

*ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В.Н. КАРАЗІНА
КАФЕДРА ХІМІЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА*

Спецкурс
«Сучасний органічний синтез»

(Частина 2. Промислове виробництво органічних речовин і матеріалів)

**Ілюстративний матеріал до теми:
Електрохімічні перетворення органічних сполук ч. 1**

Доцент КХімМат ХФ Шкумат А.П.

Харків - 2020

характеристика электрохимического синтеза

Электрохимический синтез 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. Например, подтверждением этих выводов является:

- промышленное осуществление в США электросинтеза адипонитрила (многотоннажный электросинтез адипонитрила - одного из ключевых промежуточных продуктов производства синтетического волокна найлон внедрен фирмой Монсанто в США),
- тетраметил - и тетраэтил-свинца,
- электроокисление диацетон - L-сорбозы в диацетон-2 - кето -L- гулоновую кислоту,
- производство себациновой кислоты,
- производство трифторуксусной и перфтороктансульфоновой кислот.

характеристика электрохимического синтеза

подавляющее большинство процессов электрохимического синтеза органических соединений протекает при невысоких температурах электролита и не требует повышенных давлений. Это не только **упрощает электрохимическую аппаратуру**, но и в некоторых случаях **повышает селективность процесса**, а следовательно, и качество продукта реакции.

На графитовых анодах могут протекать процессы окисления водных растворов хлоридов щелочных металлов до элементарного хлора, гипохлоритов и хлоратов, однако невозможно осуществить окисление хлоратов до перхлоратов. На платиновых анодах с высоким перенапряжением выделения кислорода электрохимический синтез перхлоратов протекает с хорошим выходом по току, но на платиновых анодах невозможно достичь высокой степени окисления хлорида до хлората без параллельно протекающего при этом процесса синтеза перхлората в той или иной степени.

При проведении на аноде электрохимического синтеза органических соединений **в качестве анода необходимо также применять материалы с высоким перенапряжением для выделения кислорода**.

В ряде процессов электрохимического синтеза органических соединений большое распространение получают аноды из электроосажденной двуокиси свинца. В некоторых случаях, помимо **отказа от применения драгоценного металла** (платины), достигается повышение выхода продукта электрохимического окисления.

Электрохимический синтез органических соединений начинает находить применение **для получения меченых препаратов**.

Реакции электрохимического синтеза органических соединений. 1

Образовании элементоорганических соединений при анодных и катодных процессах.

Катодные реакции восстановления без изменения углеродного скелета:

- **восстановление** соединений с кратными связями
 - непредельных ароматических,
 - карбонильных,
 - нитро - и других,
- **образование кратных связей при восстановлении**,
- **Катодное удаление заместителей**, а также
- **Реакции гидродимеризации и сочетания**,
- **Реакции**
 - замыкания,
 - раскрытия,
 - расширения и
 - сужения циклов, в том числе гетероциклов.

Реакции электрохимического синтеза органических соединений. 2

Реакции анодного окисления:

- углеводородов,
- спиртов,
- альдегидов,
- кетонов,
- карбоновых кислот и соединений других классов.

Реакции анодного замещения и присоединения:

- галоидирование,
- цианирование,
- нитрование,
- гидроксילирование,
- алкоксилирование,
- сульфирование,
- карбоксилирование,
- алкилирование и др.

Особенности электрохимических синтезов органических соединений

Электрохимические синтезы органических соединений используются для получения различных органических продуктов **катодным восстановлением** или **анодным окислением исходных** веществ как в промышленном, так и в препаративном масштабе.

Электрохимический синтез органических соединений обладает **целым рядом технологических особенностей**, отличающих его от других процессов электролиза без выделения металлов.

Электрохимическому превращению часто подвергаются органические молекулы, не диссоциирующие на ионы при растворении.

Следовательно, **они не участвуют в переносе тока и для осуществления процесса электросинтеза необходима электропроводящая среда, в которой растворялось бы подвергающееся превращению органическое соединение** (Состав раствора при электрохимическом синтезе органических соединений более сложен, чем при электролизе неорганических систем).

Особенности электрохимических синтезов органических соединений

Температура электрохимического синтеза органических соединений может колебаться в довольно широких пределах: **от 4 - 70 до - 15 °C**.

Выбор оптимальной температуры определяется:

- электропроводностью раствора**, возрастающей при нагревании, и
- направлением электрохимических и химических процессов**.

Второй фактор обычно играет главную роль при выборе температурного режима электрохимического синтеза.

Растворы для электрохимического синтеза органических соединений часто имеют специфичный состав, так как приходится **применять неводные растворители** или проводить процесс вообще **в отсутствие растворителя**.

Димеризация и полимеризация

Анион-радикалы углеводородов, которые образуются в результате электрохимического восстановления являются сильными нуклеофилами, поэтому восстановление путем переноса электрона углеводородов, склонных к реакциям нуклеофильного присоединения, может сопровождаться олигомеризацией.

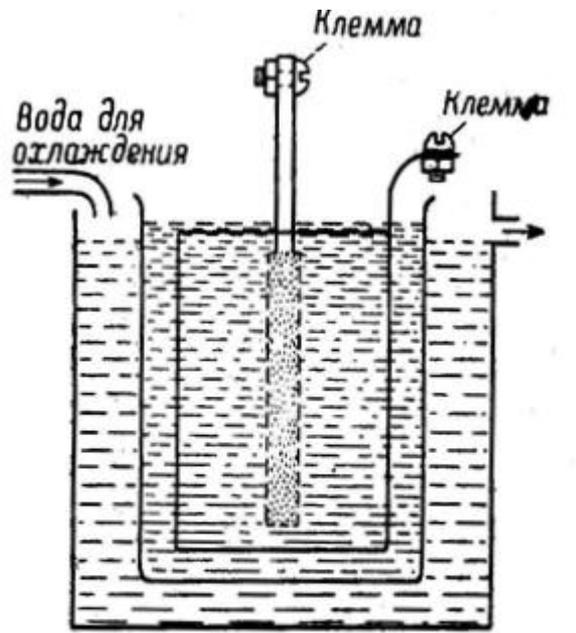
Полимеризация фенилалкенов была открыта в ходе классической работы по изучению продуктов реакции углеводородов со щелочными металлами. Установлено, что в эфирах стирол полимеризуется при реакции как со щелочными металлами, так и с кумилкалием. При этом в качестве источника электронов может выступать металл, карбанион или анион-радикал.

В таких системах образующийся на первой стадии анион-радикал (уравнение 1) может димеризоваться (уравнение 2) или присоединиться к нейтральной молекуле (уравнение 3).



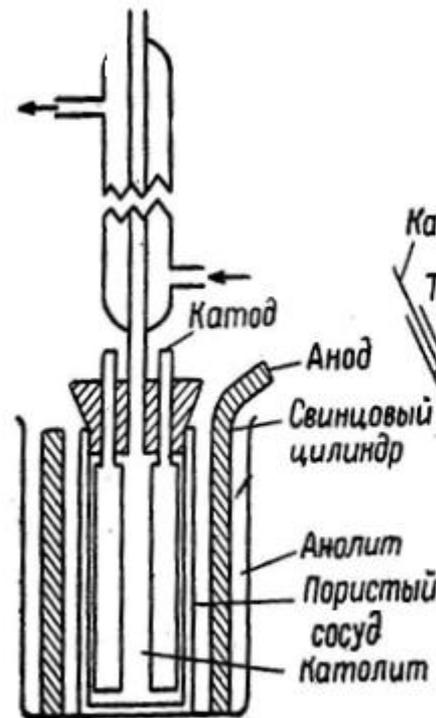
Рост цепи анион-радикалов может протекать по реакции как нуклеофильного, так и радикального присоединения к мономеру; в случае дианиона наблюдается только нуклеофильная атака.

Лабораторные приборы для электрохимического восстановления

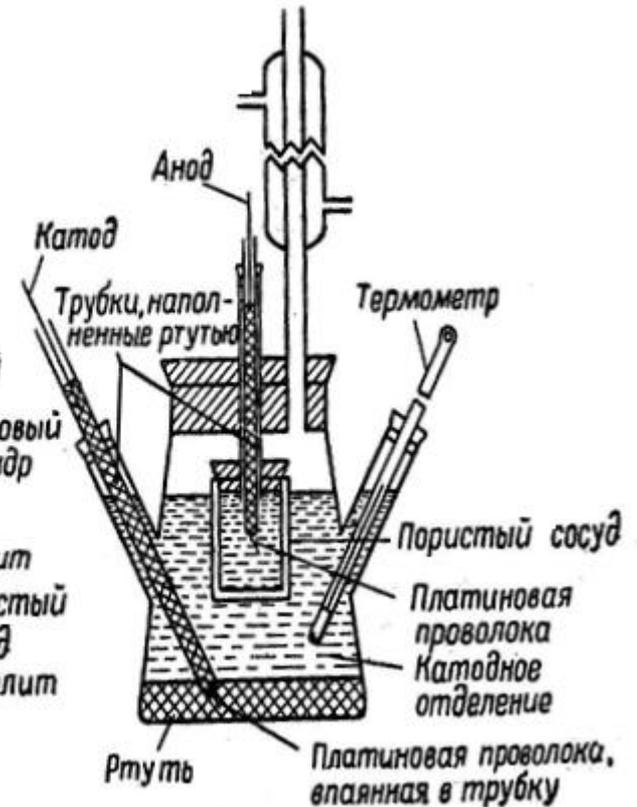


Элемент с присоединениями к электродам.

А) Катоды в виде стержней

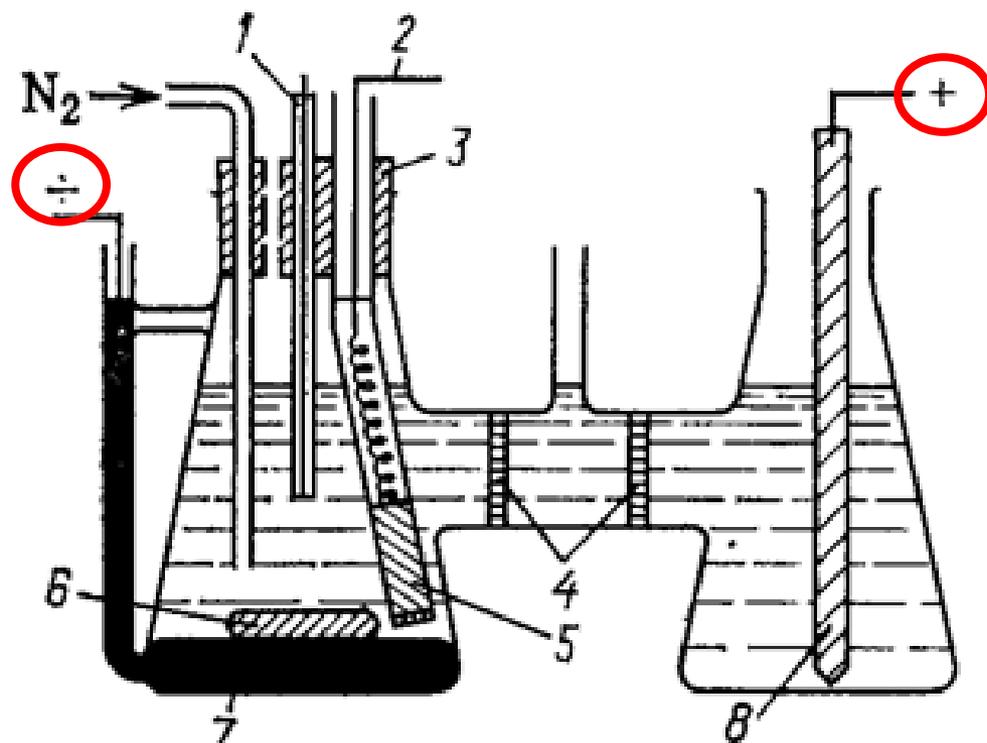


Б) Ртутный катод



Приборы для электрохимического восстановления.

Ячейки с диафрагмами. H-образная ячейка.



Ячейка для полумакроэлектролиза

1 — ртутный капающий электрод; 2 — электрод сравнения — Ag/AgCl; 3 — резиновая пробка; 4 — фильтры G4; 5 — пробка из агар-агара; 6 — магнитная мешалка; 7 — ртутный катод; 8 — графитовый анод

Катоды

- Ртуть.

Ртуть — металл с **очень высоким перенапряжением водорода**. В промышленности ее получают в достаточно чистом виде, пригодном для электрохимических исследований.

- Свинец.

Свинец широко использовали в качестве катода с самого начала возникновения электрохимии органических соединений; он имеет **высокое водородное перенапряжение** и легко поддается механической обработке.

- Олово.

Оловянные электроды используют в основном при восстановлении нитросоединений. Замечено, что при электролизе меняется структура поверхности электрода. Это объясняют химической реакцией материала электрода с восстанавливаемым веществом и последующим разрядом образующихся ионов двух- или четырехвалентного олова. Отрицательный потенциал катода должен препятствовать растворению металлического олова, однако для окончательного выяснения этого до сих пор не были использованы современные электроаналитические методы.

Аноды

- **Платина.** Из платины изготавливают как **микроэлектроды**, так и **электроды для промышленного электролиза**; электроды большой площади делают **из титана и покрывают платиной**. В водных растворах при потенциалах, положительное $+0,75$ В (отн. нас. КЭ), поверхность платины, по-видимому, покрыта слоем оксида, поэтому **в действительности электрод представляет собой оксид платины**.
- **Углеродные материалы.** Графитовые электроды широко применяют в качестве анодов; однако **электроды из чистого графита коррозионно менее устойчивы, чем платиновые электроды**, поэтому срок их службы ограничен. Графит используют **в виде графитированой ткани**, что удобно в лабораторных исследованиях, или **в виде стеклоуглерода**, который во многих электрохимических процессах может заменить платину. Свойства стеклоуглерода зависят в основном от температуры, при которой он был получен; стеклоуглерод трудно поддается механической обработке.
- **Свинец.** Чистый свинец или его сплавы можно использовать как анод при проведении процесса в серной кислоте; добавление 1 % серебра, 0,3 % олова и небольшого количества кобальта увеличивает коррозионную стойкость такого электрода.
- **Малоизнашиваемые электроды.** Эти электроды состоят **из оксидов благородных металлов** (например, рутения), нанесенных на основу из другого металла (например, титана); их уже широко применяют вместо графитовых электродов в хлорной промышленности.

Электрод сравнения

Электрод сравнения— полуэлемент, относительно потенциала которого производят все измерения.

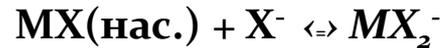
Основной стандартный электрод —это **нормальный водородный электрод (НВЭ)**, но поскольку этот электрод **неудобен в практической работе**, используют другие электроды сравнения.

Электроды сравнения должны иметь очень мало изменяющийся потенциал, значение которого устанавливается с точностью ~ 1 мВ. В некоторых случаях электролиза при контролируемом потенциале достаточно знать потенциал рабочего электрода в течение электролиза с точностью $10\text{—}20$ мВ, поскольку именно в таком интервале колеблется значение потенциала в различных точках рабочего электрода поэтому в таких случаях можно использовать электроды сравнения, потенциалы которых известны с точностью до 10 мВ.

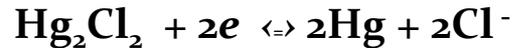
В принципе электродом сравнения может служить любой электрод, на поверхности которого протекает электрохимическая реакция с большим током обмена.

Электроды второго рода

Электроды второго рода используют тогда, когда катион металла образует нерастворимую соль с анионом, однако для создания удовлетворительно работающего электрода сравнения такого типа более важной величиной, чем произведение растворимости, является константа равновесия реакции :



Каломельный электрод. *Насыщенный каломельный электрод (нас. КЭ)—наиболее широко используемый электрод сравнения. Он состоит из ртутного электрода, находящегося в контакте с раствором, насыщенным относительно как Hg_2Cl_2 , так и KCl . На электроде протекает реакция:*



Активность потенциалопределяющего иона ртути поддерживается постоянной за счет произведения растворимости Hg_2Cl_2 и постоянства активности иона Cl^- в насыщенном растворе KCl , находящемся в равновесии с твердым KCl . При пропускании тока изменяется лишь количество твердых солей (Hg_2Cl_2 и KCl), но не состав раствора. Растворимость Hg_2Cl_2 и KCl изменяется с температурой, поэтому потенциал водного насыщенного каломельного электрода относительно нормального водородного электрода равен

$$E = +0,242 - 7,6 \cdot 10^{-4} (\text{при } -25^\circ C).$$

«Нормальный каломельный электрод» (НКЭ), в котором вместо насыщенного раствора используют 1 н. раствор KCl , имеет меньший температурный коэффициент

$$[E = +0,280 - 2,4 \cdot 10^{-4} \quad (\text{при } -25^\circ C) \text{ отн. НВЭ}],$$

но из-за необходимости использовать стандартный раствор он менее удобен, чем насыщенный КЭ. Изменение потенциала насыщенного КЭ при изменении температуры составляет менее 1 мВ/град, что не имеет значения для электролиза при контролируемом потенциале.

Электроды первого рода

Электрод, содержащий серебро и ион серебра (Ag/Ag^+), широко используют в качестве электрода сравнения в неводных растворителях, например в ацетонитриле. Электрод состоит из серебряной проволоки, погруженной в раствор AgClO_4 или AgNO_3 . Он соединен с исследуемым раствором солевым мостиком, наполненным NaClO_4 или перхлоратом тетраалкиламмония, и снабжен устройством для уменьшения диффузии этих солей. Такой **электрод обратим во многих растворителях**.

