

Кинетика сложных электродных процессов

3. Электрохимические превращения органических веществ

«Электрохимия органических соединений» – препаративный электролиз на инертных и «жертвенных» электродах

Электрокатализ:

- каталитическое гидрирование
- процессы окисления в топливных элементах
- бифункциональный электрокатализ
- самоингибирование

Литература

Электрохимия органических соединений / Под ред. М.Байзера. М.: Мир, 1976.

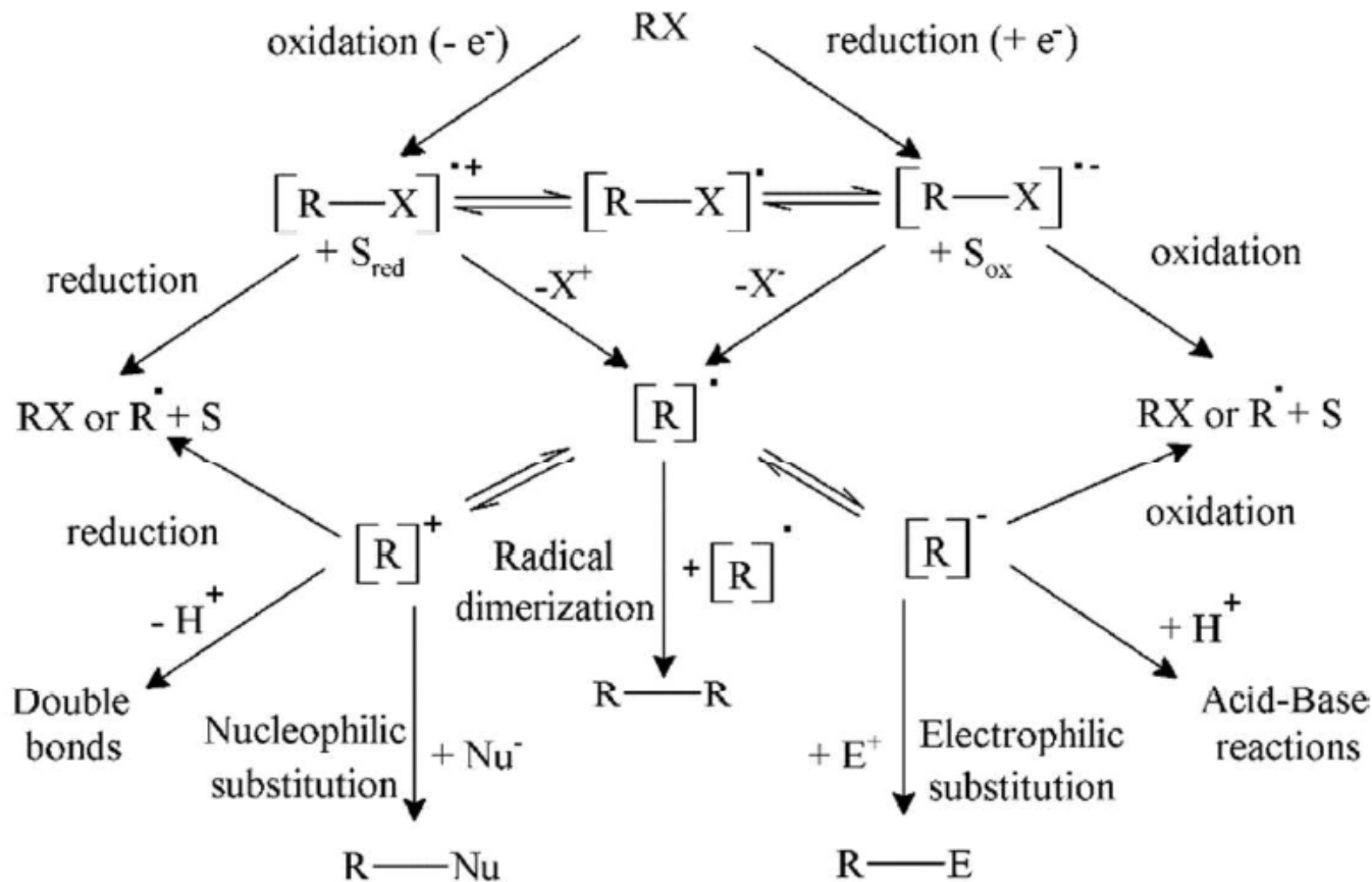
Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимический синтез органических веществ. Л.: Химия, 1976.

Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. Электрохимия органических соединений: М.: Химия, 1968.

Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.-Л.: Наука, 1968.

Электродные процессы в растворах органических соединений / Под ред. Б.Б.Дамаскина. М.: Изд-во МГУ, 1985.

