе [117]. Первая стадия процесса заключается в приготовлении реактива Гриньяра. Металлический магний, измельченный в мельнице 1, через засыпную воронку 2 поступает в реактор 3, куда подается хлористый этил. В присутствии растворителей (смесь тетрагидрофурана и диэтиленгликоля) протекает реакция:

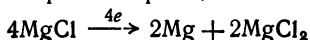


Выход гриньяровского реактива составляет 98% .

Раствор гриньяровского реактива, содержащий избыток галогеналкила, подается в электролизер 5 емкостью $3,6 \text{ м}^3$, который представляет собой [118] цилиндр длиной до 6 м . Внутри трубы во всю длину установлен цилиндрический медный сетчатый катод, окруженный перфорированной диафрагмой из изолирующего материала (тефлон, керамика). Анодом служат свинцовые гранулы, насыпанные между диафрагмой и корпусом. Подача жидкости в электролизер осуществляется таким образом, чтобы создавался поток раствора от катода к аноду. Гранулы свинца из емкости 4 непрерывно вводятся через люк в верхней крышке. Через тот же люк в электролизер подается галогеналкил для поддержания его избытка в электролите. При электролизе происходит растворение свинцового анода с образованием тетраэтилсвинца:



На катоде одновременно протекает реакция



Выход тетраэтилсвинца достигает 96%.

Металлический магний, образующийся на катоде, реагирует с присутствующим в растворе избытком хлористого этила, превращаясь снова в реактив Гриньяра. В дальнейшем в аппарате 7 происходит отделение продукта электролиза от галогеналкила, который снова возвращается в реактор 3. В аппарате 9 тетраэтилсвинец отделяется от растворителя, возвращаемого также в реактор 3.

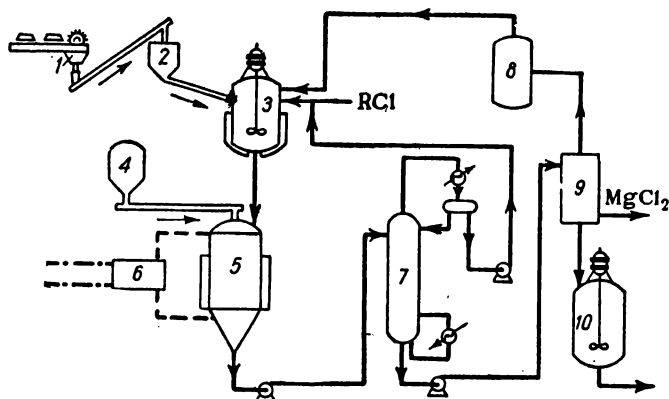


Рис. 144. Технологическая схема производства тетраэтилсвинца электролизом реактива Гриньяра:

1 — мельница; 2 — засыпная воронка; 3 — реактор для получения реактива Гриньяра; 4 — емкость для хранения свинцовых гранул; 5 — электролизер; 6 — выпрямитель; 7 — аппарат для отделения хлористого этила; 8 — аппарат для очистки растворителя; 9 — аппарат для извлечения тетраэтилсвинца; 10 — смеситель.

В аппарате 10 продукт электролиза смешивается с различными добавками — компонентами антидетонирующих смесей.

Этим же методом могут быть синтезированы соединения кальция, цинка, кадмия, марганца, ртути, лантана, таллия, мышьяка, висмута, теллура и селена [72, 73], а также триалкилбораны [77].

Сообщалось, что электролизом реактива Гриньяра были приготовлены фосфины [78]. Для этого электролизу подвергают раствор реактива Гриньяра с анодом из черного фосфора. Черный фосфор готовят нагреванием белого фосфора под давлением 12 000 ат и температуре несколько сот градусов. Электролиз ведут в атмосфере азота при плотности тока 0,3—0,5 а/см². Для получения высокого выхода фосфина рекомендуется использовать избыток магнийорганического соединения от 0,5 до 5,0 моль. В отличие от других методов получения фосфинов описанный метод позволяет вводить в молекулу вторичные и даже третичные углеводородные радикалы.

Электролиз реактива Гриньяра с кремниевым анодом был успешно использован для синтеза тетраэтилсилана [35], выход которого достигает 80% от теоретического.

В работе Хайна [79, 80] было указано, что реакции растворения материала анода с образованием металлорганических соединений наблюдаются при электролизе эквимолекулярной смеси этилата натрия и диэтилцинка.

Эта идея была использована другими исследователями для разработки препаративных методов получения разнообразных металлорганических соединений путем электролиза металлорганических комплексов.

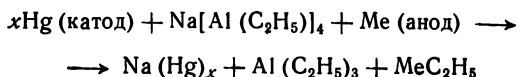
Так, описан процесс получения алкилов [81] щелочных и щелочноземельных металлов, галлия, индия, таллия, кремния, германия, олова и свинца путем электролиза диэтилцинка или триэтилалюминия с растворяющимся анодом. Для придания электропроводности в раствор добавляют хлориды и фториды натрия или лития. Электролиз ведется в атмосфере инертного газа. Раствор интенсивно перемешивается с помощью ультразвука. Для улучшения качества катодного осадка электролиз ведут пульсирующим током с частотой 40—10 000 *гц*.

Вместо расплавов металлорганических соединений, можно применять их растворы в органических растворителях: бензоле, диоксане, эфире [82, 92]. Описан способ получения тетраэтилсвинца путем электролиза диэтилмагния в растворе серного эфира со свинцовым анодом. В катодную камеру непрерывно вводят водород и этилен. На аноде образуются тетраэтилсвинец и этилен, на катоде — магний.

Интерес к электрохимическому синтезу металлорганических соединений особенно возрос после того, как Циглером был разработан доступный метод получения триэтилалюминия непосредственно из элементов. Под руководством Циглера была выполнена огромная работа по изучению и разработке электрохимического метода получения тетраэтилсвинца. Ввиду высокой реакционной способности триэтилалюминия работа с ним требует тщательной герметизации электролизера и сопряжена с необходимостью ведения процесса только в атмосфере инертного газа.

В качестве электропроводящей добавки к триэтилалюминию [83, 94, 99, 100] применяют фториды или гидриды натрия или других щелочных металлов. Электропроводность такого расплава обусловлена образованием диссоциирующего комплекса типа $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{F}]$.

При электролизе такого комплекса с растворяющимся анодом в анодной камере образуется смесь металлалкила с триэтилалюминием, а на катоде выделяется щелочной металл в свободном состоянии или в виде амальгамы — в случае ртутного катода:



В качестве анода можно употреблять свинец, сурьму, олово, цинк, магний и индий [43, 84—87, 101, 102] и, следовательно, данным методом могут быть приготовлены алкилы этих металлов.

С практической точки зрения целесообразно этот процесс вести в ванне без диафрагмы, но при этом возникает вопрос о предотвращении взаимодействия анодных и катодных продуктов электролиза.

При электролизе системы $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ на катоде выделяется алюминий в виде порошка. Непрерывное удаление такого порошка затруднительно, и, кроме того, присутствие в растворе тетраэтилсвинца пассивирует алюминиевый порошок и тем самым исключает возможность регенерации из него триэтилалюминия.

При электролизе системы $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ или $\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ на катоде выделяется щелочной металл. Натрий при электролизе под вакуумом удастся выделять в жидком виде и тем самым непрерывно выводить из электролизера с помощью вертикального катода. Однако образующиеся при этом газообразные продукты (этан, этилен и бутан) лишают вакуумный метод практического значения, так как непрерывная откачка газообразных продуктов для поддержания вакуума требует большого расхода электроэнергии.

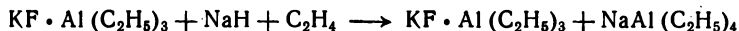
Значительно более перспективным является амальгамный метод, тем более что амальгамы натрия и калия не реагируют с анодными продуктами даже при относительно высоких температурах.

Так как калиевый комплекс обладает значительно более высокой электропроводностью, чем натриевый, применение первого предпочтительнее. Калий, переходящий в амальгаму, может быть возвращен в процесс путем простого встряхивания натриевого комплекса с амальгамой калия. При этом калий быстро и почти количественно переходит в комплекс, а натрий остается в амальгаме. Применение калиевого комплекса для приготовления тетраэтилсвинца имеет еще то преимущество, что этот комплекс достаточно прочен и может быть отделен от тетраэтилсвинца простой перегонкой. К тому же тетраэтилсвинец плохо растворим в калиевом комплексе и большей частью отделяется в жидком виде.

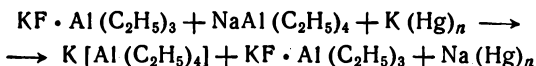
Описанная схема регенерации электролита может быть выполнена в виде процесса «трех циклов», который схематически изображен на рис. 145 [43, 93].

Образование тетраэтилсвинца происходит в электролизере 5, в котором электролизу между свинцовыми анодами и ртутным катодом подвергают смесь $\text{KF} \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Образующийся тетраэтилсвинец собирается на дне ванны, откуда его периодически удаляют. Количество пропускаемого через электролизер электричества регулируется таким образом, чтобы состав электролита, выходящего из электролизера, приблизительно соответствовал формуле $\text{KF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Этот электролит регенерируется в аппаратах 2 и 3 обработкой гидридом натрия и этиленом. В суммарном виде процесс регенерации может

быть выражен уравнением:



Полученная смесь обрабатывается в аппарате 4 амальгамой калия, образующейся на катоде в процессе электролиза. При этом происходит практически количественный обмен между калием и натрием:



Амальгама натрия разлагается водой в разлагателе 7, а ртуть возвращается на электролиз.

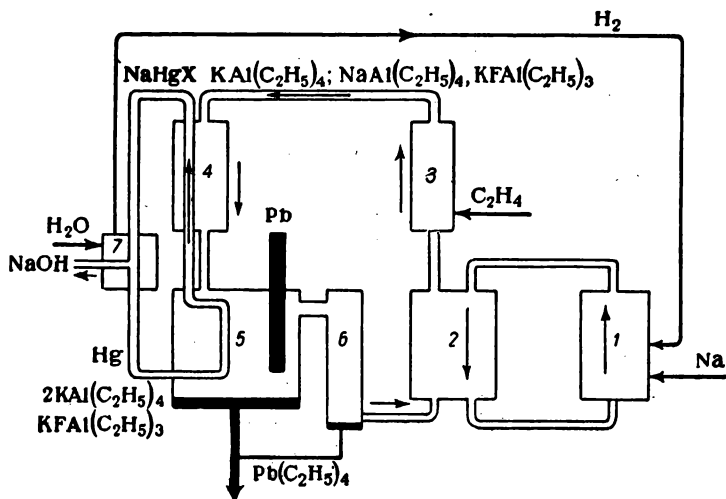


Рис. 145. Схема получения тетраэтилсвинца по методу «трех циклов»:

1 — аппарат приготовления гидрида натрия; 2, 3 — аппараты для регенерации электролита; 4 — аппарат для обмена натрия на калий; 5 — электролизер; 6 — сепаратор; 7 — разлагатель амальгамы натрия.

Гидрид натрия готовится в специальном аппарате 1 из натрия и водорода, причем используется водород, выделяющийся в процессе разложения амальгамы натрия.

Таким образом, для приготовления тетраэтилсвинца электрохимическим методом в качестве исходного сырья используют этилен, свинец, водород и натрий.

Другим методом тетраэтилсвинец получают в диафрагменном электролизере. В этом случае выделяющийся на катоде алюминиевый порошок может быть использован для регенерации электролита [88, 89].

Схема приготовления тетраэтилсвинца по этому методу представлена на рис. 146. Катодит представляет собой комплекс $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; анолит содержит 20% $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, 20% $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{F}$ и 60% $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Анолит и католит, нагретые до 70°C , вводят в два отдельных мерника 2 и 3, расположенные выше электролизера, откуда их подают в снабженный диафрагмой электролизер 4 с рабочей поверхностью анода 25 дм^2 . Анолит непрерывно циркулирует через анодное пространство, католит — через катодное. Скорость циркуляции $\sim 4\text{ л/мин}$. Алюминий, осаждающийся на катоде, механически счищается и уносится струей жидкости. Электролиз ведется током 200 а при плотности тока $0,08\text{ а/см}^2$, среднее напряжение 8 в . Благодаря теплу, выделяющемуся при электролизе, раствор в ванне имеет температуру на $3\text{—}4\text{ град}$ выше, чем поступающий электролит.

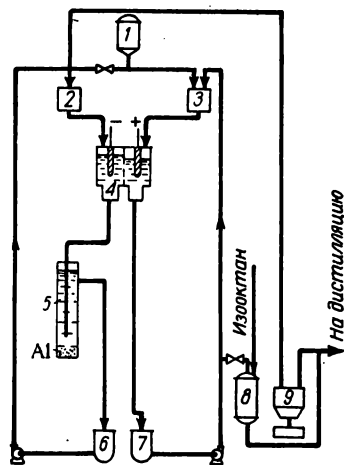


Рис. 146. Схема получения тетраэтилсвинца в электролизере с диафрагмой:

1 — мерник для $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 2 и 3 — мерники соответственно для анолита и католита; 4 — электролизер; 5 — отстойник; 6 и 7 — сборники соответственно для католита и анолита; 8 — сепаратор; 9 — экстрактор.

Анолит сливается в резервный сосуд 7, расположенный ниже электролизера, из которого вновь возвращается в напорный мерник 3. Выходящий из электролизера католит поступает в цилиндрический отстойник 5, где собирается выделившийся при электролизе алюминий, а затем в сборник 6, из которого возвращается в мерник 2. Тепловые потери достаточно велики, и специального охлаждения электролита не требуется, однако при необходимости напорные мерники охлаждаются. При токе 200 а анолит циркулирует 12 ч , после чего его смешивают с изооктаном и смесь охлаждают до 0°C ; анолит при этом разделяется на две фазы. Нижний слой представляет собой $\sim 50\%$ раствор тетраэтилсвинца в изооктане, а верхний слой содержит около 94% $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $2,5\%$ тетраэтилсвинца и около $3,5\%$ изооктана. Таким образом, в результате этой операции отделяется до 70% образовавшегося тетраэтилсвинца. Электролит, который еще содержит свинец, повторно экстрагируют избытком изооктана в три стадии. По завершении экстракции электролит почти полностью освобождается от соединений свинца, имеет состав $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и может быть использован как католит для дальнейшего электролиза.

Экстракт, содержащий тетраэтилсвинец, соединяют с нижней фазой, полученной при охлаждении анолита. Он содержит немного алюминийорганического соединения. Изооктан отгоняют под вакуумом и используют для дальнейшей экстракции. Тетраэтилсвинец очищают перегонкой под вакуумом (остаточное давление $0,5\text{ мм рт. ст.}$ при 45°C). Остаток дистилляции возвращают в цепь экстракции. Для экстракции тетраэтилсвинца может быть также использован алкокситриалкилалюминий [97] или применена предварительная обработка гидридом натрия [98]. В конце электролиза католит имеет состав: 22% $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, 28% $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{F}$ и 50% $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. В эту смесь добавляют $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, в результате чего получают анолит исходного состава, который используют в новом электролизе. Выход тетраэтилсвинца по току достигает 96% .

Комплекс триэтилалюминия с другим компонентом обычно готовят простым смешением исходных веществ в атмосфере инертного газа. В качестве примеси при этом образуется триэтоксидалюминий $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Al}$, незначительные количества которого приводят к нарушению анодного процесса (анод пассивируется). Во избежание этого свежеприготовленный комплекс обрабатывают тетраэтилсвинцом, который растворяет этоксиды и тем самым очищает электролит [90]. Эффективность такой очистки можно иллюстрировать следующим примером. С неочищенным электролитом в первые 10 ч электролиза тетраэтилсвинец не образуется,

а в последующие 5 ч выход по току составляет 16%. С очищенным электролитом уже за первые 5,5 ч электролиза выход тетраэтилсвинца по току достигает 87%.

При электрохимическом методе расход электроэнергии на 1 т тетраэтилсвинца незначителен (1500 кВт·ч), причем свинец используется практически полностью [91]. В этом отношении электрохимический метод получения тетраэтилсвинца имеет определенные преимущества перед химическим методом, где $\frac{3}{4}$ вводимого в реакцию свинца непроизводительно теряются в виде шлама.

Несмотря на все перечисленные преимущества, работа с соединениями триалкилалюминия исключительно неприятна в связи с их высокой реакционной способностью и самовоспламенением на воздухе. Эти обстоятельства существенно ограничивают использование данного метода синтеза металлоорганических соединений для препаративных целей.

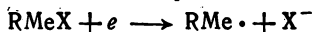
По-видимому, значительно больший интерес представляют сведения [44, 95, 96] о возможности приготовления металлоорганических соединений электролизом с растворимым анодом эфирных растворов анионсодержащих комплексных соединений бора общей формулы $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. В качестве растворителя рекомендуется применять высококипящие эфиры, например диметилловый или диэтиловый эфир этиленгликоля [44, 96]. При этом выход тетраэтилсвинца по току приближается к 100%. Образующийся в процессе электролиза $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ регенерируют, пропуская через него в присутствии катализаторов этилен и водород. Образующийся на аноде тетраэтилсвинец экстрагируют гексаном.

Отмечается также возможность проведения электролиза комплексных соединений бора в водных растворах [44]. Этим методом приготовлены диэтилртуть, триэтилвисмут и тетраэтилсвинец. Аноды из олова и сурьмы пассивируются, и соответствующих металлоорганических соединений не образуется.

2.2. Симметризация смешанных металлоорганических соединений

При электролизе металлоорганических соединений общей формулы RMeX в большинстве случаев протекает восстановление, которое сопровождается отщеплением галогена. Соединения этого типа полярографически активны и изучение их поведения на капельном ртутном катоде посвящено значительное число работ.

Можно считать установленным, что первая стадия восстановления соединений этого типа — образование радикала:

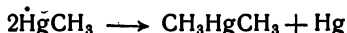


Радикалы взаимодействуют друг с другом, образуя симметричные металлоорганические соединения:

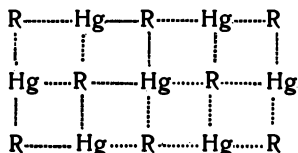


Этот тип катодного процесса обычно известен под названием «симметризации» металлоорганических соединений и может быть использован для получения симметричных металлоорганических соединений из смешанных.

Впервые Краус [105] показал, что при электролизе метилртуть-хлорида в жидком аммиаке на платиновом катоде выделяется темно-серый осадок, обладающий металлической проводимостью. Краус полагал, что он выделил свободный радикал $\cdot\text{HgCH}_3$. Позднее было установлено [106], что выделяющийся осадок легко распадается при нагревании с образованием диметилртути и ртути:



Выяснено, что осадок представляет собой свободные ртутьорганические группы [110] и его структура может быть выражена схемой:

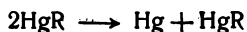


Такие ртутьорганические группы были выделены не только с метильным радикалом, но также с этилом, пропилом, изопропилом, бутилом, фенилом и бензилом.

Интересно отметить, что потенциалы разложения соединений RHgCl в жидком аммиаке при -78°C располагаются в следующий ряд, который существенно отличается от ряда потенциалов разложения реактивов Гриньяра:

R	CH_3	C_2H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{изо-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	C_6H_5	CHCl=CH
Потенциал разложения, в	1,2	1,4	1,75	1,5	1,8	3,7	0,9

Это можно объяснить тем, что в данном случае катодный процесс заключается не в образовании металла, а в восстановлении металлорганического соединения. Разложение ртутьорганических групп протекает главным образом по уравнению:



Эта реакция может быть использована для синтеза симметричных металлорганических соединений. Других побочных реакций, например приводящих к димеру $\text{R}-\text{R}$, практически не наблюдается. Однако проведение электролиза в жидком аммиаке сопряжено с рядом технических трудностей. Значительно проще осуществлять симметризацию в водных растворах, употребив вместо галогенов другие соли, хорошо растворимые в воде.

Так, электролизом 25%-ного водного раствора ацетата метилртути с небольшой добавкой пиридина для улучшения электропроводности на платиновом катоде при плотности тока $0,018 \text{ а/см}^2$

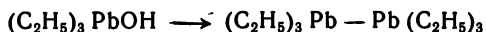
была приготовлена диметилртуть с выходом по току около 90% [108]:



Мельников и Рокитская [109] в своей работе по симметризации ртутьорганических соединений употребляли водные растворы сульфатов, а также соответствующие соли янтарной кислоты.

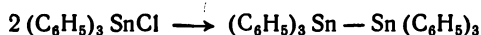
Электрохимическую симметризацию можно проводить в электролизере без диафрагмы. Рекомендуется работать с платиновым анодом и ртутным катодом при комнатной температуре. Плотность тока 0,02—0,03 a/cm^2 . В этих условиях симметризация протекает с выходом 60—90% в зависимости от природы исходного вещества.

Электролизом спиртового раствора гидроокиси триэтилсвинца между свинцовыми электродами при плотности тока 0,01 a/cm^2 с выходом до 90% получен гексаэтилдисвинец [107]:



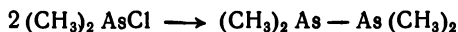
Его, по-видимому, более правильно рассматривать как триэтилсвинец [111].

Совершенно аналогичная реакция наблюдается при электролизе метанольного раствора трифенилоловохлорида [112]:



Однако при попытке электролиза $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ образуется полимер состава $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}]_n$.

Из какодилхлорида аналогичным путем был приготовлен какодил [113]:



Несмотря на то, что сведения по электрохимической симметризации весьма ограничены, имеющиеся примеры показывают, что при надлежащем выборе условий процесс протекает с высоким выходом и несомненно может иметь препаративное значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Tafel, Ber., 39, 3636 (1906). — 2. J. Tafel, Z. Elektrochem., 8, 288 (1902). — 3. C. Scheil, W. Kirst, Z. Elektrochem., 29, 537 (1923). — 4. J. Tafel, Ber., 44, 323 (1911). — 5. T. Arai, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 184 (1959). — 6. H. Law, J. Chem. Soc., 101, 1016 (1912). — 7. J. Mayell, A. Bared, J. Am. Chem. Soc., 35, 421 (1963). — 8. W. Schapss, Ber., 46, 2564 (1913). — 9. T. Arai, T. Oguri, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1017 (1960). — 10. G. Renger, Ber., 44, 337 (1911).
11. J. Haggerty, Trans. Electrochem. Soc., 56, 421 (1929). — 12. Пат. США 1539297, 1925; Chem. Zbl., II, 750 (1925). — 13. Пат. США 1567159, 1925; Chem. Zbl., I, 2052 (1926). — 14. Англ. пат. 845074, 1960; C. A., 55, 4205g (1961). — 15. R. Benesch, R. Benesch, J. Am. Chem. Soc., 73, 3391 (1951). — 16.

- H. Hush, J. Electroanal. Chem., 6, 34 (1963). — 17. A. Kirgman, M. Rieine-Peter, Bull. Soc. chim. France, 1957, 894. — 18. А. П. Томилов, Ю. Д. Смирнов, ЖОХ, 35, 391 (1965). — 19. P. Lanza, L. Griggio, G. Semeraro, Ric. Sci., 26, 230 (1956); 27, 110 (1957). — 20. P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 646, 876 (1955).
21. А. Лебедева, ЖОХ, 18, 1161 (1948). — 22. А. Лебедева, Труды МХТИ им. Ленсовета, вып. 4, 1936, стр. 101. — 23. L. Holleck, D. Marquard, Naturwiss., 49, 468 (1962). — 24. А. П. Томилов, Л. В. Каабак, ЖПХ, 32, 2600 (1959). — 25. Л. В. Каабак, А. П. Томилов, ЖОХ, 33, 2808 (1963). — 26. А. П. Томилов, Л. В. Каабак, С. Л. Варшавский, Журн. ВХО, 8, 703 (1963). — 27. Л. В. Каабак, А. П. Томилов, С. Л. Варшавский, Журн. ВХО, 9, 701 (1964). — 28. О. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, 1960. — 29. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, 1960, стр. 460. — 30. Л. Г. Феоктистов, А. П. Томилов, Ю. Д. Смирнов, М. М. Гольдман, Электрохимия, 1, 887 (1965).
31. R. Kalvoda, Chem. Zvesti, 16, 330 (1962). — 32. Тадзима, Ито, Фукусима, J. Electrochem. Soc. Japan, 23, 395, 342 (1959). — 33. Франц. пат. 760003, 1932. — 34. B. Szilard, Z. Elektrochem., 12, 393 (1906). — 35. А. Крешков, С. Оленин, Авт. свид. 112928, 1958; С. А., 53, 930a (1959). — 36. С. Л. Варшавский, А. П. Томилов, Ю. Д. Смирнов, Журн. ВХО, 7, 598 (1962). — 37. Пат. США 2915440, 1959. — 38. Англ. пат. 845074, 1960; С. А., 55, 4205 (1961). — 39. Пат. США 2960450, 1960. — 40. W. Storchmeier, F. Seifert, Z. Elektrochem., 63, 683 (1959).
41. W. Storchmeier, Z. Elektrochem., 60, 396 (1956). — 42. F. Hein, Z. Elektrochem., 28, 469 (1922). — 43. K. Ziegler, Chem. Techn., 35, 325 (1963). — 44. K. Ziegler, O. Stendel, Ann., 652, 1 (1962). — 45. R. Dessy, G. Handler, J. Am. Chem. Soc., 80, 5824 (1958). — 46. N. Kondyrew, D. Monojew, Ber., 58B, 464 (1925). — 47. N. Kondyrew, A. Ssusi, Ber., 62B, 1856 (1929). — 48. Н. В. Кондырев, ЖОХ, 4, 203 (1934). — 49. J. Nelson, W. Evans, J. Am. Chem. Soc., 39, 82 (1917). — 50. W. Evans, R. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 64, 2865 (1942).
51. Jolibois, Compt. rend., 155, 353 (1912). — 52. C. Duval, Compt. rend., 202, 1184 (1936). — 53. J. Decombe, C. Duval, Compt. rend., 206, 1024 (1938). — 54. W. Evans, F. Lee, J. Am. Chem. Soc., 56, 654 (1934). — 55. W. Evans, F. Lee, C. Lee, ibid., 57, 489 (1935). — 56. W. Evans, E. Field, ibid., 58, 720 (1936). — 57. W. Evans, E. Field, ibid., 58, 2284 (1936). — 58. W. Evans, D. Braithwaite, ibid., 61, 898 (1939). — 59. W. Evans, D. Braithwaite, E. Field, ibid., 62, 534 (1940). — 60. W. Evans, R. Pearson, D. Braithwaite, ibid., 63, 2574 (1941).
61. E. Field, W. Evans, Chem. Ztg., 92, 937 (1935). — 62. Н. Кондырев, ЖРФХО, 52, 17 (1920). — 63. N. Kondyrew, Ber., 58B, 459 (1925). — 64. N. Kondyrew, Ber., 61B, 208 (1928). — 65. Н. Кондырев, ЖРФХО, 60, 545 (1928). — 66. K. Ziegler, H. Lehmkuhl, Angew. Chem., 67, 424 (1955). — 67. Пат. ФРГ 1114330, 1959; С. А., 56, 4524 (1962). — 68. R. Dotzer, Chem. Ind. Tech., 36, 616 (1964). — 69. I. Gillet, J. Electrochem. Soc., 108, 71 (1961). — 70. K. Ziegler, H. Lehmkuhl, Angew. Chem., 67, 424 (1955).
71. H. French, M. Drane, J. Am. Chem. Soc., 52, 4904 (1930). — 72. Англ. пат. 839172, 1960; С. А., 54, 24036 (1960). — 73. Англ. пат. 882005, 1960. — 74. Пат. США 3007858, 1959; С. А., 56, 4526 (1962). — 75. Пат. США 3118825, 1964. — 76. Пат. США 3131135, 1964. — 77. Пат. США 3100181, 1963. — 78. Пат. США 3079311, 1963; РЖХим, 23Н125П (1964). — 79. F. Hein, Z. anorg. Chem., 141, 161 (1924). — 80. F. Hein, Z. anorg. Chem., 158, 153 (1926).
81. Англ. пат. 797093, 1958; С. А., 53, 930 (1959). — 82. Пат. ФРГ 1046617, 1958; С. А., 55, 383 (1961). — 83. H. Lehmkuhl, W. Grifme, Chem. Ing.

Литература

- Tech., 35, 332 (1963). — 84. Англ. пат. 814609, 1959; С. А., 53, 17733с (1959). — 85. Пат. США 3028318, 1962; РЖХим, 15Н47П (1963). — 86. Пат. США 3028320, 1962; РЖХим, 15Н58П (1963). — 87. Пат. США 3088885, 1963. — 88. Англ. пат. 848364, 1960; С. А., 55, 5199 (1961). — 89. Пат. США 3069334, 1962. — 90. Пат. США 2944948, 1960; С. А., 54, 20591 (1960).
91. Chem. Age, 81, 1047 (1959). — 92. Англ. пат. 842090, 1960; С. А., 55, 5199е (1961). — 93. Пат. ФРГ 1166196, 1960. — 94. Англ. пат. 846393, 1961. — 95. Англ. пат. 895457, 1962; J. Appl. Chem., 13, ii 389 (1963). — 96. Пат. США 3028325; С. А., 57, 4471 (1962). — 97. Англ. пат. 864394, 1961. — 98. Пат. ФРГ 1120448, 1961. — 99. Пат. ФРГ 1127900, 1962. — 100. Пат. США 3028022, 1962; С. А., 57, 9, 11235 (1962).
101. Пат. США 3028319, 1962. — 102. Пат. ФРГ 1150078, 1963. — 103. W. Podbush, J. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 51, 638 (1929). — 104. L. Gaddum, H. French, J. Am. Chem. Soc., 49, 1295 (1927). — 105. Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 35, 1732 (1913). — 106. F. Rice, B. Evering, J. Am. Chem. Soc., 56, 2105 (1934). — 107. T. Midgley, G. Hochwalt, G. Calingaert, J. Am. Chem. Soc., 45, 1821 (1923). — 108. J. Maynard, H. Howard, J. Chem. Soc., 123, 960 (1923). — 109. Н. Мельников, М. Рокицкая, ЖОХ, 7, 2596 (1937). — 110. B. Gowenlock, J. Trofman, J. Chem. Soc., 1957, 2114.
111. F. Hein, A. Klein, Ber., 71, 2381 (1938). — 112. L. Riccoboni, Atti ist Veneto sci., 96, II, 183 (1937). — 113. W. Dehn, Am. Chem. J., 40, 97 (1908); 33, 119 (1905). — 114. I. Kolthoff, C. Barnum, J. Am. Chem. Soc., 62, 3061 (1940). — 115. W. Stricks, I. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 74, 4646 (1952). — 116. R. Brdicka, Z. Elektrochem., 48, 278 (1942). — 117. Chem. Eng., 72, 249 (1965). — 118. Пат. США 3180810, 1965; РЖХим, 14П260П (1966).
-

Глава XII

РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ, ИОНОВ И ИОН-РАДИКАЛОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

При электролизе органических соединений на поверхности электродов после перехода электрона может происходить образование реакционных частиц, обладающих неспаренным электроном (радикалов) или несущих электрический заряд (ионов). Свойствами этих частиц обусловлен ряд весьма своеобразных реакций, которые заслуживают самостоятельного рассмотрения.

Свободные радикалы возникают при разряде органических ионов, образующихся при диссоциации ионизируемых органических веществ, при анодном окислении солей карбоновых кислот



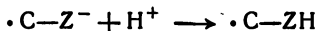
или при восстановлении катионов четвертичных солей аммония



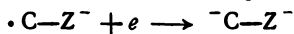
Первой стадией электровосстановления кратных связей ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{O}$ и т. п.) может быть образование ион-радикала:



Протонизация такого ион-радикала приводит к образованию свободного радикала:



При дальнейшем восстановлении ион-радикала образуется ион:



В некоторых случаях образование иона протекает в одну стадию, без промежуточного образования ион-радикала:

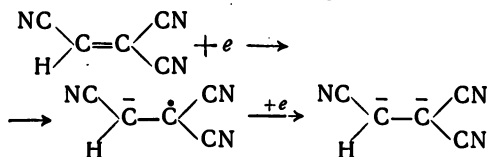


Среди рассмотренных типов реакционных частиц наиболее устойчивыми являются ион-радикалы, возникновение которых при электровосстановлении органических соединений в апротонных растворителях легко можно обнаружить методом ЭПР [1, 3].