Цинковый амальгамный электрод используют как электрод сравнения в диметилсульфоксиде (ДМСО) и аммиаке. Насыщенную амальгаму цинка готовят электролитическим осаждением цинка на слой чистой ртути из водного раствора ZnSO_4 . Раствор, находящийся в равновесии с $\text{Zn}(\text{Hg})$, состоит из насыщенного раствора $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ДМСО}$ или $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$

Применяют также **натриевый амальгамный электрод** $\text{Na}(\text{Hg})/\text{NaClO}_4$ (нас) в ДМФА и **литиевый амальгамный электрод** в ДМСО.

Ячейки с плоскими электродами

Ячейки с плоскими электродами

В «классической» препаративной электрохимии и в большинстве исследовательских работ используют плоские электроды отчасти из-за простоты контроля различных параметров на этих электродах, а отчасти из-за того, что при электролизе в лабораторных условиях объемный выход по току не является определяющим фактором.

Непроточные ячейки

Ячейки без диафрагмы. Самая простая ячейка для электролиза состоит из сосуда, содержащего проводящий раствор исходного вещества, в который помещены два электрода, соединенные с источником постоянного тока. Обычно сосуд изготавливают из какого-либо твердого химически стойкого материала, например стекла; внутренняя стенка сосуда может быть изготовлена из проводящего материала и может служить одним из электродов. Бездиафрагменные ячейки обычно используют в тех случаях, **когда продукты электродных реакций не реагируют на другом электроде и не взаимодействуют между собой.** Примером такой реакции является «классический» электросинтез Кольбе, успешно осуществляемый в чрезвычайно простой ячейке «стаканного типа».

Перенапряжение водорода на электроде

Перенапряжение водорода на электроде играет **важную роль при восстановлении в протонных растворителях**, так как оно определяет, насколько отрицательным может быть значение потенциала, при котором еще не происходит восстановления среды — процесса, конкурирующего с восстановлением исходного вещества.

Металлы обычно делят на группы с :

- **Низким** (платинированная платина),
- **средним** (гладкая платина, никель, медь) и
- **высоким** (олово, свинец, кадмий, ртуть) перенапряжением водорода.

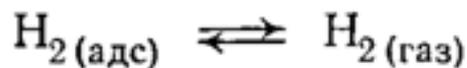
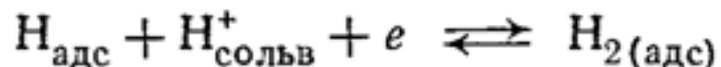
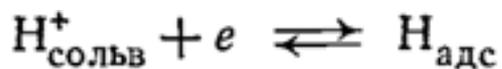
Перенапряжение водорода на различных материалах зависит от плотности тока, при которой его измеряют.

Перенапряжение водорода вызвано наличием медленной стадии в процессе электрохимического выделения водорода.

Перенапряжение водорода на электроде

(продолжение слайда)

Считают, что первая стадия протекает медленно на ртути и других металлах с высоким перенапряжением водорода. Это означает, что на поверхности ртутного электрода отсутствует заметное количество адсорбированных атомов водорода и что восстановление на ртутных катодах происходит путем переноса электрона непосредственно на восстанавливаемое вещество, минуя стадию образования адсорбированных атомов водорода. Это предположение подтверждено при восстановлении акрилонитрила в присутствии ионов водорода.



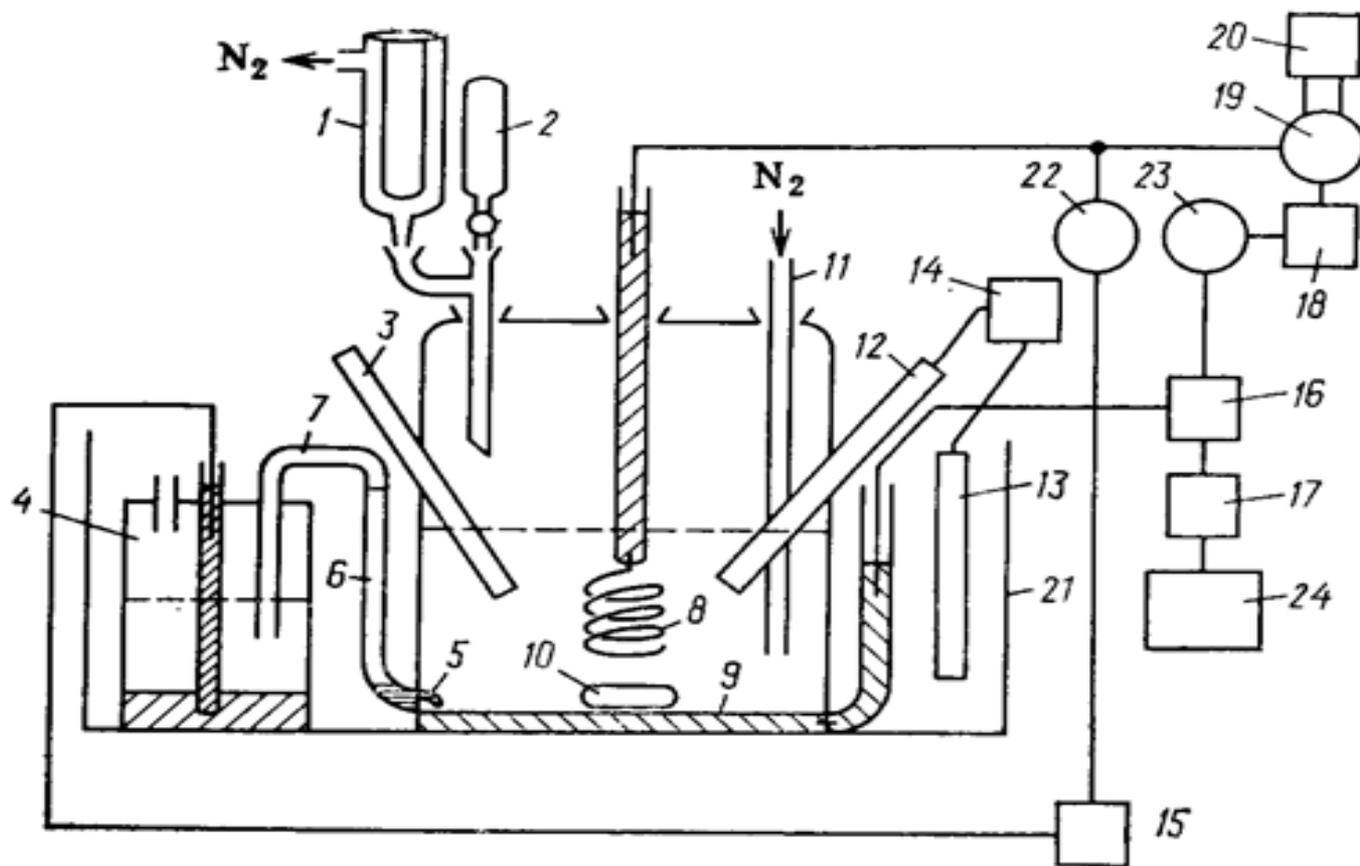
Полагают, что на электродах с низким перенапряжением водорода медленной является вторая стадия, что обусловлено значительной адсорбцией атомарного водорода.

Перенапряжение кислорода

Перенапряжение кислорода играет в анодных реакциях такую же роль, как перенапряжение водорода при восстановлении.

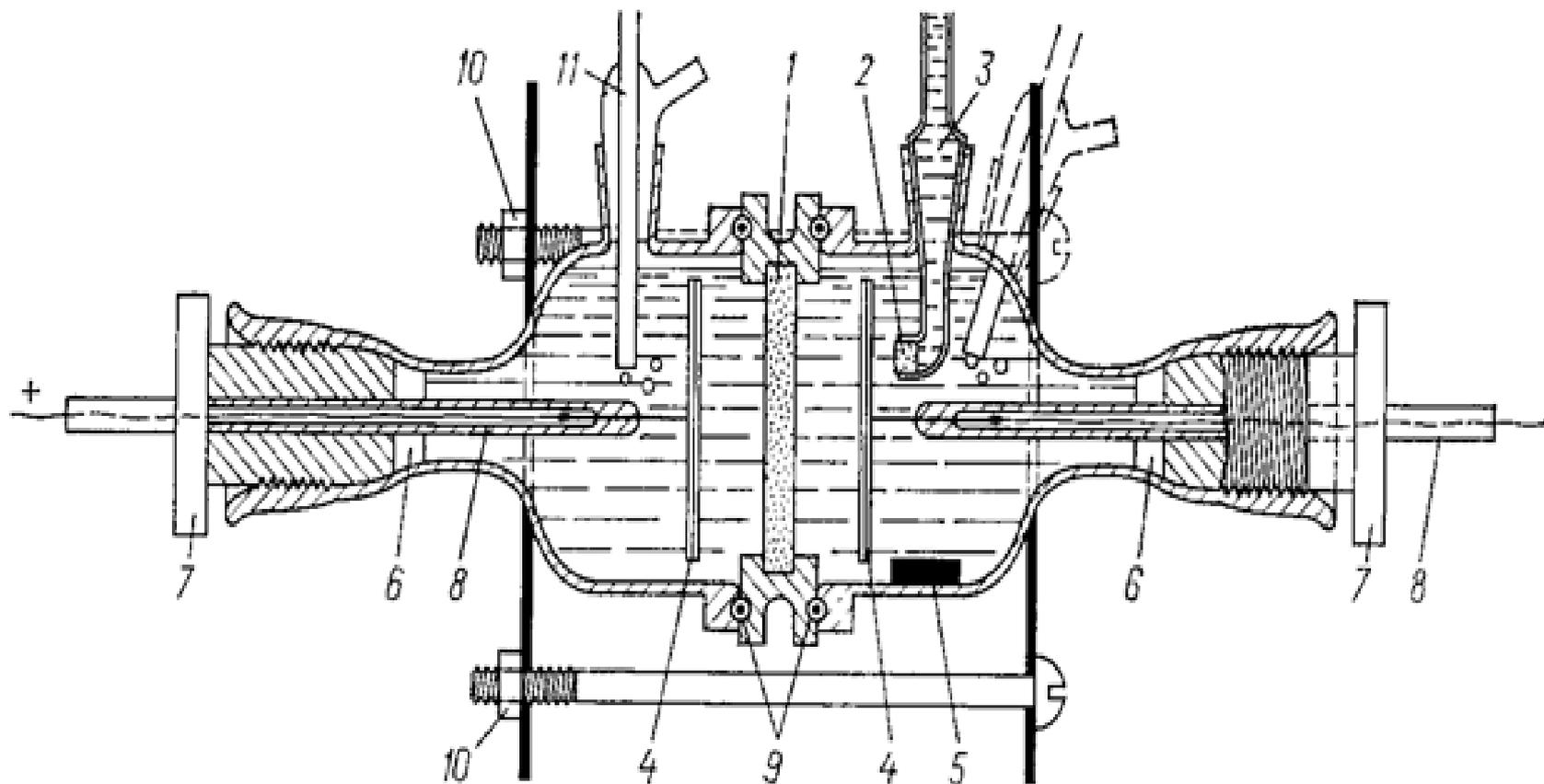
Однако выбор анодных материалов с разным перенапряжением кислорода крайне ограничен, поскольку определяющую роль играет коррозионная стойкость материала.

Гладкая платина, золото, диоксид свинца и стеклоуглерод — коррозионно стойкие материалы с высоким перенапряжением кислорода.



Аппаратура для электролиза

1 — холодильник, заполненный ацетоном с твердым диоксидом углерода; 2 — капельная воронка; 3 — термометр; 4 — насыщенный каломельный электрод; 5 — жидкий проводящий контакт; 6 — насыщенный водный раствор KCl; 7 — мостик из агар-агара, насыщенного KCl; 8 — платиновый анод; 9 — ртутный катод; 10 — магнитная мешалка; 11 — трубка для ввода N_2 ; 12 — стеклянный электрод; 13 — электрод сравнения, откалиброванный по температуре; 14 — pH-метр; 15 — вакуумный вольтметр; 16 — источник постоянного напряжения; 17 — стабилизатор; 18 — ртутный кулонометр; 19 — стандартное сопротивление (1 Ом); 20 — самописец; 21 — термостат; 22 — вольтметр; 23 — амперметр; 24 — источник переменного тока

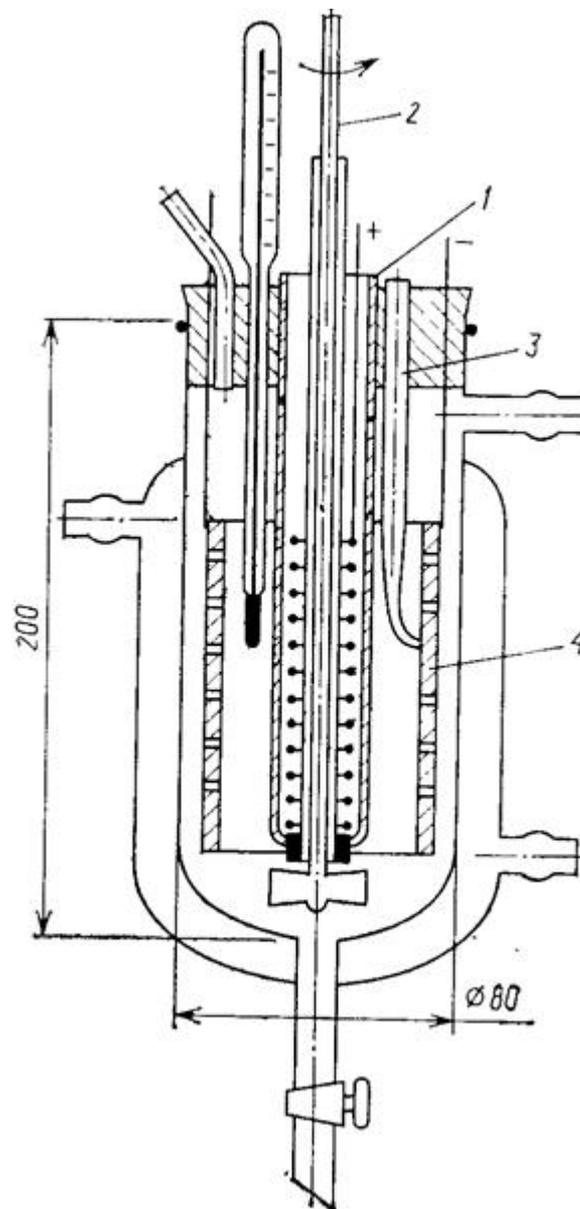


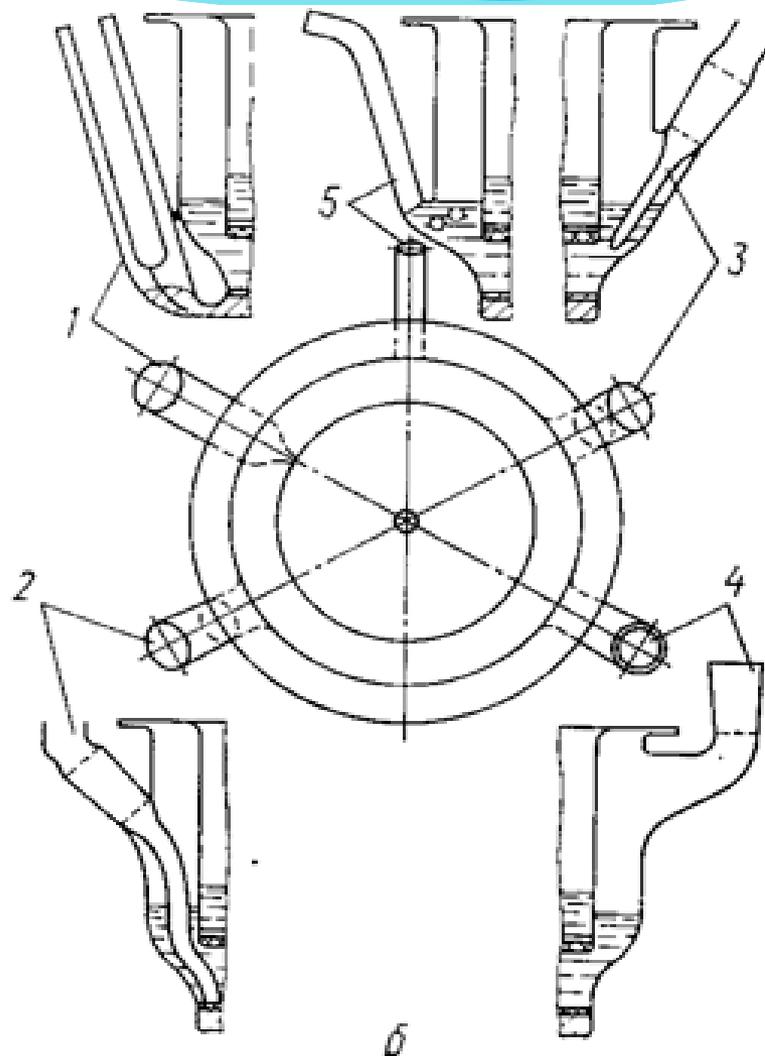
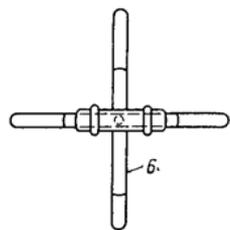
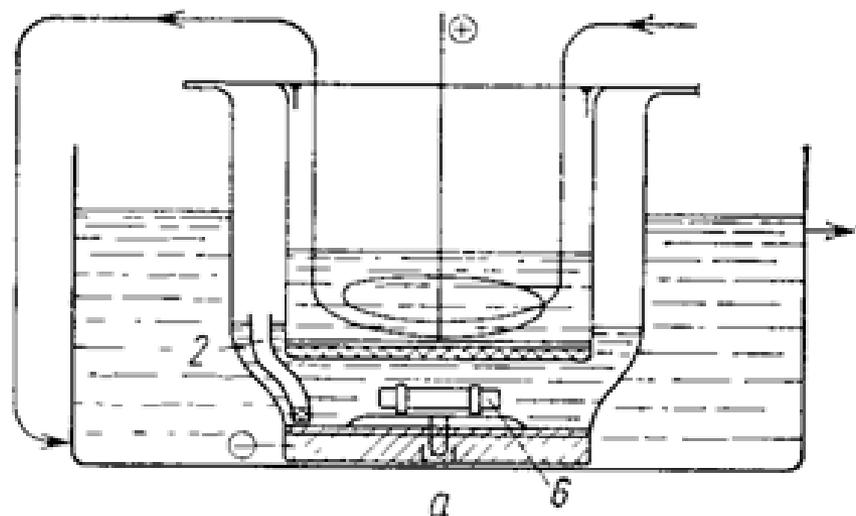
Ячейка для электролиза:

1, 2 — пористые стеклянные диски; 3 — электролитический ключ к электроду сравнения;
 4 — платиновые сетки; 5 — магнитная мешалка (в тефлоне); 6 — тефлоновая прокладка;
 7 — заклинивающие пробки; 8 — стеклянная трубка; 9 — притертые стеклянные поверхности;
 10 — зажимные винты; 11 — трубка для ввода газа

Электролизер с диафрагмой

- 1 — диафрагма; 2 — мешалка;
3 — электролитический мостик;
4 — катод



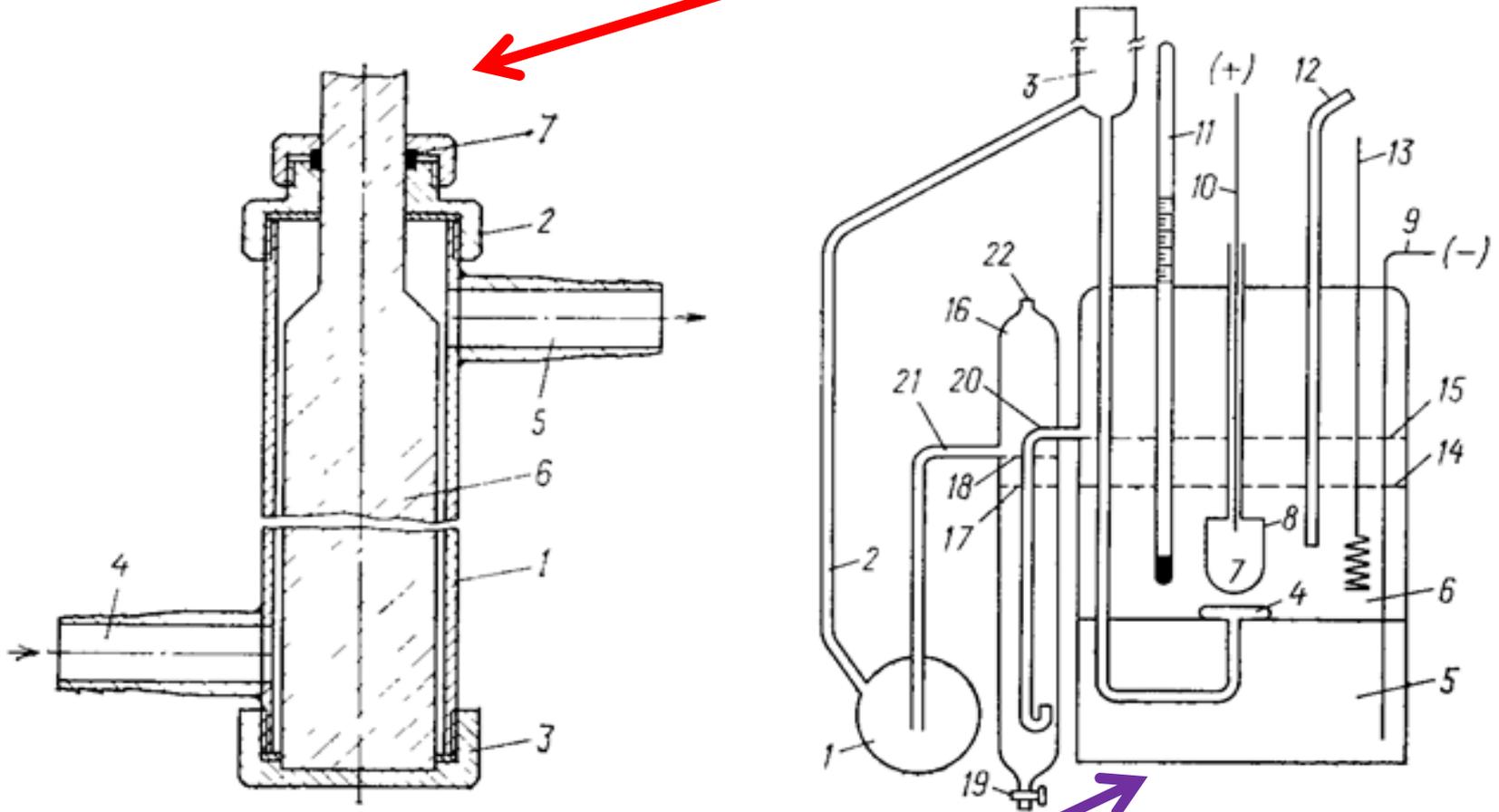


Ячейка с ртутным катодом [вид спереди (а), вид сверху (б)]

1 — ввод для катода; 2 — электрод сравнения (нас. КЭ); 3 — термометр; 4 — отверстие для обратного холодильника; 5 — трубки для ввода газа; 6 — крестовидная магнитная мешалка

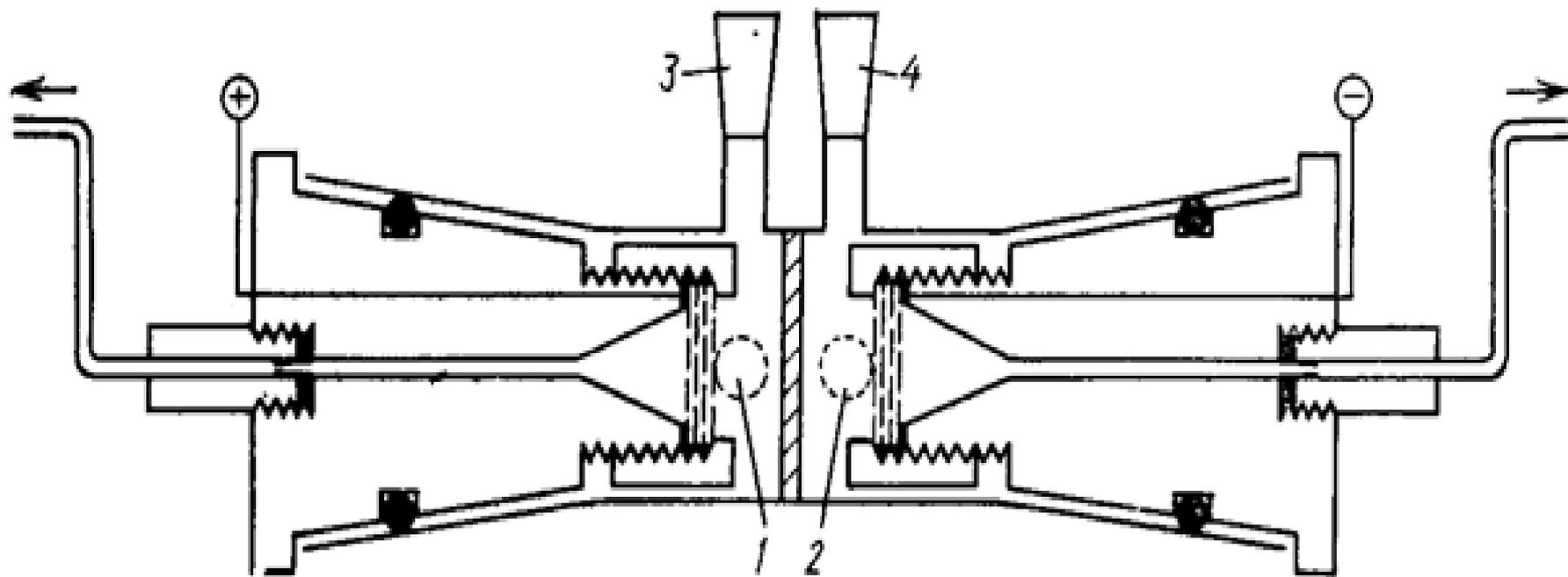
Поперечный разрез концентрической капиллярной щелевой ячейки

1 — катод; 2, 3 — держатели анода; 4, 5 — отверстия для входа и выхода электролита;
6 — анод; 7 — прокладка из силиконовой резины



Схематическое изображение лабораторной ячейки непрерывного действия

1 — нагреватель; 2 — подающая трубка; 3 — конденсатор; 4, 17 — диспергаторы; 5 — катод (если используют Hg); 6, 7 — катодное и анодное пространства соответственно; 8 — диафрагма; 9, 10 — катодный и анодный контакты соответственно; 11 — термометр; 12 — трубка для введения добавок кислоты; 13 — мешалка; 14, 17 — уровень водной фазы электролита; 15, 18 — уровень неводной фазы электролита; 16 — промывной сосуд; 19 — кран; 20, 21 — сливные трубки; 22 — отверстие для подачи воды



Ячейка непрерывного действия с пористыми электродами

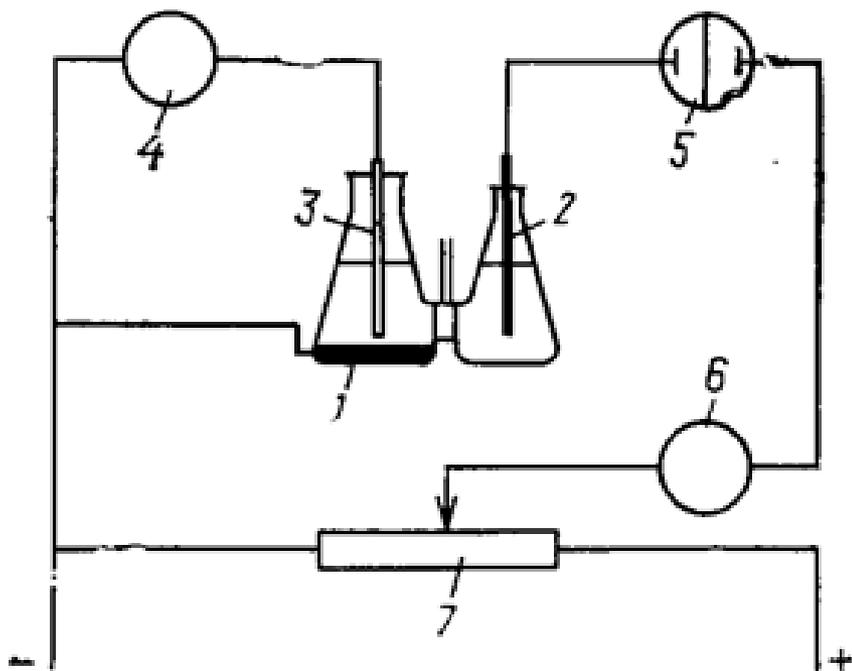
1, 2 — отверстия для подачи электролита; 3, 4 — отверстия для электрода сравнения

Относительные диэлектрические проницаемости и предельно достижимые рабочие потенциалы E^a для некоторых растворителей

Растворитель	ϵ	Анодный процесс				Катодный процесс			
		рабочий электрод	электрод сравнения	электролит фона	$E, В$	рабочий электрод	электрод сравнения	электролит фона	$E, В$
H_2SO_4 (96—99 %-ная)	> 84	—	—	—	—	Hg	РДЭ	Нет	—0,7
H_2O	80	Pt	нас. КЭ	$HClO_4$	1,5	Hg	нас. КЭ	Bu_4NClO_4	—2,7
ПК ^б	69	Pt	нас. КЭ	Et_4NClO_4	1,7	Hg	нас. КЭ	Et_4NClO_4	—2,5
ДМСО ^в	46,7	Pt	нас. КЭ	$NaClO_4$	0,7	Hg	нас. КЭ	Et_4NClO_4	—2,8
Сульфолан ^г	44	Pt	нас. КЭ	$NaClO_4$	2,3	Pt	нас. КЭ	$NaClO_4$	—4,0
MeCN	37,5	Pt	Ag/Ag ⁺	$LiClO_4$	2,4	Pt	Ag/Ag ⁺	$LiClO_4$	—3,5
ДМФА ^д	36,7	Pt	РДЭ	$LiClO_4$	1,5	Hg	РДЭ	Et_4NClO_4	—3,5
MeNO ₂	36,7	Pt	нас. КЭ	$LiClO_4$	2,7	Hg	нас. КЭ	$LiClO_4$	—1,2
MeOH	33	—	—	—	—	Hg	РДЭ	Et_4NClO_4	—2,2
МП ^е	32	Pt	РДЭ	$LiClO_4$	1,4	Hg	РДЭ	Et_4NClO_4	—3,3
(Me ₂ N)PO	30	Pt	Ag/Ag ⁺	$LiClO_4$	0,8	Hg	Ag/Ag ⁺	$LiClO_4$	—3,6
NH ₃	23	—	—	—	—	Hg, Pt	РДЭ	Bu_4NI	—2,3
C ₅ H ₅ N	13	Графит	Ag/Ag ⁺	$LiClO_4$	1,4	Hg	РДЭ	$LiClO_4$	—1,7
(H ₂ NCH ₂) ₂	12,5	C	нас. КЭ	Et_4NClO_4	0,1	Hg	нас. КЭ	Et_4NClO_4	—2,65
CH ₂ Cl ₂	8,9	Pt	нас. КЭ	Bu_4NClO_4	1,8	Pt	нас. КЭ	Bu_4NClO_4	—1,7
ТГФ ^ж	7,4	Pt	Ag/Ag ⁺	$LiClO_4$	1,8	Pt	Ag/Ag ⁺	$LiClO_4$	—3,6
MeCO ₂ H	6,2	Pt	нас. КЭ	NaOAc	2,0	Hg	нас. КЭ	Et_4NClO_4	—1,7
(MeOCH ₂) ₂	3,5	Hg	нас. КЭ	Bu_4NClO_4	0,65	Hg	нас. КЭ	Bu_4NClO_4	—2,95

^а Предельно достижимый потенциал в данном растворителе зависит от электролита фона, материала электрода и плотности тока.
^б Пропиленкарбонат. ^в Диметилсульфоксид. ^г Тетраметиленсульфон. ^д Диметилформамид. ^е Метилпирролдон. ^ж Тетрагидрофуран.

Схема лабораторной установки для восстановления при постоянном потенциале



В схему должен быть включен **интегратор тока**. В лабораторных исследованиях при проведении электролизов с небольшими количествами исходных веществ можно использовать **серебряный, медный или газовый кулонометр**. Целесообразнее применять электронный или электро-механический интегратор.

1 — катод; 2 — анод; 3 — электрод сравнения,
4 — потенциометр или pH-метр; 5 — кулоно-
метр; 6 — амперметр; 7 — регулятор напря-
жения

Кулонометры

Важным является:

- определение числа электронов (n), участвующих в электродной реакции,
- выхода по току при электролизе.

В обоих случаях нужно измерить количество электричества, прошедшее через систему, т. е. **произвести интегрирование тока по времени электролиза.**

В условиях эксперимента при постоянном токе это сделать просто. Самый обычный метод — **графическое интегрирование кривых ток** — время через подходящие интервалы.

Более удобно включить в цепь интегратор тока.

Кулонометры (**интеграторы**) обычно бывают трех типов:

- электрохимические,
- электромеханические и
- электронные.

Измерение с помощью электрохимических кулонометров основано на:

- взвешивании металлического осадка (обычно меди или серебра),
- титровании электрохимически генерируемых частиц например иода или гидроксид-иона, или измерении объема выделившихся газов. Последний тип наиболее удобен для практической работы с растворами сульфата калия (водородно-кислородный) или гидразина (водородно-азотный).

Для измерения числа ампер-часов, прошедших через элемент за время процесса, можно включить в цепь медный кулонометр.