Органический электросинтез в широком смысле слова



R = Radical

S_{ox} = Oxidized substrate

S_{red} = Reduced substrate

X = Leaving group

Nu = Nucleophile

E = Electrophile

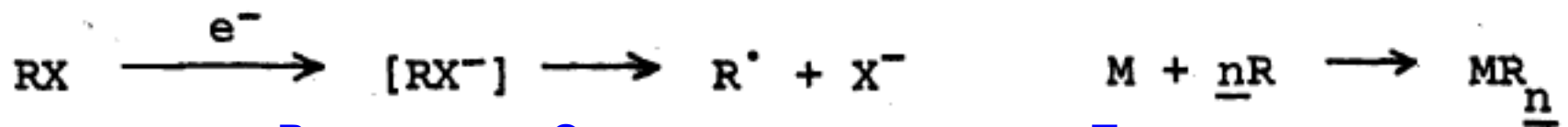
Промышленный органический электросинтез

Product	Raw Material	Company
<i>Commercial processes</i>		
Acetoin	Butanone	BASF
Acetylenedicarboxylic acid	1,4-Butynediol	BASF
Adipoin dimethyl acetal	Cyclohexanone	BASF
Adiponitrile	Acrylonitrile	BASF, Monsanto
4-Aminomethylpyridine	4-Cyanopyridine	Reilly Tar
Anthraquinone	Anthracene	L. B. Holliday, ECRC
Azobenzene	Nitrobenzene	Johnson Matthey Co.
Bleached montan wax	Raw montan wax	Clariant
Calcium gluconate	Glucose	Sandoz, India
Calcium lactobionate	Lactose	Sandoz, India
<i>S</i> -Carbomethoxymethylcysteine	Cysteine + chloroacetic acid	Spain
<i>L</i> -Cysteine	<i>L</i> -Cystine	Wacker Chemie AG
Diacetone-2-ketogulonic acid	Diacetone- <i>L</i> -sorbose	Hoffman-La Roche
Dialdehyde starch	Starch	CECRI
1,4-Dihydronaphthalene	Naphthalene	Clariant
2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran	Furan	BASF
2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuryl-1-ethanol	Furfuryl-1-ethanol	Otsuka
Dimethylsebacate	Monomethyladipate	Asahi Chemical
Gluconic acid	Glucose	Sandoz, India
Hexafluoropropyleneoxide	Hexafluoropropylene	Clariant
<i>m</i> -Hydroxybenzyl alcohol	<i>m</i> -Hydroxybenzoic acid	Otsuka
<i>p</i> -Anisaldehyde	<i>p</i> -Methoxytoluene	BASF
Perfluorinated hydrocarbons	Alkyl substrates	3M, Bayer, Clariant
Polysilanes	Chlorosilanes	Osaka Gas
Salicylic aldehyde	<i>o</i> -Hydroxybenzoic acid	India
Succinic acid	Maleic acid	CERCI, India
3,4,5-Trimethoxybenzaldehyde	3,4,5-Trimethoxytoluene	Otsuka Chemical
3,4,5-Trimethoxytolyl alcohol	3,4,5-Trimethoxytoluene	Otsuka Chemical

Пилотные (2017) процессы органического электросинтеза

1-Acetoxy-naphthalene	Naphthalene	BASF
2-Aminobenzyl alcohol	Anthranilic acid	BASF
Anthraquinone	Naphthalene, butadiene	Hydro Quebec
Arabinose	Gluconate	Electrosynthesis Co.
1,2,3,4-Butanetetracarboxylic acid	Dimethyl maleate	Monsanto
Ceftibuten	Cephalosporin C	Electrosynthesis Co.
3,6-Dichloropicolinic acid	3,4,5,6-Tetrachloro-picolinic acid	Dow
Ditolyliodonium salts	<i>p</i> -Iodotoluene, toluene	Eastman Chemical
Ethylene glycol	Formaldehyde	Electrosynthesis Co.
Glyoxylic acid	Oxalic acid	Rhone Poulenc
Hydroxymethylbenzoic acid	Dimethyl terephthalate	Clariant
Monochloroacetic acid	Tri- and di-Chloroacetic acid	Clariant
Nitrobenzene	<i>p</i> -Aminophenol	India, Monsanto
5-Nitronaphthoquinone	1-Nitronaphthalene	Hydro Quebec
Partially fluorinated hydrocarbons	Alkanes and alkenes	Philips Petroleum
Pinacol	Acetone	Diamond Shamrock
Propiolic acid	Propargyl alcohol	BASF
Propylene oxide	Propylene	Kellogg, Shell
Substituted benzaldehydes	Substituted toluenes	Hydro Quebec

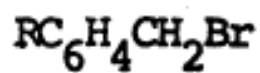
Синтез металлоорганических соединений: «жертвенный» катод



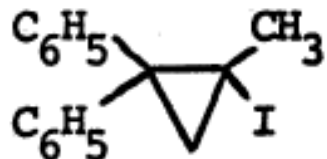
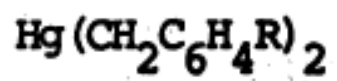
Реагент

Электрод, раствор

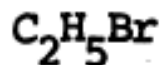
Продукт



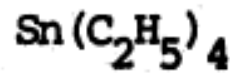
Hg, LiBr, CH_3OH



Hg, $(CH_3)_4NBr$, CH_3CN

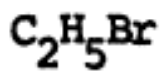


Sn, $(C_2H_5)_4NBr$, CH_3CN

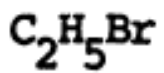
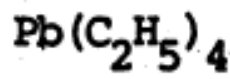