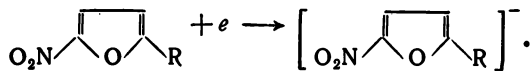
На рис. 147 представлена электролитическая ячейка, которую помещают непосредственно в резонансную кювету. Электролиз проводят на ртутном катоде при контролируемом потенциале. Для образования ион-радикалов потенциал ртутного катода поддерживают близким к потенциалу первой волны. В качестве электролита обычно используют перхлорат тетрабутиламмония в растворе диметилформамида или ацетонитрила. Учитывая, что некоторые ион-радикалы легко взаимодействуют с донорами протонов, соль и растворитель следует тщательно обезводить.

Методом ЭПР удалось показать, что во многих электродных процессах в качестве первой стадии происходит образование ион-радикала. Например, первой ступенью электровосстановления нитробензола является образование ион-радикала $\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)^-$ [1—3]. Совершенно аналогично протекает восстановление других нитросоединений, например динитробензола [3, 43], алифатических нитросоединений [4, 41, 42].

Большое количество ион-радикалов обнаружено при электровосстановлении нитрилов [5]. Так трицианэтилен может присоединять один и два электрона. В результате восстановления образуются соответственно ион-радикал и бианион:



Анион-радикалы электрохимическим путем удалось получить при восстановлении на ртутном катоде ряда 5-нитрофуранов [6]:



где $\text{R} = \text{H}, \text{COO}^-, (\text{COOC}_2\text{H}_5), \text{CHO}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}=\text{CHCOOH}$

Установлено, что анион-радикалы производных 5-нитрофурана менее стабильны, чем анионы ряда нитробензола, поэтому их получение сопряжено со значительно большими экспериментальными трудностями; продолжительность жизни анион-радикалов производных 5-нитрофурана 0,1—1 сек.

Многочисленные анион-радикалы получают при электровосстановлении ароматических кетонов в среде диметилформамида [7, 8]. Например, ацетофенон при потенциале $\sim 2-2,6$ в образует

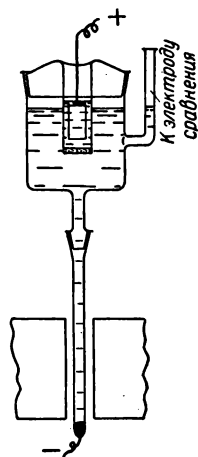
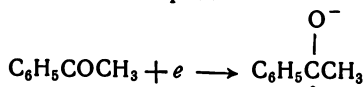
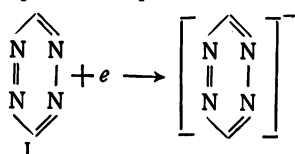


Рис. 147. Электрохимическая ячейка для обнаружения ион-радикалов методом ЭПР.

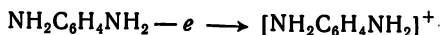
сравнительно устойчивый анион-радикал:



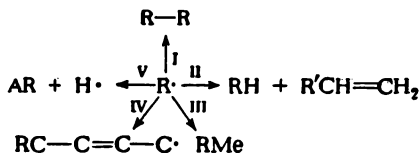
Однозарядные анион-радикалы получены восстановлением в диметилсульфоксиде некоторых азотсодержащих гетероциклических соединений [9], таких как *симм*-тетразин (I), пирадин, фталазин, пиразин и феназин, а также при электровосстановлении N-алкил-пиридинов [10] и некоторых их производных [11, 12]:



Наконец, следует отметить возможность образования устойчивых катион-радикалов на платиновом аноде [13—15] при окислении аминов. В качестве примера можно привести окисление *n*-фенилендиамина, протекающее в ацетонитриле по уравнению:



Образующиеся при электродных процессах ионы и ион-радикалы благодаря своей высокой реакционной способности вступают в многочисленные реакции, главными из которых являются димеризация (I), диспропорционирование (II), взаимодействие с материалом электрода (III) и веществами — акцепторами свободных радикалов, например с диенами, (IV), в качестве акцептора радикалов может выступать растворитель (V). Если обозначить реакционную частицу R·, то перечисленные реакции схематически могут быть представлены в следующем виде:

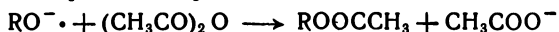


Большинство из этих реакций нами рассмотрены выше в отдельных главах. Вместе с тем осталось незатронутым взаимодействие реакционных частиц с акцепторами, содержащими диеновые связи, активный водород и т. п. Эти реакции, приводящие к образованию новых веществ, иногда даже к получению полимеров, несомненно представляют значительный препаративный интерес. Исследование реакций подобного типа началось лишь в последнее время, и совершенно естественно, что количество публикаций весьма ограничено. Несмотря на это, нам представляется крайне

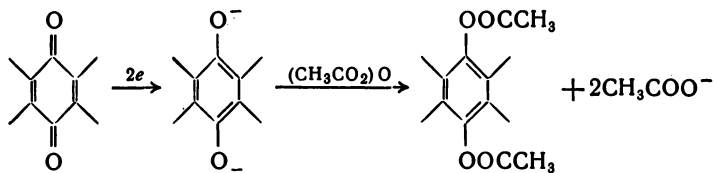
важным рассмотреть в отдельной главе реакции электрохимически активных реакционных частиц с органическими веществами, чтобы показать препаративные возможности этого нового направления органического электросинтеза.

1. РЕАКЦИИ ИОНОВ И ИОН-РАДИКАЛОВ

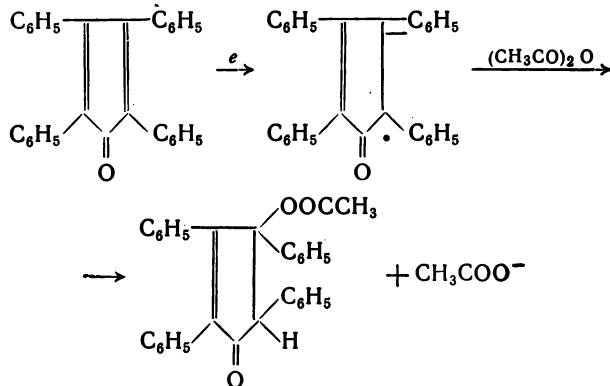
Изучая электровосстановление многочисленных ароматических альдегидов и хинонов, Гивен и сотрудники [16] нашли, что эти соединения обычно восстанавливаются на капельном ртутном катоде в безводном диметилформамиде в две стадии, каждая из которых соответствует присоединению одного электрода. В присутствии уксусного ангидрида вторая волна полностью подавляется. Было высказано предположение, что подавление второй волны обусловлено ацелированием образующегося после присоединения одного электрона ион-радикала:



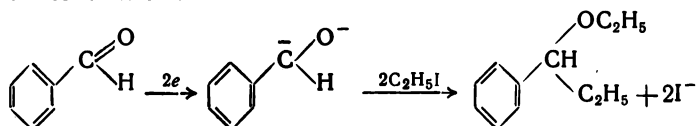
Допускается возможность аналогичной реакции для случая восстановления хинонов [3]:



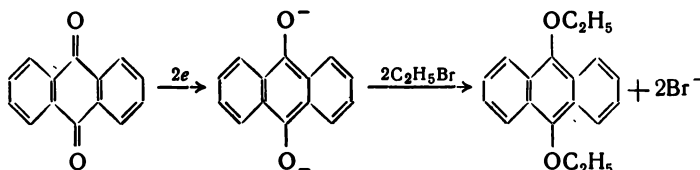
Имеются сведения о препаративном использовании реакции этого типа. Например, электровосстановлением тетрафенилциклопентадиенона в диметилформамиде в присутствии уксусного ангидрида был приготовлен 3-ацетилтетрафенилциклопентенон, образование которого по аналогии с представленными выше схемами может быть описано уравнением [17]:



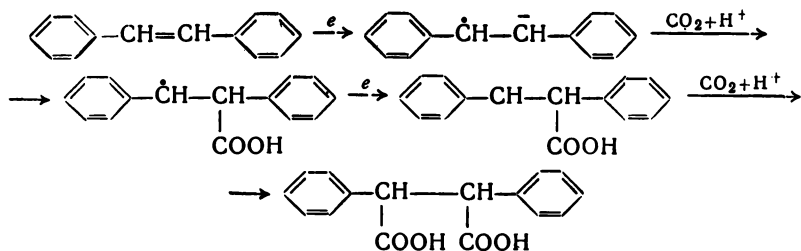
При электролизе смеси бензальдегида и иодистого этила, насыщенного иодистым тетраэтиламмонием, в качестве одного из продуктов получается этиловый эфир этилфенилкарбинола [18]. С таким же успехом вместо иодистого этила можно использовать иодистый метил. Автор, изучавший эту реакцию, не обсуждает механизма данного процесса. По-видимому, такое этилирование обусловлено взаимодействием возникающих на катоде бианионов с иодистым этилом:



Аналогично протекает взаимодействие бромистого этила с ионами, образующимися при электровосстановлении антрахинона [19]:

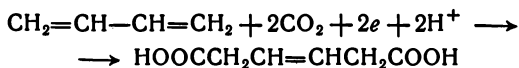


Вавзонеком и сотрудниками [20, 21] исследовано взаимодействие анион-радикалов с углекислым газом. Анион-радикалы, возникающие при электровосстановлении стильбена, образуют с углекислым газом дифенилянтарную кислоту. Реакция протекает ступенчато и общий ход процесса может быть выражен схемой:



Реакции присоединения двуокиси углерода к органическим ион-радикалам с образованием дикарбоновых кислот наблюдались и при восстановлении некоторых других углеводородов. Например, из нафталина получен 1,4-дикарбокси-1,4-дигидронафталин, из фенантрена — 9,10-дикарбокси-9,10-дигидрофенантрен. По-видимому, на аналогичной реакции основан электрохимический метод получения дигидромуконовой кислоты при электролизе раствора

бутадиена в безводном диметилформамиде в присутствии углекислого газа [22]:

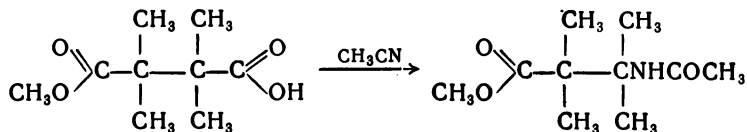


Интересная реакция наблюдается при электрохимическом окислении некоторых ароматических углеводородов в присутствии солей карбоновых кислот. Так как потенциал окисления ароматических углеводородов лежит в области менее положительных потенциалов, чем это необходимо для разряда анионов карбоновых кислот, образование свободных радикалов при реакции Кольбе в данном случае исключено. Образование ацетоксильных производных может быть объяснено реакцией



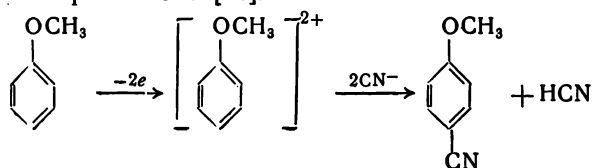
Эта реакция была с успехом использована для синтеза 1-ацетоксинафталина (с выходом 30%) из нафталина и смеси *o*- и *n*-ацетоксианизолов (с выходом 40%) из анизолола [23]. Электролиз проводили на платиновом аноде при потенциале $\sim 1,5$ в и концентрации ароматического соединения 0,25 моль/л в уксусной кислоте с добавкой 0,5 моль/л ацетата натрия и 2—3% воды для увеличения электропроводности.

Эберсон и Ниберг [24] электрохимическим путем осуществили процесс, аналогичный реакции Риттера, синтезировав N-алкилацетамиды формулы RNHCOCH_3 электролизом раствора карбоновой кислоты в ацетонитриле, содержащем небольшое количество воды. Предполагается, что механизм реакции заключается в атаке свободной пары электронов нитрильной группы карбониевым ионом, образующимся в результате электродного процесса. Этим методом из триметилацетата и ацетонитрила синтезирован N-трет-бутилацетамид с выходом около 40% по выделенному продукту. Аналогично из монометилового эфира тетраметилантарной кислоты в ацетонитриле с выходом 25% приготовлен монометилвый эфир N-ацетил-2,2,3,3-тетраметил-β-аланина, т. е. производное до сих пор не известной аминокислоты:



Электролизом раствора цианида натрия в безводном этаноле на аноде можно осуществить цианирование анизолола [75]. Так как реакция окисления иона цианида протекает при более положительном

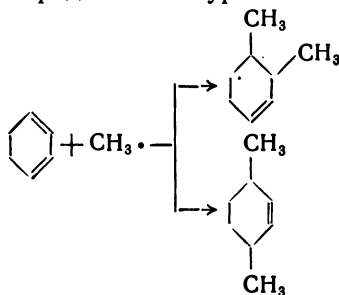
потенциале, чем окисление бензольного ядра, есть основания полагать, что цианирование протекает через промежуточную стадию образования карбкатиона [76]:



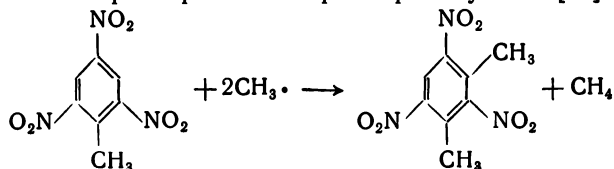
Очевидно, по такому же механизму протекает ацетоксилирование нафталина при анодном окислении его в растворе ацетата [77].

2. РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Свободные радикалы, возникающие при электролизе карбоновых кислот, обладают достаточной реакционной способностью и могут реагировать со многими веществами. На этой реакции основаны довольно многочисленные примеры алкилирования органических соединений. Так, описан процесс электрохимического введения в ядро пиридина метоксиэтильного остатка [25]. Для проведения реакции подвергают электролизу смесь пиридина и $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ между платиновыми электродами. Из продуктов электролиза выделяют 2-метоксиэтилпиридин. В аналогичных условиях при электролизе метанольного раствора ацетата калия в присутствии циклогексадиена наблюдается *цис*- и *транс*-присоединение метильных радикалов в положение 1,2 и 1,4, т. е. реакция может быть представлена уравнением [26]:



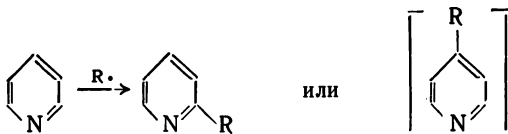
Метильный радикал, образующийся при электролизе ацетата натрия, способен реагировать с тринитротолуолом [27]:



2. Реакции свободных радикалов

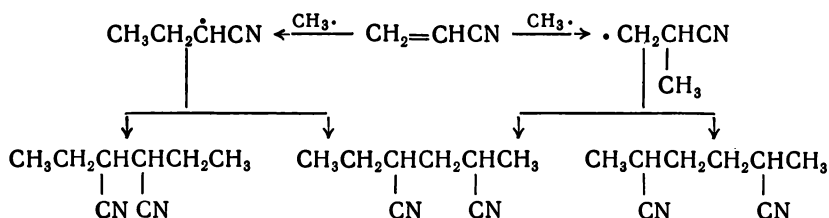
Образование тринитро-*м*-крезола протекает с выходом около 9% при электролизе безводной уксусной кислоты, насыщенной ацетатом натрия, в которой растворен тринитротолуол.

При электролизе растворов карбоновых кислот в пиридине происходит алкилирование пиридинового кольца

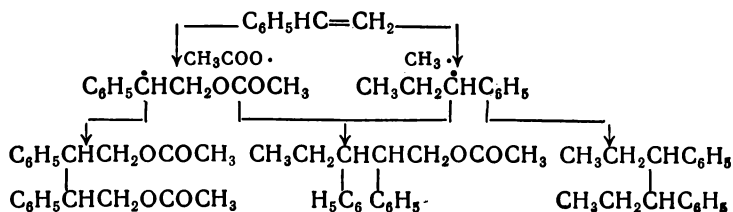


Такое алкилирование пиридинового кольца наблюдается при электролизе солей пропионовой, масляной [28] и бензойной кислот [29]. Выход продуктов алкилирования не превышает 15% [30].

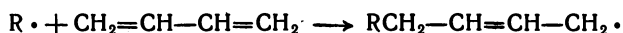
В аналогичных условиях можно осуществить метилирование акрилонитрила [31]. В результате реакции образуется смесь димерных продуктов:



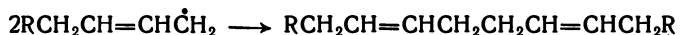
Если подвергнуть электролизу раствор ацетата натрия в уксусной кислоте в присутствии стирола [28, 31], то образуются продукты присоединения не только метильных, но и ацетатных радикалов. Совокупность протекающих процессов может быть выражена уравнениями:



Наибольший как теоретический, так и практический интерес представляют процессы, протекающие в результате присоединения радикалов, которые образуются при электросинтезе Кольбе, к бутадиену. Эта реакция приводит к образованию димерных продуктов и известна под названием «электрохимической аддитивной димеризации». В общем виде реакцию аддитивной димеризации можно представить следующей схемой. Радикал, возникающий при электросинтезе Кольбе, взаимодействует с молекулой бутадиена:



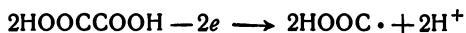
Образующиеся при этом новые радикалы десорбируются с катода и димеризуются:



Реакция аддитивной димеризации была широко использована для синтеза эфиров высокомолекулярных непредельных дикарбоновых кислот. Исходным сырьем для проведения реакции этого типа служат моноэфир двухосновной кислоты и бутадиен.

Впервые электрохимическая аддитивная димеризация была описана Линдсеем и Петерсоном [32, 33], которые, используя эту реакцию, провели синтез ненасыщенных углеводородов, дикарбоновых кислот и щелочных солей карбоновых кислот. Электролиз осуществляли при температуре 0—15°С в метанольном растворе на платиновом аноде. Дальнейшие исследователи проводили электролиз примерно в тех же условиях. Электролизом метанольного раствора уксусной кислоты, ацетата калия и бутадиена с выходом до 58% была получена смесь диенов C₁₀, из которых главная часть приходилась на 3,7-декадиен. Из трифторуксусной кислоты и бутадиена приготовлен 1,1,1,10,10,10-гексафтор-3,7-декадиен, из моноэфира щавелевой кислоты и бутадиена — эфир себаценовой кислоты. Аналогично ведут себя моноэфиры малеиновой, янтарной и адипиновой кислот.

В дальнейших исследованиях [26, 34—40] реакция аддитивной димеризации была подвергнута тщательному изучению. Наиболее интересный с теоретической точки зрения вид аддитивной димеризации наблюдается при электролизе метанольного раствора щавелевой кислоты и бутадиена [38], когда на аноде разряжаются анионы щавелевой кислоты:



Образующиеся карбоксильные радикалы присоединяются к бутадиену по реакциям, рассмотренным выше. Главным продуктом электролиза является 2,6-октадиен-1,8-дикарбоновая кислота, выход которой достигает 40% в расчете на израсходованную щавелевую кислоту.

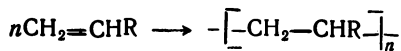
С количественной точки зрения достаточно обстоятельно исследована аддитивная димеризация, протекающая при электролизе моноэфира адипиновой кислоты и бутадиена [36—40]. Основными продуктами электролиза являются эфиры 6-додецен-1,12-дикарбоновой (C_{14}) и 6,10-гексадекадиен-1,16-дикарбоновой кислот (C_{18}), образующиеся в результате присоединения радикалов соответственно к одной и к двум молекулам бутадиена. Основные факторы, определяющие выход ненасыщенных эфиров, — концентрация бутадиена в растворе и анодная плотность тока. Выход диэфиров C_{14} и C_{18} повышается с уменьшением анодной плотности тока. Это можно объяснить тем, что при низких плотностях тока скорости образования радикалов $R\cdot$ в результате электрохимической реакции и бутенильных радикалов соизмеримы. При увеличении анодной плотности тока концентрация $R\cdot$ в приэлектродном слое возрастает, что при прочих равных условиях благоприятствует рекомбинации этих радикалов в диметилсебацинат. Выход аддитивных димеров при этом понижается. Соотношение между количествами диэфиров C_{14} и C_{18} мало зависит от плотности тока. Увеличение концентрации бутадиена в растворе приводит к повышению выхода непредельных эфиров, что объясняется увеличением вероятности встречи радикалов $R\cdot$ с молекулами бутадиена. Соотношение между количествами диэфиров C_{14} и C_{18} при этом остается постоянным.

В оптимальных условиях проведения электролиза (состав раствора: 25 вес. ч. монометиладипината, 4,4 вес. ч. КОН, 60 вес. ч. бутадиена, 130 вес. ч. метанола; температура от -10 до -15°C ; анодная плотность тока $0,65 \text{ а/см}^2$) суммарный выход ненасыщенных эфиров составляет 88% по веществу (в расчете на проореагировавший моноэфир) и 44% по току, из них 63% диэфира C_{14} и 25% диэфира C_{18} .

Исследование стереохимии реакции аддитивной димеризации показывает, что акцепторы радикалов адсорбируются на поверхности электрода в наиболее стабильной конформации, которая и атакуется радикалом. Это подтверждается образованием *транс*-изомеров при 1,4-присоединении к бутадиену и только *цис*-1,4-изомеров — к изопрену [26].

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Среди различных методов получения полимеров наиболее распространены процессы аддитивной полимеризации [44]:



Образование таких полимеров может быть иницировано свободными радикалами или ионами (катионами, анионами),

В зависимости от вида частиц, инициирующих полимеризацию, образование полимера может протекать по радикальному или ионному механизмам. Оба типа полимеризации могут быть осуществлены электрохимическим путем [45].

При электролизе органических соединений часто наблюдается образование высокомолекулярных продуктов — смол. Обычно осмоление является нежелательным побочным процессом, который уменьшает выход основного продукта и служит причиной ряда затруднений при его выделении и очистке.

Идея использования электролиза с целью получения высокомолекулярных продуктов была выдвинута еще в 1918 г. и зафиксирована в английском патенте [46]. В дальнейшем эта идея получила свое развитие в ряде работ, в которых свободные радикалы или ион-радикалы, возникающие при электролизе, инициировали процессы полимеризации мономеров, добавляемых в раствор.

Все опубликованные работы по электрохимическому инициированию полимеризации относятся к попыткам получить карбоцепные полимеры, т. е. полимеры, основная цепь макромолекулы которых построена из атомов углерода. Из всех изученных до настоящего времени реакций электрохимического инициирования полимеризации достоверно по радикальному механизму протекают реакции, инициируемые на аноде при электролизе солей карбоновых кислот [47]. В остальных случаях реакция инициирования, очевидно, протекает по ионному механизму.

Основная трудность, возникающая при электрохимическом инициировании — радикальной полимеризации, состоит в том, что образующиеся в результате электродной реакции свободные радикалы обладают большей склонностью к димеризации или к взаимодействию с растворителем, чем к соединению с мономером. Когда удастся создать условия, при которых свободный радикал встречается с мономером, могут образоваться высокомолекулярные продукты. Таким образом, задача сводится к получению на электроде свободного радикала с запасом энергии и продолжительностью существования, достаточными для встречи и взаимодействия с молекулой мономера. Эти же трудности в известной мере можно отнести и к случаю ионной полимеризации, правда, стабильность иона (или ион-радикала), как правило, выше, и благодаря электрическому заряду больше вероятность десорбции реакционной частицы в глубь раствора.

3.1. Полимеризация метилметакрилата

Опубликовано несколько исследований по электрохимическому инициированию полимеризации метилметакрилата, которое, по-видимому, впервые начали изучать Диннен, Свен и Вильсон [48] в 1949 г. Положительные результаты при инициировании

полимеризации метилметакрилата были достигнуты лишь на катоде. Процесс изучался в сернокислом электролите на различных катодах (Hg, Pb, Sn, Pt, Bi, Fe, Al). В этих опытах были обнаружены полимерные продукты.

Парравано [49], изучая полимеризацию метилметакрилата при электролизе на различных катодах, установил зависимость скорости образования полиметилметакрилата от материала катода, связав ее с величиной перенапряжения водорода на катоде. Электролиз проводился в 0,1 н. растворе H_2SO_4 при катодной плотности тока $2,57 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$ и температуре 24°C . Получены следующие данные:

Материал катода	Pt	Pd	Cu	Ni	Zn	Pb	Hg
Время образования полимера, ч	> 24	> 24	20	18	6	2	1,5
Перенапряжение водорода, в	0,07	—	0,58	0,74	0,75	1,09	—

По мнению Парравано, полимеризацию инициируют свободные радикалы водорода.

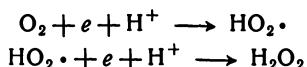
Данные Парравано о зависимости скорости образования полиметилметакрилата от природы материала катода подтверждены работами Керна и Квеста [50].

Цветков [51] при изучении катодной полимеризации метилметакрилата подобно Вильсону исходил из представления, что полимеризация метилметакрилата обуславливается атомарным водородом и протекает по радикально-цепному механизму. Установлено, что повышение плотности тока и температуры реакционной среды приводит к ускорению полимеризации. Степень полимеризации получаемых полимеров возрастает при снижении катодной плотности тока, тогда как изменение температуры от 0 до 40°C не оказывает на нее существенного влияния. Перемешивание реакционной смеси в ходе электролиза ведет к замедлению процесса и к значительному снижению глубины полимеризации. Интенсивное перемешивание (скорость мешалки 700 об/мин) подавляет образование полимера, что, вероятно, связано с нарушением условий зарождения и роста цепи полимера, происходящего у поверхности электрода. После выключения электрического тока полимеризация продолжается длительное время практически до исчерпания мономера. Выход полимера в результате пост-полимеризации зависит от продолжительности предварительного электролиза.

В последующих работах механизм инициирования полимеризации метилметакрилата был подвергнут более тщательному исследованию. Федоровой, Ли Го-Дун и Шелепиным [52] было показано, что в кислом растворе на свинцовом катоде полимеризация метилметакрилата инициируется не атомарным водородом, а обусловлена катодным восстановлением перекисных соединений, образующихся в метилметакрилате, который находился в контакте

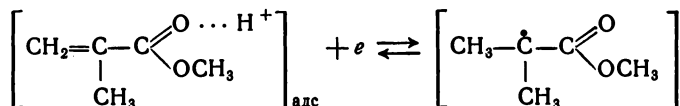
с воздухом. Такой же эффект наблюдается при добавлении перекиси водорода к водному раствору метилметакрилата. Метилметакрилат, очищенный от следов перекисных соединений путем двукратной перегонки в токе азота при пониженном давлении, не полимеризуется в водном растворе серной кислоты даже при длительном электролизе.

В некоторых условиях полимеризация метилметакрилата может быть инициирована за счет электровосстановления кислорода [53] до перекиси водорода, протекающего на ртутном катоде в кислой среде по стадиям:



Экспериментально показано, что кислород оказывает двойное действие на полимеризацию метилметакрилата. С одной стороны, кислород ингибирует процесс, а с другой стороны, — участвует в его инициировании, вероятно, через радикалы $\text{HO}_2 \cdot$. Ввиду этого при заметной концентрации кислорода в растворе полимеризация не идет. Полимер образуется при концентрации кислорода в растворе в пределах $6,25 \cdot 10^{-6}$ — $1,25 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Полиметилметакрилат, полученный в этих условиях, имеет молекулярный вес $2,5 \cdot 10^6$ — $3,0 \cdot 10^6$.

При исследовании емкости двойного электрического слоя на капельном ртутном катоде в присутствии метилметакрилата было установлено [54], что полимеризация метилметакрилата инициируется радикалами, образующимися в результате обратимого электрохимического процесса:



Адсорбированные атомы водорода не участвуют в процессе инициирования полимеризации. Это подтверждает полное прекра-

Таблица 63

Зависимость выхода полиметилметакрилата
от материала электродов

Материал электродов		Выход полимера за 24 ч, г	Молекулярный вес, $\text{M} \cdot 10^{-6}$
анод	катод		
Уголь	Уголь	2,43	4,5
Платина	Платина	2,20	2,8
Свинец	Свинец	0,17	—
Ртуть	Уголь	0,00	—
Уголь	Ртуть	2,15	—

Т а б л и ц а 64

Зависимость выхода полиметилметакрилата
от природы растворителя

Растворитель	Продолжительность реакции, ч	Выход полимера, г	Молекулярный вес, $M \cdot 10^{-5}$
Анилин	21	0,01	—
Пиридин	21	0,53	—
Диэтиламин	20	1,50	0,50
Триэтилентетрамин	20	2,30	1,42
Диметилсульфоксид	24	2,42	4,50
Этилендиамидрин	20	2,50	—
Диметилформамид	21	3,96	4,20

шение образования полимера при добавлении нейтральной соли, например Li_2SO_4 , вызывающей лишь незначительное изменение pH раствора.

Фунт и Ю [55] осуществили электрохимическое инициирование полимеризации метилметакрилата в гомогенной среде. Однако, поскольку они проводили электролиз без диафрагмы, какой-либо вывод о механизме процесса сделать трудно. Тем не менее полученные ими данные достаточно наглядно иллюстрируют роль материала электродов в данном процессе (табл. 63).

Выход полимера существенно зависит от природы электролита и растворителя (табл. 64). Наилучшие результаты получены в растворах хлорида алюминия и ацетата аммония.

Нетрудно видеть, что чем меньше выражены протонодонорные свойства раствора, тем больше образуется полимера и тем выше его молекулярный вес. Молекулярный вес полимера существенно зависит от тока, точнее от его плотности (рис. 148). Такая зависимость, по-видимому, в значительной степени позволяет регулировать реакцию полимеризации и получать полимер с заданными свойствами.

По мнению Фунта и Ю [55], полимеризация метилметакрилата инициируется неорганическими радикалами.

По-видимому, полиметилметакрилат может быть также получен при прохождении электрического тока через сухой мономер (при напряжении 500—1000 в). В этом процессе стальной анод покрывается пленкой, обладающей высокой диэлектрической постоянной [56].

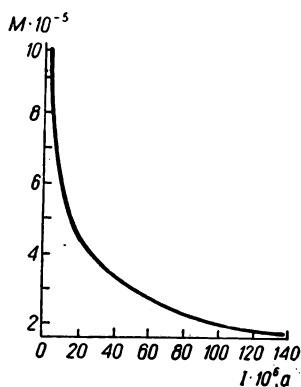
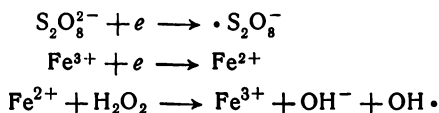


Рис. 148. Зависимость молекулярного веса полиметилметакрилата от тока.

3.2. Полимеризация акрилонитрила

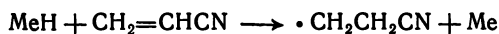
Попытки инициировать полимеризацию акрилонитрила на аноде не дали удовлетворительных результатов. Ничтожное количество полимерного продукта было получено при электролизе растворов ацетата или пропионата в соответствующих безводных кислотах в присутствии акрилонитрила [57].

Более ощутимые результаты достигнуты при катодном инициировании полимеризации акрилонитрила. Для этой цели использованы такие добавки, как персульфат, а также перекись водорода в присутствии соли трехвалентного железа. Предполагалось, что реакцию полимеризации акрилонитрила могут инициировать свободные радикалы, образовавшиеся в результате следующих реакций:

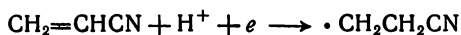


Смесь ионов двухвалентного железа с перекисью водорода известна под названием реактива Фентона и широко применяется как источник свободных гидроксильных радикалов [58]. Восстановление проводили на ртутном, платиновом и вращающемся графитовом катодах. Наилучшие результаты были достигнуты на платиновом или графитовом катодах при электролизе раствора акрилонитрила в присутствии соли трехвалентного железа и перекиси водорода [59], когда концентрация ионов трехвалентного железа в 200 раз превышала концентрацию перекисного соединения. Вращающийся катод позволяет избежать образования пленки полимера на его поверхности. Плотность тока на катоде не должна превышать $3 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$.