Медный кулонометр изготавливают, помещая медную катодную пластинку между двумя толстыми медными анодными пластинками в небольшой прямоугольной батарейной банке, содержащей раствор

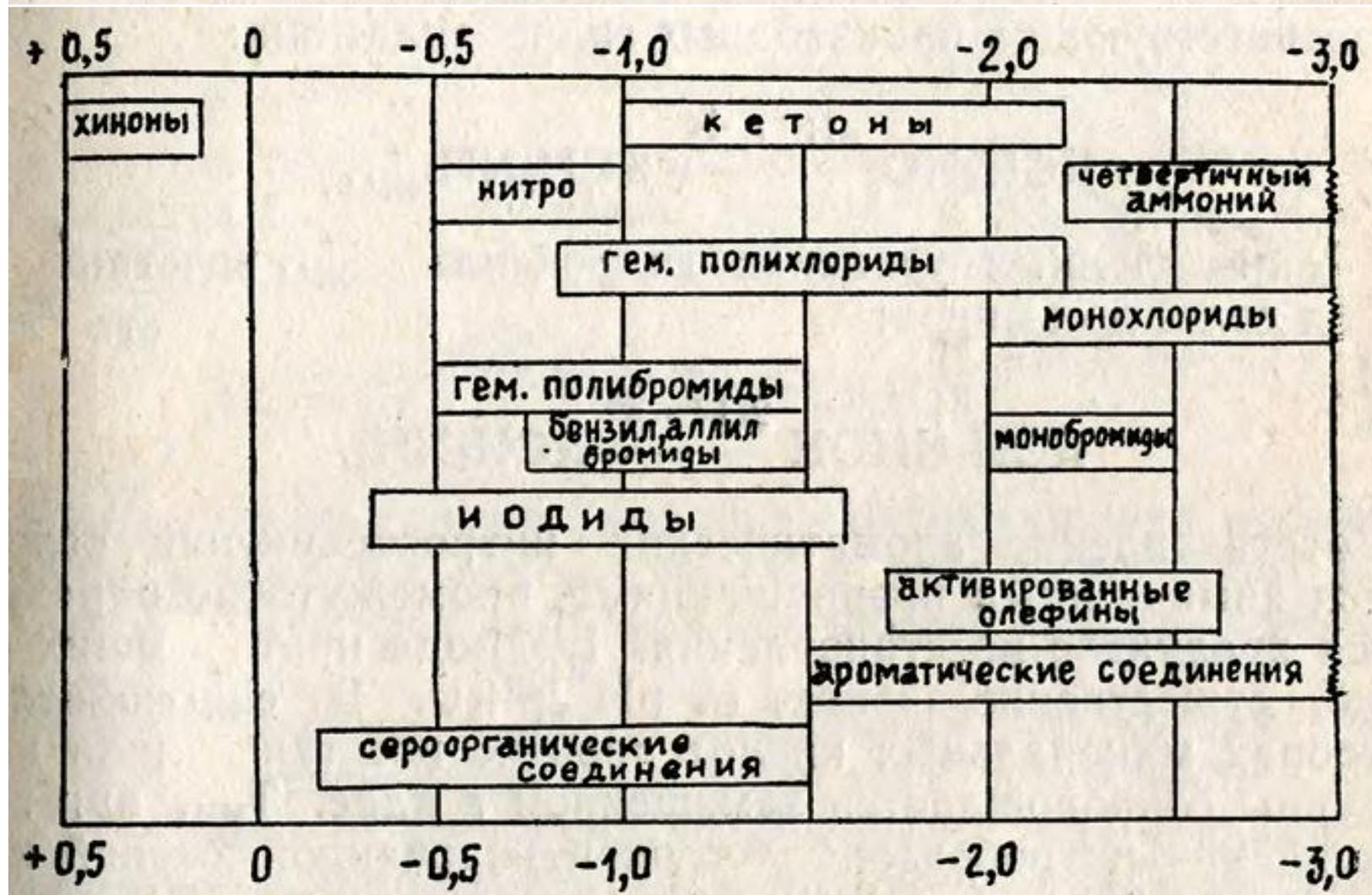
125 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 50 г сульфатной кислоты и 50 г этилового спирта.

Сухой медный катод взвешивают до и после работы.

Число ампер-часов вычисляют на основании веса осажденной меди следующим путем:

$(\text{г-экв. Cu}) : (\text{масса осажд. Cu}) = (26,8 \text{ а-ч}) : (\text{число а-ч})$

Схема областей восстановления различных классов органических соединений



Восстановление галогенсодержащих соединений



Электровосстановление галогенсодержащих органических соединений до углеводов или менее галогенированных соединений

Исходное соединене	Катод (E, В; отн. нас. КЭ)	Среда	Выход по веществу (выход по току), %
Метилдид	Hg	75 %-й диоксан, Et ₄ NBr	—
Этилбромид	Hg	75 %-й диоксан, Et ₄ NBr	—
2-Метил-2-фенилпро- пилхлорид	Hg	85 %-й ДМФА, Bu ₄ NOTs	75 ^a (28)
Бензилбромид	Hg (—2,1; Ag/AgClO ₄)	MeCN, Et ₄ NBr	(100)
Бензилхлорид	Hg (—1,3)	60 %-й EtOH, ацетат- ный буфер	(82)
Дифенилметилбро- мид	Hg (—1,4)	ДМФА, Et ₄ NClO ₄	38
Дифенилметилхло- рид	Hg (—2,13)	ДМФА, Et ₄ NClO ₄	46
Бромтринитрометан	Pt (—0,05)	70 %-й MeOH, H ₂ SO ₄	96
Тринитрохлорметан	Pt (—0,05)	70 %-й MeOH, H ₂ SO ₄	22 ^б
Фторацетофенон	Hg	9,5 %-й EtOH, LiOH	— ^в

^a В смеси содержится ≈ 7 % изобутилбензола. ^б Основным продуктом является динитрохлорметан. ^в В растворе после электролиза обнаружен фторид-ион. ^г Сохранение конфигурации, оптическая чистота продукта 25%. ^д Сохранение конфигурации;

Электровосстановление галогенсодержащих органических соединений (продолжение)

Исходное соединение	Катод (E , В; отн. нас. КЭ)	Среда	Выход по веществу (выход по току), %
1-Бром-4-иодбензол	Hg	ДМФА, Et_4NBr	94—98
1-Бром-4-хлорэтил- бензол	Hg	ДМФА, Et_4NBr	99
3-Бромфенилметил- кетон	Hg	ДМФА, Et_4NBr	94
4-Бромфенилпропил- кетон	Hg	ДМФА, Et_4NBr	96
2-Иодбензойная кис- лота	Hg	66 %-й EtOH , Et_4NBr	(100)
1,3-Дибромпропан	Pt ($-1,45$; отн. РДЭ)	ДМФА, Et_4NBr	86 ^М
1,4-Дибромбутан	Pt ($-1,75$; отн. РДЭ)	ДМФА, Et_4NBr	74 ^М
	Hg ($-2,20$)	ДМФА, Me_4NClO_4	— ^М

^МОба атома брома замещаются на атомы водорода

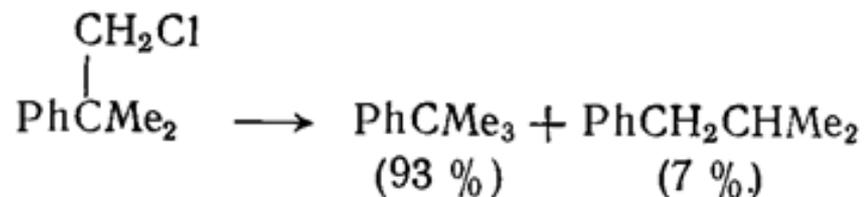
Электровосстановление галогенсодержащих органических соединений (продолжение)

Исходное соединение	Катод (E, В; оти. нас. КЭ)	Среда	Выход по веществу (выход по току, %)
C ₆ F ₅ COOH	Hg (-1,2)	20 %-я H ₂ SO ₄	75 (50) ^у
Пентахлорпиридин	Hg	MeOH, MeO(CH ₂) ₂ OMe, HCl	80 ^у
Гептахлорхинолин	Hg (-0,7)	MeOH, MeO(CH ₂) ₂ OMe, H ₂ SO ₄ ,	78 ^у

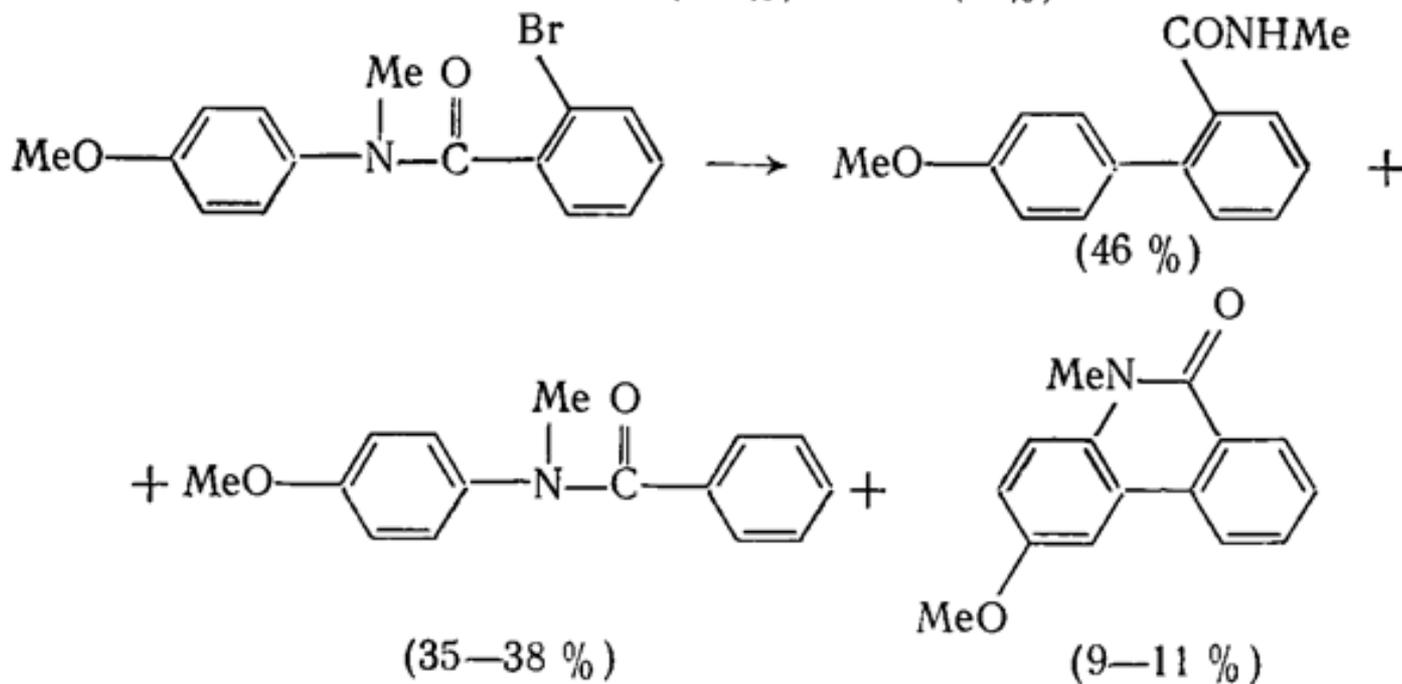
^уОтщепляется атом галогена в положении 4

*Перегруппировки при электровосстановлении
неофилхлорида (2-метил-2-фенилпропилхлорида) (1) и
метил-пара-метоксифениламида орто-бромбензойной
кислоты (2)*

1.

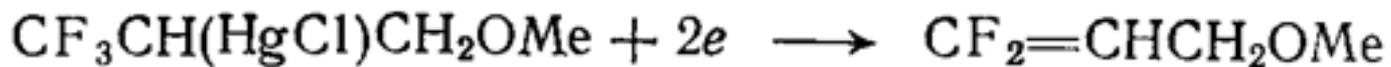
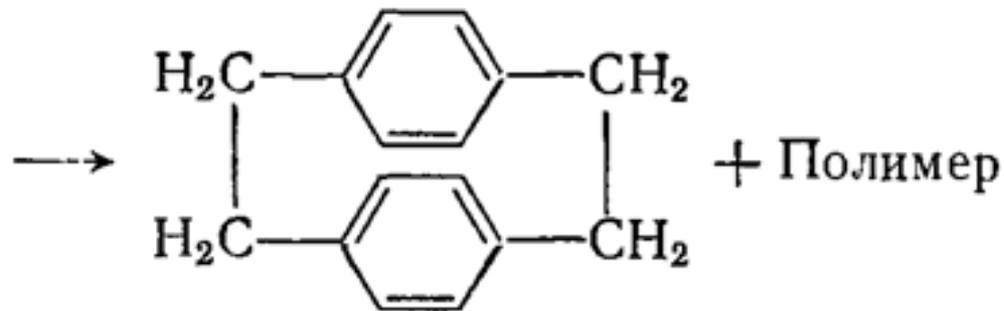
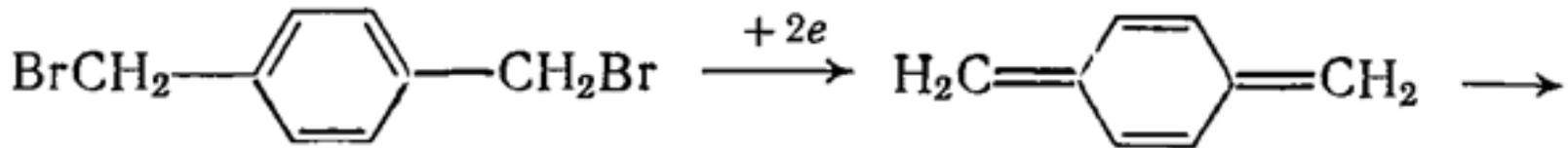
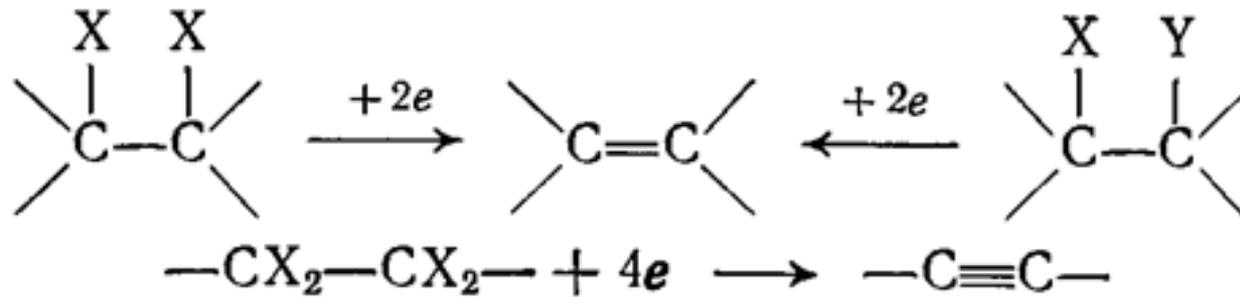


2.



Образование

ненасыщенных и циклических соединений



*Восстановление галогенсодержащих
органических соединений до ненасыщенных соединений*

Исходное соединение	Катод (E, В; отн. нас. КЭ)	Среда (условия)	Выход по веществу (выход по току), %
1,2-Дибромэтан	Hg	Диоксан, 75 %-й Et ₄ NBr	80—90
1,1,2,2-Тетрабром-этан	Hg	96 %-й EtOH, LiClO ₄	Высокий ^a
1,1,2,2-Тетрабром-1-фторэтан	Pb	H ₂ O, HCl	67 (28)
1,2-Дибром-1,1-дифторэтан	Pb	H ₂ O, NaOH	83 (49)
1-Иод-2-хлорэтан	Hg, Pb	H ₂ O, NaOH	90 °
1-Бром-2,2,2-трифтор-1-хлорэтан	Pb	H ₂ O, NaOH	79
1,1,2,2-Тетрафтор-1,2-дихлорэтан	Pb	50 %-й PrOH, KOH (—8 °C)	71 (22)
1,1,2-Трифтор-1,2,2-трихлорэтан	Pb	50 %-й PrOH, KOH (—8 °C)	78—86 (53—66)
2,2,2-Трихлорэтанол	Hg	95 %-й EtOH, HCl или Et ₄ NOTs	Высокий

Исходное соединение	Катод (E , В; отн. нас. КЭ)	Среда (условия)	Выход по веществу (выход по току), %
1,1,1,2-Тетрахлорал- кан	Hg	AcOH, AcONH ₄	70—85
Диалкил-1,2,2,2-тет- рахлорэтилфосфонат	Pb	MeOH, H ₂ SO ₄	59—70
<i>мезо</i> -2,3-Дибромбу- тан	Hg (—1,1)	DMFA, Bu ₄ NBF ₄	≈ 100 ^в
<i>рац</i> -2,3-Дибромбутан	Hg (—1,1)	DMFA, Bu ₄ NBF ₄	≈ 100 ^г
<i>мезо</i> -1,2-Дибром-1,2- дифенилэтан	Hg (—1,05)	DMFA, Et ₄ NClO ₄	≈ 100 ^д
<i>рац</i> -1,2-Дибром-1,2- дифенилэтан	Hg (—1,05)	DMFA, Et ₄ NClO ₄	≈ 100 ^д
	Hg	DMFA, Alk ₄ NBr	Высокий ^е
1,2-Дибром-4- <i>трет</i> - бутилциклогексан	Hg	DMFA, Bu ₄ NBF ₄	94—96

Исходное соединение	Катод (<i>E</i> , В; отн. нас. КЭ)	Среда (условия)	Выход по веществу (выход по току), %
2,3-Дибромянтарная кислота	Hg	Буферные растворы	≈ 100 ^ж
1-Бром-4-хлорбицикло[2.2.0]гексан	Hg	ДМФА, Et ₄ NBF ₄ (-20 °С)	≈ 100 ^з
	Pt	ДМФА, Et ₄ NBr (-20 °С)	≈ 100
1,2-Бис(дифенилметил) 3,4-дихлорциклобутан	Hg (-1,4; отн. Ag/AgCl)	ДМФА, Et ₄ NClO ₄	50
1-Алкокси-3,3,3-трифтор-2-хлормеркуриопропан	Hg (-1,5)	EtOH (80 %-й), KCl	Высокий

^а Содержание *цис*-дибромэтилена в смеси уменьшается от 100 до 85 % по мере увеличения плотности тока ^б Образуется около 6 % этилхлорида. ^в Образуется *транс*-бутен-2. ^г Образуется *цис*-бутен-2. ^д Образуется *транс*-стильбен. ^е Образуется смесь *транс*- и *цис*-стильбенов; их соотношение зависит от размера катиона и концентрации соли. ^ж Как *мезо*-, так и рацемические кислоты дают фумаровую кислоту; из рацемической кислоты только при $0,4 < \text{pH} < 6,9$ с выходом 70 ± 3 % образуется маленная кислота. ^з $\Delta^{1,4}$ -Бицикло[2.2.0]гексен зафиксирован в виде аддукта с циклопентаненом.