RX

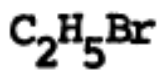
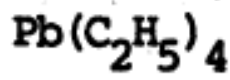
Sn, various, CH_3OH or CH_3CN



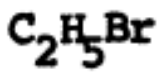
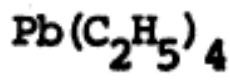
Pb, $(C_2H_5)_4NBr$,
propylene carbonate



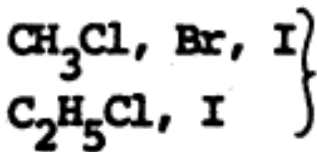
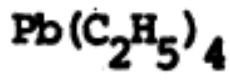
Pb, various salts,
propylene carbonate



Pb, $(C_2H_5)_4NBr$,
various solvents



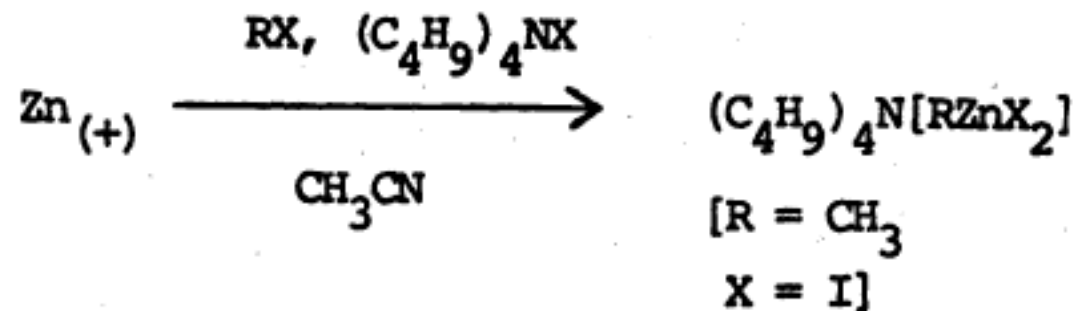
Pb, LiBr, various
solvents



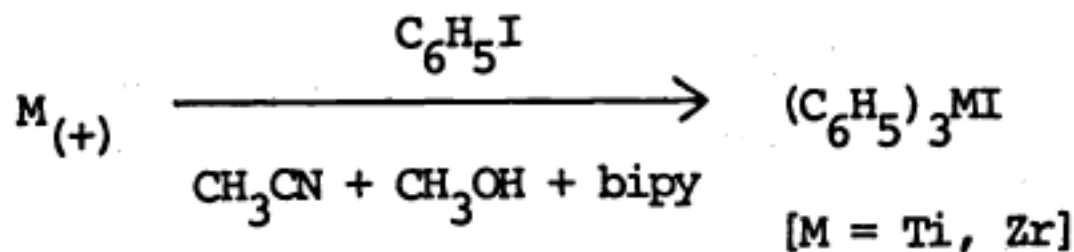
Pb, $(C_2H_5)_4NBr$,
 CH_3CN



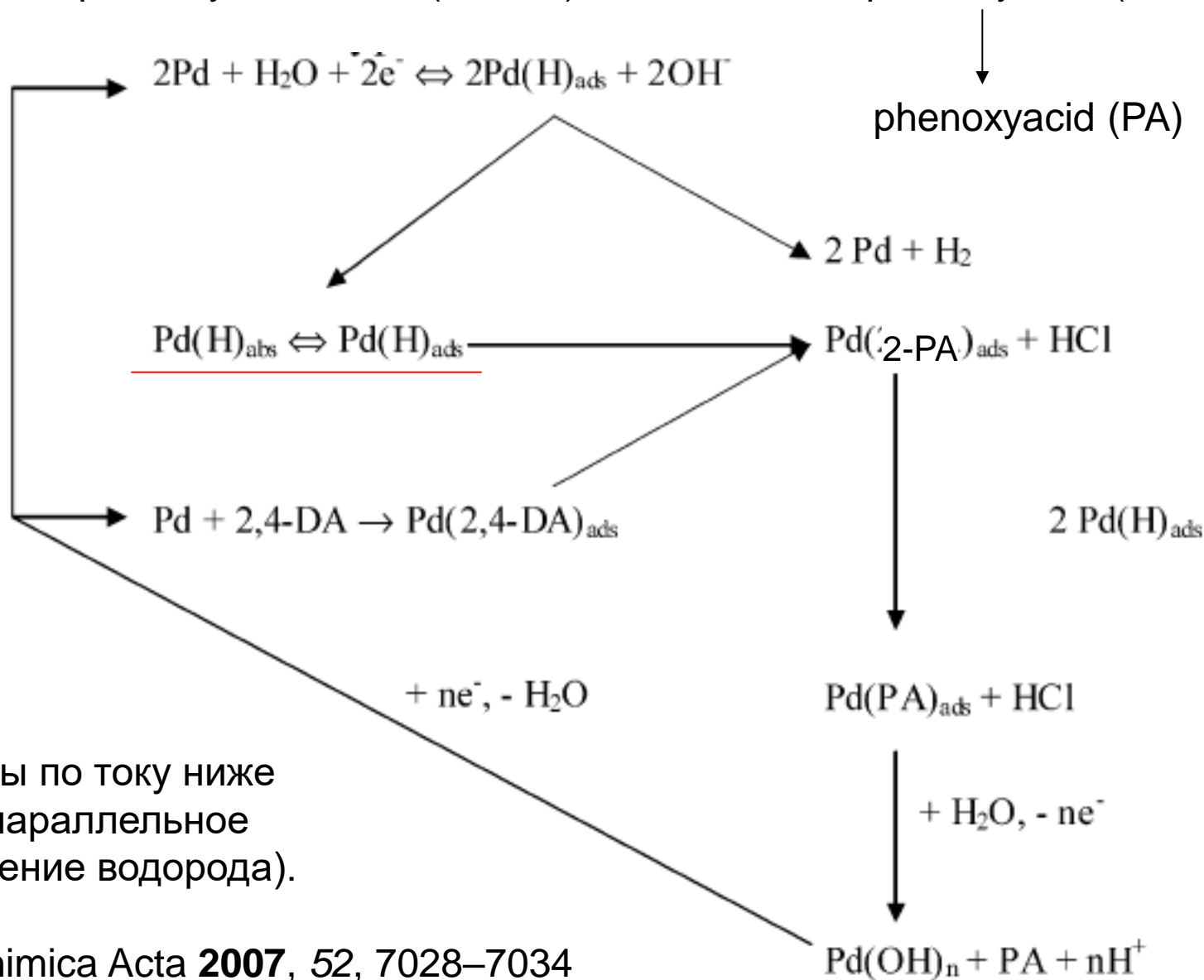
Синтез металлоорганических соединений: «жертвенный» анод (радикал может генерироваться на катоде)