Зависимость выхода полимеров от материала катода изучалась Вильсоном [59], а также Керном и Квестом [50]. Авторы этих работ утверждают, что полимеризация инициируется адсорбированными на поверхности катодов водородными радикалами:



Образовавшийся свободный радикал десорбируется в объем электролита и там вызывает полимеризацию. Авторы необоснованно принимают одинаковый механизм полимеризации для катодов с высоким и с низким перенапряжением водорода. Известно, что на ртути, например, не может существовать высоких концентраций атомарного водорода [60], поэтому, вероятно, в этом случае механизм полимеризации иной:



3. Электрохимическое инициирование процессов полимеризации

Предложенный Вильсоном механизм, возможно, реализуется на катодах с низким перенапряжением водорода, например на платине.

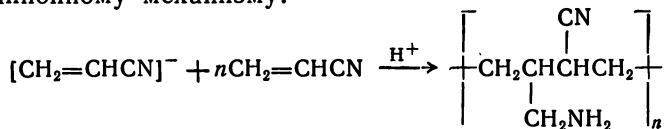
В слабых водных растворах соляной кислоты (0,1 н.) при низких катодных плотностях тока ($1,5 \cdot 10^{-3}$ а/см²) на ртути, свинце, железе и платине были получены полимеры акрилонитрила [50].

Полимеризаций акрилонитрила в водном растворе под действием амальгамы натрия не наблюдается, однако в безводном диметилформамиде амальгама натрия вызывает образование полимерных продуктов с молекулярным весом 4100—5430 [49].

Полимеризацию акрилонитрила можно осуществить в отсутствие дополнительного растворителя [61] путем электролиза 0,01 М раствора перхлората тетраэтиламмония в безводном акрилонитриле. Ввиду малой электропроводности раствора напряжение на электролизере достигает 110 в. Сразу же после включения тока раствор мутнеет за счет осаждения полимера, образование которого инициируется этильными радикалами, возникающими на катоде при разрядке ионов тетраэтиламмония.

Достаточно эффективно может быть инициирована полимеризация акрилонитрила в неводных растворах, например в диметилформамиде [62, 63]. Полярнографически акрилонитрил хорошо восстанавливается в растворе диметилформамида, содержащем около 5% воды (рис. 149, кривая 1). По мере уменьшения концентрации воды в растворе диффузионный участок полярограммы уменьшается и становится слабо выраженным (рис. 149, кривая 2). Число электронов, участвующих в процессе, снижается до 0,2—0,1 на 1 моль акрилонитрила. В этих условиях начинает образовываться янтарно-желтый полимер, молекулярный вес которого 1700—2000.

Предполагают, что полимеризация акрилонитрила в данном случае протекает с частичным восстановлением нитрильной группы по анионному механизму:



Полимеризация акрилонитрила может быть инициирована также при разряде на аноде таких анионов, как ClO_4^- и BF_4^- [47].

Установлено, что в процессе электрохимического инициирования полимеризации акрилонитрила важную роль играют

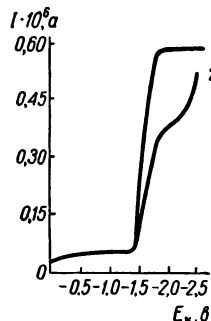
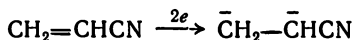


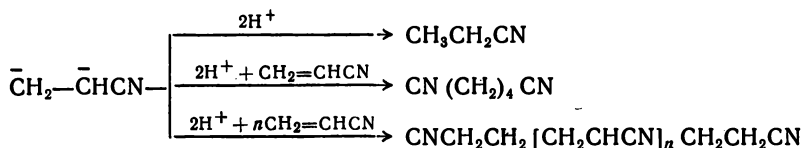
Рис. 149. Полярнограммы акрилонитрила:

1 — в воде; 2 — в диметилформамиде.

протонодонорные свойства растворителя, в котором осуществляется электролиз [64]. В сухом диметилформамиде свободные протоны практически отсутствуют и основным продуктом катодного процесса является полимер. По мере увеличения содержания воды в растворе, т. е. при увеличении концентрации свободных протонов, выход полимера уменьшается в основном благодаря образованию димера, и при достаточно высокой концентрации донора протонов основным продуктом восстановления становится мономерный продукт — пропионитрил (см. гл. III, 3.1). Такая зависимость находит удовлетворительное объяснение при допущении, что полимеризация и димеризация протекают по ионному механизму, а именно первой ступенью восстановления является присоединение молекулой акрилонитрила двух электронов и образование бианиона:



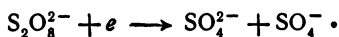
Бианион может реагировать следующим образом:



Нетрудно видеть, что соотношение между этими возможными реакциями бианиона определяется концентрацией доноров протона в растворе.

3.3. Полимеризация акриламида

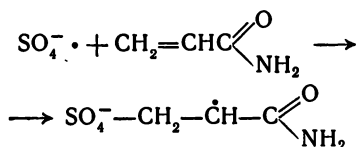
Скобец и Нестюк [65] инициировали реакцию полимеризации акриламида электрохимическим восстановлением персульфата:



Полимеризация инициируется ион-радикалом $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Иницирование полимеризации акриламида осуществлено на платине, никеле и амальгамированном серебре. Установлено, что скорость процесса полимеризации и молекулярный вес полимера существенно зависят от катодной плотности тока (рис. 150). Наконец, интересно отметить, что в процессе электрохимического инициирования полимеризации важное значение имеет отношение объема электролита к поверхности электрода, т. е. толщина слоя электролита.

Применение для инициирования полимеризации ион-радикалов $\text{SO}_4^{\cdot-}$ оказалось более эффективным, чем непосредственное

восстановление акриламида. Это можно объяснить тем, что заряженные ион-радикалы $\text{SO}_4^{\cdot-}$ не взаимодействуют между собой и, являясь достаточно устойчивыми, могут переходить в глубь раствора. Ион-радикал $\text{SO}_4^{\cdot-}$ на поверхности электрода или в глубине раствора атакует β -углеродный атом акриламида, который обладает некоторым избыточным положительным зарядом:



Далее протекает рост цепи по системе «голова к хвосту». Вероятность столкновения образовавшихся одноименно заряженных коротких радикалов гораздо меньше, чем незаряженных, что обеспечивает образование более длинной цепи.

При непосредственном восстановлении акриламида полимеризация происходит на поверхности электрода, так как большинство радикалов, не успевая уйти в глубь раствора, взаимодействуют между собой. В этих условиях более вероятен анионный механизм полимеризации, который в водной среде не проявляется. Даже при полимеризации по радикальному механизму реакция ограничивается приэлектродным пространством.

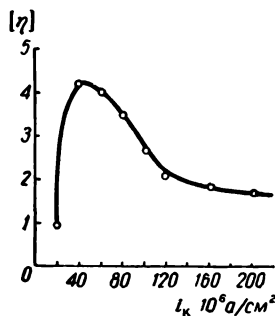


Рис. 150. Зависимость характеристической вязкости полиакриламида от плотности тока.

3.4. Полимеризация стирола

Предпринимались попытки инициировать реакцию полимеризации стирола как на аноде, так и на катоде. Подбирались добавки, которые могут окисляться на аноде или восстанавливаться на катоде с образованием свободных радикалов, способных инициировать полимеризацию. В качестве источника свободных радикалов, образующихся на аноде, были выбраны ацетат и пропионат калия, растворенные соответственно в безводных уксусной и пропионовой кислотах, а также водные растворы трикарбзтоксиметила, лаурата калия, *n*-бензилфенолята и щелочи [57, 66].

Среди продуктов электрохимического окисления растворов стирола в безводных пропионовой и уксусной кислотах, содержащих соответствующие калиевые соли в незначительном количестве, были найдены высокомолекулярные соединения [57].

Авторы этой работы, Гольдшмидт и Стокл, считают, что первичной реакцией на аноде является разряд анионов кислоты с образованием радикалов RCOO^{\cdot} , распадающихся затем на метильный

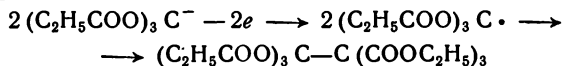
или этильный радикалы и CO_2 . Поскольку электролиз проводится в безводных кислотах, то радикалы $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$ или $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}\cdot$ могут существовать в течение времени, достаточного для проникновения их в объем электролита [67]. В объеме электролита происходит распад радикалов $\text{RCOO}\cdot$ с образованием активных радикалов ($\text{CH}_3\cdot$ или $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$), которые, встречаясь с молекулами стирола, вызывают реакцию полимеризации:



Образовавшийся радикал инициирует полимеризацию по цепному механизму до момента обрыва цепи.

Выход полистирола незначителен. Например, при плотности тока на платиновом аноде $1 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$ электролиз смеси, состоящей из 7 г ацетата натрия и 20 г стирола в ледяной уксусной кислоте, дал 0,09 г полистирола с молекулярным весом 3200.

Реакция в этом случае в основном идет в сторону образования продуктов димеризации и взаимодействия с растворителем. Попытки инициировать полимеризацию стирола с помощью свободных радикалов, возникающих на аноде в результате разряда ионов трикарбэтоксиметила, лауриновой кислоты и других, не дали положительных результатов и привели к образованию димерных продуктов. Например, разряд ионов трикарбэтоксиметила приводит к димеризации и образованию гексакарбэтоксизтана:



Тщетными оказались попытки инициировать полимеризацию стирола в водной среде при катодном восстановлении ацетофенона, метилиодида, хлорбензоата хинолина и *n*-бромбензилдиазония. Образующиеся на катоде свободные радикалы не инициируют реакцию полимеризации [48]. Аналогичные результаты были получены в присутствии персульфата или гидроперекиси кумола [68].

Иная картина наблюдается при электролизе раствора стирола в безводном пиридине, содержащем иодид натрия [69]. Из католита после электролиза можно выделить полистирол. По-видимому, реакцию инициируют свободные радикалы, образовавшиеся при восстановлении пиридина на катоде.

Интересно отметить, что молекулярный вес полистирола зависит от плотности тока на магниевом катоде. При плотности тока $4 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$ получался полистирол с молекулярным весом 1800, а при плотности тока $7 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$ — с молекулярным весом 2800.

Полистирол, полученный электрохимическим путем, не содержит азота в отличие от полимера, синтезированного в тех же условиях под действием металлического натрия. Отсутствие азота в полимере, полученном при электролизе, может рассматриваться

как доказательство возможности анионной полимеризации, т. е. полимеризация протекает за счет электронов, отдаваемых катодом, а не металлическим натрием, выделяющимся при электролизе.

3.5. Полимеризация низкомолекулярных алифатических фторолефинов

Способы электрохимического инициирования полимеризации стирола, акрилонитрила и метилметакрилата представляют интерес лишь с точки зрения заложенных в них возможностей регулирования скорости реакции полимеризации и молекулярного веса полимера. Однако полимеризация этих мономеров хорошо инициируется в несложных условиях и неэлектрохимическими методами.

Электрохимическое инициирование полимеризации фторолефинов, кроме отмеченных положительных сторон, свойственных этому способу вообще, имеет и ряд существенных преимуществ, придающих ему практическое значение.

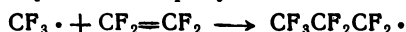
Полимеризация трифторхлорэтилена и тетрафторэтилена инициируется различными перекисями. Полимеризация тетрафторэтилена требует в некоторых случаях давлений до 100 ат и температур выше 100° С [70]. Вследствие высокого теплового эффекта процесса полимеризации следует опасаться местных перегревов, приводящих к взрывной реакции разложения мономера, которая протекает с образованием углерода и четырехфтористого углерода.

Электролизом полимеризацию хлор- и фторсодержащих олефинов, в том числе трифторхлорэтилена и тетрафторэтилена, можно провести при обычном или незначительном давлении и низкой температуре [71, 72].

Инициирование полимеризации галогенолефинов изучалось в безводном фтористом водороде, содержащем фторид калия [71], а также в галогензамещенных кислотах, содержащих соли и (для обезвоживания) ангидриды этих кислот [72]. Наибольший интерес представляет электрохимическое инициирование полимеризаций трифторхлорэтилена и особенно тетрафторэтилена. Молекулярный вес получающегося полимера зависит от условий электролиза и в первую очередь от плотности тока, температуры и концентрации мономера. Во всех случаях с повышением плотности тока на аноде выход полимера уменьшается за счет увеличения выхода низкомолекулярных продуктов, главным образом димеров. С ростом концентрации мономера и понижением температуры наблюдается повышение выхода полимера. По-видимому, при низкой температуре реакционная способность радикалов, инициирующих полимеризацию, ниже, а следовательно, и в меньшей степени протекают побочные процессы с образованием низкомолекулярных продуктов.

При электролизе хлорсодержащих олефинов во фтористом водороде с повышением плотности тока начинает в большей степени протекать реакция замещения хлора фтором. Инициатором полимеризации служат при электролизе во фтористом водороде радикалы $F\cdot$, при электролизе, например, в трифторуксусной кислоте — радикалы $CF_3\cdot$ [71, 72].

Преобладание процессов образования полимерных продуктов над процессом образования низкомолекулярных соединений при низких анодных плотностях тока и высоких концентрациях галогенсодержащего мономера становится совершенно понятным, если учесть, что при низких плотностях тока на поверхности анода создаются незначительные концентрации радикалов, инициирующих реакцию полимеризации. В то же время при значениях потенциала анода, соответствующих низким плотностям тока, активность свободных радикалов не столь значительна, как при высоких плотностях тока. Все это создает условия для ухода свободных радикалов с поверхности электрода в раствор и встречи там с молекулами мономера. При этом образуется новый свободный радикал:



При высоких концентрациях галогеноолефина создаются благоприятные условия для встречи образовавшегося радикала с новыми молекулами мономера и, следовательно, для протекания реакции полимеризации.

Условия электрохимического инициирования полимеризации трифторхлорэтилена и тетрафторэтилена описаны в патентах [71, 72]. При электролизе эмульсии C_2F_3Cl с HF в соотношении 2 : 1 с добавкой около 3% KF (к весу эмульсии) на аноде из сплава никеля с алюминием при плотности тока $0,001 \text{ а/см}^2$ и температуре $-30^\circ C$ был получен полимер с выходом около 55%. Повышение плотности тока и температуры резко снижает выход высокомолекулярных продуктов.

В качестве электролитической среды можно также использовать смесь трифторуксусной кислоты с трифторуксусным ангидридом в соотношении 3 : 1 с добавкой около 10% трифторацетата калия. Электролиз ведут в растворе при соотношении мономера C_2F_3Cl и электролита примерно 1 : 1 при температуре $-80^\circ C$ на платиновом аноде и плотности тока $0,012 \text{ а/см}^2$ с добавкой мономера в электролизер в ходе электролиза в количестве, вдвое превышающем первоначальную загрузку. Выход полимера $\{C_2F_3Cl\}_n$ в этих условиях выше и достигает 70%.

В такой электролитической среде при том же соотношении электролита и мономера при плотности тока $0,0025 \text{ а/см}^2$ на платиновом аноде при $-30^\circ C$ и давлении 3 ат можно осуществить полимеризацию тетрафторэтилена с выходом около 40%. Если же в этих условиях добавить равное количество трифторхлорэтилена, то с выходом 25% можно получить сополимер тетрафторэтилена и трифторхлорэтилена, отвечающий соотношению $3C_2F_4 : 2C_2F_3Cl$.

3.6. Полимеризация прочих соединений

Высокомолекулярные соединения с небольшим выходом были получены при электролизе водного раствора ацетата калия в присутствии винилацетата, метилакрилата и винилхлорида [73].

3. Электрохимическое инициирование процессов полимеризации

Установлено, что полимеризация инициируется в результате анодного процесса. При электролизе ацетата калия, содержащего радиоактивный изотоп углерода ^{14}C , получен радиоактивный полимер, что подтверждает предположение, допускающее образование полимера под действием возникающих на аноде радикалов $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$.

Согласно немецкому патенту [74], полимеризацию этилена инициируют электролизом солей переходных металлов IV—VI групп периодической системы в растворе, содержащем этилен, некоторое количество воды и органический растворитель с добавкой ацетата или алюмината натрия и этилен под давлением ниже 100 ат при температуре 4—100°С.

Этилен полимеризуют в сосуде емкостью 50 мл под давлением 100 ат электролизом на графитовых электродах током 300 ма раствора 0,1 г K_2TiF_6 в 10 мл воды и 10 мл бензола. После 1,5 ч полимеризации получают полимер, имеющий относительную вязкость 1,72 при 100°С в 1% растворе тетралина. Полимер, полученный в тех же условиях на электродах из меди и алюминия имеет относительную вязкость 1,26.

Другой процесс полимеризации осуществлен электролизом раствора 0,01 г TiOSO_4 , 0,1 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и алюмината натрия в петролейном эфире или диоксане.

Изучение электрохимического инициирования реакций полимеризации началось сравнительно недавно [45], и, естественно, этот вид полимеризации изучен только на отдельных примерах. Однако имеющийся небольшой экспериментальный материал позволяет сделать некоторые обобщения.

Можно считать установленным, что образование высокомолекулярных продуктов происходит при проведении электролиза соответствующих соединений, способных к полимеризации при низких плотностях тока порядка 10^{-4} — 10^{-3} а/см². При более высоких плотностях тока полимеризация обрывается на стадии образования димеров или тримеров. Полимеризации благоприятствует применение неводных растворителей и высоких концентраций мономеров. Перемешивание раствора приводит к уменьшению молекулярного веса полимера, а интенсивное перемешивание вообще исключает его образование.

Изменение плотности тока позволяет в довольно широких пределах варьировать молекулярный вес полимера. Чем меньше плотность тока, тем выше молекулярный вес образующегося полимера. Эта особенность электрохимической полимеризации, по-видимому, может быть использована для получения полимера с заданным молекулярным весом. Некоторые авторы утверждают [45, 55], что именно эта способность электрохимического инициирования полимеризации очень важна с точки зрения разработки технологии управляемых процессов полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Maki, D. Geske, J. Chem. Phys., 30, 1356 (1959).—2. W. Kemula, R. Sioda, Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 10, 507 (1962).—3. D. Geske, A. Maki, J. Am. Chem. Soc., 82, 2671 (1960).—4. J. Billon, G. Cauquis, J. Combrisson, Bull. Soc. chim. France, 1960, 2062.—5. Ph. Rieger, G. Fraenkel, J. Chem. Phys., 37, 2795 (1962).—6. P. A. Равер, Я. П. Страдынь, С. А. Гиллер, ДАН СССР, 157, 1424 (1964).—7. Ph. Rieger, G. Fraenkel, J. Chem. Phys., 37, 2811 (1962).—8. R. Dehl, G. Fraenkel, J. Chem. Phys., 39, 1793 (1963).—9. E. Stone, A. Maki, J. Chem. Phys., 39, 1635 (1963).—10. W. Schwarz, E. Kosower, I. Shain, J. Am. Chem. Soc., 83, 3164 (1961).
11. K. Wallenfels, M. Gellrich, Ann., 621, 198 (1959).—12. E. Weitz, Angew. Chem., 66, 658 (1959).—13. M. Melchior, D. Geske, J. Chem. Phys., 34, 471 (1961).—14. J. Billon, G. Cauquis, J. Combrisson, M. Li-Anne, Bull. Soc. Chim. France, 1960, 2062.—15. R. Parker, R. Adams, Anal. Chem., 28, 828 (1956).—16. P. Given, M. Peover, J. Chem. Soc., 1960, 394.—17. P. Given, M. Peover, J. Chem. Soc., 1960, 465.—18. J. Nelson, A. Collins, J. Am. Chem. Soc., 46, 2256 (1924).—19. S. Wawzonek, J. Electrochem. Soc., 103, 546 (1956).—20. S. Wawzonek, F. Blaha, R. Berey, M. Runner, J. Electrochem. Soc., 102, 235 (1955).
21. S. Wawzonek, D. Wearing, J. Am. Chem. Soc., 86, 2067 (1959).—22. Пат. США 3032489, 1962; С. А., 57, 4470 (1962).—23. L. Ebersson, K. Nyberg, Acta Chem. Scand., 18, № 6, 1568 (1964).—24. L. Ebersson, K. Nyberg, Acta Chem. Scand., 18, 1567 (1964).—25. Англ. пат. 928754, 1963; РЖХим, 2Н116П (1965).—26. W. Smith, H. Gilde, J. Am. Chem. Soc., 83, 1355 (1961).—27. L. Fieser, R. Clapp, W. Daudt, J. Am. Chem. Soc., 64, 2052 (1942).—28. S. Goldschmidt, Angew. Chem., 69, 132 (1957).—29. F. Fichter, H. Stenzl, Helv. Chim. Acta, 22, 970 (1939).—30. Пат. ФРГ 952807, 1956; С. А., 53, 16160d (1959).
31. S. Goldschmidt, E. Stocke, Ber., 85, 630 (1952).—32. Пат. США 2680713, 1954; С. А., 48, 9847 (1954).—33. R. Lindsey, M. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 81, 2073 (1959).—34. W. Smith, H. Gilde, J. Am. Chem. Soc., 81, 5325 (1959).—35. W. Smith, H. Gilde, J. Am. Chem. Soc., 82, 659 (1960).—36. М. Я. Фиошин, Нефтехимия, 2, 557 (1962).—37. Л. А. Миркин, М. Я. Фиошин, ЖФХ, 38, 2223 (1964).—38. М. Я. Фиошин, Л. А. Миркин, Л. А. Салминь, А. Г. Корниенко, Журн. ВХО, 10, 238 (1965).—39. М. Я. Фиошин, А. И. Камнева, Л. А. Миркин, Л. А. Салминь, ДАН СССР, 138, 173 (1961).—40. Л. А. Миркин, Автореф. канд. дисс., М., 1964.
41. L. Piette, P. Ludwig, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 83, 3909 (1961).—42. L. Piette, P. Ludwig, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 84, 4212 (1962).—43. A. Maki, D. Geske, J. Chem. Phys., 33, 825 (1960).—44. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, 1960, стр. 51.—45. М. Я. Фиошин, А. П. Томилов, Пластмассы, № 10, 2 (1960).—46. Англ. пат. 130608, 1918.—47. J. Breitenbach, Ch. Srna, O. Olaj, Makromol. Chem., 42, 171 (1960).—48. E. Dinnen, T. Schwan, C. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., 96, 226 (1949).—49. G. Parravano, J. Am. Chem. Soc., 73, 628 (1951).—50. W. Kern, H. Quast, Makromol. Chem., 10, 202 (1953).
51. Н. С. Цветков, Высокомолекулярное соединение, № 4, 549 (1961).—52. А. И. Федоров, Ли Го-Дун, И. В. Шелепин, ЖФХ, 38, № 6, 1655 (1964).—53. А. И. Федорова, И. В. Шелепин, Н. Б. Моисеева, ДАН СССР, 138, 165 (1961).—54. И. В. Шелепин, А. Н. Фрумкин, А. И. Федорова, С. Я. Васина, ДАН СССР, 154, № 1, 203 (1964).—55. В. Funt, К. Yu, J. Polymer Sci., 62, 359 (1962).—56. Н. Н. Коган, Н. Я. Парлашкевич,

Пластмассы, № 2, 72 (1959). — 57. S. Goldschmidt, E. Stokl, Ber., 85, 630 (1952). — 58. J. Fenton, H. Jones, J. Chem. Soc., 77, 69 (1900). — 59. C. Wilson, Record Chem. Progr., 10, 25 (1949). — 60. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952, стр. 158.

61. J. Breitenbach, H. Gabler, Monatsh., 91, 202 (1960). — 62. M. Murphy, M. Calangelo, M. Ginaine, M. Markham, J. Polymer Sci., 54, 107 (1961). — 63. S. Lazarov, A. Trifonov, T. Vitinov, Z. phys. Chem. (Leipzig), 226, 3/4, 221 (1964). — 64. И. Г. Севастьянова, Л. Г. Феокистов, А. П. Томилов, Электрохимия, 1, № 10, 1300 (1965). — 65. Е. М. Скобец, Г. С. Нестюк, ДАН СССР, 146, № 5, 1125 (1962). — 66. H. Friedlander, Sh. Swann, C. Marvel, J. Electrochem. Soc., 100, 408 (1953). — 67. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, 1948. — 68. I. Koltgoff, L. Ferstanding, J. Polymer Sci., 6, 563 (1951). — 69. I. Iang, W. McEwen, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., 79, 5823 (1957). — 70. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, сб. «Итоги науки», т. 3, Изд. АН СССР, 1959, стр. 1.

71. Пат. ФРГ 935867, 1955. — 72. Пат. ФРГ 937919, 1956. — 73. W. Smith, H. Gilde, J. Am. Chem. Soc., 82, № 5, 659 (1960). — 74. Пат. ФРГ 1014744, 1957; С. А., 54, 73816 (1960). — 75. К. Кояма, Т. Сусуки, Sh. Tsutsumi, Tetrahedron Letters, № 11, 627 (1965). — 76. V. Parker, B. Burgert, Tetrahedron Letters, № 45, 4065 (1965). — 77. M. Leung, J. Herz, H. Salzberg, J. Org. Chem., 30, 310 (1965).

Глава XIII

НЕПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ АМАЛЬГАМАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Восстановление органических соединений амальгамами щелочных металлов — один из наиболее старых и широко применяемых в препаративном органическом синтезе методов — в последние

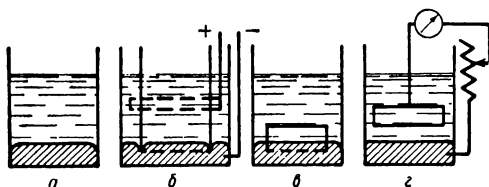


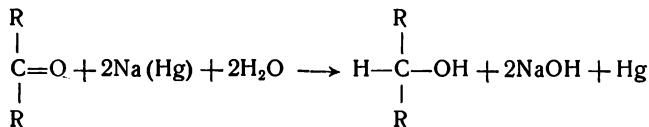
Рис. 151. Возможные варианты амальгамного метода восстановления органических соединений:

a — обычное восстановление; *б* — восстановление с одновременным получением амальгамы; *в* — восстановление в короткозамкнутом элементе; *г* — восстановление во внешнезамкнутом элементе.

годы все шире используется в промышленных масштабах.

Этот метод реализуется по одной из четырех возможных схем. Можно проводить восстановление непосредственно разлагающейся амальгамой щелочного металла (рис. 151, *a*). В этом случае щелочной металл, образующий амальгаму, переходит в раствор в виде гидроокиси, а органическое

вещество восстанавливается, присоединяя, например, водород из молекулы воды или другого протогенного растворителя:



Это один из самых старых и простых методов, основанный на гидрирующей способности амальгам щелочных металлов. Таким образом было успешно восстановлено большое число органических соединений различных классов [1—11].

Вторая схема (рис. 151, *б*) отличается от первой тем, что одновременно с процессом восстановления протекает процесс образования амальгамы. В одном отделении электролизера, представляющего собой сообщающийся сосуд, электролизом получается амальгама, за счет диффузии и механического перемешивания

поступающая затем во второе отделение, где происходит восстановление растворенного или диспергированного вещества. Этот метод также успешно применяется в лабораторных и промышленных синтесах [12—30].

В двух других способах (рис. 151, в, г) используется короткозамкнутый или внешнезамкнутый элемент. Восстановление ведется на токопроводящем неамальгирующемся материале с низким перенапряжением водорода, а растворяющаяся амальгама служит источником электронов, идущих на восстановление. Таким образом, обычно осуществляют реакции, не протекающие непосредственно на амальгамах. Естественно, что в качестве насадки целесообразно применять те материалы, на которых идет электрохимическое восстановление вещества с достаточно высокими выходами [6, 7, 11, 29—34, 61].

При исследовании природы перечисленных методов непрямого восстановления органических соединений амальгамами электрохимический характер восстановительного процесса четко проявляется в последних двух случаях. Многочисленные исследования доказывают электрохимический характер восстановительных процессов, осуществляемых и двумя первыми способами [4, 15—19, 35—42]. Это подтверждается, в частности, тем, что амальгамы щелочных металлов восстанавливают органические соединения тех же классов, какие восстанавливаются электрохимическим путем на металлах с высоким перенапряжением водорода [43—45], причем кинетику разложения амальгам щелочных металлов можно предсказать исходя из электрохимических данных по восстановлению органических соединений на ртутном катоде при потенциале амальгамы [46—52].

1.1. Кинетика разложения амальгам

Для определения природы амальгамного восстановления органических соединений важно прежде всего выяснить механизм выделения водорода при разложении амальгам. В 1931 г. Бренстед и Кейн [53] установили необычную кинетическую зависимость процесса разложения амальгамы натрия. По данным этих авторов, кинетика разложения амальгамы натрия в кислых буферных растворах описывается уравнением:

$$\frac{dc}{dt} = -k\sqrt{c_{\text{ам}}} \quad (\text{XIII-1})$$

Вслед за этим Фрумкин [54] показал, что такой вид кинетического уравнения может быть легко выведен теоретически, если реакцию разложения амальгам щелочных металлов рассматривать как типичный электрохимический процесс, скорость которого лимитируется скоростью разряда ионов водорода при потенциале

амальгамы. Позже электрохимическая теория разложения амальгам была развита в работах Вагнера и Трауда [55], Фрумкина, Иофа и их сотрудников [56—60]. Глубокие и тщательно выполненные экспериментальные исследования последних авторов позволили уточнить механизм разложения амальгам и сформулировать общую теорию процесса разложения амальгам щелочных металлов в кислых, нейтральных и щелочных растворах [60]. Было показано, что в любом растворе и при любом значении pH общая скорость процесса разложения амальгам щелочных металлов является суммарной скоростью двух процессов:

$$i = i_1 + i_2 \quad (\text{XIII-2})$$

где i_1 — скорость разложения амальгамы, обусловленного разрядом на ее поверхности ионов гидроксония; i_2 — скорость разложения амальгамы за счет химического взаимодействия ее с водой.

В кислой, нейтральной и слабощелочной среде преобладающей будет скорость i_1 , и процесс разложения амальгам описывается уравнениями, полученными на основе электрохимических представлений. В растворах с $\text{pH} > 10$ общая скорость процесса будет в основном определяться величиной i_2 . Таким образом, в значительной области pH процесс разложения амальгам в водных средах может рассматриваться как типичный электрохимический процесс, скорость которого лимитируется скоростью выделения водорода на ртутном электроде при потенциале амальгамы.

Процесс разложения амальгам щелочных металлов в растворах электролитов, содержащих восстанавливаемые органические соединения, может быть описан кинетическими уравнениями, выведенными на основе электрохимических представлений [46—52, 317]. Такого рода закономерности были получены при использовании теории Фрумкина о сопряженных электрохимических процессах, происходящих при разложении амальгам [54, 56—60], и теории электрохимического гидрирования органических соединений Антропова [43—45].

Можно принять, что процесс разложения амальгам состоит из сопряженных между собой электрохимических реакций, которые связаны только общим потенциалом амальгамы и протекают в остальном независимо друг от друга. Первая реакция — ионизация металла, растворенного в ртути:



Вторая реакция — восстановление органического соединения.

Так как разряд и ионизация металла, растворенного в ртути, представляют собой обратимые реакции, протекающие с большой скоростью, то с достаточным приближением можно принять, что потенциал разлагающейся амальгамы в каждый момент времени

будет очень близок к равновесному потенциалу, определяемому следующим уравнением:

$$E_{\text{ам}} = E_{\text{ам}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Me}^{n+}} f_{\text{Me}^{n+}}}{c_{\text{Me}} f_{\text{Me}}} \quad (\text{XIII-4})$$

Предполагается далее, что для разбавленных амальгам зависимость скорости восстановления органического вещества от потенциала электрода такая же, как и для чистой ртути, причем реакция восстановления органического соединения протекает при потенциале амальгамы с относительно небольшой скоростью, которая определяет скорость процесса разложения амальгамы [43—45, 62—67].