*Восстановление галогенсодержащих
органических соединений до циклических соединений*

Исходное соединение	Катод (E , В; отн. нас. КЭ)	Среда (условия)	Выход по веществу, %
1,3-Дибромпропан	Hg	ДМФА, LiBr	Высокий
	Pt (-2,65)	ДМФА, Et ₄ NBr	91
	Pt (-1,45)	ДМФА, Et ₄ NBr	14 ^a
1,4-Дибромбутан	Hg	ДМФА, LiBr	25
	Pt (-2,30)	ДМФА, Et ₄ NBr	90
	Pt (-1,75)	ДМФА, Et ₄ NBr	26 ^a
1-Бром-3-хлорпропан	Hg (-2,4)	ДМФА, Bu ₄ NClO ₄	Высокий
2,4-Дибромпентаи	Hg	ДМСО, Et ₄ NBr	83—86 ^b
1,3-Дибромпропа- нол-2	Hg (-2,1)	MeCN, Et ₄ NOTs	60
2,4-Дибромпента- нон-3	Hg	MeOH, Et ₄ NBr (0 °C)	≈ 100 ^b
1,1-Бис(бромметил)- циклопропан	Hg	ДМФА, LiClO ₄	≈ 100
1,3-Дибром-2,2-бис- (бромметил)пропан	Hg	ДМФА, LiClO ₄	≈ 100

Исходное соединение	Катод (E , В; отн. нас. КЭ)	Среда (условия)	Выход по веществу, %
1,3-Дибром-1,3-диметилциклобутан	Hg	ДМФА, LiBr	55—94
1-Хлор-3-бромциклобутан	Hg	ДМФА, LiBr	60
3,7-Дибром-3,7-динитробицикло[3.3.1]нонан	Pb, графит (—0,6)	Me ₂ CO (водн.), LiClO ₄	75—80
2,6-Дибромборнан	Hg	ДМФА, Me ₄ NBr	60
	Hg	90 %-й EtOH, Pr ₄ NClO ₄	53
2,2-Дихлорнорборнан	Hg	ДМФА, Et ₄ NBr	60 д
1-Фенил-6-хлоргексин-1	Hg	ДМФА, Bu ₄ NClO ₄	≈ 80 е
1-Фенил-5-(2-хлорфенил)пиразол	Hg	ДМФА, Pr ₄ NClO ₄	59 ж

^а Основной продукт — линейный углеводород. ^б В случае *мезо*- и *рац*-дибромпентанов соотношение *цис*- и *транс*-диметилциклобутанов равно 1,0 : 0,9 ÷ 1,0 : 1,1. ^в Образуется 2,4-дибром-2,4-диметил-3-метоксипентанол-3. ^г Выделен продукт присоединения хлора по центральной C—C-связи. ^д Нортрициклан образуется только в отсутствие доноров протона. ^е При концентрации фенилхлоргексина, равной $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, выход бензилиденциклопентана составляет 81 %, при концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л реакционная смесь содержит 30 % бензилиденциклопентана, 8 % *транс*-1-фенил-2-циклобутнлэтилена и 4 % 1-фенилциклогексена. ^ж Образуется пиразоло[1,5-*f*]фенантридин.

*Восстановительная димеризация
галогенсодержащих органических соединений*

Исходное соединение	Катод; E , В отн. нас. КЭ)	Среда	Выход по веществу (выход по току), %
Этилиодид	Cu	H ₂ O, NaOH	50 (14)
	Pb	H ₂ O, NaOH	28 (13)
	Графит	ДМФА (без электроли- та)	(40) ^a
Бутилиодид	Sn	ДМФА, NaClO ₄	(40)
	Sn	ДМФА, NaClO ₄	(44)
Дифенилметил- бромид	Hg ⁻ (-0,6)	ДМФА, Et ₄ NClO ₄	89
Иодпентафтор- бензол	Cu (-1,15)	ДМФА, Et ₄ NClO ₄	≈ 100
3-Хлорпропионит- рил	Pb	Alk ₄ NX	—
3-Хлорпропен-1	Hg (-1,8)	ДМФА (ГМФТА, MeCN), Alk ₄ NX	Высокий
2-Бром-2-нитро- пропан	Hg (-0,29)	ДМФА, Bu ₄ NI	80

Исходное соединение	Катод; E , В отн. нас. КЭ)	Среда	Выход по веществу (выход по току), %
2-Нитро-2-хлор- пропан	Hg (-0,91)	ДМФА, Bu ₄ NI	75
4-Нитробензил- бромид	Hg (-0,5; Ag/AgCl) Pt (-1,02)	MeOH, LiBr MeCN, Et ₄ NClO ₄	74 96
4-Нитробензил- хлорид	Pt (1,02)	MeCN, Et ₄ NClO ₄	96
2-Нитробензил- хлорид	Pt (-1,04)	То же	92
Диодметан	Hg	EtOH (водн.), KOH	(27)
Дифтордихлор- метан	Hg/Cu	EtOH (ТГФ, MeCN), LiClO ₄ (Me ₄ NOOCCF ₃) (-70 °C)	25 ^б
	Графит или Ni	LiCl + KCl (≈ 500 °C)	в
1,1,1-Трихлор- 2,2-ди(этокси- фенил)этан	Pb	96 %-й EtOH, HCl	35 ^г

^а Смесь ДМФА и EtI (1:1, по массе) после непродолжительного стояния становилась электропроводной. ^б При восстановлении амальгамой натрия в ДМФА выход CF₂=CF₂ достигает 98 % [134]. ^в Выход близок к теоретическому при малых степенях превращения; по мере увеличения степени превращения все большую роль играют процессы, приводящие к выделению углерода. ^г Образуется соответствующий бутин.

Восстановительное сочетание

Восстановительная димеризация исходных продуктов наблюдается как для простейших алкилгалогенидов, так и для относительно сложных соединений (см. табл.)



- Примеры:
 - из этилиодида может быть получен бутан,
 - из аллилхлорида — гексадиен-1,5,
 - из (3-хлоркетонов – 1,6-дикетоны, а
 - из 2-галоген-2-нитропропанов — 2,3-диметил-2,3-динитробутан.
- **Промежуточные продукты электровосстановления галогенорганических соединений способны реагировать не только с материалом электрода, но и с компонентами раствора:**
 - ❖ восстановление алкилгалогенидов в присутствии желтого фосфора приводит к смеси фосфорсодержащих продуктов, главным образом моно-, ди- и триалкилфосфинов и циклофосфинов;
 - ❖ в присутствии CO_2 образуются карбоновые кислоты или их эфиры,
 - ❖ в присутствии SO_2 – сульфоны или сульфонилхлориды.

Образование металлоорганических соединений

На медном катоде этилиодид восстанавливается до бутана, а на свинцовом — до свинецорганических соединений; пентафторфенилиодид на медном катоде образует перфторбифенил, а на ртутном — ди (пентафторфенил) ртуть. В то же время на олове метилиодид восстанавливается преимущественно до тетраметилолова, а бутилиодид вступает только в реакцию гидродимеризации.



Образование металлоорганических соединений часто является преимущественным путем электровосстановления галогенорганических соединений, особенно метилгалогенидов, на катодах из таких металлов, как ртуть, свинец, олово, висмут, галлий, индий и таллий. В апротонной среде металлоорганические соединения, по-видимому, образуются и на катодах из цинка или кадмия.

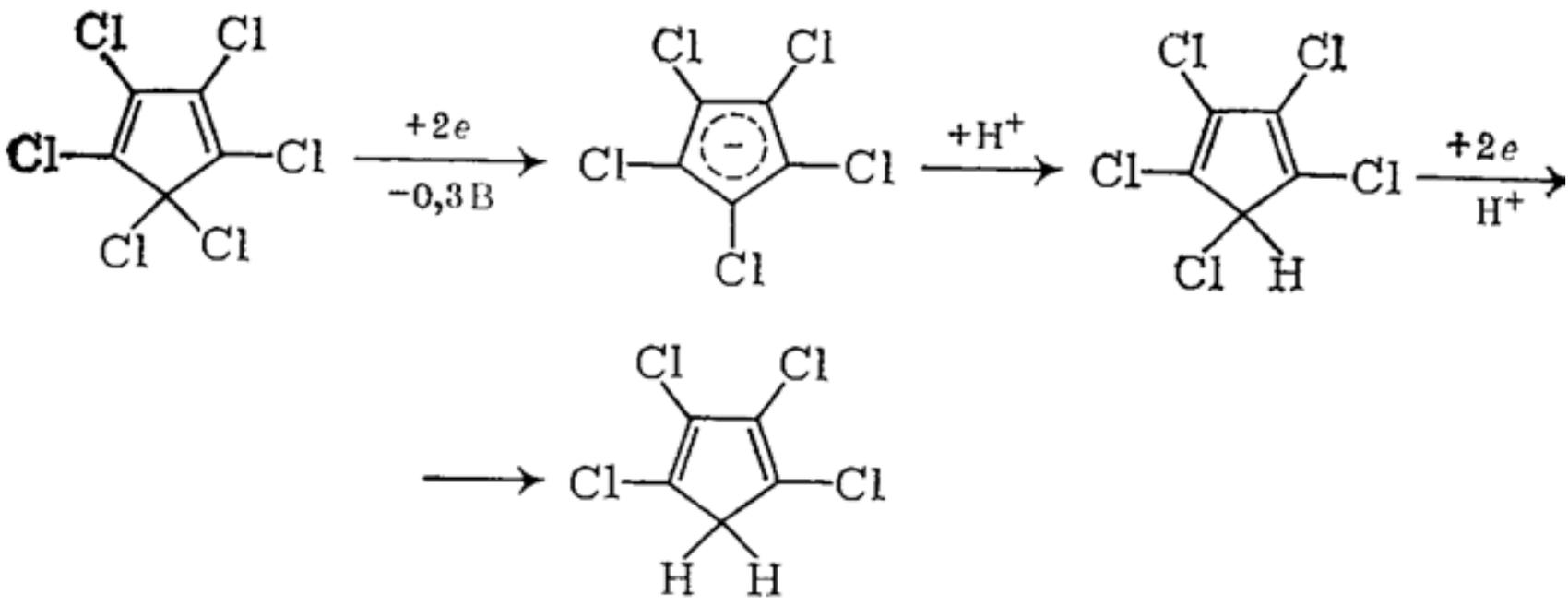
*Восстановление галогензамещенных
органических соединений до металлорганических соединений*

Исходное соединение	Катод (<i>E</i> , В; отн. нас. КЭ)	Среда	Выход по веществу (выход по току), %
Метилиодид	Pb (−2,0) Sn	ДМФА, NaI ДМФА, NaClO ₄	90 ^a (90) (60)
Метилбро- мид	Pb Sn	MeCN (водн.), Et ₄ NBr MeCN (водн.), Et ₄ NBr	≈ 100 ≈ 100 ^a (80—100)
Этилиодид	Pb (−2,2) Pb (−2,1) Pb (−1,3 ÷ −1,5; Ag/AgI)	ДМФА, NaBr ДМФА, NaI ДМФА, Et ₄ NClO ₄	80 ^a (85) 70 ^a (89) ≈ 100
Этилбромид	Pb (−1,8 ÷ −2,2) Hg (−1,6) Hg (−1,8)	EtOH, NaClO ₄ EtOH, Et ₄ NBr EtOH, Et ₄ NBr	30—50 99 40
3-Бромпро- пен-1	Pb (−2,1) Sn	ДМФА, NaBr MeCN (водн.), Et ₄ NBr	75 ^a (92) 75 ^a (75)

Исходное соединение	Катод (E , В; отн. нас. КЭ)	Среда	Выход по веществу (выход по току), %
3-Иодпропионитрил	Bi	MeCN, NaClO ₄	85 ^a (60)
Бутилбромид	Be	H ₂ O, K ₂ HPO ₄	94 ^a (45)
Перфторгексилйодид	Sn	MeCN (водн.), Et ₄ NBr	15—45 ^a (10—30)
Децилйодид	Hg (—0,75 ÷ —0,85)	DMFA, LiClO ₄	≈ 100 ^б
	Hg (—1,2 ÷ 1,4; Hg/Cd)	DMFA, Me ₄ NClO ₄	—

^a В расчете на прореагировавший металл. ^б Замена LiClO₄ на LiCl приводит к образованию C₆F₁₃N при всех значениях потенциала.

Частичное дегалогенирование гексахлороциклопентадиена



Восстановление нитросоединений

Алифатические нитросоединения и их производные

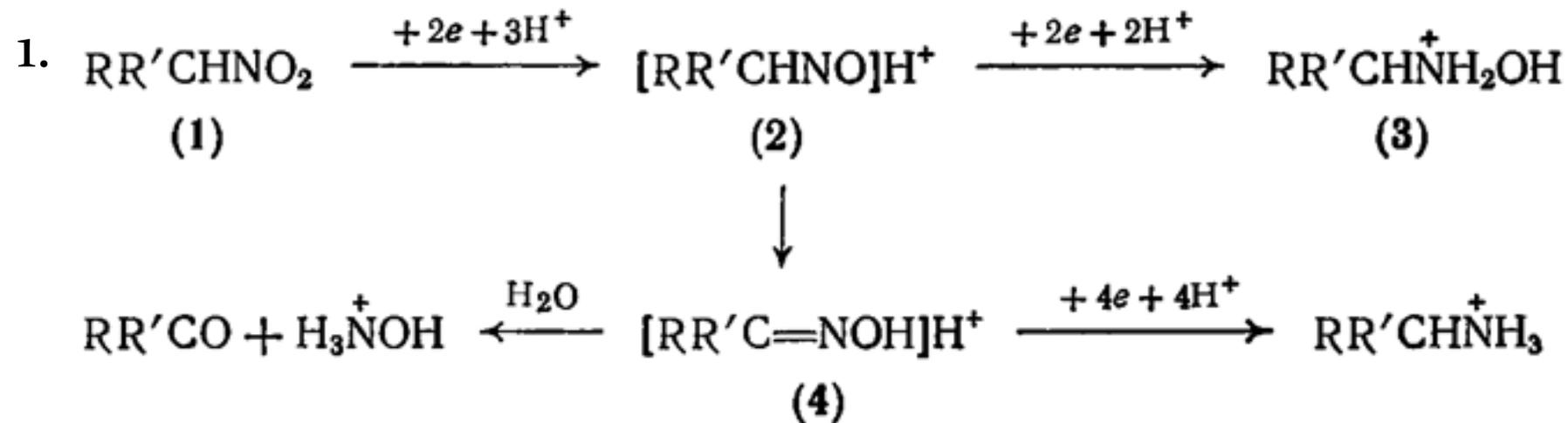
Нитроалканы

Электровосстановление нитроалканов RNO_2
в хлороводородной кислоте при $20^\circ C$

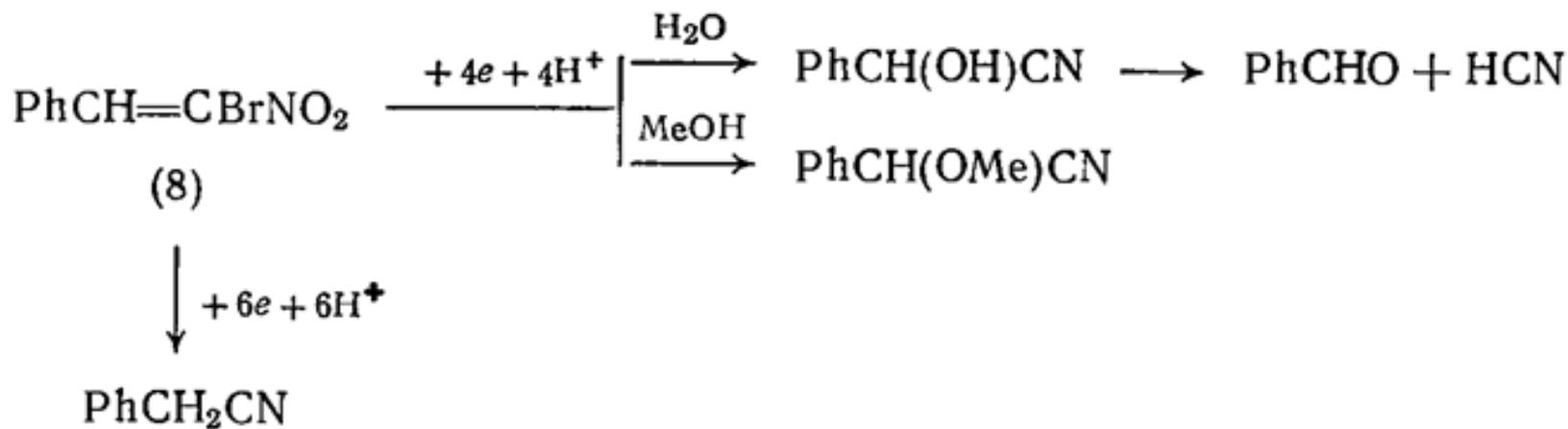
Нитроалкан	Количество нитроалкана, г	Содержание в катодите, %			Выход RNH_2 , %	
		RNH_2	RNH_2	RNO_2	по току	по веществу
$MeNO_2$	28,2	89	3,6	1,2	92,6	77
$EtNO_2$	31,1	82	9,9	0,8	92,9	59
$PrNO_2$	40,1	83	5,9	1,2	91,6	62
<i>изо</i> - $PrNO_2$	39,7	86	4,6	0,8	90,5	81

Механизмы

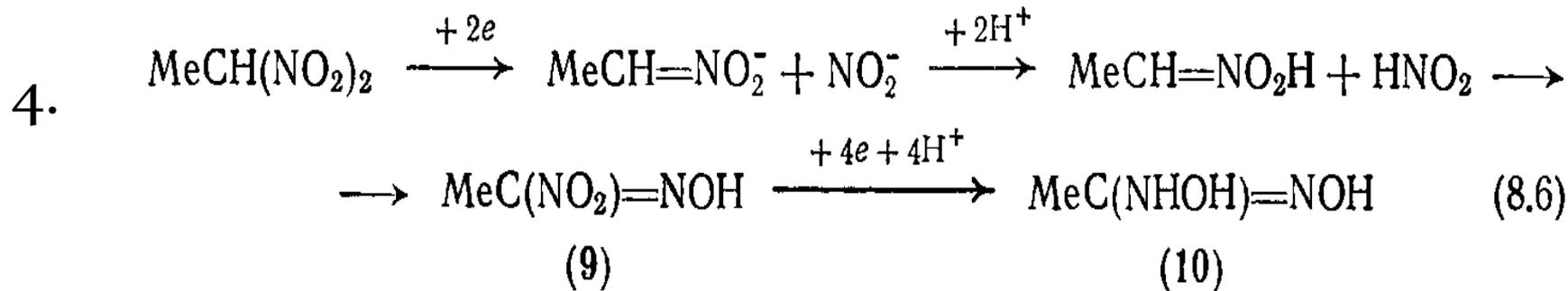
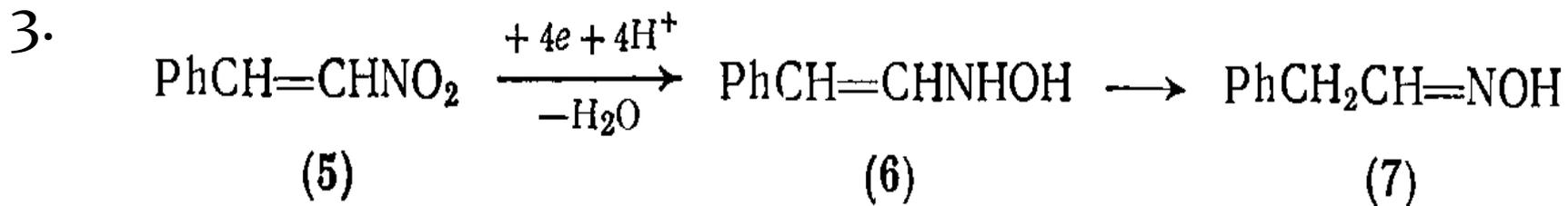
электрохимических превращений нитросоединений. 1



2.