Анод → Ионы металла



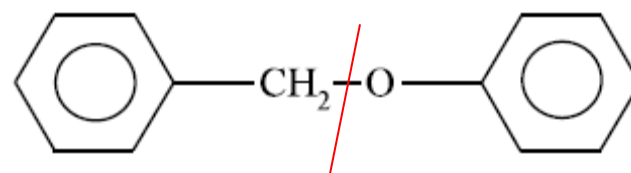
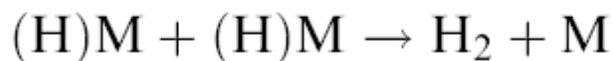
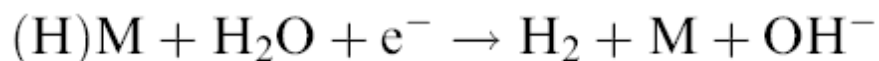
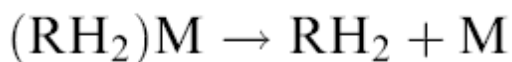
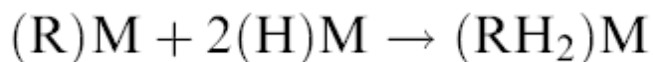
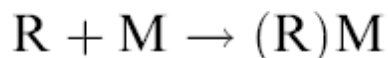
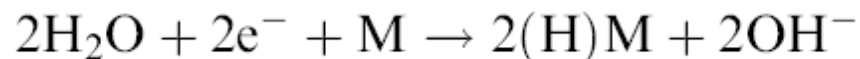
Электродокаталитическое гидрирование



Выходы по току ниже 10% (параллельное выделение водорода).

Гидрирование лигнина (биомассы)

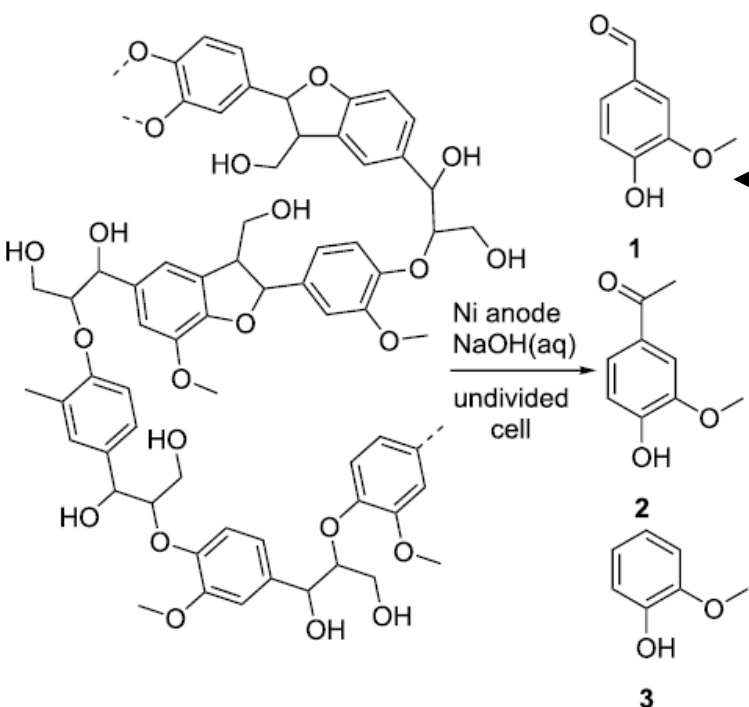
Этанол:вода (75:25), М = Ni + Ni Ренея



(и разные замещенные эфиры с аналогичными фрагментами)