При этом считается, что перемешивание амальгамы и раствора настолько интенсивно, что замедленной стадией является стадия самого электрохимического акта восстановления.

В качестве примера рассмотрим кинетику процесса разложения амальгам щелочных металлов для случая, когда скорость восстановления органического соединения лимитируется скоростью присоединения одного электрона. Кинетическое уравнение для процесса восстановления в не очень разбавленных растворах можно записать следующим образом:

$$i = k c_{\text{Ox}}^s e^{-\frac{\alpha F E}{RT}} \quad (\text{XIII-5})$$

где c_{Ox}^s — поверхностная концентрация восстанавливаемого органического вещества.

Приняв, что $\alpha = 0,5$ * и обозначив

$$\frac{2RT}{F} \ln k = A_{\text{Ox}} \quad (\text{XIII-6})$$

запишем уравнение (XIII-5) следующим образом:

$$E = A_{\text{Ox}} - \frac{2RT}{F} \ln i + \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{Ox}}^s \quad (\text{XIII-7})$$

При разложении амальгамы потенциал E в каждый момент времени будет равен потенциалу разлагающейся амальгамы $E_{\text{ам}}$, определяемому уравнением (XIII-4) **. Приравняв уравнение (XIII-4) и (XIII-7) и решив их относительно плотности тока, получаем:

$$i = e^{\frac{F}{2RT} (A_{\text{Ox}} - E_{\text{ам}}^0)} c_{\text{Ox}}^s c_{\text{Me}}^{\frac{1}{2}} c_{\text{Me}^+}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{XIII-8})$$

* Коэффициент переноса α для процесса восстановления многих органических соединений на ртути часто, так же как и для процесса выделения водорода [66], имеет значения, близкие к 0,5 [43—45, 62, 63].

** Для упрощения примем равным единице коэффициенты активности щелочного металла в амальгаме и ионов щелочного металла в растворе.

Скорость разложения амальгамы, отнесенная к единице поверхности равна:

$$\frac{i}{F} = -\frac{dc_{ам}}{d\tau} - \frac{k_{Ox}}{V_{ам}} c_{Ox}^s c_{Me}^{\frac{1}{2}} c_{Me^+}^{\frac{1}{2}} \quad (XIII-9)$$

где

$$k_{Ox} = \frac{1}{F} e^{\frac{F}{2RT}} (A_{Ox} - E_{ам}^0) \quad (XIII-10)$$

$V_{ам}$ — объем амальгамы.

Для интегрирования уравнения (XIII-9) нужно выразить изменение концентраций ионов щелочного металла и органического соединения в растворе через изменение концентрации амальгамы. Если разложение амальгамы происходит в условиях, когда концентрации органического вещества и ионов щелочного металла меняются незначительно и их изменением за счет разложения амальгамы можно пренебречь, то уравнение (XIII-9) после интегрирования дает:

$$\tau = \frac{2V_{ам} \sqrt{c_{Me^+}}}{k_{Ox} c_{Ox}} (\sqrt{c_{Me}^0} - \sqrt{c_{Me}^0}) \quad (XIII-11)$$

Таким образом, время разложения амальгамы растворами, содержащими восстанавливаемые вещества, будет тем меньше, чем меньше объем амальгамы, концентрация соли щелочного металла, образующего амальгаму, и чем больше концентрации органического вещества и константа скорости разложения амальгамы. Константа скорости разложения амальгамы (XIII-10) зависит от двух величин: $E_{ам}^0$ — стандартного потенциала амальгамы и A_{Ox} — значения потенциала восстановления органического соединения на ртутном или амальгамном электроде при $i=1$ а/см² в 1,0 н. растворе ионов щелочного металла, образующего амальгаму, содержащем 1 моль/л органического вещества. Чем больше по абсолютной величине $E_{ам}^0$ и чем меньше A_{Ox} , тем больше будет константа скорости разложения амальгамы. Причем, так как эта зависимость экспоненциальная, то при небольшом изменении $E_{ам}^0$ или A_{Ox} константа скорости разложения амальгамы должна меняться весьма сильно. В частности, переход от процесса восстановления какого-нибудь органического соединения амальгамой натрия ($E_{ам}^0 = -1,844$ в) к процессу восстановления амальгамой лития ($E_{ам}^0 = -2,044$ в) должен приводить к увеличению константы скорости разложения амальгамы примерно в 50 раз.

Изменение константы скорости разложения для одной и той же амальгамы при переходе от одного органического соединения

к другому отражается уравнением:

$$\frac{k_{Ox_1}}{k_{Ox_2}} = e^{\frac{F}{2RT} (A_{Ox_2} - A_{Ox_1})} \quad (XIII-12)$$

Увеличение константы скорости реакции разложения амальгамы для кислых, нейтральных и слабощелочных сред* при переходе от процесса разложения амальгамы растворами без органических деполяризаторов к процессу разложения амальгамы растворами электролитов, содержащими восстанавливаемые органические вещества, может характеризоваться следующим уравнением:

$$\frac{k_{Ox}}{k_{H_2}} = e^{\frac{F}{2RT} (A_{Ox} - A_{H_2})} \quad (XIII-13)$$

Для многих органических соединений деполяризация часто составляет величины порядка десятых долей вольта. Легко показать, что такая деполяризация, в соответствии с уравнением (XIII-13), должна приводить к значительному увеличению константы скорости разложения амальгамы, что очень часто действительно наблюдается на опыте.

Уравнения (XIII-10) и (XIII-11) были получены для простейшего случая, когда замедленной стадией процесса является присоединение к восстанавливаемой органической молекуле одного электрона. Легко показать, что в тех случаях, когда замедленной стадией является присоединение двух электронов, при сохранении всех остальных допущений получаются кинетические уравнения первого порядка.

Наличие двух конкурирующих процессов (присоединение одного и двух электронов), отличие величины коэффициента переноса α от 0,5, а также учет изменения активности щелочного металла с изменением его концентрации в амальгаме приводит к нескольким более сложным зависимостям, которые могут быть получены аналогичным путем [317].

Более сложные уравнения получаются и при рассмотрении кинетики разложения амальгам водными растворами, содержащими очень слабые деполяризаторы. В этом случае нужно учитывать одновременно с процессом восстановления органических соединений сопряженный с ним процесс — выделение газообразного водорода.

Представленные выше кинетические закономерности справедливы в тех случаях, когда замедленной стадией является сам

* Для сильнощелочных сред, где процесс протекает за счет химического взаимодействия амальгамы с водой [60], эта зависимость будет иметь более сложный вид.

электрохимический акт. Если же восстанавливаемое органическое вещество — очень сильный деполяризатор, то скорость процесса разложения амальгамы лимитируется скоростью диффузии молекул органического соединения к поверхности амальгамы. Для не очень высоких концентраций восстанавливаемого соединения в растворе (~ 1 моль/л) предельные плотности тока обычно составляют около 1 а/см².

Полученные выше уравнения были проверены экспериментально путем изучения процессов разложения амальгам лития, натрия, калия и цезия в растворах электролитов, содержащих восстанавливаемые органические соединения [46—52]. Проведенные исследования подтвердили приложимость этих уравнений к процессу восстановления органических соединений в кислых, нейтральных и щелочных средах. Это еще раз указывает на то, что процесс восстановления органических соединений амальгамами щелочных металлов является по своей сути электрохимическим процессом и что к нему применимы основные положения электрохимической кинетики.

Как показали работы последних лет, характерная особенность восстановления органических соединений амальгамами щелочных металлов — протекание процесса в условиях максимальной адсорбции органического вещества, обусловленной близостью нулевых точек и равновесных потенциалов амальгам [43—45, 65, 74—77]. Это, согласно современным представлениям, облегчает течение восстановительных процессов и способствует осуществлению реакции гидродимеризации. Действительно, восстановление многих органических соединений амальгамами щелочных металлов часто сопровождается гидродимеризацией.

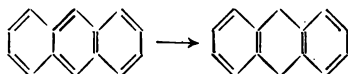
1.2. Примеры реакций восстановления органических соединений амальгамами щелочных металлов

1.2.1. Гидрирование кратных углерод-углеродных связей

Амальгамами щелочных металлов изолированные двойные связи в ациклических углеводородах не восстанавливаются [21, 78], а сопряженные кратные связи в полиеновых соединениях восстанавливаются легко. Однако при восстановлении чисто алифатических углеводородов не удается достичь хороших результатов из-за большой склонности этих соединений к полимеризации [79]. Если концевые атомы в сопряженной системе связаны с ароматическими радикалами, то такие соединения полимеризуются труднее и их можно восстановить амальгамами щелочных металлов. Интересные результаты получены при гидрировании сопряженных двойной и тройной связей. Так, при действии амальгамы натрия

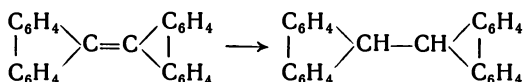
на винилацетилен, растворенный в водном растворе щелочи, получается бутадиен [80, 102].

Окончились неудачей попытки гидрирования амальгамой натрия бензола и нафталина. Однако антрацен в спиртовом растворе хорошо восстанавливается амальгамой натрия до дигидроантрацена:

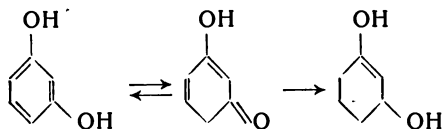


Сравнительная легкость гидрирования антрацена объясняется тем, что углеродные атомы в положении 9, 10 являются концами сопряженных двойных связей [78].

Двойная связь, сопряженная с одним бензольным кольцом, амальгамой натрия не восстанавливается. Процесс идет успешно, если двойная связь сопряжена с четырьмя бензольными кольцами. Так, бифенилендифенилэтилен в спиртовом растворе гидрируется до бифенилендифенилэтана [82], а дибифенилен — до дибифенилэтана [81]:



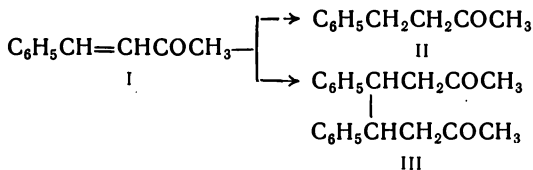
В непредельных спиртах двойная связь не восстанавливается. В бензольном кольце в присутствии спиртовых групп восстановление двойной связи идет значительно легче. Так, двухатомный фенол, резорцин, восстанавливается до дигидрорезорцина, а трехатомный фенол, флороглюцин, — до флороглюцита [83]. Восстановление многоатомных фенолов амальгамой натрия, возможно, связано с предварительным превращением этих фенолов в кетоформу [84]. Гидрирование резорцина можно представить следующим образом:



α -, β -Нафтолы амальгамами щелочных металлов не восстанавливаются [25].

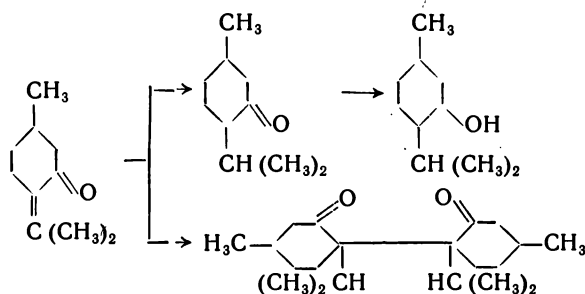
Амальгамой гидрируется двойная углерод-углеродная связь, находящаяся в α , β -положении в ненасыщенных кетонах. Из кетонов жирного ряда гидрированию амальгамой натрия подвергается окись мезитила с образованием продукта гидродимеризации [85]. Данных о восстановлении ароматических кетонов в литературе гораздо больше, причем они свидетельствуют о том, что часто процесс идет с преимущественным образованием гидродимеров. Так, при восстановлении бензальацетона (I) амальгамой натрия, хотя и

образуется бензилацетон (II), однако в большем количестве получается дикетон — дифенилоктадион (III) [86]:

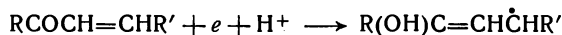


С образованием продуктов гидродимеризации восстанавливается дибензальацетон [87].

Восстановлению амальгамой натрия подвергаются алициклические кетоны [88], кетоны моноциклических терпенов. Так, пулегон восстанавливается с образованием мономерного продукта — ментона и далее — ментола; выход димерного продукта незначителен [89]:



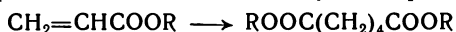
Из ненасыщенных кетонов восстанавливаются преимущественно те, у которых двойная связь находится в α , β -положении по отношению к карбонильной группе. Такая система сопряженных связей неустойчива. π -Связь углерод-углеродной связи несколько оттянута электрофильной карбонильной группой, к которой и присоединяется водород [90]:



Образовавшийся непердельный спирт изомеризуется в свободный радикал, содержащий карбонильную группу $\text{RCOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HR}'$. Дальнейшая судьба радикалов зависит как от их строения и концентрации, так и от концентрации гидрирующего агента. Близость положения потенциала нулевого заряда к стационарному потенциалу амальгамы облегчает реакцию гидродимеризации [40].

Амальгамы щелочных металлов гидрируют кратные углерод-углеродные связи в кислотах как жирного, так и ароматического ряда. Однако легкость процесса восстановления и характер

получающихся продуктов зависят от строения исходных соединений. Жирные кислоты гидрируются амальгамами щелочных металлов с трудом, часто только после многодневной обработки. Продуктами восстановления кислот в большинстве случаев являются дигидросоединения, тогда как восстановление производных кислот приводит к гидродимерам. Так, акриловая кислота амальгамой натрия только частично восстанавливается до пропионовой кислоты [93, 94]. Образование димерного продукта восстановления, адипиновой кислоты, не происходит. Метилловый, этиловый, пропиловый и бутиловый эфиры акриловой кислоты, как показали исследования Кнунянца и Вязанкина [16, 19], восстанавливаются амальгамой калия с образованием до 52% гидродимеров:



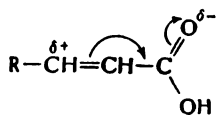
При этом выходы гидродимеров по мере усложнения спиртового радикала падают.

Гораздо легче, чем сама акриловая кислота, восстанавливается ее нитрил с образованием гидродимера — адипонитрила [95]



В солянокислой среде при действии амальгам калия выход адипонитрила по веществу составляет 60—62%, а при действии амальгамы натрия — 35—37% [16, 19]. Метакриловая кислота амальгамой натрия медленно восстанавливается до изомасляной кислоты [96].

Присоединение водорода к двойным связям в случае α , β -ненасыщенных кислот и их производных объясняется сопряжением двойных связей — углерод-углеродной и углерод-кислородной



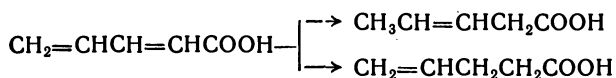
Благодаря этому присоединение идет прежде всего в положение 1,4, т. е. к крайнему атому углерода этиленовой связи и к атому кислорода карбонильной группы. Присоединение водорода дает сначала двухатомный спирт, немедленно изомеризующийся в кислоту:



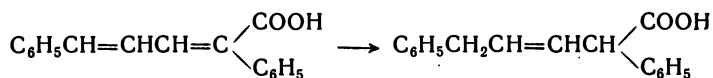
Гораздо легче, чем жирные, восстанавливаются ароматические α , β -ненасыщенные кислоты. Это, вероятно, объясняется сопряжением двойной углерод-углеродной связи с одной стороны со связью $\text{C}=\text{O}$, а с другой — с бензольным кольцом. Так, коричневая

кислота, в противоположность акриловой кислоте, легко восстанавливается концентрированной амальгамой натрия до гидрокоричной кислоты [97]. Этиловый эфир и нитрил коричной кислоты легко восстанавливаются под действием амальгамы калия с образованием продуктов гидродимеризации [19].

Двойные связи ненасыщенных кислот, удаленные от карбоксильной группы, начиная с винилуксусной, обладают способностью к присоединению водорода примерно в такой же степени, как и сами этиленовые углеводороды. Поэтому β , γ - и γ , δ -ненасыщенные кислоты непосредственно амальгамой натрия не восстанавливаются. В ненасыщенных кислотах с сопряженными двойными связями довольно легко восстанавливается одна двойная связь, причем присоединение водорода происходит преимущественно в положение 1,4 [36]. Двойная связь при этом переходит в положение 2,3. Иногда, особенно при наличии асимметрично расположенных электроотрицательных групп, ненасыщенные кислоты могут восстанавливаться в положении 1,2. Так, винилакриловая кислота при действии амальгамы натрия в водной уксусной кислоте превращается в β , γ - и γ , δ -пентеновые кислоты [36]; общий выход этих кислот составляет 61%:

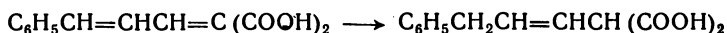


α , δ -Дифенилвинилакриловая кислота в уксуснокислом спиртовом растворе на 80—90% превращается в мономерный продукт восстановления [98]:



Сорбиновая кислота восстанавливается амальгамой натрия в воде с высоким выходом гидросорбиновых кислот [99]. Ненасыщенные двухосновные кислоты также подвергаются восстановлению амальгамой натрия. Так, стереоизомерные фумаровая и малеиновая кислоты переходят в янтарную кислоту [2].

В атмосфере углекислого газа амальгама натрия в содовом растворе восстанавливает β -бензальэтилиденмалоновую кислоту, имеющую две сопряженные двойные связи:



Двойная связь переходит в положение β , γ [100]. К полному восстановлению двух двойных связей с образованием адипиновой кислоты приводит обработка амальгамой натрия в воде в течение нескольких часов муконовой кислоты [102]:

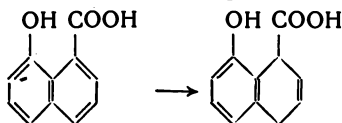


Наличие карбоксильной группы облегчает восстановление двойных связей в бензольном кольце. Бензойная кислота восстанавливается амальгамой натрия в содовом растворе и атмосфере углекислого газа в тетрагидробензойную кислоту [2].

Амальгами восстанавливаются ароматические циклы в α - и β -нафтоиных кислотах с образованием соответствующих дигидрокислот [101, 103—107] и нафтадьдегидов [161—163]. Аналогичные продукты получаются в условиях непрямого восстановления в присутствии борной кислоты и *n*-толуидина [25].

Восстановление ароматических циклов наблюдается и у некоторых нафтолкарбоновых кислот. Так, в условиях непрямого восстановления в присутствии борной кислоты и *n*-толуидина восстановление 2,3-нафтолкарбоновой кислоты приводит к образованию 2,3-тетралонкарбоновой кислоты [21].

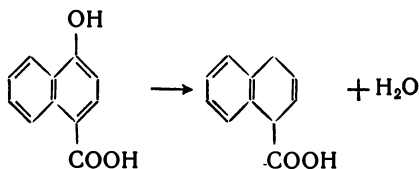
В отличие от 1,2- и 2,3-изомеров карбоксильная группа в 2,1-нафтолкарбоновой кислоте в аналогичных условиях восстановлению не подвергается [23]. В этой кислоте гидрируется только ядро, содержащее заместитель. Основной продукт реакции — весьма неустойчивая 2,1-тетралонкарбоновая кислота и три вещества с удвоенным молекулярным весом, являющиеся, по-видимому, продуктами восстановительной димеризации [23]. При восстановлении 1,8-нафтолкарбоновой кислоты почти с количественным выходом получается 5,8-дигидро-1,8-нафтолкарбоновая кислота:



Таким образом, гидроксильная и карбоксильная группы оказывают различное влияние на способность ароматических циклов, в которых они находятся, к гидрированию — гидрируется исключительно ядро, несущее карбоксильную группу [25].

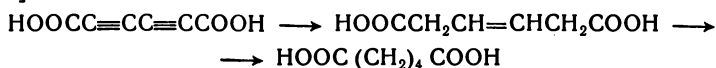
Исследование непрямого восстановления метиловых эфиров 2,3- и 2,1-нафтолкарбоновых кислот в среде метилового спирта показало, что в этом случае основное направление реакции — образование гидродимёров за счет восстановления ароматических связей бензольных колец [26].

Интересно отметить, что при восстановлении 1,4-нафтолкарбоновой кислоты частично гидрируется ядро и элиминируется оксигруппа [25]:



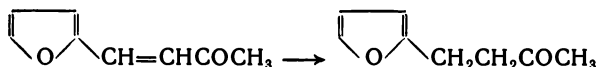
Подобное элиминирование оксигруппы наблюдалось также при восстановлении амальгамой натрия 1,4-этоксинафтойной кислоты [109—111].

Довольно легко происходит гидрирование тройной углерод-углеродной связи в соединениях, содержащих карбоксильную группу. Ацетилендикарбоновая кислота легко восстанавливается амальгамой натрия до янтарной кислоты [112—116]. Диацетилендикарбоновая кислота при охлаждении восстанавливается до гидромуконовой кислоты, а при нагревании — до адипиновой кислоты [117]:



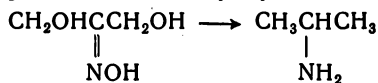
Следует отметить, что кислоты с тройными углерод-углеродными связями не дают продуктов димеризации.

В фурановых соединениях восстановлению амальгамами щелочных металлов подвергаются боковые цепи, а не двойные связи цикла. Так, фурфурилиденацетон при действии амальгамы натрия восстанавливается в фурилбутанон [117]:

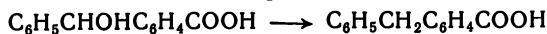


1.2.2. Восстановление гидроксильной группы

Жирные первичные, вторичные и третичные спирты амальгамами щелочных металлов не восстанавливаются. Имеются, однако, исключения. Примером восстановления первичной спиртовой группы одновременно с восстановлением оксимной группы служит восстановление диоксиацетоксида до изопропиламина при действии амальгамы натрия и ледяной уксусной кислоты [118]:



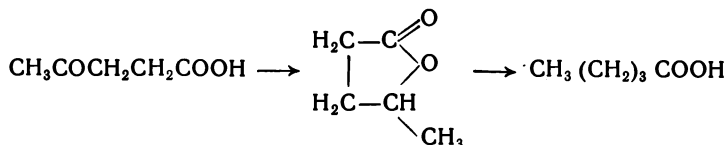
Примером восстановления вторичной спиртовой группы амальгамой натрия является восстановление бензгидрокарбоновых кислот до бензилбензойных кислот [119, 120]:



Наконец, примером восстановления третичной спиртовой группы может служить восстановление трифенилметанола и его производных [121].

Ароматические пинаконы довольно легко восстанавливаются амальгамой натрия в смеси безводного эфира и бензола до бензгидрола [122]. Подобным образом гидрируются и некоторые замещенные бензпинаконы.

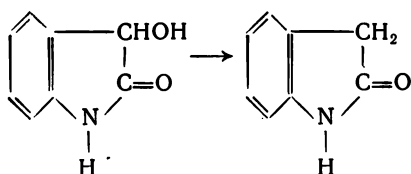
Амальгама натрия легко восстанавливает лактоны монооксикарбоновых кислот. Так, γ -валеролактон восстанавливается до валериановой кислоты амальгамой натрия в кислой среде [123]:



Этим же методом были восстановлены и другие лактоны монооксикарбоновых кислот [124].

Осуществлено восстановление карбоксильной группы полиоксикарбоновых кислот до альдегидной. Для получения оптимального выхода и наибольшей скорости процесса необходимо поддерживать pH в пределах 3—3,5 за счет непрерывного добавления 25%-ной серной кислоты [125] либо применять в качестве буфера кислый щавелевокислый натрий [126].

В гетероциклических соединениях карбонильные группы также восстанавливаются амальгамой натрия. Так, диоксиндол в кислой среде превращается в оксиндол [127, 128]:



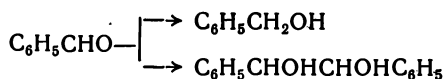
Лактоны уроновых кислот под действием амальгамы натрия переходят в основные кислоты [129]. Соли сложных эфиров аминокислот при аналогичных условиях восстановления образуют аминокальдегиды с выходом около 25% [130].

1.2.3. Восстановление карбонильной группы

Алифатические альдегиды легко восстанавливаются амальгамой натрия до первичных спиртов. Так как альдегиды, особенно ароматические, в щелочных растворах легко конденсируются, то обычно процесс проводят при постоянной нейтрализации щелочи, образующейся в результате разложения амальгамы. Таким образом до соответствующих спиртов восстанавливаются масляный, валериановый, капроновый альдегиды [131, 132].

При восстановлении ароматических альдегидов амальгамой натрия кроме первичных спиртов образуются продукты гидродимеризации — гидробензоины, а при восстановлении бензальдегида

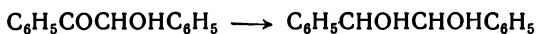
образуется бензиловый спирт и гидробензоин [133]:



При восстановлении амальгамами щелочных металлов алифатических и ароматических кетонов образуются вторичные спирты [134], а также в большем или меньшем количестве продукты гидродимеризации кетонов — пинаконы. Восстановление ацетона приводит к образованию изопропилового спирта и пинакона (см. гл. XIII, 1.3). Гомологи ацетона восстанавливаются амальгамой натрия труднее. Ароматические кетоны (ацетофенон [134], бензофенон [135, 136]) гидрируются легче, чем ацетон, причем в кислых средах преимущественно до пинаконов, а в щелочных — до вторичных спиртов.

Фурфурол в водных растворах при действии амальгам щелочных металлов в условиях нейтрализации раствора углекислым газом и регулирования скорости восстановительного процесса скоростью подачи фурфурола в реакционный сосуд с хорошими выходами восстанавливается до фурфурилового спирта [11, 137, 138].

При постоянной нейтрализации образующейся при разложении амальгамы щелочи хорошо восстанавливаются до двухатомных спиртов алифатические и ароматические оксикетоны [139—144]. В таких условиях бензоин восстанавливается до гидробензоина [144]:



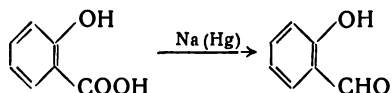
Многоатомные оксиальдегиды и оксикетоны, относящиеся к сахарам, в нейтральном или слабощелочном растворе легко восстанавливаются до многоатомных спиртов. Пентозы превращаются в пентиты, гексозы — в гекситы. Так, *l*-арабиноза гидрируется до *l*-арабита [145], фруктоза — до *d*-маннита и *d*-сорбита [146], сорбоза до *d*-сорбита и *d*-идита [147, 148].

Амальгамой натрия восстанавливаются карбонильные группы до гидроксильных в дикетонах [149—152] и кетокислотах [153]. Дикетоны с определенным расположением карбонильных групп склонны к образованию внутренних циклических пинаконов [2]. Также до гидроксильной группы идет гидрирование карбонильной группы в аминокальдегидах и аминокетонах [2]. Однако, если аминогруппа находится в α -положении, то при восстановлении происходит ее отщепление.

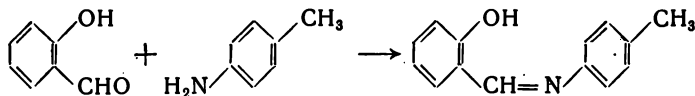
В непредельных альдегидах и кетонах, содержащих изолированные кратные связи, амальгамой натрия восстанавливается только карбонильная группа [2]. Если двойная связь находится в α , β -положении, одновременно с карбонильной группой гидрируется и кратная связь с образованием насыщенного спирта [2].

1.2.4. Восстановление карбоксильной группы

Долгое время считалось, что жирные одно- и двухосновные кислоты амальгами щелочных металлов не восстанавливаются, за исключением шавелевой кислоты, которая может быть восстановлена в глиоксильную [15, 154, 155], что объясняется наличием сопряжения $O=C-C=O$. Сравнительно недавно была найдена возможность восстановления ряда кислот концентрированной амальгамой натрия в присутствии борной кислоты по методу Вейля [157—163]. Этим путем масляная, нонановая и ундекановая кислоты были восстановлены с выходом 30—36% в соответствующие альдегиды [156]. Первоначально действие твердой амальгамы натрия в присутствии борной кислоты было успешно применено Вейлем для восстановления карбоксильной группы оксикислот. Таким путем салициловая кислота была восстановлена до салицилового альдегида:



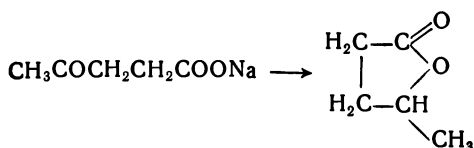
Получаемый альдегид удаляется из сферы реакции путем связывания его *n*-толуидином в основание Шиффа:



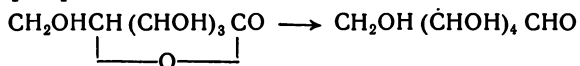
При разложении этого основания минеральной кислотой и последующей разгонке с водяным паром выделяется альдегид. Этот метод был использован Войткевичем [15] для разработки промышленного способа получения салицилового альдегида.

Восстановление нафтолкарбоновых кислот, как показали исследования Белова и сотрудников [21—27], приводит к образованию соответствующих оксальдегидов с незначительными выходами.

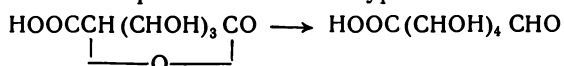
При восстановлении амальгамой натрия двухосновных кислот и их хлорангидридов образуются лактоны [2]. Лактоны образуются и при восстановлении амальгамой натрия кетокислот. Беркенгейм и Данилова [164] при восстановлении натриевой соли левулиновой кислоты получили γ -валеролактон:



Амальгамой натрия успешно восстанавливаются лактоны многоатомных одно- и двухосновных оксикислот. С выходом сахаров 40—60% восстанавливаются 2%-ной амальгамой натрия в сернокислом растворе лактоны глюконовой, галактоновой и манноновой кислот [165]:



Восстановлению подвергается также лактон двухосновной сахарной кислоты с образованием глюкуроновой кислоты:



Эфиры жирных одноосновных кислот, за исключением эфиров муравьиной кислоты, восстанавливаются до спиртов. Эфиры двухосновных кислот могут гидрироваться с образованием продуктов различной степени восстановления. Так, эфир щавелевой кислоты в спиртовом растворе восстанавливается до эфиров глиоксильной, гликолевой, мезоксалевой и виноградной кислот [166].

Эфиры аминокислот восстанавливаются амальгамой натрия до аминокальдегидов, в то время как сами аминокислоты вообще не восстанавливаются. Так, при восстановлении солянокислой соли гликоколевого эфира образуется 25—30% аминоацетальдегида [167].

Ангидриды кислот легко восстанавливаются амальгамой натрия до соответствующих спиртов. В лабораторной практике применяется восстановление ангидридов кислот измельченной в порошок 4%-ной амальгамой натрия. Выходы спиртов обычно невысоки [2].

Следует также остановиться на восстановлении углекислого газа — ангидрида угольной кислоты, который, как показали многочисленные работы [50—52, 168—172], с хорошими выходами может восстанавливаться амальгамами щелочных металлов до соответствующих формиатов. Лучшие выходы формиатов получаются при использовании амальгамы натрия. Недавно было показано, что удастся повысить скорость процесса и выход формиатов при проведении реакции восстановления углекислого газа под давлением [11, 50—52] или применяя в качестве растворителя алифатические спирты с небольшим молекулярным весом [11, 52, 173—175, 318]. В последнем случае одновременно с формиатами образуются соответствующие алкилкарбонаты, например:



Реакция восстановления углекислого газа амальгамами щелочных металлов, имеющая определенные промышленные перспективы, заслуживает внимания еще и по той причине, что в практике амальгамного восстановления очень часто для нейтрализации образующейся щелочи применяется углекислый газ. При

этом обычно не учитывается, что сам он с довольно большими скоростями может восстанавливаться амальгамами щелочных металлов до соответствующих формиатов. Принимая во внимание это обстоятельство, удалось разработать амальгамные синтезы некоторых соединений [11, 137, 138, 176].

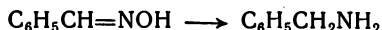
1.2.5. Восстановление азотсодержащих групп

Азотсодержащие группы (нитро-, нитрозо-, азокси-, азо-, гидразо-, группы оксимов, гидроксиламинов, гидразонов, азинов, семикарбазонов) легко восстанавливаются амальгамами щелочных металлов. Ароматические соединения, содержащие азот, восстанавливаются легче алифатических, причем направление процесса восстановления сильно зависит от кислотности среды.