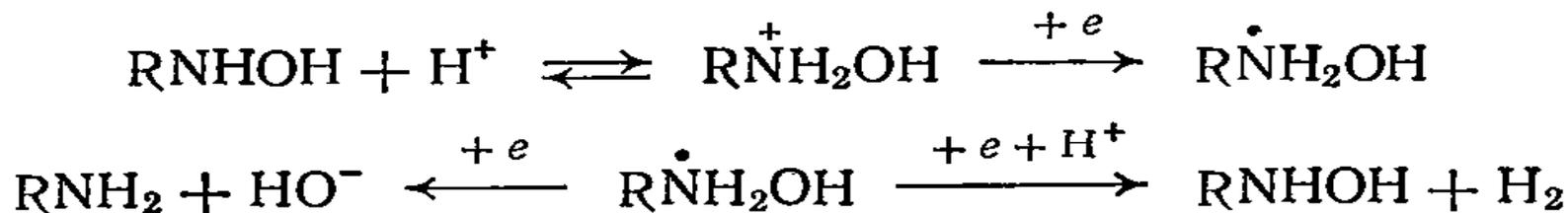


Механизмы электрохимических реакций. 2

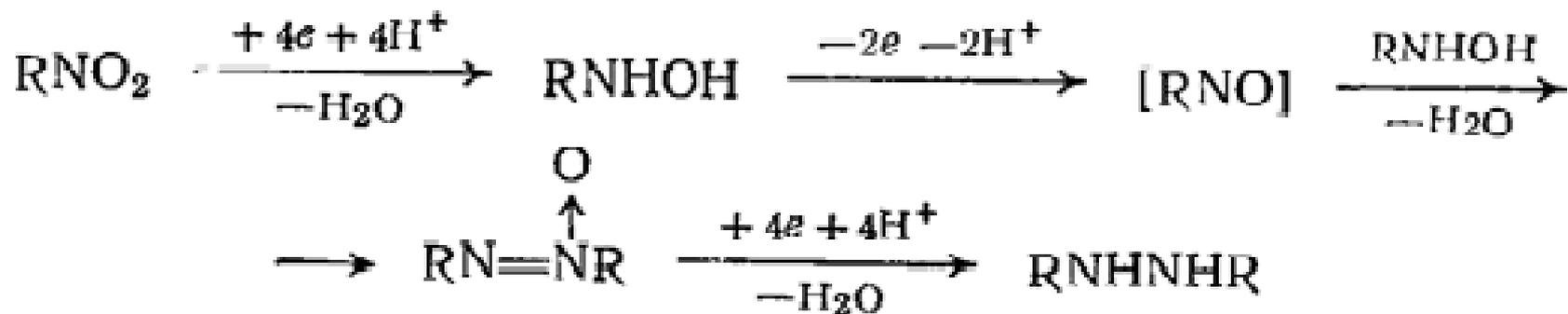


Механизмы электрохимических реакций. 3

5. Алифатические гидросиламины трудно восстанавливаются (оптимальное значение pH ~ 7)

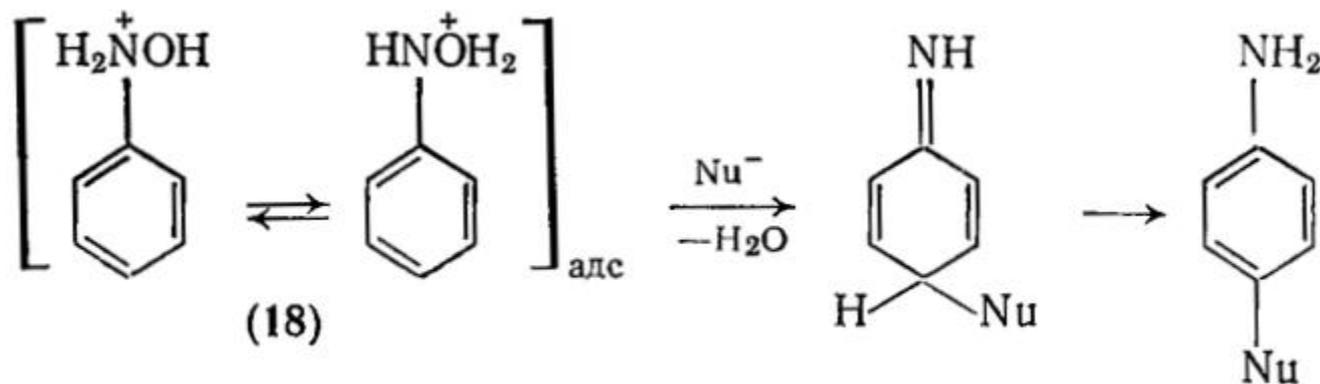


6. 3-х стадийный синтез симм-гидразинов из нитроалканов (при двухкратном реверсе тока)



Процессы замещения при электровосстановление нитросоединений. 1

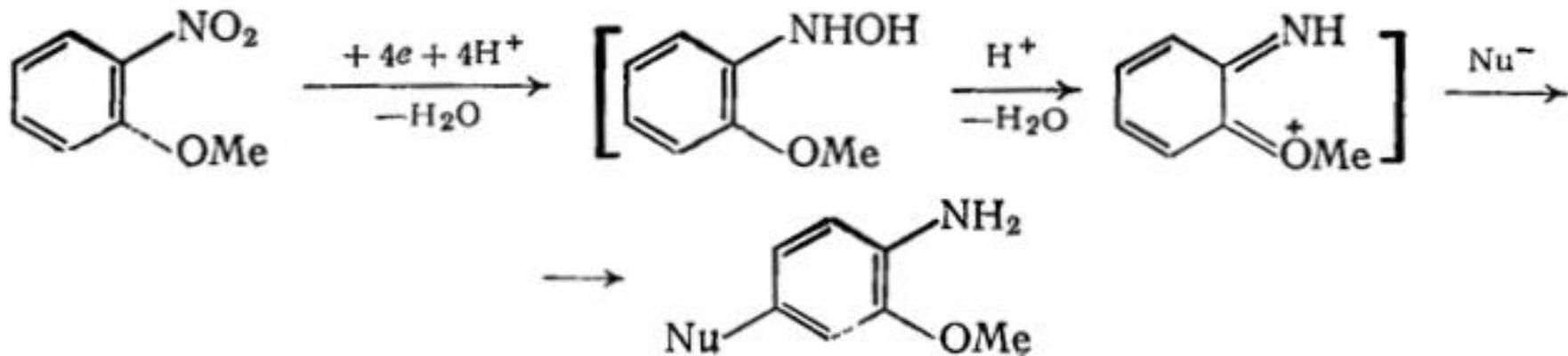
В сильноокислой среде могут протекать различные реакции замещения; продукт восстановления [протонированный по атому азота и (или) кислорода] может отщеплять воду, чему может способствовать атака ароматического кольца нуклеофилом.



Электровосстановление нитробензола

При электровосстановлении нитробензола в 4 н. хлоридной кислоте образуется смесь пара-хлоранилина, орто-хлоранилина и пара-аминофенола в соотношении 3:1:1. В сульфатной кислоте конечным продуктом восстановления является пара-аминофенол, поскольку гидросульфат-ион слишком слабый нуклеофил по сравнению с водой.

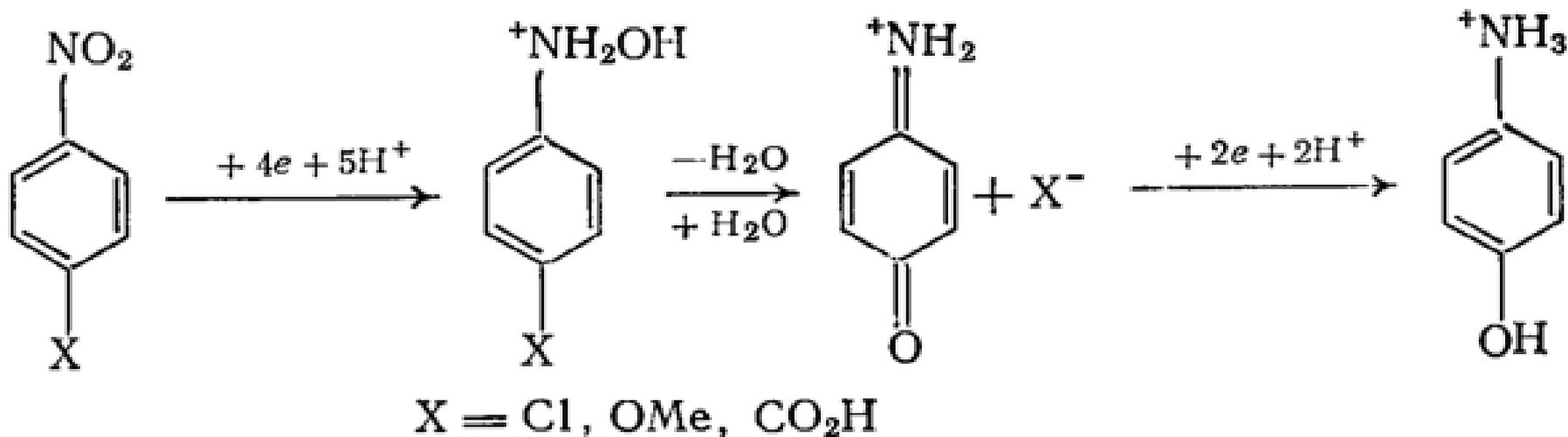
Заместители, которые способствуют локализации положительного заряда (остающегося после отщепления воды от протонированного продукта восстановления) в орто-положении по отношению к гидросиламиногруппе, облегчают тем самым преимущественную атаку нуклеофилом пара-положения по отношению к гидросиламино-группе. В этом отношении наилучшим заместителем является метоксигруппа; так, **орто-нитроанизол легко подвергается катодному замещению**:



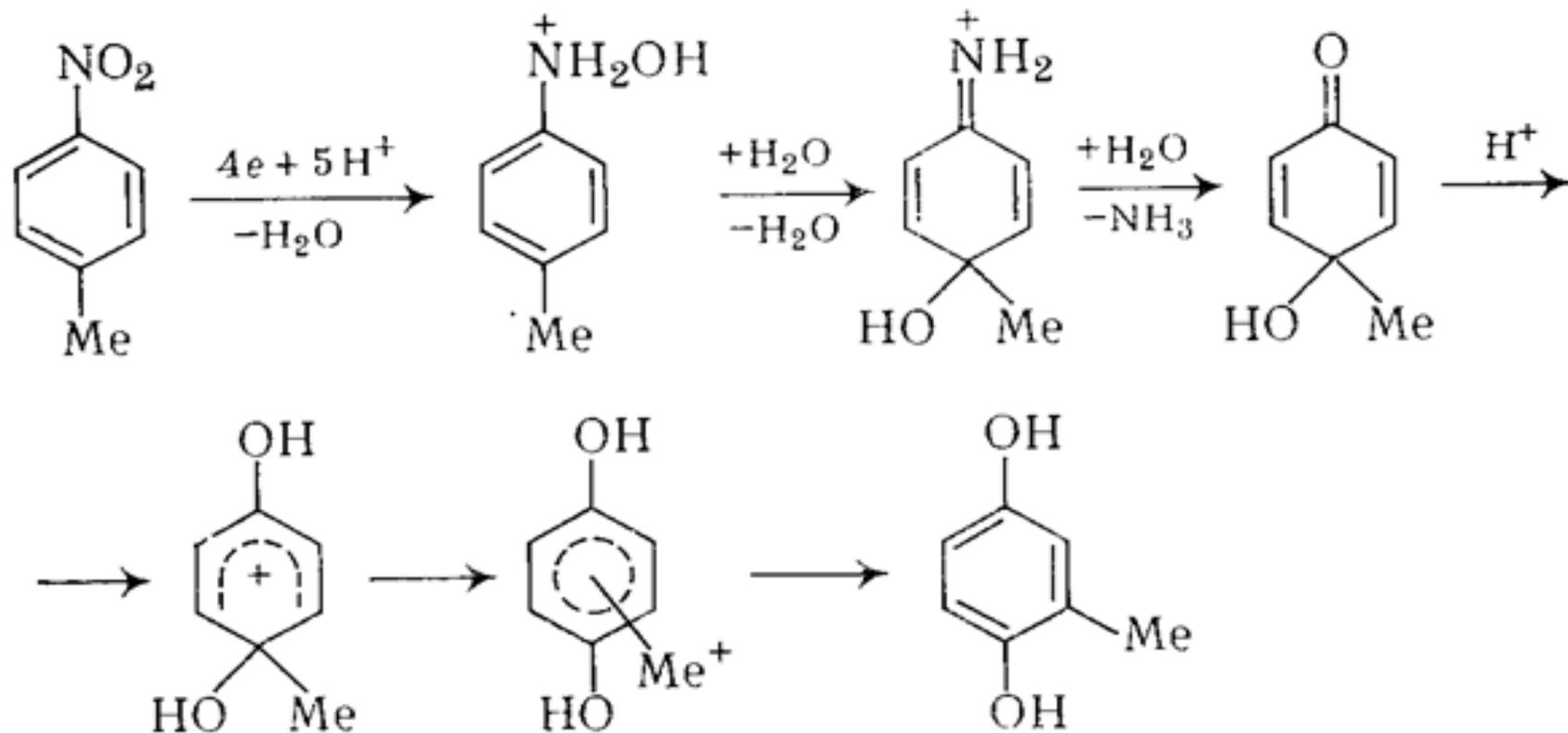
Другие реакции (замещения и отщепления):

При наличии заместителя в пара-положении по отношению к гидросиламиногруппе возможны другие реакции, поскольку **замещение в орто-положение затруднено**.