Выход по току до 100%

J. Appl. Electrochem. **1997**, 27, 605-611



Процессы на малоизнашиваемых анодах:
Ванилин
окисление лигнина
(выход до 2%)

Beilstein J. Org. Chem. **2015**, 11, 473–480

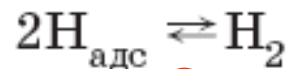
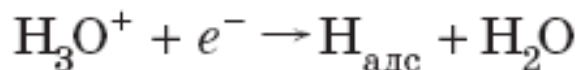
Процессы анодной очистки воды от органических примесей

Электроды из допированного алмаза.

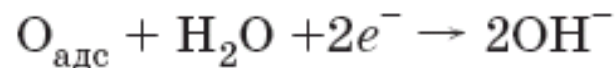
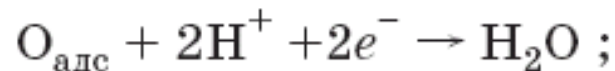
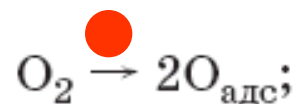
Электрокатализ – окисление продуктов диссоциативной адсорбции

на примере процессов в топливных элементах

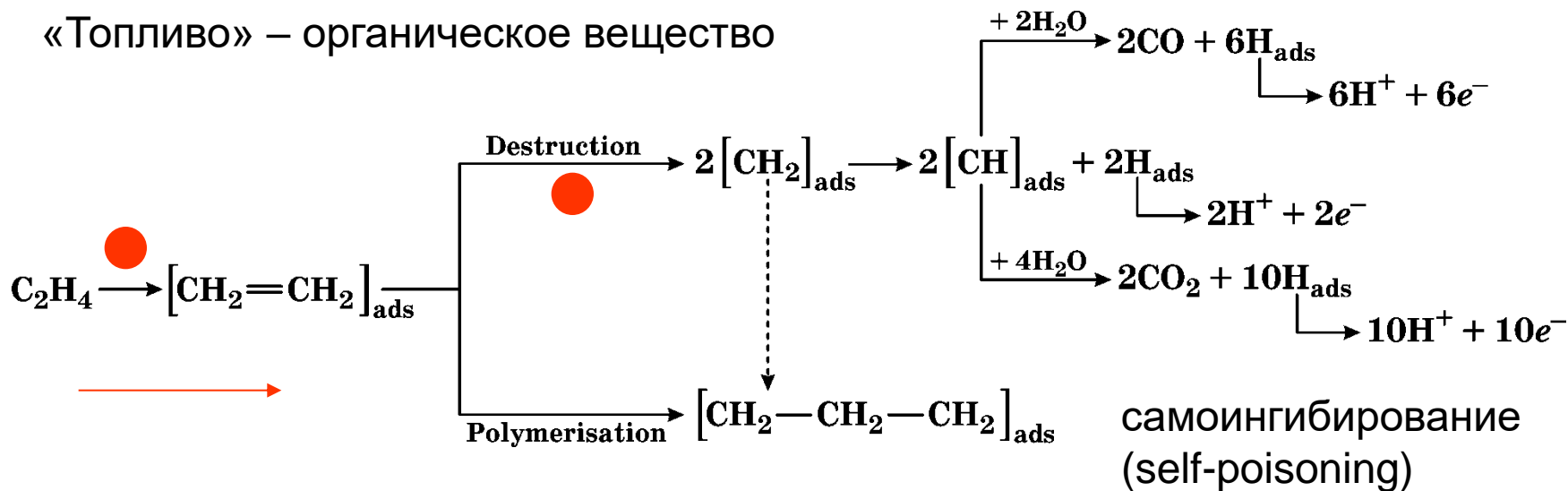
«Топливо» – водород



Окислитель - кислород

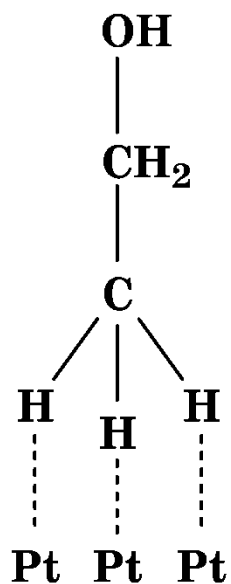


«Топливо» – органическое вещество

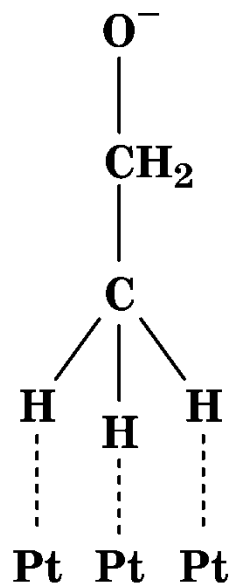


Катализатор – материал, на поверхности которого с не слишком низкой скоростью протекает диссоциативная адсорбция