В нейтральной и слабокислой среде ароматические нитросоединения легко восстанавливаются амальгамой натрия до аминов [9, 177, 178]. Таким методом нитробензол восстанавливается до анилина, нитротолуолы — до толуидинов, нитронафталин — до нафтиламина. В кислой среде удается получить β -фенилгидроксиламин — продукт неполного восстановления нитробензола. На этой стадии важна кислотность среды для дальнейшего направления процесса восстановления. В сильнокислой среде процесс идет вплоть до образования анилина, а в щелочной среде — легче идут вторичные процессы между продуктами восстановления, в результате которых образуются азоксибензол [5, 8, 179, 180] и азобензол [177, 178, 183]. Подобным образом идет гидрирование *o*-нитротолуола, нитроанизола. Одновременно с азосоединениями могут образовываться гидразосоединения. Так идет описанный Пома и Пиллигрини [9, 192] промышленный процесс получения гидразобензола. Совершенно аналогично восстанавливаются *o*-нитроанизол и *o*-нитротолуол.

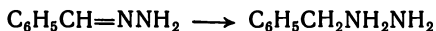
Азо- и азоксисоединения восстанавливаются до гидразосоединений в щелочных растворах даже слабейшими восстановителями, тем более они легко восстанавливаются таким энергичным агентом, как амальгама натрия [118, 184, 185].

Алифатические нитро-, изонитрозо- и нитрозосоединения амальгамой натрия восстанавливаются до оксимов, производных гидроксиламина, аминов [186—191], а азо-, и азоксисоединения — до гидразосоединений [193—195]. В оксидах гидрированию подвергается двойная связь между углеродом и азотом в группе $C=N-OH$. Ряд оксимов в кислой среде восстанавливается до аминов [2, 196, 197]. Так гидрируются оксими изомасляного альдегида, бензоина, бензофенона, диоксиацетона, бензальдоксим:

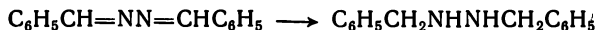


В гидразонах гидрированию подвергается двойная связь в группе $C=N-NH_2$, в азинах — в группе $C=N-N=C$. Характер

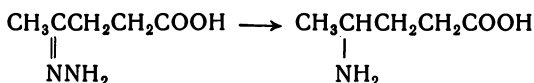
продуктов восстановления сильно зависит от среды. В сильнощелочных спиртовых растворах образуются гидразины. Так, бензальгидразон восстанавливается амальгамой натрия до бензилгидразина [198]:



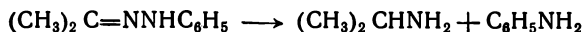
гидразон бензофенона — до бензгидрилгидразина [2], бензальазин — до бензальгидразина [199]:



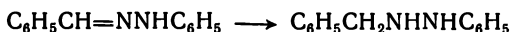
При восстановлении амальгамой натрия гидразонов в кислой среде происходит расщепление связи между атомами азота с образованием аминогруппы и аммиака. Так, гидразон левулиновой кислоты восстанавливается до γ -аминовалериановой кислоты [2]:



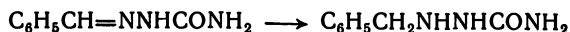
Направление процесса восстановления группы $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—N}=\text{C}$ фенилгидразонов зависит также от кислотности среды. В кислой среде происходит расщепление молекулы по связи между двумя атомами азота с образованием аминов. Так восстанавливается фенилгидразон ацетальдегида [200], метилпропилкетона, коричного альдегида, ацетона:



При восстановлении фенилгидразонов в щелочном растворе связь N—N не рвется, к азоту присоединяется водород с образованием производных гидразина. Таким образом, идет гидрирование фенилгидразонов глиоксильной кислоты, бензальдегида и др. [2]:



В семикарбазонах восстановлению подвергается группа $\text{C}=\text{N—NHCONH}_2$. Действие амальгамы натрия в соединениях с ароматическим радикалом приводит к восстановлению двойной связи [201], в алифатических семикарбазонах — к отщеплению аммиака и углекислого газа. По первому пути идет восстановление семикарбазона бензальдегида [202]:



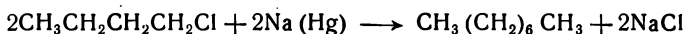
При действии амальгамы натрия на семикарбазон глиоксильной кислоты отщепляется аммиак и углекислый газ [203]:



1.2.6. Восстановление галогенсодержащих групп

Алифатические и ароматические соединения галогенов восстанавливаются амальгами щелочных металлов, причем направление процесса зависит от количества атомов галогена и их расположения.

В моногалогенсодержащих парафинах галоген при действии амальгам щелочных металлов водородом в водных растворах не замещается. В апротонных растворителях, например этилацетате, весьма часто протекает реакция Вюрца, приводящая к образованию углеводородов с удвоенным количеством углеродных атомов в молекуле [204], например:

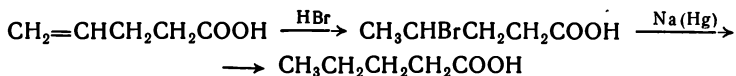


По реакции Вюрца образуется тем больше углеводорода, чем выше концентрация щелочного металла в амальгаме и чем медленнее взятый галогеналкил реагирует с ртутью. Поэтому наибольшее количество углеводородов получается из хлоралкилов и наименьшее — из иодалкилов. Часто одновременно с реакцией Вюрца происходит образование ртутьорганических соединений.

Для алифатических полигалогенных соединений характерно отщепление рядом стоящих атомов галогенов с образованием кратных связей. Особенно успешно идет образование фторсодержащих олефинов из фторсодержащих парафинов [8, 205]. Эти реакции, по-видимому, имеют практическое значение. Амальгами щелочных металлов легко восстанавливаются галогензамещенные жирных кислот и их эфиры. Обычно восстановление ведут трехкратным количеством амальгамы натрия в разбавленной серной кислоте при хорошем охлаждении.

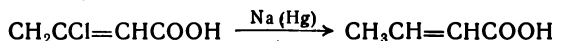
Легкой восстанавливаемостью галогензамещенных жирных кислот часто пользуются для гидрирования β , γ - и γ , δ -ненасыщенных кислот, которые непосредственно амальгами щелочных металлов не восстанавливаются. Если предварительно по месту двойной связи к этим кислотам присоединить бромистый или иодистый водород, то образовавшиеся бром- или иодзамещенные кислоты легко восстанавливаются амальгамой натрия до насыщенных кислот [2, 206, 207].

Например, при обработке аллилуксусной кислоты бромистым водородом образуется бромвалериановая кислота, которая затем при действии амальгамы натрия дает валериановую кислоту [207]:

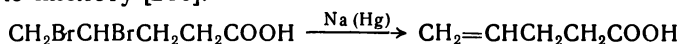


Галоген, находящийся у двойной связи, легко замещается водородом. Хлоркроотоновая кислота при действии амальгамы натрия

образует кротоновую кислоту [208]:



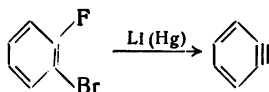
Дигалогензамещенные алифатических и алициклических кислот ведут себя по-разному в зависимости от расположения атомов галогена. Если два атома галогена находятся у соседних атомов углерода, то при действии амальгамы натрия они отщепляются с образованием двойной связи [209, 210]. Так, γ , δ -дибромвалериановая кислота при действии амальгамы натрия образует аллилуксусную кислоту [210]:



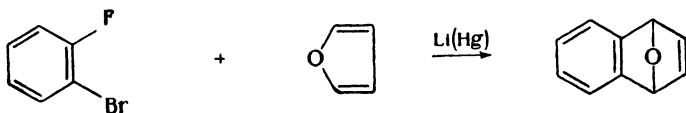
В соединениях, у которых двойная связь, присоединившая атомы галогена, сопряжена с карбонильной группой, возможно замещение этих атомов водородом [211]. Водородом замещаются два атома галогена, если они расположены не у соседних атомов углерода, а также если они находятся у одного и того же углеродного атома. Так, γ , γ -дихлоркротоновая кислота амальгамой натрия восстанавливается до кротоновой кислоты [2].

При действии амальгамы натрия на галогензамещенные бензола в щелочном растворе атомы галогенов легко замещаются атомами водорода с образованием бензола. Легче всего восстанавливается иодбензол, с бромбензолом реакция идет значительно медленнее [274].

Образование кратных связей, как показал Виттиг [213, 214], происходит при восстановлении некоторых *о*-дигалогенбензолов. Так, при действии амальгамы лития от *о*-фторбромбензола отщепляются два атома галогенов и образуется дегидробензол — соединение с тройной связью в кольце [213]:



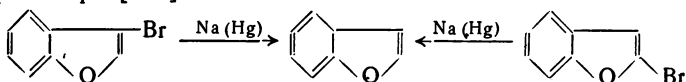
Образование дегидробензола в качестве промежуточного продукта предполагается также при взаимодействии *о*-фторбромбензола с фураном в присутствии амальгамы лития. Реакция протекает следующим образом [214]:



Галогензамещенные бензола, имеющие такие заместители, как amino- и карбоксильную группы, две аминогруппы, сульфогруппу, отщепляют галоген, замещая его на водород [2]. Замещение

1. Восстановление амальгамами щелочных металлов

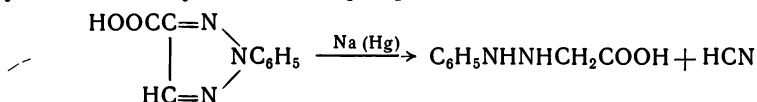
галогена водородом наблюдается при восстановлении амальгамами щелочных металлов некоторых галогензамещенных гетероциклических соединений. Например, кумарон может быть получен путем восстановления 2- или 3-бромкумарона амальгамой натрия в спиртовом растворе [215]:



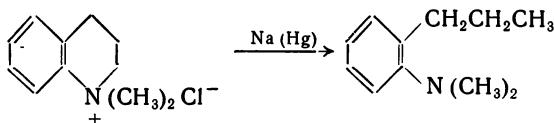
Иногда этим способом в лабораториях получают чистый кумарон из кумарондибромидов, предварительно проведя отщепление от него бромистого водорода, в результате чего образуется смесь 2- и 3-бромкумаронов [216].

1.2.7. Расщепление связей

С помощью амальгамы натрия в ряде случаев удается проводить восстановительное расщепление углерод-углеродной и азот-углеродной связей. Например, амальгамой натрия можно легко расщепить углерод-углеродную связь в N-фенилазотриазолкарбоновой кислоте, распадающейся при этом на фенолгидразинуксусную и синильную кислоты [217]:



При действии амальгамы натрия на водные или спиртовые растворы галогенных солей четвертичных аммониевых оснований происходит разрыв азот-углеродной связи — так называемое расщепление по Эмде [218, 219]. Например, N,N-диметилтетрагидрохинолиний при обработке амальгамой натрия образует o-пропил-N,N-диметиланилин:

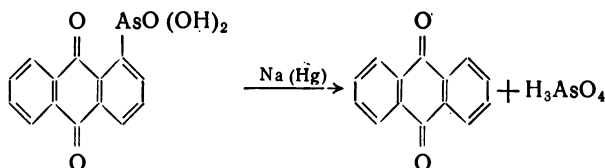


1.2.8. Восстановление серу- и мышьяксодержащих групп

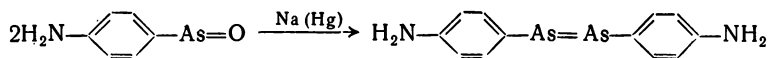
С помощью амальгам щелочных металлов можно восстанавливать органические соединения, содержащие серу. В случае сульфосоединений происходит отщепление сульфогруппы с замещением ее на атом водорода. Эта реакция особенно характерна для сульфопроизводных нафталина [28]. Легче всего замещается водородом сульфогруппа в α-положении. В дисульфидах происходит расщепление связи S—S с образованием меркаптанов или

меркаптидов. Ряд реакций этого типа осуществляется в промышленных масштабах.

Амальгамой натрия восстанавливаются также некоторые органические соединения, содержащие мышьяк. Так, хотя фениларсиновые кислоты весьма устойчивы к действию амальгамы натрия, антрахинон- α -арсиновая кислота отщепляет мышьяковую кислоту, превращаясь в антрахинон [220]:

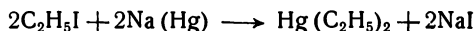


Восстановление ариларсиновых кислот может идти и без отщепления мышьяка, давая соединения, принадлежащие к группе арсенобензолов. Для этого обычно восстанавливают не арсиновые кислоты, а окиси арсинов. Так, при охлаждении под действием концентрированной амальгамы натрия в метиловом спирте из *n*-аминофениларсиноксида образуется диаминоарсенбензол [221]:



1.2.9. Получение ртутьорганических соединений

С помощью амальгам щелочных металлов удается осуществить синтез ряда ртутьорганических соединений [224]. Так, взаимодействие моногалогеналкилов и моногалогенариллов с амальгамами щелочных металлов в апротонных растворителях, таких, например, как этилацетат, приводит к замещению атомов галогена атомами ртути. Еще в 1864 г. Франкландом [222] было установлено, что в отличие от ртути, которая лишь с трудом реагирует с немногочисленными галогенными производными углеводородов, амальгама натрия весьма легко взаимодействует с ними, например:



Галогеналкилы образуют с хорошими выходами ртутьдиалкилы уже на холоду, а галогенарилы — при нагревании. Обычно лучшие выходы ртутьорганических соединений получаются при использовании иодпроизводных углеводородов, однако сравнительно недавно Мельниковым [204, 223] было показано, что ртутьдиалкилы с хорошими выходами могут быть получены при использовании бромзамещенных алифатических углеводородов. В качестве необходимого катализатора этой реакции обычно применяют уксусноэтиловый или уксуснометиловый эфир.

1.3. Амальгамный метод в промышленности

Среди большого числа синтезов, реализуемых с помощью амальгам щелочных металлов, немало таких, которые уже технически оформлены и применяются в промышленности. Оптимальным промышленным решением вопроса амальгамного восстановления органических соединений является осуществление тех реакций, которые можно проводить в сочетании с процессом получения хлора по ртутному методу, потому что в этом производстве амальгама натрия получается в виде промежуточного продукта в очень больших количествах. При возможности осуществления такого сочетания процесс ведется в обычных разлагателях, горизонтальных или башенных, отличающихся небольшими конструктивными изменениями [6].

Промышленный процесс восстановления органических соединений не должен ухудшать основного процесса получения концентрированной каустической соды и хлора; восстанавливаемые соединения и продукты восстановления не должны давать стойких соединений со ртутью, но должны быть устойчивыми к концентрированной щелочи; скорость разложения амальгамы должна оставаться достаточно большой, близкой к скоростям, которые достигаются в обычных разлагателях; получаемая каустическая сода должна быть чистой, иметь достаточно высокую концентрацию и легко отделяться от органических соединений. Эти требования, а также ряд других, значительно сужают круг веществ, которые можно восстанавливать в разлагателях хлорных ванн.

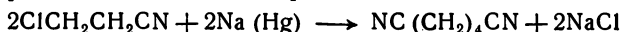
Следует отметить, что необходимая в ряде случаев нейтрализация получающейся каустической соды не является препятствием для внедрения амальгамного метода восстановления.

В табл. 65 приведены реакции, осуществленные в промышленных масштабах. Они сгруппированы по типам связей, подвергающихся изменению в процессе восстановления.

• Восстановление двойной углерод-углеродной связи в акрилонитриле (реакция 1) приводит, как было показано Кнунянцем и Вязанкиным [116, 191], к образованию гидродимера — адипонитрил, который является полупродуктом при производстве нейлона. Его получению в дальнейшем были посвящены многочисленные исследования [225—229].

В ряде патентов для повышения выхода по току и по веществу предлагалось вводить в реакционную смесь ацетон, хиноны, полифенолы, аминифенолы. Было показано, что положительное влияние этих веществ значительно усиливается в присутствии солей железа, кобальта и никеля [225, 226].

Адипонитрил также может быть получен при обработке β -хлорпропионитрила амальгамой натрия:



Отмечалось, что этот метод получения адипонитрила имеет перспективу промышленного использования [230, 231].

Восстановление ацетона до пинакона (реакция 2), являющегося полупродуктом при производстве ряда веществ, в частности метилкаучука, может служить примером восстановления двойной углерод-кислородной связи до гидродимера. По данным, приведенным в обзоре Функа [8], на предприятии Бауэра фирмы И. Г. Фарбениндурии производство пинакона восстановлением ацетона амальгамой натрия осуществляется по методу, описанному в шведском патенте [232].

Освоено восстановление амальгамой натрия альдегидной и кетонной групп в спиртовую. Таким образом, из *d*-глюкозы и *d*-маннозы получают шестиатомные спирты: *d*-сорбит и *d*-маннит [8, 10, 29, 30, 233]. Другим примером восстановления карбонильной группы до спиртовой (реакция 3) является получение *n*-дифенилметилкарбинола из 4-ацетодифенила, проводимое на предприятии Бауэра фирмы И. Г. Фарбениндурии [8].

Восстановление карбонильной группы в альдегидную (реакции 5, 6) осуществлено по технологическим схемам, разработанным Хомяковым и Войткевичем. Освоено, например, полупромышленное восстановление амальгамой натрия щавелевой кислоты до глиоксильной, применяющейся в производстве душистых веществ (реакция 5). Получаемая при этом глиоксильная кислота гораздо чище и дешевле, чем синтезируемая обычным химическим путем [12—15, 29, 30].

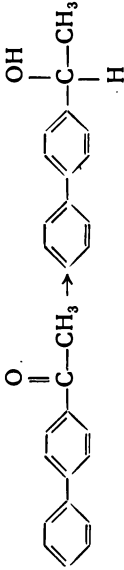
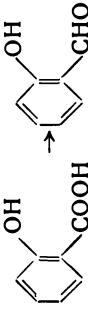
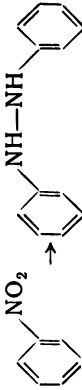
В нашей стране и в ФРГ проведено амальгамное восстановление салициловой кислоты до салицилового альдегида, применяющегося при производстве душистых веществ (реакция 6). Опыты, проведенные на крупной промышленной установке, рассчитанной на 1000 *a*, показали, что салициловый альдегид получается дешевле и гораздо более высокой степени чистоты, чем при химическом способе производства [8, 12—15, 29, 30].

На одном из витаминных заводов в нашей стране работает установка по производству *d*-рибозы, полупродукта для получения рибофлавина, путем восстановления *d*-рибоно- γ -лактона амальгамой натрия. Синтез проводят в специальном электролизере, рассчитанном на нагрузку 750 *a* (реакция 7). Химический способ получения *d*-рибозы мало эффективен [29, 30].

Одной из первых реакций амальгамного восстановления органических соединений, осуществленных в промышленных масштабах, является гидрирование ароматических нитросоединений (реакции 8—16).

Таблица 65

Реакции амальгамного восстановления, осуществленные в промышленности

№ по пор.	Тип реакции	Реакция	Литература
1	$C=C \rightarrow C-C-C-C$	$CH_2=CHCN \rightarrow NC(CH_2)_4$	[16—19, 225—231]
2	$C=O \rightarrow OH-C-C-OH$	$(CH_3)_2C=O \rightarrow HOC(CH_3)_2C(CH_3)_2OH$	[8, 232]
3	$C=O \rightarrow C-OH$	$HOCH_2(CHON)_4CHO \rightarrow HOCH_2(CHON)_4CH_2OH$	[6—8, 10] [29, 30, 233]
4	$C=O \rightarrow C-OH$		[8]
5	$COOH \rightarrow CHO$	$HOOCSSOON \rightarrow HOOCCHO$	[12—15, 29, 30]
6	$COOH \rightarrow CHO$		[2, 8, 12—15, 29, 30]
7	$COOH \rightarrow CHO$	$HOCH_2CH(CHON)_2CO \rightarrow HOCH_2(CHON)_3CHO$	[29, 30]
8	$NO_2 \rightarrow NH-NH$		[5—10, 29, 30, 109]

Продолжение

№ по пор.	Тип реакции	Реакция	Литература
9	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}-\text{NH}$		[5-10, 29, 30, 109]
10	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}=\text{N}$		[5-10, 29, 30, 109]
11	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}=\text{N}$		[5-10, 29, 30, 109]
12	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$		[5-10, 29, 30, 109]
13	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$		[5-10, 29, 30, 109]
14	$\text{NO} \rightarrow \text{N}=\text{N}$		[5-10, 29, 30, 109]

[5—10, 29, 30, 109]

—

[8, 235]

[8, 235]

[8, 235]

—

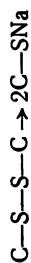
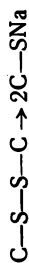
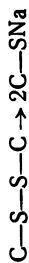
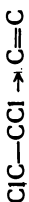
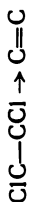
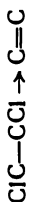
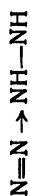
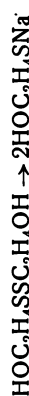
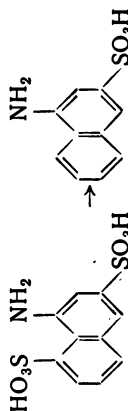
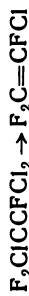
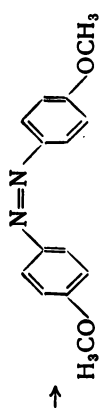
[8, 235]

[8, 235]

[8, 235]

[6, 7, 236—238]

[6, 7, 236—238]



Еще в 30-х годах на заводе Бауэра фирмы И. Г. Фарбениндустри в Леверкузене работала установка по восстановлению нитробензола до азобензола производительностью 3 т азобензола в сутки. Водную суспензию нитробензола обрабатывали при охлаждении 0,2—0,3%-ной амальгамой натрия. Полученный азобензол под действием цинковой пыли превращался в гидразобензол. Позже было налажено восстановление нитробензола прямо до гидразобензола. Процесс вели не в нейтральном, а в щелочном растворе нитробензола в присутствии спирта. Гидразобензол превращался затем в бензидин, используемый в производстве красителей. Подобным же образом на предприятии Бауэра восстанавливают соединения и с другими азотсодержащими группами. Реакция восстановления *n*-азотолуола до гидразотолуола применялась при производстве перекиси водорода по параазотолуоловому методу [110, 111]. На аналогичной реакции основано производство безводной перекиси натрия.

Там же амальгамным методом в промышленных масштабах осуществлен процесс отщепления галогенов от соседних атомов углерода в галогенсодержащих парафинах, что приводит к образованию галогенсодержащих олефинов (реакции 17—19) [8, 205].

В большом масштабе на предприятии Бауэра получают 1-нафтиламин-3-сульфокислоту, полупродукт при синтезе красителей, из 1-нафтиламин-3,8-дисульфокислоты действием амальгамы натрия (реакция 20). Исследуется возможность проведения этого процесса и с другими сульфокислотами нафталина [8].

Меркаптиды, полупродукты в синтезе многих ядовитых веществ, на предприятии Бауэра получают расщеплением амальгамой натрия дисульфидов или полисульфидов (реакции 21—23) [8, 235]. Наконец, по данным Мак-Муллина [6], во время второй мировой войны было осуществлено в крупных промышленных масштабах получение метилата и этилата натрия (реакции 24 и 25), которые использовались для производства лекарственных сульфамидных препаратов [6, 7, 236—238].

Амальгамный метод восстановления, являясь по существу разновидностью электрохимического, обладает целым рядом характерных положительных особенностей и в то же время исключает многие из трудностей прямого электрохимического восстановления органических соединений. В частности, амальгамами щелочных металлов можно восстанавливать органические соединения тех же классов, что и на электродах с высоким перенапряжением водорода; при амальгамном способе, так же как и при электрохимическом, можно осуществлять реакции гидродимеризации, которые каталитическим восстановлением обычно проводить не удастся. Особенно целесообразно применение амальгамного способа в тех случаях, когда восстанавливаемые или получаемые вещества могут окисляться кислородом, выделяющимся на аноде при электро-

лизе. Этот метод перспективен и для проведения реакций восстановления в неводных средах с низкой электропроводностью [11, 108]. В отличие от обычного электрохимического способа, где при осуществлении таких реакций для преодоления омических потерь в электролите приходится подавать на электроды напряжение в десятки и сотни вольт, амальгамное восстановление из-за отсутствия пространственного деления на катодные и анодные участки проходит очень легко.

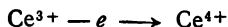
К этим преимуществам добавляется и то важное свойство амальгамного метода, что процесс восстановления по существу протекает при постоянном потенциале. Последний фактор, как это было убедительно продемонстрировано в многочисленных работах Аллена [239] по восстановлению органических соединений на ртутных катодах при строго контролируемых потенциалах, оказывает существенное влияние на направление восстановительного процесса. Наконец, если амальгама щелочного металла получается в виде промежуточного продукта в других производствах, то для реализации процесса восстановления не требуется расхода электроэнергии. Если учесть, что в последнее время амальгамы некоторых щелочных металлов, и в особенности амальгама натрия, получают в хлорной промышленности в качестве промежуточного продукта в огромных количествах [240—243], то еще отчетливее станет видна большая перспективность амальгамного способа восстановления органических веществ [5—11, 28—30, 244—246].

2. ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ-ПЕРЕНОСЧИКОВ

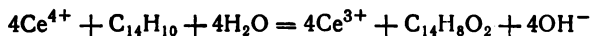
Относительно медленное протекание органических реакций — одна из причин, препятствующих широкому внедрению электрохимических методов в синтез органических соединений. Для преодоления этого недостатка в лабораторной и промышленной практике давно уже применяют катализаторы-переносчики зарядов, которые, обратимо восстанавливаясь (или окисляясь), окисляют (или восстанавливают) органические соединения в растворе. При этом реакция превращается из поверхностной в объемную.

Катализаторами-переносчиками могут быть ионы металлов и неметаллов переменной валентности. Наиболее часто для этой цели применяют соединения хрома, марганца, ванадия, церия, титана, железа, иода, мышьяка, сурьмы.

Часто катализаторы-переносчики очень сильно влияют на течение процесса. Особенно наглядный пример — положительное действие солей церия при электроокислении антрацена в антрахинон — полупродукт при синтезе ализарина [311]. Реакция идет, по-видимому, следующим образом:



химическая реакция в растворе

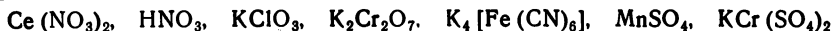


Естественно, что величина окислительно-восстановительного потенциала таких катализаторов-переносчиков должна быть достаточной для окисления (или восстановления) данного органического вещества. Кроме того, обязательным условием является применение таких электродов и таких плотностей тока, которые позволяли бы поддерживать потенциал электрода достаточным для окисления или восстановления катализатора.

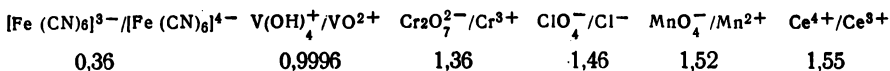
2.1. Механизм и кинетика реакций с участием катализаторов-переносчиков

Действие промежуточных реагентов рассматривается во многих работах [247—253, 255, 257—259, 278, 280, 283, 291—294], причем высказываются самые различные точки зрения на механизм таких реакций.

Некоторые авторы [278] эффективность действия катализаторов связывают с величиной окислительно-восстановительного потенциала. Однако, по-видимому, однозначно связывать эти факторы нельзя. Так, было показано [282], что при окислении нафталина эффективность катализаторов падает в ряду



в то время как окислительно-восстановительный потенциал (в θ) возрастает в ряду [319]



Другие исследователи [247, 280, 283] считают, что эффективность катализаторов-переносчиков определяется скоростью их диффузии. Согласно представлениям Антропова и Жищенко [253, 280] окисление (или восстановление) катализатора на электродах протекает обратимо, следовательно, с большой скоростью. Реакция между катализатором и органическим веществом тоже идет во многих случаях с достаточной скоростью. По мнению авторов, вероятнее всего скорость всего процесса определяется скоростью подхода катализатора к веществу и электроду. На основании этого предположения было выведено уравнение:

$$A_{\Pi} = A_0 + A_0 \frac{n_{\Pi} D_{\Pi} c_{\Pi}}{n_0 D_0 c_0} \quad (\text{XIII-14})$$

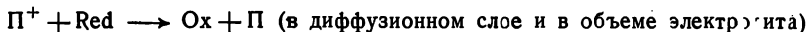
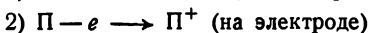
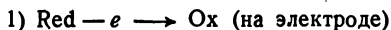
где A_{Π} и A_0 — выходы по току с катализатором и без него; n_{Π} , D_{Π} , c_{Π} — число отданных или присоединенных электронов, коэф-

коэффициент диффузии, молярная концентрация катализатора-переносчика; n_0 , D_0 , c_0 — те же величины для органического вещества.

Уравнение было проверено при электроокислении антрацена до антрахинона в присутствии солей марганца, хрома и церия. Анодом служили платина и свинец. Было установлено, что эффективность катализаторов линейно растет с увеличением концентрации катализаторов; при равных молярных концентрациях катализаторов их активность возрастает в ряду: марганец, хром, церий; на свинце выходы всегда выше. Количественная сходимость уравнения с опытными данными подтверждает предположение Антропова и Жищенко [253, 280] о замедленности стадии диффузии катализатора к электродам и от электродов к органическому веществу.

Лошкаревым и Чернобаевым [251, 279, 299] было показано, что для описания процессов, происходящих в электролите в присутствии промежуточного реагента, целесообразно совмещать уравнения кинетики электродных реакций с дифференциальными уравнениями химической кинетики. Это позволяет получить расчетные уравнения, хорошо описывающие скорость процесса [295—298]. Рассмотрим более подробно этот метод [251].

Если окисление или восстановление деполаризатора происходит при наличии в электролите промежуточного реагента, то в общем случае реакция, например окисления органического соединения, может протекать двумя параллельными путями:



где Red — органический деполаризатор; П — промежуточный реагент.

Общее кинетическое уравнение в этом случае будет иметь вид:

$$-\frac{dc}{d\tau} = \frac{S}{VnF} (i_{\text{Red}} + i_{\text{П}}) \quad (\text{XIII-15})$$

где S — поверхность электрода; V — объем электролита*; n — изменение валентности при электролизе; c — концентрация; τ — время; i_{Red} и $i_{\text{П}}$ — плотности тока, расходуемые на непосредственно электродную реакцию с деполаризатором и через промежуточный реагент соответственно.

Для постоянного потенциала и температуры величина $i_{\text{Red}} = k_{\text{с}}$. Выразим $i_{\text{П}}$ как $i_{\text{П}} = ka$, где a — функция концентрации промежуточного реагента, потенциала и гидродинамического режима.

Дробь $\frac{a}{c} = \frac{i_{\text{П}}}{i_{\text{Red}}}$ характеризует относительное увеличение скорости

* Принимается, что объем диффузионного слоя значительно меньше общего объема электролита.

процесса за счет переносчика. С учетом принятых обозначений уравнение (XIII-15) может быть записано следующим образом:

$$-\frac{dc}{d\tau} = \frac{S}{VnF} (kc + ka) \quad (\text{XIII-16})$$

Интегрирование последнего уравнения с граничными условиями $\tau=0$, $c=c_0$ приводит к уравнению

$$\ln \frac{c_0 + a}{c + a} = \frac{kS}{VnF} \tau \quad (\text{XIII-17})$$

или, так как $k = \frac{i_{\text{Red}}^0}{c_0}$, а $I_{\text{Red}}^0 = i_{\text{Red}}^0 S$, уравнение (XIII-17) принимает вид

$$\ln \frac{c_0 + a}{c + a} = \frac{I_{\text{Red}}^0}{VnFc_0} \tau \quad (\text{XIII-18})$$

Зависимость (XIII-18) является уравнением дробного, переменного порядка. Чем больше a по сравнению с c_0 , тем меньше фактический порядок реакции и больше ее скорость.