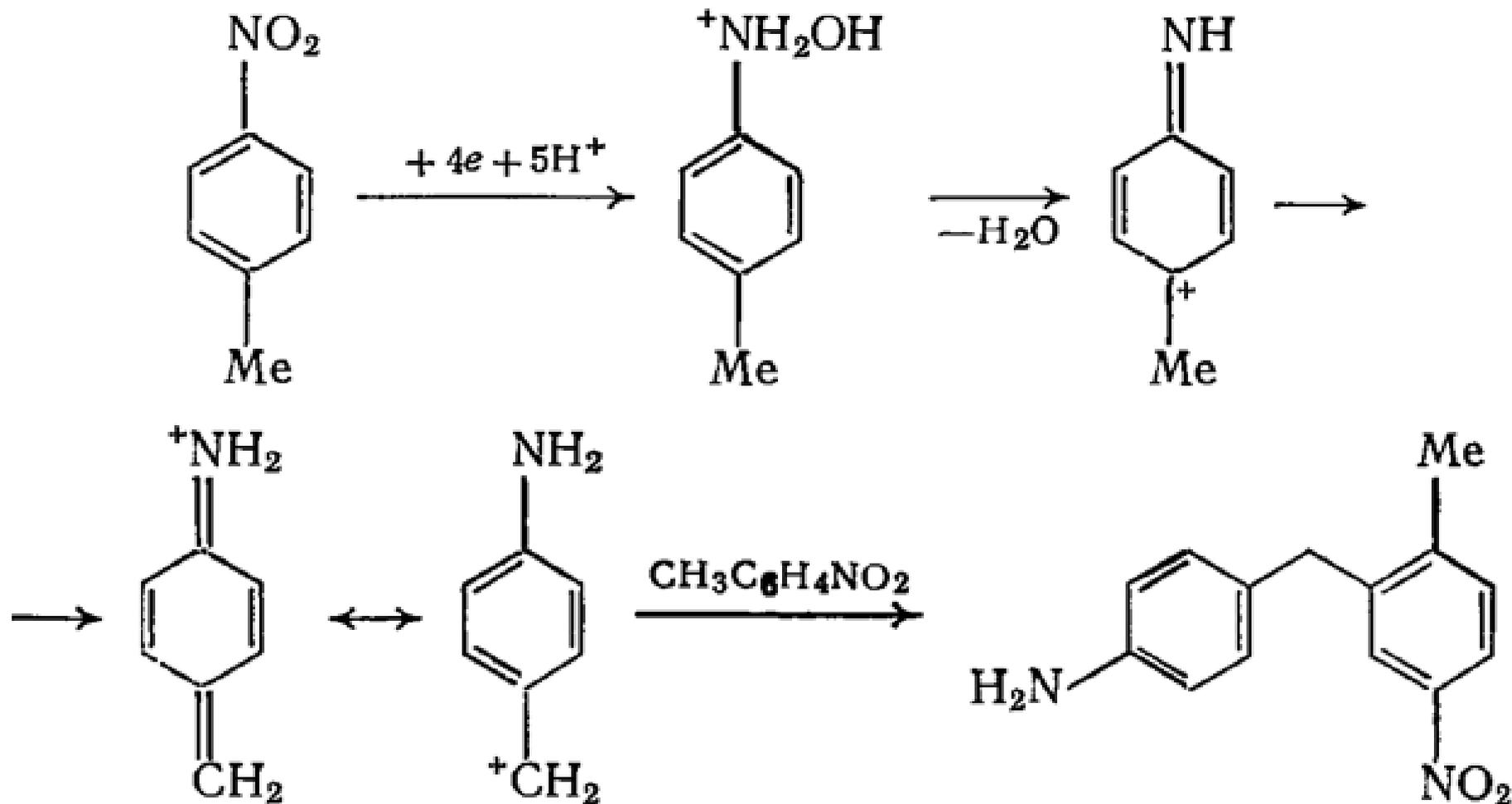
В некоторых случаях возможно отщепление заместителя:



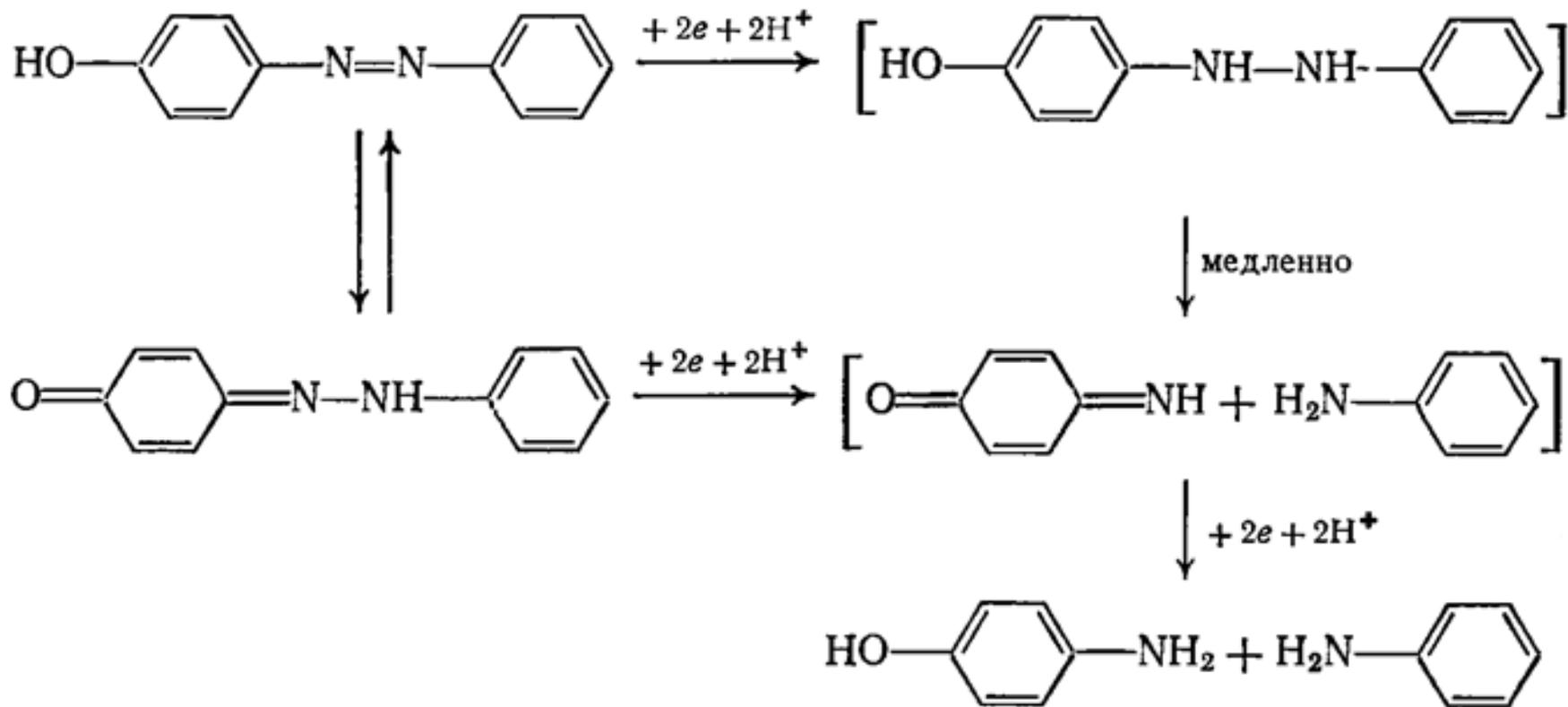
Другие реакции (замещения и отщепления):



Другие реакции (замещения и отщепления):

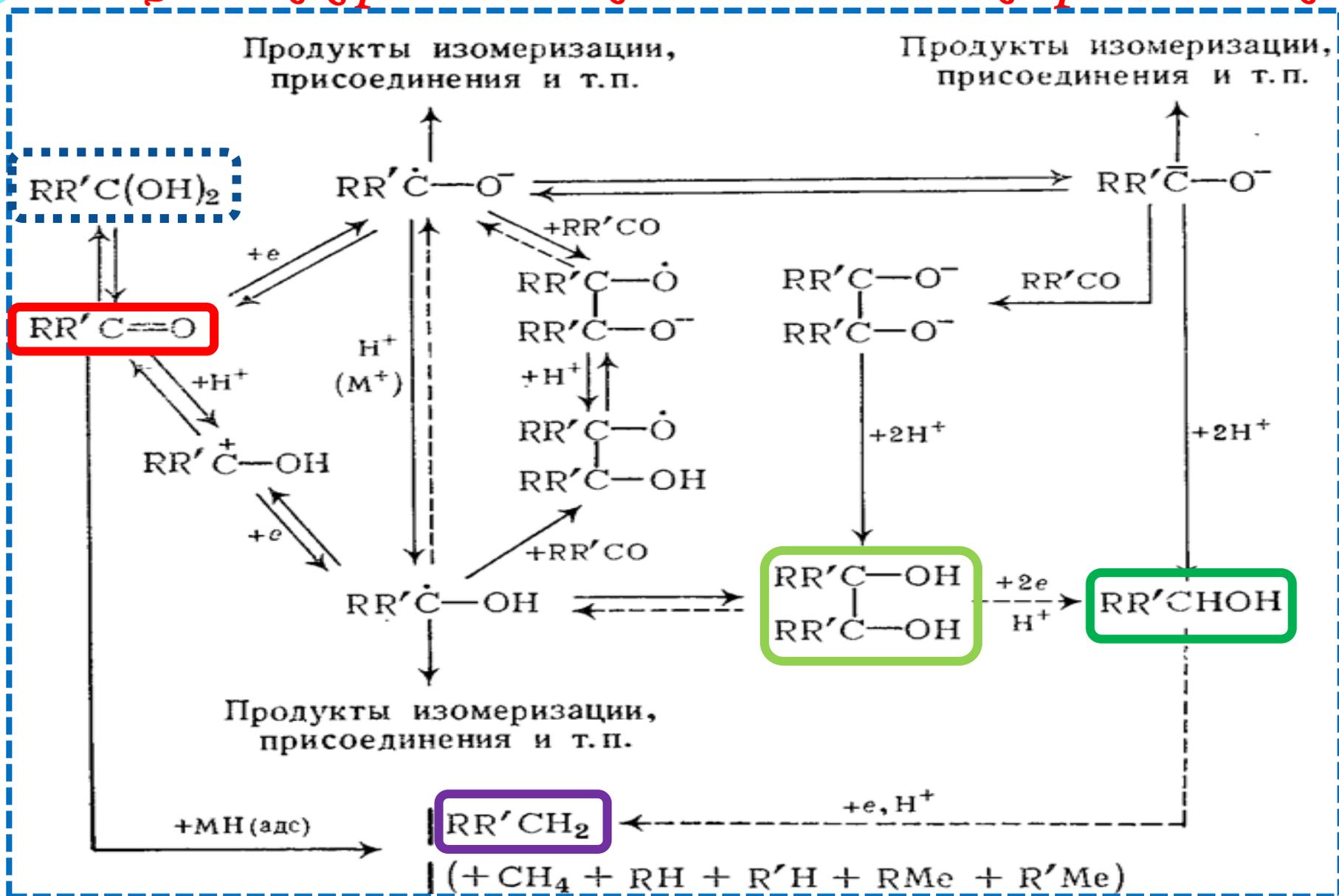


Электровосстановление азобензолов



Восстановление

насыщенных карбонильных соединений и их производных



Восстановление насыщенных альдегидов до спиртов

Исходный альдегид	Катод (E, В; отн. нас. КЭ)	Среда (условия)	Выход по веществу (выход по току), %
Формальдегид	Hg	Na ₂ CO ₃ (1 А/дм ²)	(90)
Ацетальдегид	Pb	—	85,9 (91,8)
	Sn	Фосфатный буфер, рН 9 (3—7 °С)	(81,5)
Пропионовый альдегид	Pb	Нейтральная или слабо- щелочная среда (20 °С; 4 А/дм ²)	(96,5)
	Cd, Zn, Hg, C, Cu Ni, Ag	—	—
	Al	—	(11,2)
Масляный альдегид	Hg	—	—
Изомасляный альдегид	Hg	—	—
Валериановый альдегид	Cd, Pb, Zn	Кислая среда	—
2-Этилгексаналь	Cu	Пиридин, ДМФА или спирты (0,25 А/дм ² ; 1— 15 МПа)	≈ 90

Восстановление насыщенных альдегидов до спиртов (продолжение)

Исходный альдегид	Катод (E, В; отн. нас. КЭ)	Среда (условия)	Выход по веществу (выход по току), %
Глицериновый альдегид	Pb	Na ₂ SO ₄ , pH 7—8 [10 °C; FeSO ₄ (0,2 г/л)]	98 (40,8)
Хлоральгидрат	Hg	—	— а
α-Гидроксиизомасля- ный альдегид	Hg	pH 2,5	— б
Стрептомицин	Hg	Фосфатный буфер, pH 6	— в
	Hg	—	— г
	Zn	pH 6,8—7 (0,01— 0,02 А/дм ²)	≈ 100 д (низкий)
Моно- и дисахариды	Pb, амаль- гамы	Нейтральная, щелочная или слабокислая среда	Хороший
Глюкоза	Pb, Hg	—	— е
Глюкоза, манноза	Графит	H ₂ SO ₄ (разб.)	— ж
	Pb/Hg	Щелочная среда	— з
Манноза	Cd	—	— з
Бензальдегид	Ni	—	—
	Hg (-2,0)	pH 6,0—6,5 (высокая конц. К ⁺ , низкая конц. альдегида)	≈ 100
Алкилбензальдегиды	—	—	70—75
4-Метоксибензальдегид	—	—	70—75

Восстановление насыщенных альдегидов до спиртов (продолжение)

Исходный альдегид	Катод (E, В; отн. нас. КЭ)	Среда (условия)	Выход по веществу (выход по току), %
Салициловый альдегид	Hg	NaHCO ₃ (раств.) + CO ₂ (под давл.) или ацетатный буфер	93
Ванилин	Hg	—	92
Пиперональ	Hg	—	92
α-Фенил-α-формил-ацетонитрил	Hg	LiCl, EtOH	50—90 ^и
Фурфурол	Zn	рН 8,5	40—72
	Pd/Pt	1 н. H ₂ SO ₄ (0,1 А/дм ²)	19 ^к
	Cd	Фосфатный буфер, рН 6	≈ 60
	(−0,9; НВЭ)		(≈ 50) ^л

^а Сначала отщепляется хлор. ^б При очень низких потенциалах образуется изобутиловый спирт. ^в При не слишком низких потенциалах образуется изомасляный альдегид. ^г Образуются дигидрострептомицин и дезоксидигидрострептомицин. ^д Образуется дигидрострептомицин. ^е Образуются сорбит (основной продукт) и манинт. ^ж Образуется манинт (как и из фруктозы). ^з Образуется сорбит. ^и Конечный продукт — ненасыщенный нитрил, так как соответствующий спирт неустойчив. ^к Образуются также тетрагидрофуриловый (61 %) и дигидрофуриловый (6 %) спирты и пентадиолы (13 %) ^л Образуется также глицерин (≈ 40 %).

Восстановление кетонов до вторичных спиртов

Кетон	Катод (E , В; отн. нас. КЭ)	Среда (условия)	Выход по веществу (выход по току), %
Ацетон	Hg (-1,2)	1 н. H ₂ SO ₄	(71)
	Ir (+0,1; обр. ВЭ)	1 н. H ₂ SO ₄	(80)
Бутанон-2	Pb	NaHCO ₃	Высокий
	Pb	Кислая среда	— ^a
	Zn	Щелочная среда	—
	Cu	Пиридин, ДМФА или AlkOH (0,25 А/дм ² ; 1— 15 МПа)	≈ 90
Пентанон-2	Pb ^b	—	—
Пентанон-3	Pb ^b	—	—
Гексанон-3	Zn	Щелочная среда	Высокий
	Pb ^b	—	—
Пинаколин	Zn	Щелочная среда	Высокий
	Cd	Кислая среда	Низкий
4-Гидрокси-3-метил- пентанон-2	—	—	66
4-Диметиламинобу- танон-2	—	—	62,5

Восстановление кетонов до вторичных спиртов (продолжение)

Кетон	Катод (<i>E</i> , <i>V</i> ; отн. нас. КЭ)	Среда (условия)	Выход по веществу (выход по току), %
Циклогексанон	Zn, Pb, Tl Cu	Щелочная среда Пиридин, ДМФА или AlkOH; 0,25 А/дм ² , 1— 15 МПа	Высокий —
2-Метилциклогекса- нон	Hg, Pb	—	— e
	Cu	—	— ж
	Ni	—	— з
	Hg	MeOH, H ₂ O, кислая или щелочная среда	46—47 н
2,6-Диметилцикло- гексанон	Hg, Pb	—	— к
Адамантандион	Hg	ДМФА, H ₂ O (10 %), Et ₄ NBr	—
Норадамантандион- 2,6	Hg	ДМФА, H ₂ O (10 %), Et ₄ NBr	—
Ацетофенон	Ni Ренея	—	73
	Cu	Пиридин, ДМФА или AlkOH; 0,25 А/дм ² , 1— 15 МПа	≈ 90
	Hg (—2,1; отн. Hg/Hg ₂ SO ₄)	Ацетатный буфер, MeOH	≈ 60

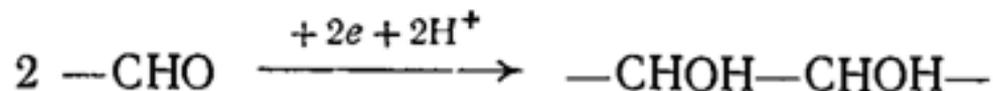
Восстановление кетонов до вторичных спиртов (продолжение)

Кетон	Катод (<i>E</i> , В; отн. нас. КЭ)	Среда (условия)	Выход по веществу (выход по току), %
Бензофенон	Hg	Кислая среда	—
	Hg	КОАс (0,02 А/дм ² , 80— 85 °С)	97
	Cu	Пиридин, ДМФА, РгОН (0,25 А/дм ² , 1—15 МПа)	≈ 90
<i>n,n'</i> -Диметиламино- бензофенон	—	Кислая среда	—
<i>o</i> -Нитробензофенон	Pb	Щелочная среда	86 ^М
2-Ацетилпиридин	Hg; —0,8	Ацетатный буфер, EtOH	(73—80)
	Hg; —1,1	—	48
3-Ацетилпиридин	Hg (—1,35)	Ацетатный буфер, EtOH	72
4-Ацетилпиридин	Hg (—1,0)	—	40
3-Метил-4-фенилпи- разолин-4	—	NaOAc, NaHSO ₄	46
1-Метил-2-этилпипе- ридон-3	—	—	10
2-Бензоилтиофен	Hg	MeCN, PhOH	83

^а Образуется также пинакон. ^б Электролитически осажденный. ^в Образуются борнеол и изоборнеол. ^г Образуется смесь изомеров. ^д Образующаяся гидроксикислота лактонизируется. ^е Образуется *транс*-изомер. ^ж Образуется *цис*-изомер. ^з Образуется смесь изомеров с преобладанием *транс*-изомера. ^и Соотношение изомеров зависит от плотности тока и других факторов. ^к Образуется один изомер. ^л Образуется *эритро*-1,2-дифенилпропанол-1. ^м Образуется 3-фенилбеизизоксазолин.