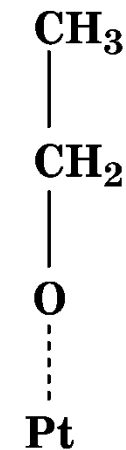
Адсорбаты, идентифицированные методом ИК-спектроскопии



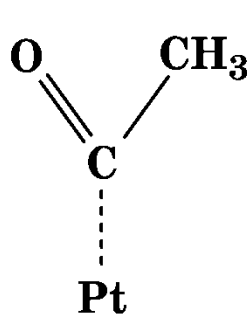
(A)



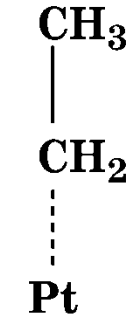
(B)



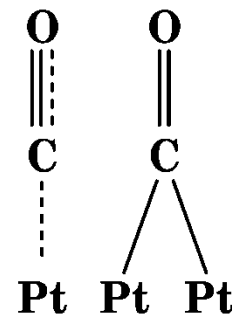
(C)



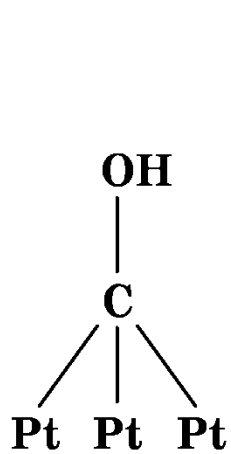
(D)



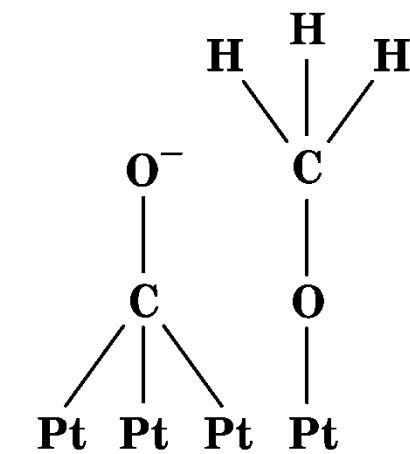
(E)



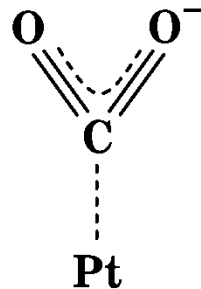
(F)



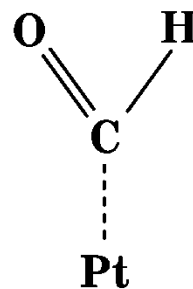
(G)



(H)



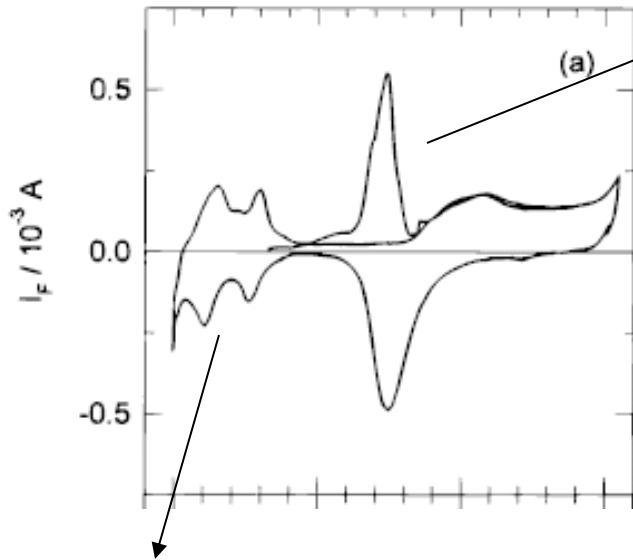
(I)



(J)