На основании уравнения (XIII-18) можно рассчитать время, необходимое для полного восстановления или окисления органического деполаризатора τ_{Π} . Действительно для $c=0$

$$\tau_{\Pi} = \frac{VnFc_0}{I_{\text{Red}}^0} \ln \left(1 + \frac{c_0}{a} \right) \quad (\text{XIII-19})$$

Уравнение (XIII-19) позволяет судить о поведении промежуточного реагента. В то же время значение τ_{Π} является важной характеристикой процесса [251]. Уравнения (XIII-18) и (XIII-19) были проверены в опытах по электроокислению аскорбиновой кислоты и гидрохинона в отсутствие и в присутствии промежуточных реагентов, в качестве которых были использованы KI и FeSO₄. Опытные данные хорошо согласуются с предложенными уравнениями, показывают значительную эффективность использования промежуточных реагентов в реакциях органического электросинтеза [279].

Следует отметить, что создание общей теории механизма действия катализаторов-переносчиков — дело весьма сложное. Процессы ионной перезарядки сложны сами по себе [307, 308]. Здесь же приходится рассматривать процессы в условиях адсорбции гидрируемого органического соединения и продуктов его восстановления на поверхности электрода.

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. Весьма вероятно, что здесь нужно применять электроды и подбирать

условия, которые позволяли бы поддерживать на электроде большие значения ϕ -потенциала. При этом условии перезарядка катализаторов-переносчиков не будет затруднена адсорбцией на электроде, находящемся в растворе органических соединений. О возможности таких затруднений наглядно свидетельствуют полученные Лошкаревым и Крюковой [316] данные по торможению процесса перезарядки ионов титана и ванадия многими поверхностно-активными веществами. Это торможение проявляется в области точки нулевого заряда материала электрода. Поэтому для облегчения перезарядки ионов-переносчиков тока нужно проводить перезарядку на электродах, имеющих нулевую точку, удаленную от потенциала, устанавливающегося при перезарядке.

Наконец, на основании уже имеющихся данных по влиянию электрического поля на перезарядку ионов [253, 256] можно сделать выводы о подборе более целесообразного знака ϕ -потенциала при использовании катализаторов-переносчиков. Так, очевидно, при использовании для этой цели системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ нужно поддерживать весьма отрицательную величину потенциала по ϕ -шкале. Это уменьшит адсорбцию органического деполаризатора и продуктов его восстановления на электроде и в то же время облегчит подход ионов Cr^{3+} к электроду и отвод ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в глубь раствора.

2.2. Примеры использования катализаторов-переносчиков в органическом синтезе

Одним из наиболее часто применяемых катализаторов-переносчиков является хром. В высшей степени окисления в виде Cr^{6+} он служит окислителем ($E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ в}$), а в виде Cr^{2+} — восстановителем ($E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = -0,410 \text{ в}$) [269].

Бихромат калия широко применяется в ряде промышленных синтезов органических соединений. Получающийся при этом трехвалентный хром может быть регенерирован в шестивалентный электрохимическим путем. Однако необходимость перевода обработанной жидкости в специальные электролизеры, проведение электроокисления растворов и обратный перевод их в емкости для окисления органического вещества усложняют технологию процесса. Большое число органических соединений можно окислить технологически более простым способом — электроокислением в присутствии солей хрома в качестве катализатора-переносчика. Таким образом, можно осуществлять реакцию окисления антрацена до антрахинона. Этот процесс идет в объеме раствора. Восстановленные ионы хрома окисляются на аноде до Cr^{6+} и вновь идут на окисление антрацена. Процесс протекает в анодном пространстве

и отработанная жидкость не переводится в специальный электролизер для электрохимического окисления Cr^{3+} . Подробно этот процесс изучен Антроповым и Жищенко [247, 280]. Окисление проводили на платине и свинце при плотности тока $0,08 \text{ а/см}^2$ в 30% растворе серной кислоты с добавкой 40 г/л ацетона и 57 г/л уксусной кислоты для улучшения растворимости антрацена.

Ионы хрома применяются также при электроокислении нафталина до нафтохинона [265], толуола до бензойной кислоты [267, 268].

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 аноде протекают рассмотренные выше реакции окисления Cr^{3+} до Cr^{6+} и последующее окисление им органического вещества. На катоде происходит восстановление Cr^{3+} до Cr^{2+} . Последние, отдавая электроны, восстанавливают вещество, находящееся в катодном пространстве. Ионы Cr^{3+} регенерируются на катоде в активное состояние и вновь участвуют в восстановительном процессе. Таким методом в США осуществляют процесс одновременного восстановления азоксибензола в бензидин и окисления антрацена в антрахинон [260]. Примером восстановления органических соединений в присутствии ионов двухвалентного хрома может служить также реакция гидрирования ацетиленов в этилен [281].

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

$$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = 1,692 \text{ в}; \quad E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,507 \text{ в}; \quad E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = 1,228 \text{ в}$$

Марганец обычно добавляется в электролит в виде MnSO_4 . На аноде Mn^{2+} окисляется до Mn^{7+} и Mn^{4+} , которые отбирают электроны у органического деполяризатора, в результате чего происходит восстановление марганца и окисление органического соединения.

Присутствие солей марганца значительно ускоряет окисление антрацена до антрахинона [247, 262, 263, 280], паральдегида в уксусную кислоту [264], нафталина до нафтохинона [265], гидрохинона до хинона [266], толуола до бензальдегида и бензойной кислоты [267, 268]. При электрохимическом окислении *о*-толуолсульфамида лучшие выходы сахарина получаются, если реакция идет в щелочной среде с добавлением солей марганца [277].

Катализатором-переносчиком еще большей активности, чем хром и марганец, является церий. Его окислительно-восстановительный потенциал $E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,61 \text{ в}$ [28]. Обычно церий применяют в виде CeSO_4 или $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$. Многие исследователи изучали

реакцию окисления антрацена до антрахинона в присутствии солей церия [247, 254, 263, 270]. Этот процесс успешно осуществлен в электролите, состоящем из 20%-ной H_2SO_4 с добавкой 2% $CeSO_4$. Электролит подвергают предварительному электролизу, при котором Ce^{2+} окисляется до Ce^{4+} , после чего туда добавляют антрацен. Процесс окисления антрацена проводят при плотности тока до $0,05 \text{ а/см}^2$ и напряжении 2,8—3,2 в. Об окончании процесса судят по желтому окрашиванию электролита, обусловленному присутствием окисленной формы церия. Выход антрахинона почти количественный, причем продукт получается очень чистым [254]. Аналогично идет процесс окисления нафталина до нафтахинона [254, 265], фенантрена до фенантрехинона [254]. Так же как соединения марганца, соли церия улучшают выход сахара при окислении *o*-толуолсульфамида [277].

Хорошими свойствами катализатора-переносчика обладает ванадий в различных степенях окисления (от 2 до 5). Небольшие количества его соединений, добавленные к электролиту, значительно ускоряют как окисление, так и восстановление. Так, V^{2+} — сильный восстановитель, V^{3+} — слабый, V^{4+} может быть и окислителем и восстановителем, V^{5+} — очень сильный окислитель.

Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых процессов в нейтральной среде составляют [319]:

$$E^0_{V(OH)_4^+/VO^{2+}} = 1,0 \text{ в}; \quad E^0_{VO^{2+}/V^{3+}} = -0,044 \text{ в}; \quad E^0_{V^{3+}/V^{2+}} = -0,255 \text{ в}$$

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 (процесс идет без диафрагмы), восстанавливается до гидрохинона. На аноде и на катоде непрерывно регенерируются активные формы ионов ванадия. Процесс проводят при плотности тока $0,04 \text{ а/см}^2$ в 10%-ной H_2SO_4 с добавкой 3% ванадиевой кислоты. Анилин добавляют постепенно, выход продукта количественный [261].

Ванадиевая кислота ускоряет процесс окисления паральдегида до уксусной кислоты [264], нафталина — до нафтохинона [265]. Джафаровым и Горбачевым пятиокись ванадия была использована в качестве переносчика-катализатора при окислении лимонной кислоты [290].

В качестве катализаторов-переносчиков при восстановительных процессах применяются соединения олова, окислительно-восстановительный потенциал которого $E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,154 \text{ в}$ [269]. Ускоряющее действие соединений олова наблюдается при восстановлении нитросоединений до аминов [272].

При синтезе метилантрацилата из метилового эфира *o*-нитробензойной кислоты на свинцовом катоде выход равен 40%. Добавление

каталитического количества двуххлористого олова к реакционной смеси увеличивает выход метилантранилата до 90% [271].

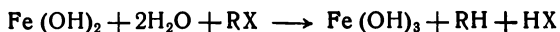
Восстановление нитросоединений и карбонильных соединений ускоряется в присутствии солей титана [271, 284—289]. Ti^{4+} восстанавливается на катоде до Ti^{3+} , который энергично восстанавливает органическое соединение. Окислительно-восстановительный потенциал $E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^0 = 0,0996$ в [300].

О перспективности данного метода говорят данные, полученные Хомутовым и Абоимовым, по применению соединений титана в качестве промежуточных агентов при электровосстановлении *m*-нитробензолсульфокислоты до метаниловой кислоты [289]. Последняя применяется в производстве ванилин-ванилаля, некоторых красителей (метаниловый желтый, сульфонианид); в послевоенные годы натриевая соль метаниловой кислоты нашла применение в качестве промежуточного продукта в производстве *n*-аминосалициловой кислоты, которая используется как противотуберкулезный препарат (ПАСК). Было установлено [289], что при использовании $Ti(SO_4)_2$ в качестве добавки к электролиту выход метаниловой кислоты значительно выше, чем без добавок соединения титана. Так, при электровосстановлении *m*-нитробензолсульфокислоты (0,045 моль/л) в 7 н. H_2SO_4 на медном катоде при плотности тока 0,00025 а/см² после пропускания теоретически необходимого количества электричества выход по току и по веществу достигал 95% при введении добавки $Ti(SO_4)_2$ и около 45% без добавки.

Соли железа ($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,771$ в [253]), являются катализаторами не только окислительных, но и восстановительных процессов.

Чернобаевым и Лошкаревым [279] показано значительное ускорение процесса окисления аскорбиновой кислоты в дигидроаскорбиновую кислоту, гидрохинона — в хинон при введении в электролит сульфата закисного железа.

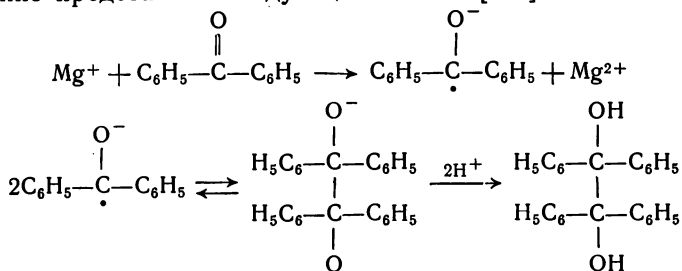
Восстановлению галогензамещенных углеводов способствует получааемый электролитически гидрат закиси железа [274]:



Эта реакция может быть применена при восстановлении полигалогенных соединений, например CCl_4 до $CHCl_3$ или CH_2Cl_2 .

Интересно происходит восстановление некоторых органических соединений при использовании магниевых анодов [275, 276, 300—303]. Магний, анодно растворяясь в присутствии этих соединений, не окисляется полностью до двухвалентных катионов Mg^{2+} , а частично окисляется до ионов Mg^+ , которые, будучи неустойчивыми [269], быстро отдают второй электрон органическому соединению, превращаясь в ионы Mg^{2+} . Таким образом, происходит как бы «анодное восстановление» органического соединения. Такому

восстановлению подвергнуты в водном и пиридиновом растворах бензофенон, 4, 4'-диметилбензофенон, бензальдегид, бромбензол, бензонитрил и многие другие ароматические соединения. Процесс восстановления бензофенона в пиридиновом растворе иодида натрия можно представить следующей схемой [300]:



Неполное окисление магния на аноде, по-видимому, связано с экранированием поверхности магниевого анода большими органическими молекулами, препятствующими подходу ионов Mg^+ к аноду и окислению их до Mg^{2+} .

Если применить оба электрода из магния, можно получить два различных продукта. Так при восстановлении бензофенона в водных растворах на катоде образуется бензгидрол, а в анодном пространстве — бензпинакон [275, 276].

Катализаторами-переносчиками могут быть также некоторые неметаллы. Например, при добавлении в электролит окислов мышьяка и сурьмы ускоряется восстановление N, N'-диметилфенилацетамида до фенилэтиламина [262]. Введение в электролит 0,2 н. раствора иодида калия резко сокращает время полного окисления аскорбиновой кислоты до дигидроаскорбиновой кислоты [279].

Наглядным примером успешного применения катализаторов-переносчиков в промышленном масштабе может служить процесс окисления крахмала до диальдегида крахмала в присутствии иодной кислоты [309]. Диальдегид крахмала (или оксикрахмал) — весьма реакционноспособное соединение, нашедшее широкое применение, например, в авиационной промышленности [309, 312—314]. Мехлтретер [309] установил возможность объединения в одном аппарате процессов окисления крахмала периодатом и анодного окисления иодата до периодата. Такое использование IO_4^- в качестве катализатора-переносчика зарядов значительно сократило расход окислителя [309]. Процесс был осуществлен в электролизере с алундовой диафрагмой и стальными катодами. В два катодных пространства заливали 5% раствор NaOH. Анодом служил свинец, на котором электролитически была осаждена двуокись свинца. В качестве анолита использовали раствор сульфата натрия с добавкой иодноватой кислоты в количестве 7,5% от теоретического, что оказалось достаточным для окисления крахмала в оксикрах-

мал. Электролиз проводили при анодной плотности тока $0,022 \text{ а/см}^2$, рН раствора поддерживали в пределах от 1 до 4. Выход оксикрахмала составлял 95—98%.

Этот процесс, осуществленный на авиационных заводах в США, прост, удобен и экономичен [309, 313]. Уже к 1959 г. этим методом было получено несколько тысяч фунтов диальдегида крахмала [313, 315]. Хотя в настоящее время считается [313], что для получения оксикрахмала выгоднее применять двухстадийный метод, рассмотренный здесь одностадийный метод, по-видимому, может быть с успехом применен для окисления многих других органических соединений подобной структуры [310], но более стойких к действию щелочей и повышенных температур, например для окисления целлюлозы [313].

Рассмотренные выше процессы окисления и восстановления органических соединений, проводимые в присутствии катализаторов-переносчиков, позволяют экономить значительные количества 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. Применение переносчиков-катализаторов совершенствует электрохимические процессы синтеза органических соединений, превращая гетерогенные процессы, протекающие на поверхности электродов, в гомогенные, идущие в объеме раствора. В результате этого скорость процессов значительно возрастает. Кроме увеличения скорости, применение катализаторов-переносчиков позволяет более тонко регулировать степень окисления или восстановления органического соединения.

Проведение направленного синтеза можно осуществлять при поддержании строго определенного окислительно-восстановительного потенциала среды [304—306], чего можно добиться соответствующим подбором материала электродов, катализатора-переносчика и условий процесса. Часто, например, применение различных катализаторов приводит к различным продуктам реакции. Так, если при электрохимическом окислении толуола в сернокислой среде добавить соли хрома, процесс сдвигается в сторону образования бензойной кислоты, а соли марганца способствуют образованию бензальдегида [267].

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарян, Усп. хим., 23, 7, 781 (1954). —
2. И. Губен, Методы органической химии, т. II, Госхимиздат, 1941. — 3. Р. Бартошевич, В. Мечниковска-Столярчик, Б. Опшондек, Методы восстановления органических соединений, ИЛ, 1960. — 4. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, т. 1, ИЛ, 1955. — 5. В. Г. Хомяков, А. П. Томилов, Хим. пром., № 7, 566 (1959). — 6. R. B. McMullin, Chem. Eng. Progress, 46, 9, 440 (1950). — 7. P. Gallone, Chimica, № 8, 201 (1950). —

8. W. Funke, Chem.-Ing.-Techn., № 5, 336 (1963). — 9. G. Poma, G. Pilegrini, Герм. пат. 410180; С. А., 15, 216 (1928). — 10. G. Billiter, Die techn. Electrolyse der Nichtmetall, Wien, 1954.

11. В. А. Смирнов, Успехи электрохимии органических соединений, Изд. «Наука», 1966, стр. 219. — 12. В. Г. Хомяков, С. А. Войткевич, Труды ВНИИСНДВ, 1952, стр. 61. — 13. С. А. Войткевич, Авт. свид. 70300, 1947; Бюлл. изобр. № 1, 10 (1948). — 14. В. Г. Хомяков, С. А. Войткевич, Авт. свид. 87607, 1949; Бюлл. изобр., № 11, 21 (1950). — 15. С. А. Войткевич, Автореф. дисс., М., 1949. — 16. И. Л. Кнунянц, Н. С. Вязанкин, Труды IV совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 227. — 17. И. Л. Кнунянц, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 2, 238 (1957). — 18. И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарян, Н. С. Вязанкин, Авт. свид. 105286, 1954; Бюлл. изобр., № 2, 11 (1957). — 19. Н. С. Вязанкин, Автореф. канд. дисс., М., 1954. — 20. Л. Н. Лаврищева, Н. М. Пржиягловская, С. Л. Войткевич, В. Н. Белов, ЖОХ, 27, 1264 (1957).

21. Н. М. Пржиягловская, Л. Н. Лаврищева, В. Н. Белов, ЖОХ, 27, 1926 (1957); 30, 1617 (1960). — 22. Н. М. Пржиягловская, Л. Н. Лаврищева, Г. Т. Мондодоев, В. Н. Белов, ЖОХ, 31, 2321 (1961). — 23. Л. П. Лаврищева, Н. М. Пржиягловская, В. Н. Белов, ЖОХ, 31, 2762 (1961). — 24. Л. Н. Лаврищева, Н. М. Пржиягловская, В. Н. Белов, ЖОХ, 31, 2911 (1961). — 25. Н. М. Пржиягловская, Г. Т. Мондодоев, В. Н. Белов, ЖОХ, 31, 3375 (1961). — 26. Н. М. Пржиягловская, Л. Н. Лаврищева, Г. Т. Мондодоев, В. Н. Белов, ЖОХ, 33, 632 (1963). — 27. Н. М. Пржиягловская, Л. Н. Лаврищева, Г. Т. Мондодоев, В. Н. Белов, Тезисы докладов на III совещании по электрохимии органических соединений, М., 1960. — 28. H. Hölemann, Chem. Ing. Techn., № 5, 340 (1963). — 29. М. Я. Фиошин, С. С. Кругликов, А. П. Томилов, Электрохимические методы получения органических и неорганических веществ, ВИНТИ, 1958. — 30. Э. Джафаров, А. Томилов, М. Фиошин, Электросинтез органических и неорганических веществ, Азерб. гос. изд., 1965.

31. C. Kelpner, Герм. пат. 94736, 1896. — 32. Герм. пат. 808643, С. Z., 126, 5418 (1955). — 33. Шведск. пат. 114520, 1942. — 34. Д. П. Семченко, М. Г. Смирнова, В. А. Смирнов, Сб. аннотаций научно-исследовательских работ высших учебных заведений, вып. 2, Изд. МГУ, 1962, стр. 86. — 35. M. Marie, Compt. Rend., 136, 1331 (1903). — 36. H. Burton, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1929, 2022. — 37. Ch. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., 75, 353 (1939). — 38. В. В. Левченко, ЖОХ, 18, 1237 (1948). — 39. В. А. Смирнов, Автореф. канд. дисс., Новочеркасск, 1953. — 40. М. Г. Смирнова, В. А. Смирнов, Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 79, 1959, стр. 191.

41. В. А. Смирнов, М. Г. Смирнова, Тезисы докладов межвузовского совещания по проблеме «Теория химического строения, кинетика и реакционная способность», Рига, 1961, стр. 18. — 42. M. Found, J. Heggingshaw, J. Chem. Soc., 1954, 1207. — 43. Л. И. Антропов, Труды Ереванск. политехн. ин-та, т. 2, 1946, стр. 97. — 44. Л. И. Антропов, Труды II Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Изд. АН УССР 1949, стр. 138. — 45. Л. И. Антропов, ЖФХ, 24, 1428 (1950); 25, 1494 (1951); 28, 1936 (1954). — 46. В. А. Смирнов, М. Г. Смирнова, Рефераты докладов и сообщений VIII Менделеевского съезда; секция теоретической и прикладной электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 38. — 47. В. А. Смирнов, Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 79, 1959, стр. 171, 191. — 48. Г. Н. Слукина, Э. А. Ушкова, М. Г. Смирнова, В. А. Смирнов, Научные работы студентов хим.-технол. фак-та Новочеркасск. политехн. ин-та, сб. № 7, 1959, стр. 31. — 49. В. А. Смирнов, Тезисы докладов межвузовского совещания по проблеме «Теория химического строения, кинетика и реакционная способность»,

Рига, 1961, стр. 168. — 50. В. А. Смирнов, В. Д. Семченко, Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 133, 1962, стр. 113.

51. В. Д. Семченко, В. А. Смирнов, ЖПХ, 38, 2452 (1965). — 52. В. А. Смирнов, Л. И. Антропов, М. Г. Смирнова, В. Д. Семченко, Тезисы докладов на III совещании по электрохимии органических соединений, Изд. АН СССР, 1960, стр. 34. — 53. J. Brönsted, N. Kane, J. Am. Chem. Soc., 53, 3624 (1931). — 54. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., A160, 116 (1932). — 55. C. Wagner, W. Traud, Z. Elektrochem., 44, 391 (1938). — 56. З. А. Иофа, З. В. Печковская, ДАН СССР, 59, 265 (1948). — 57. З. А. Иофа, О. Л. Капцан, Труды Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Изд. АН УССР, 1949. — 58. О. Л. Капцан, З. А. Иофа, ЖФХ, 26, 193, 201 (1952). — 59. В. Н. Коршунов, З. А. Иофа, ДАН СССР, 141, № 1, 143 (1961). — 60. А. Н. Фрумкин, В. Н. Коршунов, З. А. Иофа, ДАН СССР, 141, № 2, 413 (1961).

61. В. А. Смирнов, М. Г. Смирнова, Л. А. Демчук, Д. П. Семченко, сб. «Каталитические реакции в жидкой фазе», Изд. АН КазССР, 1963, стр. 314. — 62. Л. И. Антропов, Н. Т. Ваграмян, ЖФХ, 25, 409 (1951). — 63. Н. Т. Ваграмян, Л. И. Антропов, ЖФХ, 25, 419 (1951). — 64. С. Глестон, Введение в электрохимию, ИЛ, 1951. — 65. С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, Изд. «Наука», 1966. — 66. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952. — 67. M. Stackelberg, P. Weber, Z. Elektrochem., 56, 806 (1952). — 68. В. А. Смирнов, Л. И. Антропов, Научные труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 34 (48), 1956, стр. 63. — 69. М. Г. Смирнова, В. А. Смирнов, Л. И. Антропов, там же, стр. 69. — 70. В. А. Смирнов, Л. И. Антропов, ДАН СССР, 113, № 1, 1098 (1957).

71. В. А. Смирнов, Л. А. Демчук, Л. И. Антропов, Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 133, 1962, стр. 95. — 72. В. А. Смирнов, Л. А. Демчук, Л. И. Антропов, Д. П. Семченко, Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 134, 1962, стр. 65. — 73. Л. А. Демчук, В. А. Смирнов, Д. П. Семченко, Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 141, 1964, стр. 23. — 74. А. Н. Фрумкин, Вестник МГУ, № 9, 37 (1952). — 75. А. Н. Фрумкин, Труды IV совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 7. — 76. Л. И. Антропов, там же, стр. 39. — 77. М. Г. Смирнова, В. А. Смирнов, Л. И. Антропов, Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 79, 1959, стр. 43. — 78. А. Б. Чичибабин, Основные начала органической химии, Госхимиздат, 1953. — 79. K. Ziegler, H. Kleiner, Ann., 473, 57 (1929). — 80. С. В. Лебедев, А. И. Гуляева, А. А. Васильев, ЖОХ, 5, 67, 1421 (1935).

81. Van Dorp, de la Harpe, Ber., 3, 1049 (1875). — 82. V. Kaufmann, Ber., 29, 75 (1896). — 83. W. Wislicenus, Ber., 27, 358 (1894). — 84. Merlung, Ann., 278, 28 (1894). — 85. C. Harries, F. Hübner, Ann., 296, 295 (1887). — 86. C. Harries, Eschenbach, Ber., 29, 380 (1896). — 87. C. Harries, Ann., 330, 212 (1904). — 88. C. Harries, F. Kaiser, Ber., 31, 1806 (1896). — 89. C. Harries, G. Roeder, Ber., 32, 3367 (1899). — 90. H. Law, J. Am. Chem. Soc., 101, 1016 (1912).

91. H. Weidlich, M. Meyer-Delins, Ber., 74, 1195 (1941). — 92. А. И. Коршунов, Ю. В. Водзинский, ЖФХ, 27, 1152 (1953). — 93. Linneman, Ann., 125, 317 (1863). — 94. W. Caspary, B. Tollens, Ann., 167, 255 (1874). — 95. O. Bauer, Ang. Chem., 61, 229 (1949). — 96. Paul, Ann., 188, 57 (1877). — 97. Alexjew, Erlenmeyer, Ann., 121, 375 (1862). — 98. J. Thiele, J. Meisenheimer, Ann., 306, 230 (1899). — 99. Fittig, J. B. Barringer, Ann., 161, 309 (1872). — 100. G. R. Pamage, R. J. Robinson, J. Chem. Soc., 1933, 607.

101. C. Derick, O. Kamm, J. Am. Chem. Soc., 38, 400 (1916). — 102. Англ. пат. 498242, 1939. — 103. O. Kamm, H. McClugage, J. Am. Chem. Soc., 38, 419 (1916). — 104. O. Kamm, McClugage, J. Am. Chem. Soc., 39, 1242 (1917). — 105. W. Sowinski, Ber., 24, 2354, 2360 (1891). — 106. A. Baeyer, Lieb, Ann., 266, 169 (1891). — 107. P. Rabe, Ber., 31, 1896 (1898). — 108. В. А. Смирнов, Л. И. Антропов, М. Г. Смирнова, Л. А. Демчук, Тезисы докладов на межвузовском совещании по электрохимии, Новочеркасск, 1965, стр. 185. — 109. Герм. пат. 94736, 1896. — 110. Пат. США 2144341, 1939.
111. Пат. США 2178640, 1939. — 112. Gurtius, Darapaky, Müller, Ber., 39, 3417 (1906). — 113. Gurtius, Darapaky, Müller, Ber., 40, 836 (1907). — 114. Müller, Ber., 42, 3273 (1909). — 115. Lifschitz, Ber., 49, 492 (1916). — 116. Blau, Ber., 27, 2537 (1894). — 117. Kasiwagi, J. Bull. J. Chem. Soc. Japan, № 5, 90 (1926). — 118. Piloty, Ruff, Ber., 30, 1664 (1897). — 119. Zincke, Ann., 161, 102 (1872). — 120. Senff, Ann., 220, 242 (1883).
121. J. B. Conant, N. M. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., 53, 676 (1931). — 122. W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., 55, 355, 770 (1933). — 123. Wolff, Ann., 208, 109 (1881). — 124. Л. Кульберг, Л. Матвеев, ЖОХ, 17, 457 (1847). — 125. N. Sperber, H. E. Zaugg, W. Sandstrom, J. Am. Chem. Soc., 69, 915 (1947). — 126. H. L. Frusk, H. S. Jsbell, U. S. Atom. Energy Comm. M. B., 3-3845, (1954); C. A., 50, 287 (1956). — 127. A. Baeyer, C. A. Кнорр, Ann., 140, 29 (1866). — 128. J. W. Cook, J. D. Loudon, M. C. Gloskey, J. Chem. Soc., 1952, 3904. — 129. M. Sutter, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, 21, 1210 (1938). — 130. C. Neuberg, Ber., 41, 956 (1908).
131. Lieben, Rossi, Ann., 159, 70, 150 (1871). — 132. Lieben, Rossi, Ann., 187, 135 (1877). — 133. Friedel, J. Franklin Inst., 1862, 263. — 134. Emmerling, Engler, Ber., 6, 1006 (1873). — 135. W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., 55, 355, 770 (1933). — 136. W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., 55, 1179 (1933). — 137. В. А. Смирнов, В. А. Тушналобова, Д. П. Семченко, Тезисы сообщений на V совещании по электрохимии органических соединений, Изд. «Наука», 1964, стр. 187. — 138. В. А. Тушналобова, В. А. Смирнов, Д. П. Семченко, Тезисы докладов на межвузовском научном совещании по электрохимии, Новочеркасск, 1965, стр. 187. — 139. Perkin, Freer, J. Chem. Soc., 51, 836 (1887). — 140. Possaner, Ehrenthal, Monatsh., 24, 353 (1903).
141. Lipp, Ber., 18, 3282 (1885). — 142. Franke, Lieben, Monatsh., 43, 225 (1922). — 143. Salkind, Chem. Zbl., 1905, 11, 752. — 144. Zincke, Breuer, Ann., 198, 151 (1879). — 145. Kiliani, Ber., 20, 1234 (1887). — 146. E. Fischer, Ber., 23, 3, 684 (1890). — 147. Lobry de Bruyn, Compt. rend., 19, 3 (1900). — 148. Vincent, C. Delachanal, Compt. rend., 3, 51 (1890). — 149. Baeyer, Ber., 25, 1038 (1892). — 150. Komppa, Ann., 368, 126 (1909).
151. J. Bredt, W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 103, 2182 (1913). — 152. Neuberg, Nord, Ber., 52, 2248 (1919). — 153. Liepmann, Ann., 200, 13 (1880). — 154. Tiemann, Schmidt, Ber., 29, 906 (1896). — 155. A. Church, Ann., 130, 49 (1864). — 156. R. R. Davies, H. H. Hodgson, J. Soc. Chem. Ind., 62, 128 (1943). — 157. H. Weil, Ber., 41, 4147 (1908). — 158. Герм. пат. 196239, 1908. — 159. H. Weil, Ber., 44, 3058 (1911). — 160. H. Weil, Heerelt, Ber., 55, 224 (1922).
161. H. Weil, H. B. Ostermeier, Ber., 54, 3217 (1921). — 162. H. Weil, Brimmer, Ber., 55, 224, 301. — 163. H. Weil, Traup. Nargel, Ber., 55, 2664 (1922). — 164. Беркенгейм, Данилова, ЖОХ, 9, Вып. 10 (1939). — 165. E. Fischer, Ber., 23, 373 (1880). — 166. Traube, Ber., 40, 4942 (1907). — 167. E. Fischer, Ber., 41, 1021 (1908). — 168. A. Lieben, Monatsh., 16, 211 (1895). — 169. М. А. Рабинович, А. П. Машовец, Укр. хим. ж. 6, 5 (1931). — 170. П. С. Чечель, Л. И. Антропов, ЖПХ, 31, 12, 1856 (1958).

171. П. С. Чечель, Автореф. канд. дисс., Новочеркасск, 1956.—172. Шведск. пат. 102172.—173. В. А. Смирнов, В. Д. Семченко, Тезисы сообщений на V совещании по электрохимии органических соединений, Изд. «Наука», 1964, стр. 75.—174. В. Д. Семченко, В. А. Смирнов, Д. П. Семченко, Тезисы докладов на междузовском совещании по электрохимии, Новочеркасск, 1965, стр. 184.—175. В. Д. Семченко, В. А. Смирнов, Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 141, 1964, стр. 15.—176. В. А. Смирнов, В. А. Тушина-Лобова, Д. П. Семченко, Тезисы докладов на II Северо-Кавказской научно-технической конференции по химии и химической технологии, Ростов, 1966, стр. 91.—177. Франц. патент 566837, 1924.—178. Шведск. патент 105707, 1924.—179. В. Müller, Elektrochemisches Praktikum IV, Dresden, 1924.—180. Н. Молчановский, ЖРФХО, 14, 224 (1882).