Восстановительная димеризация

Поддержание высокой концентрации исходного соединения благоприятствует восстановительной димеризации.



Типичные случаи гидродимеризации альдегидов см. в табл. Как правило, наиболее высокие выходы гликолей и пинаконов достигаются в щелочной среде. В ряду алифатических альдегидов выходы гликолей обычно довольно высоки, причем с ростом алкильной цепи увеличивается выход по веществу, но уменьшается выход по току. Невосстанавливающие заместители, например в глицериновом альдегиде, не мешают образованию димерного продукта.

Ароматические альдегиды (и кетоны) более склонны к гидродимеризации, чем их алифатические аналоги. Выход дифенилэтандиолов из бензальдегида и его производных в потенциостатических условиях достигает 95—97 %.

Восстановление альдегидов до гликолей

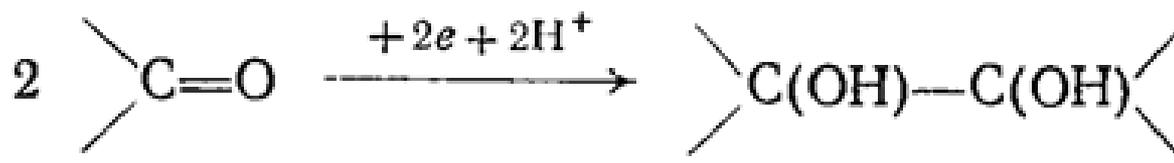
Альдегид	Катод	Среда (условия)	Выход по веществу (выход по току), %
Формальдегид	Hg/C	KH ₂ PO ₄	46,2 (24,9)
Ацетальдегид	Hg/C	KH ₂ PO ₄	70,7 (69,6)
Пропионовый альдегид	Sn	pH 9 (5—10 °C, 6 А/дм ²)	90 (70)
Валериановый альдегид	Sn	pH 9 (5—10 °C, 6 А/дм ²)	Хороший
Гептаналь	Sn	pH 9 (5—10 °C, 6 А/дм ²)	Хороший
Глицериновый альдегид	Zn	pH 4—6 (0,04 А/дм ²)	75—80 (55—70)
Глиоксиловая кислота, эфиры	C, Ni, Cu, Fe, Ag, Au, Pt	—	Хороший
Бензальдегид	Pt	15 %-й р-р KHSO ₄ (0.012 А/дм ²)	50—65 ^a
Бензальдегиды	Ni, Pt, Fe, Cu	Щелочная среда	70—90 ^г
4-Ацетамидобензальдегид	—	—	—
3-Гидроксибензальдегид	—	10 %-й NaOH	20
4-Гидроксибензальдегид	—	—	95,2

Восстановление альдегидов до гликолей (продолжение)

Альдегид	Катод	Среда (условия)	Выход по веществу (выход по току), %
4-Гидрокси-3-метоксибензальдегид	Pb	NaOH	78
4-Диметиламинобензальдегид	Hg	EtOH, 10 %-й KOH	35—38
2(4)-Метилбензальдегид	—	—	—
Фурфурол	Pb	Фосфатный буфер	42—63 (≈ 48)
	Cd, Zn (—0,9; отн. НВЭ)	Фосфатный буфер, pH 9 (5—6 °C, 2 A/дм ²)	≈ 85 (≈ 50)
Селенофенкарбальдегид-2	Hg	Кислая или щелочная среда	— ^д
Тиофендикарбальдегид-2.5	Hg	EtOH, pH > 3	—

^а Образуются стереонзомерные диолы. ^б Образуется один нзомер. ^в Побочными продуктами являются бензильный спирт и углеводороды. ^г Аналогичные результаты получены с анисовым и салициловым альдегидами, ванилином и пипероналом. ^д С частичным разложением по селена.

Образование пинаконов



Выходы растут с увеличением атомного номера катиона щелочного металла в электролите и уменьшаются в присутствии органического растворителя. Оптимальная плотность тока зависит от природы металла электрода.

В одних и тех же условиях выходы пинакона уменьшаются при переходе от **ацетона** (60%) к **метилэтилкетону** (15%) и далее к **диэтилкетону** (0,6 %); в случае пинаколина выход очень мал, а метилгексилкетон вовсе не дает пинакона. По-видимому, заместители с положительным индуктивным эффектом существенно увеличивают выход димерных продуктов.

Восстановление кетонов до пинаконов

Кетон	Катод (E , В; отн. нас. КЭ)	Среда (условия)	Выход по веществу (выход по току). %
Ацетон	Губчатый Zn	Щелочная среда (10— 16 °С, 0,005 А/дм ²)	50—60
	Hg (—0,925; отн. обр. ВЭ)	Щелочная среда	84 (91)
Бутанон-2	Pb	Кислая среда	—
	Zn	Щелочная среда	25—28 (8)
Циклогексанон ^a	Zn	Щелочная среда	15 (6)
Тетралон	Hg	MeOH, Me ₄ NCl	50
Димедон	Hg	—	30—70 ^б
Андростендион	— ^в	—	Высокий
Прогестерон	— ^в	—	Высокий
Ацетофенон	—	—	Высокий
Ацетофенон	Pb	Кислая среда	—
	Hg	80 %-й EtOH, KOAc	15,7 (мезо), 44,8 (рац)
Ацетофенон	Sp	EtOH (водн.) + KOAc	54,2 (≈ 50)
	Hg/C, Cu, Zn (—1,6)	50 %-й EtOH или 50-й ДМФА, NaOH (60—70 °С)	80 (≈ 75)

Восстановление кетонов до пинаконов (продолжение)

Кетон	Катод (E, В; отн. нас. КЭ)	Среда (условия)	Выход по веществу (выход по току). %
	Hg	MeOH, H ₂ SO ₄	≈ 100 г
2-Аминоацетофенон	Hg(−2,05 ÷ ÷ −2,45)	MeCN, Et ₄ NClO ₄ (водородный анод)	96
	Hg	20 %-й EtOH, pH 1,5 (0,5 н. HCl)	54 д
4-Аминоацетофенон	Hg	20 %-й EtOH, фосфатный буфер (или 0,1 н. KOH)	30 д
	Hg, Sp	1,67 н. HCl	≈ 60
4-Диметиламиноацетофенон	Hg	—	82
3-Амино-4-метоксиацетофенон	—	Щелочная среда	33
4-Гидроксиацетофенон	Hg	2 н. NaOH	77
4-Хлорацетофенон	Hg ^B	—	—
Трифторметилфенилкетон	Hg(−1,45)	MeCN, LiClO ₄ + + Et ₄ NClO ₄	35

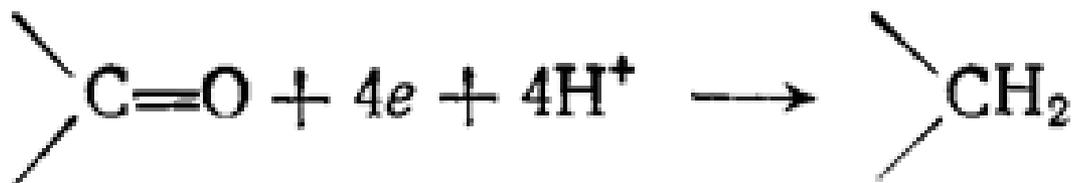
Восстановление кетонов до пинаконов (продолжение)

Кетон	Катод (E, В; отн. нас. КЭ)	Среда (условия)	Выход по веществу (выход по току). %
4-Аминопропиофенон	Hg	—	57
4-Гидроксипропиофенон	Sp	Щелочная среда (1,5—5,0 А/дм ²)	90 (20)
	Hg	10 %-й NaOH (5— 18 А/дм ²)	79,5 (48)
4-Метоксипропиофенон	Hg	—	22
Ацетилпиридины	Hg	Щелочная среда	68—98
(Пиридил-3) этилкетон	—	—	—
2-Ацетилтиофен	Sp	ДМФА (водн.), KOAc	—
	—	—	— ^e
2-Бензоилтиофен	Hg	MeCN, HOAc	68

^a В аналогичных условиях циклопентанон наряду с ожидаемыми продуктами дает ненасыщенный кетон сложного строения. ^b Выделен продукт дегидратации; выход зависит от концентрации и потенциала. ^в При контролируемом потенциале. ^г Выделен в виде диметоксипроизводного. ^д Образуется смесь изомеров. ^е Выделен в виде соответствующего пинаколиина.

Восстановление карбонильных соединений до углеводов

Карбонильная группа альдегидов и, особенно, кетонов часто может быть электрохимически восстановлена до метиленовой группы с довольно высокими выходами. Как правило, углеводороды образуются в кислой среде (сульфатная кислота).



Исходное соединение	Катод (E, В; отн. НВЭ)	Среда	Выход по веществу (выход по току), %
Ацетальдегид	Cu, Ag ⁻ Pt/Pt (-0,06)	— 1 н. HClO ₄	Низкий Высокий
Пропионовый альдегид	Cd Pt/Pt (-0,06)	— 1 н. HClO ₄	— Высокий
Изомасляный альдегид	Pb	—	До 40
Валериановый альдегид	Cd, Pb, Zn	—	13 ^a

Восстановление карбонильных соединений до углеводов (продолжение)

Исходное соединение	Катод (E, В; отн. НВЭ)	Среда	Выход по веществу (выход по току), %
Ацетон	Cd	—	100
	Pt ^б	—	—
	Pt (+ 0,1)	1 н. H ₂ SO ₄	(91)
	Zn, Zn/Hg, Al		Высокий 25
	Pb, Hg	—	
Пентанон-2	Cd	H ₂ SO ₄	≤ 75
	Zn	H ₂ SO ₄	60
	Pb	H ₂ SO ₄	17
	Hg	H ₂ SO ₄	20
	Zn, Pb, Hg	HOAc	0
Пентанон-3	Cd	—	70
Пириналин	Cd	—	83,5
5-Метилгексанон-2	Cd	H ₂ SO ₄	83,5
1-Гидроксипентанон-4	Cd	H ₂ SO ₄	50

Восстановление карбонильных соединений до углеводов (продолжение)

Исходное соединение	Катод (E, В; отн. НВЭ)	Среда	Выход по веществу (выход по току), %
Ацетофенон	Pt, Pd, Bi	—	Высокий
Бензофенон	—	—	Высокий
Замещенные бензилфе- нилкетоны	Zn/Hg	H ₂ SO ₄	50—90
α-Нафтилфенилкетон	Zn/Hg	—	—
1-Метил-2-этилпипери- дон-3	Cu, Pb, Cd	H ₂ SO ₄	— ^в
2-Алкил-2-гидрокси-1- метилпирролидиноны-5	—	—	—
3- (Диметиламиноэтил)- хинолизилинон-4	—	—	40

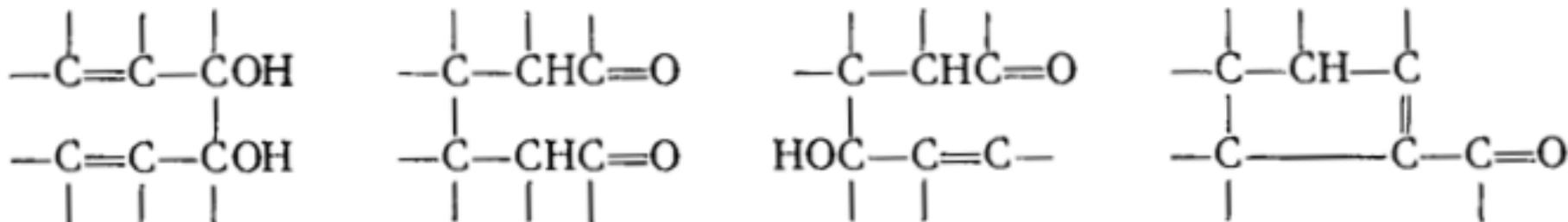
^а Выход углеводорода увеличивается с ростом температуры и плотности тока.

^б На электроде, подвергнутом анодной поляризации, образуется только пропан.

^в В зависимости от температуры образуются 1-метил-2-пропилпирролин, 3-гидрокси-1-метил-2-этилпиперидин и *N*-метилгептиламин в различных соотношениях.

Восстановление

α,β-ненасыщенных карбонильных соединений



Примеры восстановительной димеризации α,β-ненасыщенных карбонильных соединений

Соединение	Катод	Среда	Основные продукты (выход)
Акриловый альдегид	Hg	H ₂ O, Et ₄ NOTs	Циклопентенкарб-альдегид
	Hg	MeCN, H ₂ O, HoAc, KOAc	Адипиновый альдегид
Метакриловый альдегид	Hg	pH 3,6	Три- и тетрамеры
	Hg	H ₂ O, Et ₄ NOTs	2-Изопропенил-4-метил-2,3-дигидрофуран

Восстановление

α,β -ненасыщенных карбонильных соединений

Соединение	Катод	Среда	Основные продукты (выход)
3-Метилкродоновый альдегид	Hg	EtOH, ацетатный буфер	2-Гидрокси-4,4-диметил-5-(2-метилпропен-1-ил)тетрагидрофуран (46 %), 2,7-диметилоктадиен-2,6-диол-4,5 (8 %)
Ретиналь	Hg	MeCN, Bu ₄ NOAc, HOAc	Пинакон (18 %)
	Hg	MeCN, Bu ₄ NClO ₄ малоновый эфир	Пинакон (85 %)
Винилметилкетон	Hg	EtOH, HOAc, NaOAc	Октандион-2,7
Δ^4 -3-Оксостероиды	Hg	MeOH, LiCl, водный буферный раствор	Пинакон
$\Delta^{1,4}$ -3-Оксостероиды	Hg	MeOH, LiCl, водный буферный раствор	Пинакон
Окись мезитила	Hg	MeCN, H ₂ O, KOAc, HOAc, ТГФ	4,4,5,5-Тетраметил-октандион-2,7

Восстановление

α,β -ненасыщенных карбонильных соединений

Соединение	Катод	Среда	Основные продукты (выход)
<i>трет</i> -Бутилстирилкетон	Hg, Pt	ДМФА, Et ₄ NBr	2,2,9,9-Тетраметил-5,6-дифенилдекандион-3,8
Циклогексенон-2	Hg	MeCN, кислая или щелочная среда	<i>рац</i> - и <i>мезо</i> -3,3'-диоксо-1,1'-бициклогексил (основной продукт), 1-(3-оксоциклогексил-1)циклогексен-2-ол-1
Бензилиденацетофенон	Hg	MeCN, Bu ₄ NBF ₄	Те же (25 и 15 % соответственно)
	Hg	ДМФА, KI	Гидротример
Кумарин	Hg	ДМФА + Bu ₄ NI	<i>мезо</i> -1,3,4,6-Тетрафенилгександион-1,5
	Na/Hg	MeOH, pH 7—8	4,4-Дигидрокумарин (два изомера)

Восстановление

α,β -ненасыщенных карбонильных соединений

Соединение	Катод	Среда	Основные продукты (выход)
α -Ионон	Hg	MeCN, Bu ₄ NOAc, HOAc	Пинакон (46 %)
β -Ионон	Hg	MeCN, Bu ₄ NOAc, HOAc	Пинакон (71 %)
4-(Фурил-2)бутен-3-он-2	Hg	H ₂ O, Me ₂ CO, H ₂ SO ₄	4,5-Ди(фурил-2)октандион-2,7 (до 52 %)
Дибензилиденацетон	Hg	Кислая среда	Ди(фенилэтил)кетон
2,3-Дизамещенные инденоны	Hg	H ₂ O, EtOH	Смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> -инданонов (80—100 %)
1,2-Бис(2-метил-6-оксоциклогексен-1-ил)этан	Hg	80 %-й MeCN, Et ₄ NCl	<i>транс</i> -4а,5а-Диметил-1,8-диоксопергидрофенантрен (81 %)
2,2,5,5-Тетраметил-3-метиленциклогексанон	Hg	H ₂ O, <i>изо</i> -PrOH, Et ₄ NOTs	2,2,5,5-Тетраметил-3-метиленциклогексанол (61 %)
2-Ди(<i>трет</i> -бутил)-хлорметиленхинон	Hg	DMFA, Bu ₄ NClO ₄	3,3',5,5'-Тетра- <i>трет</i> -бутил-4,4'-дигидрооксидезоксибензоин (68 %)

Восстановление

α,β -ненасыщенных карбонильных соединений

Соединение	Катод	Среда	Основные продукты (выход)
2-(5-Фенилфурфури- лиден-2)индандион- 1,3	Hg	50 %-й EtOH, NaOH	3-Гидрокси-2-(5-фе- нилфурил-2)индан
Эстратетраен ^в	Pt	MeNH ₂ , Alk ₄ NOTs; 0,05—0,1 А/см ²	8,9-Дигидроэстра- тетраен (96 %)
Фенилэтинилкетон	Hg	H ₂ O, EtOH, буфер- ные растворы	Халкон (60 %), аце- тиленовый спирт (40 %)
(Пропин-2-ил) фенил- кетон	Hg Hg	50 %-й EtOH, HCl 30 %-й EtOH; pH 8,2	Гидродимер (84 %) Насыщенный спирт (17 %), ненасыщен- ный спирт (19 %), ацетиленовый спирт (8 %)
3-Бензилидениндо- л-(3H)-он-2	Hg	40 %-й EtOH, Et ₄ NBr	3-Бензилиндо-л-(3H)- он-2 (до 95 %; выде- лено 50 %)

Окончание ч. 1