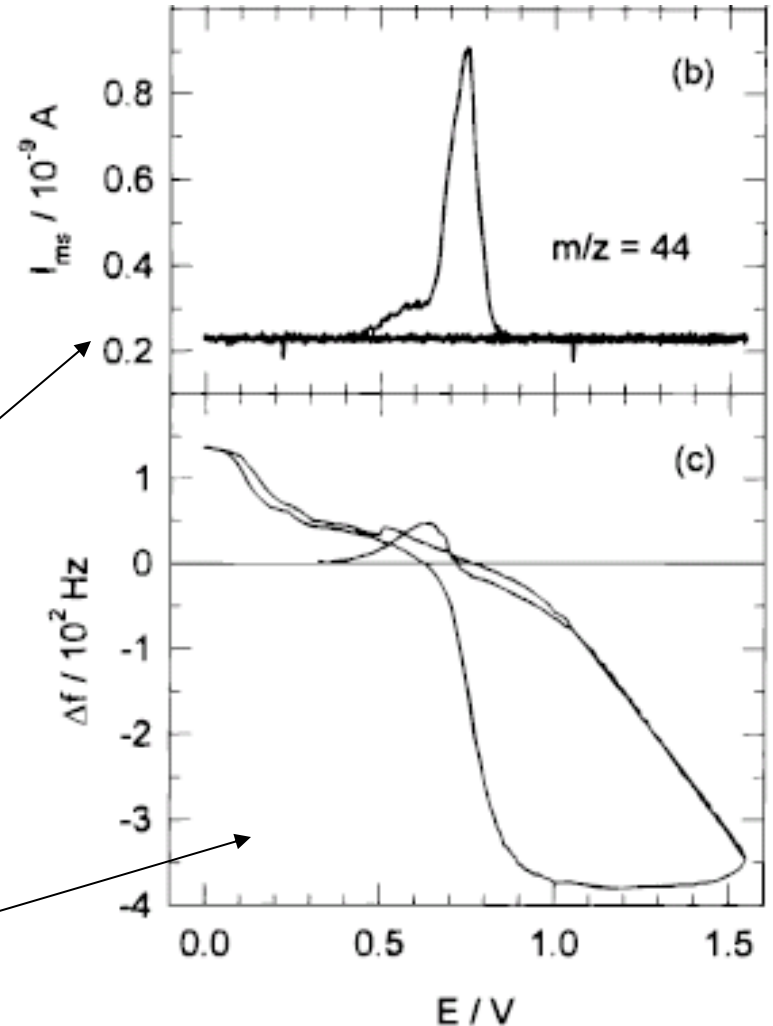
Вольтамперометрия: тесты

активность в окислении
органического топлива



истинная поверхность

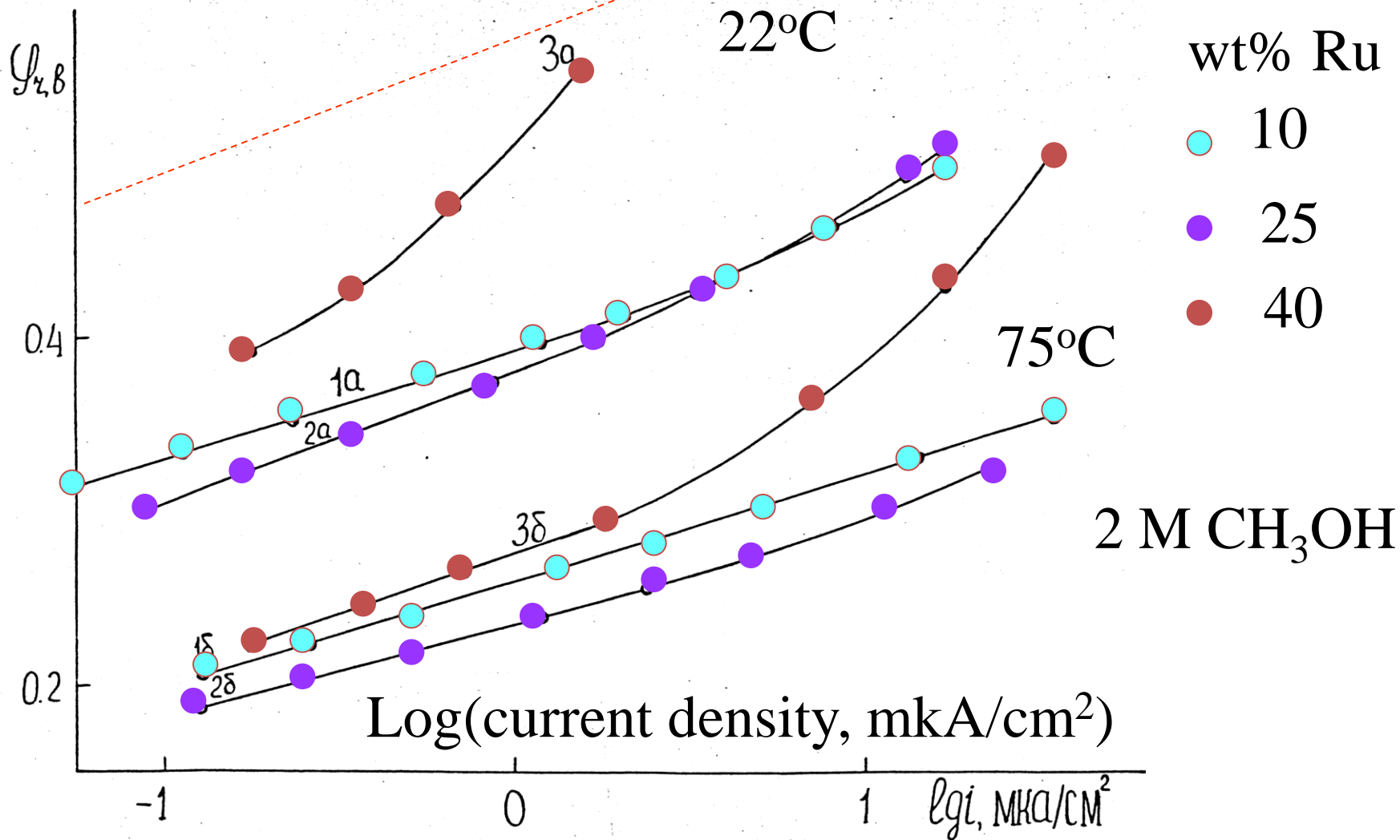
**Дифференциальная
электрохимическая
масс-спектрометрия
(DEMS)**