181. Франц. пат. 615869, 1925.—182. Пат. США 1704909, 1925.—183. Голл. пат. 66462, 1950; С. А., 45, 652 (1951).—184. J. Reesor, G. Wright, J. Org. Chem., 22, 375 (1952).—185. J. Fatt, M. Taschima, Alkali Metal Dispensions, N. Y., 1961.—186. J. Schmidt, W. Widman, Ber., 42, 1886 (1909).—187. Hantsch, Schultze, Ber., 29, 2252 (1896).—188. Piloty, Ruff, Ber., 30, 1658, 2058 (1897); 31, 457 (1898).—189. Bamberger, Weiler, J. pract. Chem., 58, 333 (1898).—190. Пат. ФРГ 1130821, 1960.

191. Бельг. пат. 612838, 1961.—192. G. Pillegrini, Chem. Zbl., II, 1018 (1926).—193. E. Fischer, Ber., 29, 793 (1896).—194. Lochte, Noyer, Balley. J. Am. Chem. Soc., 44, 2556 (1922).—195. Nölting, Fourneaux, Ber., 30, 2939 (1897).—196. E. Ghigi, Ann. chim. appl., 32, 3 (1942); С. А., 37, 1385 (1943).—197. P. Anziani, R. Cornubert, Compt. rend., 221, 103 (1945).—198. Curtius, Ber., 33, 2459 (1900).—199. Curtius, J. pract. Chem., 62, 83 (1900); 85, 393 (1912).—200. E. Fischer, Ber., 29, 797 (1896).

201. L. Popovich, Ann. chim., 18, 183 (1932).—202. Ruppe, Kessbr, Ber., 45, 260 (1912).—203. Darapsky, Prabhakar, Ber., 45, 2625 (1912).—204. Н. Н. Мельников, ЖОХ, 14(78), 2065 (1946).—205. Пат. ФРГ 847442; 857956; 875808, 1950.—206. Fittig, Ann., 200, 48 (1880).—207. Messerschmidt, Ann., 208, 93 (1881).—208. Rosenmund, Zetsche, Ber., 51, 578 (1918).—209. Pagenstecher, Ann., 195, 127 (1879).—210. Messerschmidt, Ann., 208, 100 (1881).

211. Toivonen, Ann., 419, 188 (1919).—212. Kekule, Ann., 137, 163 (1866).—213. G. Wittig, Z. Pohmer, Chem. Ber., 89, 1334 (1956).—214. G. Wittig, Angew. Chem., 69, 245 (1957).—215. G. Kramer, A. Spilker, Ber., 23, 78 (1890).—216. П. Вацулик, Химия мономеров, т. 1, ИЛ, 1960, стр. 190.—217. Pechmann, Jonas, Ann., 262, 277 (1891).—218. H. Emde, Ann., 391, 88 (1912).—219. H. Emde, H. Kull, Arch. Pharm., 272, 469 (1934).—220. Benda, J. pract. Chem., 95, 84 (1917).

221. Ehrlich, Bertheim, Ber., 44, 1260 (1911).—222. E. Frankland, B. Dupra, Ann., 130, 104 (1864).—223. Н. Н. Мельников, М. С. Рокицкая, ЖОХ, 12, 1802 (1939).—224. А. Г. Макаров, А. Н. Несмеянов, Методы элементарной органической химии, Ртуть, Изд. «Наука», 1965.—225. Израильск. пат. 13842, 1961; С. А., 56, 9977 (1962).—226. Израильск. пат. 13844, 1961; С. А., 56, 11450 (1962).—227. Англ. пат. 923250, 1961.—228. Бельг. пат. 623257, 1963.—229. Бельг. пат. 623691, 1963.—230. Nitrogen, 26, 35 (1963).

231. Хим. пром. за рубежом, НИИТЭХИМ, вып. 7 (1964).—232. Швед. пат. 114520, 1942.—233. Пат. США 2438963, 1948.—234. Англ. пат. 501747, 1937.—235. Герм. пат. 737334, 1940.—236. Пат. США 2064403, 1937.—237. Пат. США 1712952, 1929.—238. Пат. США 1990582, 1935.—239. М. Д. Аллен, Электродные процессы в органической химии, Госхимиздат, 1961.—240. Л. М. Якименко, Хим. наука и пром., III, № 4, 424 (1958).

241. В. Г. Флейшман, Хим. пром., № 1, 9 (1959). — 242. Л. С. Генин, Электролиз растворов поваренной соли, Госхимиздат, 1960. — 243. K. Nass. Chem., Ing. Techn., № 5, 337 (1962). — 244. Л. И. Антропов, Научные труды Новочеркасск. политехн. ин-та, 34 (43), стр. 3. — 245. Л. И. Антропов, Хим. пром., № 5, 16 (1957). — 246. В. Г. Хомяков, А. П. Томилов, М. Я. Фиошин, Хим. пром., № 6, 19 (1954). — 247. Л. И. Антропов, В. И. Жищенко, Материалы XXVIII научно-технической конференции кафедр РИИЖТ, Ростов-на-Дону, 1960. — 248. F. Förster, Elektrochemie der wässrigen Lösungen, Leipzig, 1922. — 249. А. Н. Фрумкин, сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, 1955, стр. 402. — 250. Б. И. Томилов, ЖПХ, 30, 1785 (1957).

251. М. А. Лошкарёв, И. П. Чернобаев, ДАН СССР, 121, 881 (1958). — 252. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952. — 253. Л. И. Антропов, Теоретическая электрохимия, Изд. «Высшая школа», 1965. — 254. Ж. Биллиер, Промышленный электролиз водных растворов, Госхимиздат, 1959, стр. 116. — 255. К. Я. Грачев, ЖПХ, 12, 2, 196 (1939); 5, 642 (1939); 13, 4, 5, 16 (1940). — 256. Ф. И. Кукоз, Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, 73, 1959, стр. 121. — 257. Р. К. Драчевская, В. В. Стендер, Изв. АН КазССР. Сер. хим., вып. 2, 20 (1948). — 258. М. А. Калинин, В. В. Стендер, ЖПХ, 19, 10, 1045 (1946). — 259. С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, Изд. «Мир», 1966. — 260. Thhatcher, Trans. Am. Electrochem. Soc., 51, 179 (1927).

261. Герм. пат. 172654, 1903. — 262. K. Kindler, Ber., 56, 2063 (1923). — 263. A. Fontana, F. M. Perkin, Electrochemist and metallurgist, 3, 656 (1904). — 264. McKee, Brockman, Trans. Am. Electrochem. Soc., 62, 203 (1912). — 265. Ahrens, Z. Electrochem., 3, 99 (1896). Ogura Mem., 12A, 339 (1929). — 266. Leibmann, Z. Electrochem., 2, 497 (1896); Герм. пат. 117129, 1900. — 267. Пат. США 867575, 1907. — 268. Mitchell, Trans. Am. Electrochem. Soc., 56, 495 (1929). — 269. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954. — 270. A. Fontana, F. M. Perkin, Z. Electrochem., 11, 99 (1904).

271. М. Я. Фиошин, К. К. Бабиёвский, Н. А. Изгарышев, ДАН СССР, 104, 744 (1955). — 272. Герм. пат. 116942, 1899; 121835, 122046, 1900. — 273. Герм. пат. 168273; 162654, 1903. — 274. Франц. пат. 586006, 1923. — 275. R. L. Petty, A. W. Davidson, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., 76, 363 (1954). — 276. M. D. Rausch, W. E. McEwen, J. Kleinberg, Chem. Rev., 57, 417 (1957). — 277. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, ОНТИ, 1937. — 278. П. А. Флоренский, К. Т. Метелкин, Аниокрасочная пром., № 8, 9; № 9, 10 (1931). — 279. И. П. Чернобаев, М. А. Лошкарёв, Укр. хим. ж., 39, 423 (1963). — 280. В. И. Жищенко, Автореф. канд. дисс., Ростов-на-Дону, 1953.

281. W. E. Barker, D. J. Kennedy, Trans. Am. Electrochem. Soc., 92, 391 (1947). — 282. K. Ono, J. Chem. Soc. Japan, 42, 38 (1921). — 283. S. Glasston, A. Hickling, Electrolitic Oxidation and Reduction Inorganic and Organic, New York, 1936. — 284. Франц. пат. 338934, 1911. — 285. Пат. США 742797, 1904. — 286. Англ. пат. 15700, 1914. — 287. F. Fichter, W. Bernoulli, Z. Electrochem., 13, 310 (1907). — 288. H. Hofer, G. Gasob, Ber., 41, 3187 (1908). — 289. Н. Е. Хомутов, А. М. Абоимов, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 32, 1961, стр. 156. — 290. Ф. З. Джабаров, С. В. Горбачев, ЖФХ, 39, 218 (1965).

291. R. Brdička, Chem. Zvesti, 8, 10, 670 (1954). — 292. J. Koryta, Chem. Zvesti., 8, 10, 723 (1954). — 293. J. Koutecky, Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 1, 116 (1955). — 294. J. Koryta, J. Koutecky, Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 2, 423 (1955). — 295. J. J. Lingane, J. Am. Chem. Soc., 67, 1916 (1948). —

296. J. Jibbert, E. Rideal, *Trans. Faraday. Soc.*, **47**, 396 (1951).—
297. С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, *ДАН СССР*, **79**, 85 (1951).—
298. А. Г. Стромберг, Г. М. Маргачева, *ЖФХ*, **28**, 671 (1954).—
299. М. А. Лошкарев, И. П. Чернобаев, *Труды Днепропетровск. химико-технолог. ин-та им. Ф. Э. Дзержинского*, т. 12, 1959, стр. 73, 91.— 300. *The Encyclopedia of Electrochemistry*, New York, 1964.
301. M. D. Rausch, W. E. McEwen, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3622 (1954).— 302. W. D. Hoffman, W. E. McEwen, J. Kleinberg, *Tetrahedron*, **5**, 293 (1959).— 303. T. T. Tsai, W. E. McEwen, J. Kleinberg, *J. Org. Chem.*, **26**, 318 (1961).— 304. Е. Д. Пожидаев, С. В. Горбачев, *ЖФХ*, **36**, 2512 (1962).— 305. Е. Д. Пожидаев, С. В. Горбачев, *ЖФХ*, **38**, 2938 (1964).— 306. Е. Д. Пожидаев, С. В. Горбачев, *ЖФХ*, **39**, 1678 (1965).— 307. Л. И. Антропов, *ЖФХ*, **15**, 767 (1941).— 308. Л. И. Антропов, Е. Н. Мизгирева, *ЖФХ*, **15**, 776 (1941).— 309. C. L. Mehlretter, J. C. Rankin, P. R. Watson, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 350 (1957).— 310. E. L. Jackson, *Organic Reactions*, v. II, New York, 1944, pp. 341—375.
311. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, *Курс теоретической электрохимии*, Госхимиздат, 1951, стр. 470.— 312. *The Encyclopedia of Electrochemistry*, New York, 1964, p. 321.— 313. C. L. Mehlretter, C. S. Wise, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 511 (1959).— 314. V. F. Pfeiffer, V. E. Sohns, H. F. Cohway, E. B. Lancaster, S. Dabic, E. L. Criffin, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 637 (1960).— 315. H. F. Cohway, V. E. Sohns, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 637 (1959).— 316. М. Л. Лошкарев, А. А. Крюкова, *ЖФХ*, **23**, 1457 (1949).— 317. В. А. Смирнов, Автореф. докт. дисс., Новочеркасск, 1967.— 318. В. А. Смирнов, В. Д. Семченко, Д. П. Семченко, Л. И. Антропов, *ЖПХ*, **40**, 2345 (1967).— 319. *Справочник химика*, т. 3, Изд. «Химия», 1964, стр. 740.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимия органических соединений существует более ста лет. За это время наблюдалось несколько периодов, когда интерес к электрохимическим методам синтеза и исследованиям в области механизма электродных процессов с участием органических соединений существенно возрастал, а затем наступал некоторый спад, проявляющийся, в частности, в уменьшении количества научных публикаций.

Интерес к изучению электродных процессов с участием органических веществ вновь резко увеличился после открытия в 1922 г. Я. Гейровским полярографии. С помощью полярографического метода был изучен механизм огромного количества реакций с участием органических соединений, а также разработаны эффективные способы аналитического контроля. Анализ полученных данных показал новые возможности, открываемые электрохимическим синтезом. Из этих возможностей следует отметить две.

Первая заключается в том, что многие электрохимические процессы протекают ступенчато с образованием ряда промежуточных продуктов, соответствующих различным ступеням окисления или восстановления. Каждая из этих стадий протекает при вполне определенном потенциале. Это позволяет, используя электролиз при контролируемом потенциале, осуществлять процесс с высокой селективностью, направляя его в сторону преимущественного образования одного продукта, что выгодно отличает электрохимические методы от многих химических методов окисления или восстановления органических соединений.

Другой важной особенностью электрохимических методов, установленной во многом благодаря использованию полярографии, является возможность генерирования промежуточных реакционно-способных частиц — радикалов, ион-радикалов, ионов и т. д.

Особенно интересно отметить, что только электрохимический метод позволяет получать эти частицы в пределах двойного электрического слоя в очень больших концентрациях. Высокие концентрации реакционноспособных частиц дают возможность синтезировать продукты взаимодействия этих частиц друг с другом и с материалом электрода. Именно поэтому реакции окислительной и восстановительной димеризации и получения металлорганических соединений электрохимическим методом могут быть осуществлены несомненно с большей эффективностью, чем известными химическими методами.

Открытие и изучение специфики электрохимических реакций дает возможность по-новому оценить перспективы использования органического электросинтеза в промышленности. Этому в незначительной степени способствовало также широкое применение в химической промышленности новых механически прочных и стойких в агрессивных средах материалов, например фторопласта, полиэтилена, полипропилена и других, что позволило по-новому подойти к конструктивному оформлению электролизеров промышленного типа. Большое значение для развития электросинтеза органических соединений имеет также создание новых ионообменных диафрагм, применение которых позволяет резко повысить эффективность электрохимических методов, благодаря возможности проводить в одном электролизере два независимых процесса с образованием, по крайней мере, двух ценных продуктов.

Хотя в настоящее время электрохимический синтез органических соединений не может конкурировать со многими каталитическими, термическими или фотохимическими методами, завоевавшими прочное признание в промышленности, однако можно утверждать, что во многих случаях он становится незаменимым методом осуществления строго селективного окисления и восстановления сложных органических молекул. Электрохимический синтез безусловно перспективен для проведения реакций димеризации, особенно гидродимеризации, получения металлоорганических соединений и некоторых других продуктов высокой степени чистоты из дешевых и доступных видов сырья. Промышленное осуществление в США электросинтеза адипонитрила, тетраметил- и тетраэтилсвинца подтверждает правильность этих выводов.

Успешное освоение в промышленности ряда процессов электрохимического синтеза органических соединений позволяет надеяться, что этот метод займет прочное место и станет ценным дополнением существующих химических методов.

УКАЗАТЕЛЬ *

Аддитивная димеризация 374
 Адипиновая кислота 382, 419 сл., 444, 514, 515, 539
 Адипонитрил 162, 169, 275 сл., 280, 281, 539, 553
 Адсорбция
 анионов 65, 382 сл., 388
 деполяризатора 31 сл.
 на ртутных электродах 26 сл.
 на твердых электродах 39 сл.
 поверхностно-активных веществ 35 сл.
 Азелаиновая кислота 420
 Азоксисоединения 266 сл., 283 сл., 547, 564
 Азосоединения 359, 547, 556, 558
 Азотсодержащие соединения 195 сл., 241 сл., 455
 Азулен 190
 Аконитовая кислота 173, 175
 Акриламид 522, 523
 Акриловая кислота 161, 174, 415, 539, 540
 Акрилонитрил 161 сл., 169, 170, 281 сл., 482, 483, 485, 513, 520, 525, 539, 553
 Акролеин 178, 180 сл., 222
 Аллен 318
 Алифатические соединения 316 сл., 475, 547, 549
 Алкалоиды 194, 200 сл.
 N-Алкилацетамиды 511
 Алкил (арил) меркаптиды 374
 Алкилперекиси 402
 N-Алкилпиперазины 449
 N-Алкилпиперидины 449
 N-Алкилпиридины 508
 Алкоксикарбоновые кислоты 422
 Алкоксилирование 431, 467 сл.
 Аллилмалоновая кислота 159, 415
 Аллиловый спирт 157, 159, 160
 Аллилсульфонат натрия 160, 305
 Аллилукусная кислота 549
 Альдегидкарбоновые кислоты 412

Альдегиды
 алифатические 85, 86, 161, 319 сл., 416, 483
 ароматические 349, 350
 восстановление 178 сл., 208 сл., 217, 481, 509
 окисление 319 сл., 349, 350
 фторирование 445, 446
 хлорирование 459, 460
 Амальгамы 114 сл., 490, 498, 499, 521, 530 сл., 547 сл.
 Амиды карбоновых кислот 170 сл., 445
 Амиловый спирт 492
 Аминоазосоединения 235, 270, 284
 Аминоальдегиды 544
 m-Аминобензальдегид 229, 230
 γ-Аминовалериановая кислота 548
 Аминоизомасляная кислота 335
 Аминокапропнитрил 277, 280, 281
 ε-Аминокапроновая кислота 333
 Аминокетоны 544
 Аминокислоты 410 сл., 451, 543, 546
 n-Аминокоричная кислота 178
 γ-Аминомасляная кислота 333
 n-Аминометилбензоат 466
 Аминонафталин 465
 2-Аминопиридин 463
 n-Аминофенилметилкетон 231, 232
 n-Аминофенилэтилкетон 232
 n-Аминофенол 256, 262, 263, 349
 n-Аминоэтилбензол 466
 Амины 332 сл., 353 сл., 375, 447 сл., 508, 547, 548
 Андростендион 233
 Анизол 348, 511
 Анилин 353, 354, 375, 437, 438, 460, 519, 547, 565
 Анисовый альдегид 223, 228
 Анод 88, 89, 323, 324, 395 сл., 434, 435
 Анодные процессы 314 сл., 486, 487
 замещение 430 сл., 439 сл.
 конденсация 373 сл.; 419 сл.
 окисление 314 сл.
 присоединение 430

* Среди веществ, перечисленных в указателе, приведены в основном вещества, подвергаемые электролизу.

- Анраниловая кислота 465
 Антрахинон 235, 344, 350, 510, 564, 565
 Антрацен 187 сл., 316, 337, 344, 458, 473, 537, 559, 561, 563 сл.
 Аргинин 335
 Аскорбиновая кислота 562, 566, 567
 Аспарагиновая кислота 335
 Аттракционная постоянная 29
 Ацетали 150 сл. 412
 Ацетальдегид 216, 227, 324, 330, 459
 Ацетальдоль 221
 ω -Ацетиламинокаприновая кислота 422
 ω -Ацетиламинокапроновая кислота 421
 Ацетиленовые соединения 138 сл., 154, 155, 327, 542
 Ацетилирование 510
 Ацетилпирдин 233
 2-Ацетилтиофен 50, 51
 Ацетилхлорид 445
 4-Ацетодифенил 554
 Ацетоксианизолы 511
 Ацетоксилирование 512
 1-Ацетоксинафталин 511
 Ацетон 86, 88, 210 сл., 215, 225, 227, 228, 331, 437, 444, 455, 459, 461 сл., 482, 483, 544, 554
 Ацетондикарбоновая кислота 412
 Ацетонилацетон 375
 Ацетонитрил 281, 375, 393, 452, 455, 484, 511
 Ацетопропиловый спирт 217
 Ацетоуксусный эфир 219
 Ацетофенон 86, 210, 215, 216, 225, 231, 349, 459, 507, 544

 Бегеновая кислота 420
 Бензальазин 548
 Бензальанилины 285
 Бензальацетон 183, 537, 538
 Бензальацетофенон 183
 Бензальгидразон 548
 Бензальдегид 209, 210, 228, 339, 341, 349, 484, 510, 543, 544, 548, 567, 568
 Бензальдоксим 547
 1, 2-Бензантрацен 316
 Бензгидрилгидразин 548
 Бензгидрокарбоновые кислоты 542
 Бензидин 269, 270
 Бензил 86, 216
 Бензилгидразин 548
 Бензилиденальдегиды 285
 Бензиловый спирт 321
 Бензилцианид 275
 Бензоин 86, 218, 349, 350, 544
 Бензойная кислота 186, 228, 350, 374, 414, 442, 513, 541, 568

 Бензол 184 сл., 337, 338, 433, 435, 438, 457, 461, 463, 473, 492
 Бензонитрил 276, 281, 352, 567
 Бензофенон 86, 216, 217, 225, 232, 233, 459, 544, 548, 567
 Бензохинон 236
 Бензоэтиловый эфир 350
 Бензпинаконы 233, 542
 Бисмарк коричневый 475
 Бисциклогексил 414
 Борнеол 328
 Бромбензол 239, 294, 550, 567
 Бромирование 437, 439, 461
 Бромкарбоновые кислоты 296, 301, 409, 410, 421, 550
 2, 3-Бромкумарон 551
n-Бромнитробензол 264
 Бромфенол 437
n-Бромфенол 461
 Бруцин 367, 460
 Бутадиен-1, 3 318, 374, 412, 511, 514, 515
 Бутан 401, 402, 493
 Бутендиол 142, 144, 145
 Бутиларкилат 445
N-Бутиланилин 465
 Бутилацетоуксусный эфир 219
трет-Бутилбензол 185
N-Бутилгексаметиленамин 450
 Бутиловый спирт 486
трет-Бутилциануксусная кислота 413
 Бутиндиол 143 сл., 327
 γ -Бутиролактam 333
 Буферные растворы 50, 51, 64, 65, 75

 Валериановая кислота 401
 Валериановый альдегид 543
 δ -Валеролактam 333
 γ -Валеролактон 543
 Ванилин 224, 349
 Винакриловая кислота 174, 176, 177, 540
 Винацетат 445, 526
 Винацетилен 537
 Винилметилкетон 183
 Винилхлорид 441, 526
 Висмуторганические соединения 496, 501
 Волна
 восстановления 50, 51
 квазидиффузионная 46, 47, 49
 необратимая 64, 71
 обратимая 55
 объемная кинетическая 47
 поверхностная 47, 49
 Восстановление
 азотсодержащих соединений 241 сл.

- Восстановление
 алкалоидов 200 сл.
 альдегидов 178 сл., 208 сл., 217, 509
 амальгамами щелочных металлов 530 сл.
 ароматических соединений 184 сл.
 ацетиленовых соединений 138 сл.
 гетероциклических соединений 192 сл.
 гидроксильной группы 542, 543
 карбоксильной группы 345 сл.
 карбонильной группы 208 сл., 543, 544
 кетонов 208 сл., 481
 мышьякосодежащих соединений 319 сл., 551, 552
 ненасыщенных соединений 160 сл., 536
 непрямы методы 530 сл.
 нитрилов 274 сл.
 нитросоединений 241 сл., 554 сл.
 серусодежащих соединений 303 сл., 551, 552
 хинонов 509
- Время
 жизни капли 37, 38
 заплнения поверхности электрода 27
 переходное 13
 установление адсорбционного равновесия 30
- Вторичные приэлектродные процессы 54 сл., 481 сл.
- Выпрямители 121, 122
- Высокомолекулярные соединения 401, 410
- Вязкость среды 68
- Галактоновая кислота 546
 Галловая кислота 351, 352
 Галогенирование 436
 Галогенпроизводные углеводов 291 сл., 339, 409, 410, 419, 421, 441, 482, 484, 485, 510, 525, 526, 550, 552
 Гваякол 375, 464
 Гексаметилбензол 316
 Гексаметилендиамин 277, 280, 281
 Гексаоксидантрахинон 473
 Гексен 404
 Гераниол 143, 150
 Гетерогенная рекомбинация 386
 Гетероциклические соединения 192 сл., 362 сл., 508
 Гидразины 548
 Гидразосоединения 266 сл., 283 сл., 547, 558
- Гидродимеризация 212, 213, 227 сл., 536
 Гидрокоричная кислота 351
 Гидроксиламин 246, 547
 Гидроксילирование 437, 456, 457, 471, 473
 Гидрохинон 234, 235, 347, 471, 562
 Гистидин 365
 Гликолевый эфир 546
 Гликоколь 335
 Гликоль 51 сл., 321, 328
 Глиоксиловая кислота 227, 548, 554
 Глицерин 222, 328, 329
 Глицериновый альдегид 214, 221, 222, 227
 Глутаминовая кислота 335, 475
 Глутаровая кислота 335, 475
 Глюконовая кислота 546
 Гуанидин 455
- Двойной электрический слой 57 сл.
 Дегалогенирование 293, 294
 Дегидратация до переноса электронов 51 сл.
 Декандиен 415, 514
 Деполяризатор 10 сл.
 Десорбция электрохимическая 387, 389
 Десульфирование 303 сл.
 Диазобензол 285
 Диазотирование 432, 475
 Диамини 333, 410, 411
 Диацетилендикарбоновая кислота 542
 Дибензальацетон 538
 Дибензиламин 332
 1,2-Дибромпропионитрил 301
 Дибутилсульфоксид 452
 Дигидролепидин 198
 Дигидромуконовая кислота 510
 1,2-Дигидронафталин 188
 α , ω -Дигидроперфтороктан 409
 9,10-Дигидрофенантрин 408
 Дигидрохинолин 198
 Диены 145
 β , β -Дииндалил 374, 415, 485
 Дикарбоновые кислоты 394, 415 сл.
 Дикетоны 544
 Димеризация продуктов электролиза 54 сл., 373, 375, 403, 405
 α , β -Диметилакролеин 182
n, *n'*-Диметиламинобензофенон 233
 Диметиланилин 355, 356, 375, 465, 466
N, *N'*-Диметилацетамид 334, 445
 Диметилбензальдегиды 223
 2,4-Диметилбензонитрил 353
 Диметилбензофеноны 217, 218
N, *N*-Диметилглицин 448, 455
 Диметилглутаровая кислота 416, 421

- Диметилкарбаминовая кислота 451
 Диметилксантоген 374
 Диметилмалоновая кислота 416
 N, N-Диметилнитроанилин 264
 3, 5-Диметилпиразол 365
 Диметилсебацат 373, 398
 Диметилсульфоксид 519
 Диметилтерефталат 186
 N, N-Диметил-*n*-толуидин 465
 N, N'-Диметилфенилацетамид 567
 2, 4-Диметилфенол 375
 Диметилформамид 334, 393, 445, 519, 521, 522
 β , β -Диметилантарная кислота 416
 α , α -Динафтил 473
 Динитроантрахиноны 265
 Динитробензолы 264, 265, 507
 2, 2-Динитродифенил 272
 Динитронафтолины 265
 2, 7-Динитрофенантренхинон 265
 Динитрофенолы 265, 473
 Диоксан 447
 Диоксинацетоксим 542
 Диоксибегеновые кислоты 422
m-Диоксibenзойная кислота 351
 Диоксиндол 543
 Диоксистеариновые кислоты 422
 Дипентиламин 332
 Дипольные моменты 85, 86
 Дипропилмалоновая кислота 416
 Дисперсия емкости 101, 380
 Дисульфиды 306, 308, 309, 347, 374, 415, 551, 552, 557, 558
 Дитиогликолевая кислота 309
 Дифенил 188, 414, 458, 492
 Дифенилацетилен 139, 140
 Дифенилбутан 408
 Дифенилкарбинол 406, 407
n-Дифенилметилкарбинол 554, 555
 Дифенилмалеиновый ангидрид 140
 1, 8-Дифенилоктан 408
 β -2-Дифенилпропионовая кислота 408
 Дифенилуксусная кислота 406 сл.
 Дифенилфумаровая кислота 140
 Дифференциальная емкость 379, 380, 388, 390, 395
 Диффузионная кинетика 15 сл.
 Диффузионный слой 12
 Диффузия 16, 18
 2, 5-Дихлорнитробензол 265
 Диэтиланилин 356, 375, 465, 466
 Диэтилдитиокарбамат 336
 Диэтилкетон 212, 215, 216, 225, 483
 Диэтилмалоновая кислота 416
 Диэтилсуцинат 390 сл., 396, 397
 Диэтилфенол 464
 Диэтоксидигидрофуран 471
 γ , γ -Диэтоксимасляная кислота 412
 β , β -Диэтоксипропионовая кислота 412
 Додекан 413, 439, 457
 Дурохинон 235
 β -Изоамилоксипропионовая кислота 412
 Изобутиловый спирт 327
n-Изобутилфенол 464
 Изовалериановая кислота 404, 405, 419
 Изомасляная кислота 323, 327, 404, 405
 Изомасляный альдегид 216, 547
d, *l*-Изоментон 219
 Изоникотиновая кислота 54
 Изооктан 439
 Изопропиловый спирт 327, 445, 459
 4-Изопропилпиридин 449, 450
 Изосерин 335
 Изотерма (ы)
 адсорбции 39
 Генри 28, 30, 31, 33
 Темкина 30, 39
 Фрумкина 28, 30, 39
 Изохинолин 200 сл.
 Имидазолпропионовая кислота 365
 Импедансный мост 100
 Индекс адсорбционный 27 сл.
 Индиго 195, 437, 460, 462
 Индол 195
 Иницирование полимеризации 517 сл.
 Иодирование 432, 435, 437 сл. 463, 464
n-Иоднитробензол 264
 Иодпроизводные углеводородов 74, 75, 292, 295, 296, 300, 301, 403, 432, 437, 438, 463, 482, 484, 510, 550
 Иодпропионитрил 301, 482
 Ионная сила 66, 67
 Ион-радикалы 516
 Итаконовая кислота 173, 176
 Кадмийорганические соединения 496
 Какодил 505
 Какодиловая кислота 311
 Какодилхлорид 502
 Кальцийорганические соединения 496
 2-Камфокарбоновая кислота 226
 Камфора 36
 Каприловая кислота 420
 Каприновая кислота 420
 ϵ -Капролактан 333
 Капроновая кислота 401, 420, 460
 Капроновый альдегид 543
 Карбаминовая кислота 451
n-Карбоксиацетофенон 231
 Карбонильные соединения 51 сл., 208 сл., 215, 216, 483

- Карбоновые кислоты 85, 86, 323, 324, 330, 331, 374 сл., 382, 388, 401, 402, 423, 437, 455, 472, 473, 506, 511 сл., 549
 алициклические 413, 414
 алкил(арил)замещенные 403 сл.
 ароматические 350 сл., 414, 415, 539, 540
 галогензамещенные 291 сл., 408 сл., 463, 514, 549, 550
 двухосновные 373, 382, 442, 510, 514, 545
 непердельные 159, 160, 170 сл., 415, 416, 539, 549
 Фторирование 441 сл.
 хлорирование 460
- Карвакол 464
- Касторовое масло 419
- Катализаторы-переносчики 559 сл.
- Катод 184, 193, 211 сл., 242, 257, 267, 274, 275, 291, 292
- Катодное удаление галогена 290 сл.
- Квазинеадсорбированное состояние 73, 75
- Кетокарбоновые кислоты 412, 422, 544, 545
- Кетоны 83, 86, 107, 161, 232, 331, 437, 439, 483, 484, 507
 алифатические 211, 212
 алициклические 538
 ароматические 210, 349, 350
 восстановление 208 сл., 481
 ненасыщенные 161, 178 сл., 537, 538
 окисление 331, 332
 стероидные 183
 фторирование 445, 446
- Кинетика
 разложения амальгам 531 сл.
 электродных процессов 5 сл., 39 сл., 93, 101, 387
 электрохимических реакций 101
- Кислородсодержащие соединения 199, 455
- Комплексные соединения 490, 501
- Конго. красный 475
- Константа скорости
 переноса электронов 71 сл.
 разложения амальгам 534, 535
 протонизации 45 сл., 77
- Концентрационная поляризация 9 сл., 63
- Концентрация
 поверхностная 31
 приэлектродная 5 сл., 31, 38, 63
- Коричная кислота 173, 177, 178, 466, 539, 540
- Коричный альдегид 224
- Коронен 316
- Коуецкого функция 63
- Кофеин 367
- Коэффициент
 активности 69, 71 сл.
 диффузии 9 сл., 68, 69
 переноса 6, 8, 9
- Крахмал 567, 568
- Крезолы 185, 347, 348, 375, 464, 466, 513
- Кремнийорганические соединения 454, 455, 486, 496
- Кривые
 дифференциальной емкости 321, 322, 379 сл.
 поляризационные 7 сл., 20 сл., 32 сл., 141, 225, 354, 355, 379 сл., 388, 389, 395 сл., 491
- Кротилловый спирт 446
- Кртоновая кислота 415, 441
- Кртоновый альдегид 182
- Кртононитрил 167
- м-Ксилитин 356, 357
- Ксилолы 340, 342, 473
- Кумарон 199, 551
- Кумарондибромид 551
- Куминовый альдегид 224, 228
- Куминоин 216
- Кумоин 350
- Кумол 185
- Лактоны 543
- Лауриновая кислота 401, 402, 420
- Левулиновая кислота 412, 545, 548
- Лейцин 335
- Лепидин 193, 194, 198
- Лигнинсульфоновая кислота 466
- Лимонная кислота 565
- Линалоол 143, 150
- Линолевая кислота 159
- Липиды 373
- α, γ-Лутидин 363
- Магнийорганические соединения 374, 488 сл., 497
- Малахитовый зеленый 358
- Маленимид 174, 175
- Маленовая кислота 170, 172 сл., 416, 514, 540
- Малениновый ангидрид 444
- Малоновая кислота 378, 390, 397, 418
- Маннит 222, 223, 329, 554
- Манноновая кислота 546
- Марганецсодержащие соединения 487, 496, 564, 568
- Масляная кислота 326, 327, 400, 403, 404, 420, 437, 442, 460, 513, 545

- Масляный альдегид 221, 543
 Мезаконовая кислота 173, 176
 Мезитилен 342
 Меламин 462
 Ментол 328, 483
 Ментон 218, 219
 Меркаптаны 486
 Меркаптиды 486, 557, 558
 Метакриловая кислота 539
 Метакрилонитрил 167
 Металлорганические соединения 487 сл.
 Металлы высокой степени чистоты 490
 Метан 295, 317, 439
 Метаниловая кислота 566
 Метилакрилат 161, 562
 α -Метилакролеин 182
 N-Метиланабазин 362
 n-Метиланизол 348
 N-Метиланилин 465
 N-Метилацетамид 334
 Метилвинилкетон 485
 Метилгексилкетон 485
 Метилметакрилат 516 сл., 525
 α -Метилнафталин 343, 375
 Метиловый оранжевый 34, 35, 138
 Метиловый спирт 41, 42, 321, 323, 389, 393, 395, 407, 455, 459, 475
 9-Метиллоктагидрокарбазол 197
 Метилпропилкетон 212, 225
 Метилсульфохлорид 452
 N-Метилформамид 334
 8-Метилхинолин 199
 Метилциклогексанон 439
 Метилциклогексаноны 483
 Метилэтилкетон 215, 216, 225, 228, 483
 n-Метоксибензиловый спирт 345
 n-Метоксибензофенон 218
 Метоксилирование 434, 435, 439, 468 сл.
 Микродозатор 125
 Миристиновая кислота 401, 420
 Монокарбоновые кислоты 416, 418 сл.
 Морфолин 450, 451
 Мочевая кислота 367
 Муконовая кислота 415, 540
 Муравьиная кислота 39
 Мышьясодержащие соединения 303 сл., 310 сл., 496, 552

 Нафталин 188, 189, 337, 343, 458, 471, 473, 474, 510 сл., 551, 560, 564, 565
 Нафтахинон 343
 Нафтолкарбоновые кислоты 541, 545
 Нафтолы 375, 464, 473 сл.
 Ненасыщенные соединения 434, 441, 481, 485
 Никотин 362
 Никотиновая кислота 362

 Нитрил(ы) 86, 274 сл., 507
 ароматические 352, 353
 ненасыщенные 160 сл., 482, 485
 фторирование 452
 o-Нитроазобензол 273
 Нитроанизолы 264, 269, 547
 Нитроанилины 261, 262, 264, 268, 271, 272
 1-Нитроантрахинон 264
 Нитроацетанилиды 264, 274
 m-Нитробензальдегид 229
 Нитробензойные кислоты 257 сл., 263, 269, 414
 Нитробензол 67, 85, 254 сл., 267, 269, 270, 507, 547, 556, 558
 o-Нитробензофенон 273
 2-Нитробутан 474
 Нитрование 432, 433, 473, 474
 Нитроглицерин 471
 m-Нитродиметиланилин 272
 n-Нитродифениланилин 264
 Нитрозирование 474, 475
 Нитрозосоединения 242, 267, 268, 283 сл., 474, 547
 Нитроизопропан 374
 Нитросоединения 37, 65, 66, 85, 86, 241 сл., 254 сл., 261 сл., 474, 547, 565
 Нитротолуолсульфохлориды 307, 308
 Нитрофенилтиоцианаты 310
 5-Нитрофураны 507
 Нитроцеллюлоза 471
 Нонановая кислота 409, 545

 Окисление
 алифатических соединений 316 сл.
 альдегидов 319 сл., 349, 350
 аминов 332 сл., 353 сл.
 ароматических соединений 337 сл.
 гетероциклических соединений 362 сл.
 кетонов 331, 332, 349, 350
 низкотемпературнос 316, 317
 серусодержащих соединений 336, 337
 спиртов 319 сл., 345 сл.
 сульфокислот 359 сл.
 углеводородов 316 сл., 337 сл.
 фенолов 345 сл.
 Окислительно-восстановительные системы обратимые 7 сл., 54 сл., 234 сл.
 Окись
 мезитила 127, 179 сл., 537
 пропилена 447, 456
 этилена 447
 Оксиазосоединения 235, 283

- м-Оксанизол 348
 Оксibenзальдегиды 224, 228, 229
 Оксиминомалоновая кислота 375
 Оксикарбоновые кислоты 178, 412, 414, 416, 422, 543, 546
 Оксимы 547
 α-Оксифеназон 235
 п-Оксифенилметилкетон 231
 8-Оксихинолин 436, 437, 439, 464, 465
 Октагидрокарбазол 195
 Октан 439
 Октановая кислота 420
 Олеиновая кислота 127, 415
 Олефины 401, 404, 405, 415, 471, 557, 558
 Оловоорганические соединения 484, 485, 503, 565
 Опановая кислота 414
 Оранжевый II 475
 Основания *Манниха* 232
 Осциллографическая полярография 26, 187
 Осциллополярграмма 189, 336
 Пальмитиновая кислота 401, 402, 419 сл.
 Паральдегид 330, 564
 Парафины 401, 402, 549, 557, 558
 Перезарядка ионов-переносчиков 562, 563
 Перекисная теория 314, 315
 Перекись водорода 347, 518, 520
 Перекрестная конденсация 373
 Перенапряжение
 водорода 83, 85, 435
 кислорода 395, 396, 435
 Переносчики кислорода 324, 343, 355
 Перилен 316
 Перинафтенон 191
 Перфторкарбоновые кислоты 443
 Перфторуглеводороды 440
 Петроселлиновая кислота 415
 Пиколины 362
 Пикриновая кислота 265, 473
 Пинаколин 215
 Пинаконы 88, 127, 214, 215, 227 сл., 542, 554, 555
 α-Пинен 319
 Пиперидин 194, 363, 449
 Пиперидоны 52, 220, 226
 Пиперонал 224
 Пиперониловый альдегид 228
 Пирадезин 508
 Пиразин 508
 Пирен 188, 316
 Пиридин 192 сл., 363, 364, 393, 398, 448, 455, 512, 513, 519
 Пирокатехин 347, 471
 Пиррол 193 сл.
 Пирролидин 195
 Пирролидонкарбоновая кислота 363
 Плоскость *Гельмгольца* 57, 59, 61, 66
 Поверхностно-активные вещества 35 сл., 454
 Полиакриламид 523
 Полиамидные смолы 411
 Полиметилметакрилат 517 сл.
 Полинитросоединения 272, 273
 Полиоксикарбоновые кислоты 543
 Полистирол 524
 Полисульфиды 557, 558
 Поляризация электродов 8, 9, 43, 386
 Полярogramm(ы) 21 сл.
 восстановления
 акрилонитрила 521
 бромуксусных кислот 296
 метилового оранжевого 35
 моногоалогенацетонов 295
 окисления этилового спирта 321
 Потенциал
 ионизации 315, 316, 405
 критический 387, 388, 398
 нулевого заряда 40, 41, 57 сл., 86 сл., 396
 полувольты 22 сл.
 зависимость от pH 46 сл.
 Ψ, 57 сл.
 равновесный 6, 7
 разложения амальгам 490, 491, 502
 стандартный 70, 377, 378, 405, 534
 характеристический 54 сл.
 электродов 40, 94, 381 сл., 395, 396
 Потенциостат 130 сл., 228
 Правило электроотрицательности 260
Прандля граничный слой 19
 Природа растворителя 68
 Прогестерон 233
 Пролин 363
 Пропан 210 сл., 317, 318, 439
 Пропаргиловый спирт 324, 327
 N-Пропиланилин 465
 Пропилацетоуксусный эфир 219
 Пропилен 318, 404
 Пропиловый спирт 326, 445, 455
 4-Пропилпиридин 449, 450
 Пропионитрил 162, 281
 Пропионовая кислота 212, 393, 401, 423, 437, 442, 460, 513, 523
 Пропиофенон 459
 Протокатехиновая кислота 351
 Протонизация 44 сл., 51, 76, 77
 Псевдоемкость 380, 381, 384 сл.
 Псевдокумол 342
 Пулегон 538

- Работа выхода электронов 40
 Равновесие
 адсорбционное 29 сл.
 гидратационное 52, 53
 протолитическое 46, 48
 Разлагатели 119, 120
 Растворение материала электрода 481 сл.
 Реактив
 Гриньяра 488 сл.
 Фентона 378, 520
 Реакция(и)
 аддитивной димеризации 514, 515
 внутримолекулярные 408
 Гофера—Мёста 389, 400, 406
 дегидратации 51 сл.
 диспропорционирования 400
 интермолекулярного алкоксилירו-
 вания 471
 ионов 506 сл.
 ион-радикалов 506, 509 сл.
 метоксилирования 413
 приэлектродные 44 сл., 63, 64
 Риттера 511
 свободных радикалов 54 сл., 506,
 512 сл.
 Редокс-системы 69, 70
 Резорцин 375, 464, 537
 Ринолеиновая кислота 415
 Роданбензол 310
 Роданиды 309, 310
 Роданирование 433, 439, 464 сл.
 Ртутьорганические соединения 455, 482
 сл., 496, 501 сл., 549, 552

 Салициловая кислота 414, 464, 545,
 554, 555
 Салициловый альдегид 224, 228, 545,
 555
 Сантонин 183
 Сахара 222, 223, 234, 324, 329 сл., 544,
 554, 555
 Сахарин 304, 361, 362, 564, 565
 Свицеорганические соединения 483,
 484, 494 сл., 503
 Себациновая кислота 419, 421, 442, 514
 Селенсодержащие соединения 306, 309,
 454, 483, 496
 Селенирование 464 сл.
 Семикарбазоны 548
 Семихинон 235
 Серин 335
 Серусодержащие соединения 303 сл.,
 336, 337, 374, 415, 452 сл., 455, 461,
 466, 483, 485
 Сидноны 199, 203
 Симметризация 501 сл.

 Синильная кислота 413, 462
 Скорость восстановления 6 сл., 43, 44
 Соли
 акридиния 364
 дитиокислот 336
 Макки 169, 554
 N-метиلاكридиния 364
 муравьиной кислоты 346, 347
 нафтолинния 364
 уксусной кислоты 375 сл.
 хинолинния 364
 Сорбиновая кислота 174, 176, 177, 540
 Сорбит 222, 223, 554
 Сорбоза 544
 Спираны 467, 471
 Спирты 85, 150 сл., 319 сл., 389, 393,
 400, 455
 ароматические 345 сл.
 ацетиленовые 327
 одноатомные 221 сл.
 фторирование 445
 хлорирование 459
 Стеариновая кислота 402, 419, 420
 Стеаронитрил 275 сл.
 Стильбен 467, 510
 Стирол 316, 492, 513, 523 сл.
 Сукцинимид 437, 439, 462, 300
 Сульфирование 432, 433, 475
 Сульфокарбоновые кислоты 257 сл.,
 303 сл., 359 сл., 413, 438, 458, 475,
 558, 566
 Сульфохлориды 306 сл., 454

 Талийорганические соединения 496
 Тафеля прямые исправленные 63
 Теллуторганические соединения 496
 Теобромин 366
 Теория
 Антропова 532
 Фрумкина 59 сл., 532, 533
 Терфталевая кислота 187
 Терпингидрат 143, 150
 Тетрагидрокарбазол 195
 Тетрагидронафталин 408
 Тетрагидропиран 447
 Тетрагидрофталевая кислота 186
 Тетрагидрофуран 447
 Тетрадекан 439
 симм-Тетразин 508
 Тетралин 408
 Тетраметилянтарная кислота 511
 Тетрафенилциклопентадиенон 509
 Тетрафенилэтан 406, 408
 Тетрацен 316
 Тетрациклон 191
 Тиглиновая кислота 415
 Тимол 375, 464

Тирозин 335

Ток

- квазидиффузионный 46, 49
- кинетический 45 сл., 52 сл.
- обмена 7
- полярнографический 20 сл.
- предельный
 - диффузионный 13, 15 сл., 45 сл., 52
 - кинетический объемный 45, 46
 - кинетический поверхностный 47, 48, 52

Толуидины 273, 356, 465, 466, 547

Толуиловые альдегиды 223 сл.

Толуиловые кислоты 351, 414

Толуол 185, 339, 340, 435, 438, 439, 457, 461, 473, 475, 564, 568

о-Толуолсульфамид 361, 564, 565

п-Толуолсульфохлорид 307, 308

Торможение электродного процесса 35 сл.

Триалкилбораны 496

Трикарбэтоксиметил 523

Триметилацетат 511

Тринитробензойная кислота 265

Тринитротолуол 265, 513, 514

Тритиомолочная кислота 309

Трифенилен 316

Трифенилметанол 542

Трихлорнитрометан 244, 294

Трицианэтилен 507

Триэтилалюминий 488, 494, 497, 498, 501

Триэтилентетрамин 519

Тропинол 328

Тропон 190

Угледородороды

- бромирование 461
- гидроксирование 471
- нитрование 473
- окисление 316 сл., 337 сл.
- фторирование 439 сл.
- хлорирование 456 сл.

Уксусная кислота 326, 375, 377, 381, 387, 390 сл., 419, 420, 441, 513, 514, 523 сл.

Уксусный ангидрид 444

Ундекановая кислота 545

Уравнение

- Ильковича 17, 21 сл., 55, 62
- Караогланова 14
- Нернста 6 сл., 14, 21, 50, 54
- Рогинского—Зельдовича 39
- Сеченова 66
- Тафеля 83, 322, 379
- Фрумкина 28, 40

Фактор неоднородности поверхности 39

Феназин 508

Фенантрен 186, 316, 344, 345, 458, 510, 565

Фенетидин 466

Фенил- α -аланин 335

Фенилацетилен 139

Фенилацетон 483

Фенилацетоуксусный эфир 219

Фенилгидразоны 258, 548

п-Фенилендиамин 508

Фенилметилуксусная кислота 407, 408

Фенилтиомочевина 375

Фенилуксусная кислота 186, 351, 413

Фенилэтиловый спирт 349

Фенол 185, 345 сл., 455, 461, 464, 471, 475

Фенолфталеин 463

Фенотиазин 336

Фика закон 10

Флороглюцин 537

Флуоресцеин 462

Форма

поляризационной кривой 24 сл.

полярнографической волны

диффузионной 22 сл.

кинетической поверхностной 48 сл.

хронопотенциограммы 13 сл.

Формальдегид 43, 52, 216, 310, 330, 413

Формамид 334

Форон 183

Фосфины 496

Фталазин 508

Фталевая кислота 186, 414

Фторангидриды 444, 445

Фторацетофенон 296, 297

Фторирование 124, 431, 433, 434, 438 сл., 454, 455

Фторкарбоновые кислоты 419, 421, 445

Фумаровая кислота 170, 172 сл., 415, 540

Функция ошибок 11

Фуран 432, 467 сл., 550

Фурилакриловая кислота 176

Фурилалканы 467

Фурфуролацетат 467

Фурфурилденацетон 542

Фурфуриловый спирт 407

Фурфуол 210, 213, 220, 221, 225, 230, 234, 367, 544

Фурфуолдиметилацеталь 467

Хемосорбция 315

Хинальдин 193, 198

Хинолин 198, 199, 363, 455

- Хиолинкарбоновая кислота 199
 Хиноны 234 сл., 509
 Хлораль 437, 438, 459
 Хлоральдегид 299
 Хлорангидриды 445
 Хлорирование 431, 433, 435, 437 сл., 456 сл.
 Хлоркарбоновые кислоты 409, 419, 421, 460, 549, 550
л-Хлорнитробензол 264
 Хлорнитротолуолы 265, 266
 Хлороформ 298, 441, 437, 438, 459, 460
 Хлорпикрин 291, 292
 β -Хлорпропионитрил 485
 8-Хлортеофиллин 292, 300
 Хлортетрациклин 293, 294, 300
 2, 4-Хлорхинолины 363
 Хризамин G 475
 Хризен 316

 Цетилхлорид 419, 421
 Цианамид 274 сл., 281, 282
 Цианбутадиен 168
 Цианирование 511, 512
 Цианкарбоновые кислоты 178, 413, 422
 Цианэтилирование 483, 485
 Циклобутанкарбоновая кислота 413
 Циклогексадиен 318, 512
 Циклогексан 319
 Циклогексанкарбоновые кислоты 413, 414
 Циклогексанон 215, 216, 332, 483
 Циклогексен 319, 412
 Циклооктатетраен 191
 Циклопентанон 216, 483
 Циклопропанкарбоновая кислота 413
 Цитраконовая кислота 173, 176, 415

 Четыреххлористый углерод 291, 298

 Эозин 462
 Элаидиновая кислота 415
 Электрод(ы)
 адсорбция 26 сл., 39 сл.
 активация 128
 дисковый вращающийся 19, 20, 97, 98
 кольцевой 97
 коррозионная устойчивость 90
 материал 40 сл., 83 сл., 141, 142, 162, 163, 323 сл., 346, 396 сл., 434, 435, 494, 518
 отравление 127, 128
 подготовка поверхности 43, 88, 317
 ртутный капельный 17, 18, 20, 26, 139
 сравнения 94
 цилиндрический 18 сл.

 Электролиз
 аппаратура 92 сл.
 в ультразвуковом поле 129, 134, 135
 методика 83 сл.
 несимметричным и пульсирующим током 129, 132 сл., 497
 при контролируемом потенциале 129 сл., 507
 Электролизер(ы) 90 сл., 101 сл., бездиафрагменный 107 сл., 113, 185, 498, 503
 диафрагменный 102 сл., 112, 185, 499, 500
 для окисления и восстановления газообразных веществ 110
 для приготовления амальгам 114
Лингейна 111, 112
 с выносным охлаждением 104
 с пористым электродом 111
 с ртутным катодом 111, 112
 Электросинтез
 Брауна — *Уокера* 394, 398, 415, 416
 Кольбе 89, 107, 320, 373 сл., 390 сл.
 Элементарорганические соединения 481 сл.
 Энантовая кислота 419
 Эруковая кислота 159, 415
 Этан 317, 373, 390 сл., 403, 492, 493
 Этилакрилат 445
 N-Этиланилин 465
 Этилацетоуксусный эфир 219
 N, N-Этилбензиламин 465
 Этилбензол 185, 341
 N, N'-Этиленбиссиднон 203
 Этиленгликоль 39, 157, 317, 393, 401 сл., 435, 437, 446, 447, 456, 467, 471, 492, 493, 497, 527
 Этиленхлоргидрин 456
 Этиленциангидрин 519
 Этилирование 510
 Этилкаодиловая кислота 311
 Этилмалоновая кислота 416
 Этилнитрат 37, 445, 493
 Этиловый спирт 221, 321 сл., 393, 437, 445, 459, 461, 463, 475
 Этилпропилкетон 225
 Этоксикарбоновые кислоты 412, 442, 542
 Этоксилирование 471
 Эффект
 высаливания 66, 67
 заполнения поверхности электрода 27, 33 сл.
 компенсационный кинетический 43

 Янтарная кислота 175, 176, 333, 382, 420, 422, 433, 503, 514
 Янтарный ангидрид 444
 Ячейка электрохимическая 507

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-----------------------	---

Раздел первый

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава I. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ	5
1. Электродный процесс и электрохимическая реакция	5
2. Концентрационная поляризация и диффузия веществ к электроду	9
3. Предельные диффузионные токи	15
4. Поляризационные кривые для процессов, определяемых скоростью электрохимической реакции и диффузии	20
5. Адсорбция на электроде и кинетика электродных процессов	26
5.1. Общие замечания	26
5.2. Некоторые закономерности адсорбции веществ на электроде с однородной поверхностью	27
5.3. Влияние адсорбции деполаризатора на кинетику электродных процессов	31
5.4. Торможение электрохимических реакций при адсорбции на электроде посторонних поверхностно-активных веществ и продуктов реакции	35
5.5. Об особенностях адсорбции и кинетики электродных процессов на твердых электродах	39
6. Электродные процессы с химическими приэлектродными реакциями	44
6.1. Приэлектродные реакции протонизации и влияние pH на электродные процессы	44
6.2. Электродные процессы, ограниченные скоростью дегидратации карбонильной группы	51
6.3. О влиянии димеризации электродных продуктов на процессы с обратимой электрохимической стадией	54
7. Влияние строения двойного электрического слоя на кинетику электродных процессов	57
7.1. Понятие о строении двойного электрического слоя и его свойствах	57
7.2. Влияние строения двойного слоя на кинетику электродных процессов	59
7.3. О влиянии природы растворителя на электродные процессы	68
Литература	78
Глава II. МЕТОДИКА ЭЛЕКТРОЛИЗА И АППАРАТУРА	83
1. Выбор материала электродов в зависимости от природы органических веществ	83
2. Аппаратура	92
2.1. Аппаратура и методика изучения кинетики электродных процессов	93
2.2. Электролизеры для осуществления электросинтеза	101
2.3. Аппаратура для приготовления амальгам щелочных металлов и восстановления ими органических соединений	114

2.4. Некоторые особенности аппаратурного оформления процессов органического электросинтеза	121
3. Особые случаи электролиза	129
3.1. Электролиз при контролируемом потенциале	129
3.2. Электролиз несимметричным переменным и пульсирующим током	132
3.3. Электролиз в ультразвуковом поле	134
<i>Литература</i>	135

Раздел второй

КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава III. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КРАТНЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ	138
1. Соединения с ацетиленовыми связями	138
1.1. Механизм электровосстановления ацетиленовых связей	139
1.2. Влияние условий электролиза	141
1.3. Влияние строения вещества	145
2. Соединения с изолированными этиленовыми связями	155
2.1. Влияние условий электролиза	156
2.2. Влияние строения вещества	159
3. Соединения с сопряженными этиленовыми связями	160
3.1. Ненасыщенные нитрилы	161
3.2. Эфиры и амиды α , β -ненасыщенных кислот	170
3.3. Ненасыщенные кислоты	170
3.4. α , β -Ненасыщенные альдегиды и кетоны	178
4. Соединения, имеющие «бензондную» структуру	184
4.1. Бензол и его гомологи	184
4.2. Производные бензола	185
4.3. Полициклические ароматические углеводороды	187
4.4. Небензойные ароматические соединения	189
5. Гетероциклические соединения	192
5.1. Влияние условий электролиза	193
5.2. Влияние строения вещества	195
<i>Литература</i>	203
Глава IV. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	208
1. Альдегиды и кетоны	208
1.1. Влияние условий электролиза	211
1.2. Влияние структуры соединения на реакционную способность карбонильной группы	215
1.3. Возможности препаративного синтеза предельных углеводов, спиртов и пинаконов	216
2. Обратимые окислительно-восстановительные процессы восстановления хинонов	234
<i>Литература</i>	236
Глава V. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ	241
1. Алифатические и алициклические нитросоединения	241
1.1. Влияние условий электролиза	242
1.2. Примеры электровосстановления алифатических нитросоединений	247
2. Ароматические нитросоединения	247
2.1. Электровосстановление в кислой среде	254
2.2. Электровосстановление в щелочной среде	266

Оглавление

3. Нитрилы	274
3.1. Влияние условий электролиза	274
3.2. Влияние строения вещества	277
4. Нитрозо-, азокси-, гидразосоединения и другие азотсодержащие вещества	283
<i>Литература</i>	285
Глава VI. КАТОДНОЕ УДАЛЕНИЕ ГАЛОГЕНА	290
1. Влияние условий электролиза	291
2. Влияние строения вещества на характер катодного расщепления связи углерод — галоген	294
3. Примеры реакций катодного отщепления галогена	298
<i>Литература</i>	302
Глава VII. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРУ- И МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ	303
1. Серусодержащие соединения	303
1.1. Десульфирование	303
1.2. Восстановление сульфохлоридов и продуктов их частичного восстановления	306
1.3. Восстановление роданидов и прочих соединений	309
2. Мышьяксодержащие соединения	310
2.1. Механизм электровосстановления	310
2.2. Примеры электровосстановления	311
<i>Литература</i>	313
Раздел третий	
АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
Глава VIII. ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	314
1. К вопросу о механизме анодного окисления	314
2. Алифатические соединения	316
2.1. Углеводороды	316
2.2. Спирты и альдегиды	319
2.3. Кетоны	331
2.4. Амины	332
2.5. Серусодержащие соединения	335
3. Ароматические соединения	337
3.1. Углеводороды	337
3.2. Спирты и фенолы	345
3.3. Альдегиды и кетоны	349
3.4. Кислоты	350
3.5. Нитрилы	352
3.6. Амины	353
3.7. Сульфокислоты	359
4. Гетероциклические соединения	362
<i>Литература</i>	367
Глава IX. АНОДНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ	373
1. Механизм процессов анодной конденсации и димеризации	375
1.1. Реакция Кольбе как вторичный химический процесс	376
1.2. Электрохимический механизм окисления аниона карбоновой кислоты	378
2. Кинетика анодных процессов и влияние условий электролиза	387
3. Влияние природы исходных карбоновых кислот на направление процессов анодной конденсации	399

Оглавление

3.1. Монокарбоновые кислоты	399
3.2. Алкил- и арилзамещенные монокарбоновые кислоты	403
3.3. Галогензамещенные карбоновые кислоты	409
3.4. Аминокислоты	410
3.5. Другие замещенные карбоновые кислоты	412
3.6. Алициклические кислоты	413
3.7. Ароматические кислоты	414
3.8. Ненасыщенные кислоты	415
3.9. Моноэфиры дикарбоновых кислот	415
3.10. Перекрестная анодная конденсация	419
3.11. Анодная конденсация при электролизе смеси карбоновых кислот и солей минеральных кислот	423
<i>Литература</i>	424
Глава X. АНОДНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ	430
1. О механизме анодного замещения	430
1.1. Радикальные процессы	430
1.2. Химические реакции	432
2. Условия проведения реакций анодного замещения	432
3. Примеры реакций анодного замещения	439
3.1. Фторирование	439
3.2. Хлорирование	456
3.3. Бромирование	461
3.4. Иодирование	463
3.5. Роданирование и селеницирование	464
3.6. Алкоксилирование	467
3.7. Получение эфиров азотной кислоты	471
3.8. Гидроксилирование	471
3.9. Нитрование	473
3.10. Нитрозирование	474
3.11. Сульфирование	475
3.12. Диазотирование	475
<i>Литература</i>	476

Раздел четвертый

ВТОРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава XI. ПРОЦЕССЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ РАСТВОРЕНИЕМ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА	481
1. Образование элементарноорганических соединений из органических веществ при электрохимических процессах	481
1.1. Образование элементарноорганических соединений на катоде	481
1.2. Образование элементарноорганических соединений на аноде	486
2. Электролиз металлорганических соединений	487
2.1. Электролиз комплексов металлорганических соединений	487
2.2. Симметризация смешанных металлорганических соединений	501
<i>Литература</i>	503
Глава XII. РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ, ИОНОВ И ИОН-РАДИКАЛОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ	506
1. Реакции ионов и ион-радикалов	509
2. Реакции свободных радикалов	512
3. Электрохимическое инициирование процессов полимеризации	515
3.1. Полимеризация метилметакрилата	516

Оглавление

3.2. Полимеризация акрилонитрила	520
3.3. Полимеризация акриламида	522
3.4. Полимеризация стирола	523
3.5. Полимеризация низкомолекулярных алифатических фторолефинов	525
3.6. Полимеризация прочих соединений	526
<i>Литература</i>	528
Глава XIII. НЕПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ	530
1. Восстановление амальгамами щелочных металлов	530
1.1. Кинетика разложения амальгам	531
1.2. Примеры реакций восстановления органических соединений амальгамами щелочных металлов	536
1.3. Амальгамный метод в промышленности	553
2. Процессы с участием катализаторов-переносчиков	559
2.1. Механизм и кинетика реакций с участием катализаторов-переносчиков	560
2.2. Примеры использования катализаторов-переносчиков в органическом синтезе	563
<i>Литература</i>	568
<i>Заключение</i>	575
<i>Указатель</i>	577

А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов
ЭЛЕКТРОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

с. 592

Издательство „Химия“, Ленинградское отделение, Невский пр., 28

Редакторы *В. В. Беренблит, А. Е. Пинчук*

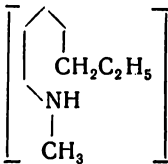
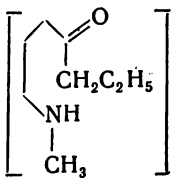
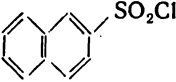
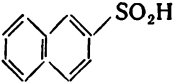
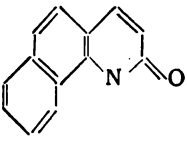
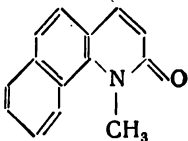
Технический редактор *Д. Д. Некрасова*

Корректоры: *Л. А. Любович, В. Б. Гензут*

Переплет художника *Л. А. Яценко*

Сдано в набор 15/XII 1967 г. Подписано к печати 24/V 1968 г. М-20424. Формат издания 60×90^{1/16}.
Печ. л. 37,0. Уч.-изд. л. 40,29. Тираж 8500 экз. Бумага № 2. Цена 2 р. 60 к. Зак. 1009.

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР. Измайловский проспект. 29.

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
14	Уравнение (1-17)	$E = \frac{RT}{an_e E} \ln \frac{nFck_S}{i}$	$E = \frac{RT}{an_e F} \ln \frac{nFck_S}{i}$
17	10 снизу	Райдиллом	Райдиллом
23	5 снизу	k_K	k_K^0
75	17 »	потенциал определяющая	потенциалоопределяющая
80	22 »	Ушке	Укше
92	10 »	V_d	V_K
109	19 снизу	платины	пластины
127	22 сверху	ацетофенола	ацетофенона
171	4 формула во 2-й колонке таблицы	$[(CH_3)_2CHCHCOOC_2H_5]_2$	$[(CH_3)_2CCH_2COOC_2H_5]_2$
209	13 сверху	двухэлектродную	двухэлектронную
210	13 »	[1822, 183]	[182, 183]
220	15 »		
233	16 снизу	ЖПХ	Хим. пром.
239	23 »	Kostenig	Kastening
279	1 строка в колонке «Литература»	[204]	[201]
299	4 снизу	Cl—	Cl ⁻
308	16 » правая часть уравнения		
315	19 сверху	$R \cdot H - e \rightarrow R + H^+$	$R \cdot H - e \rightarrow \cdot R + H^+$
322	7 снизу	Pt (OC ₂ H ₅)	Pt (OC ₂ H ₅) _n
364	3 »		
367	15 »	C ₂₃ H ₂₆ N ₂	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄
546	9 сверху	ООНС (СНОН) ₄ СНО	НООС (СНОН) ₄ СНО