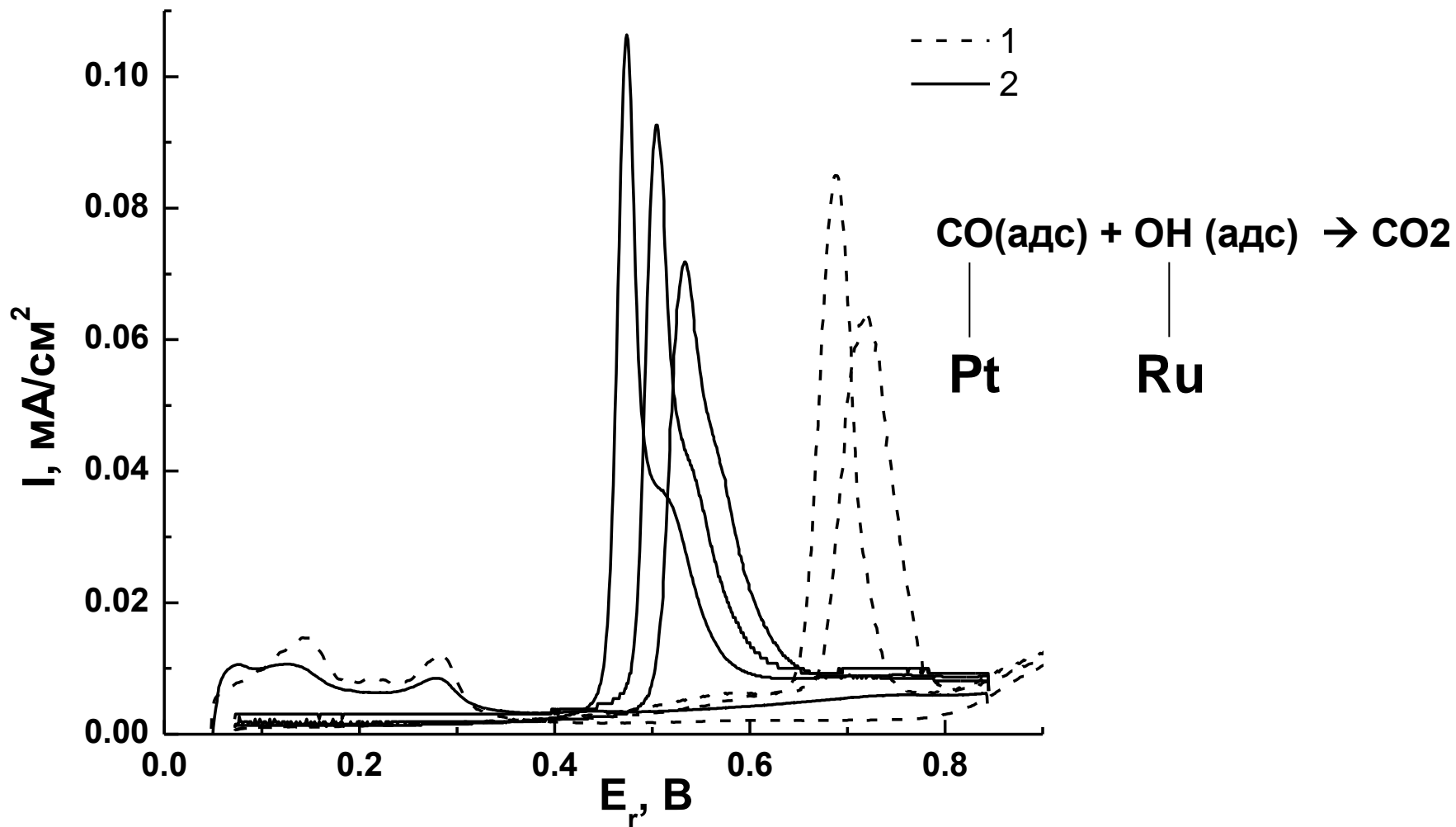
EQCM

Платина-рутений: бифункциональный катализ окисления метанола

Potential, V(RHE)



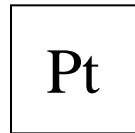
Бифункциональный катализ: Pt-Ru и аналоги



КАТАЛИЗАТОРЫ – центральное направление исследований

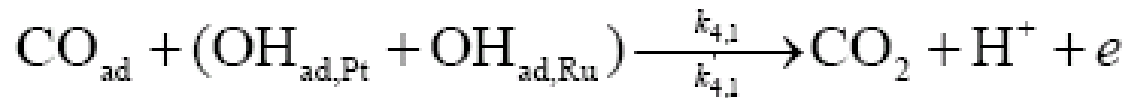
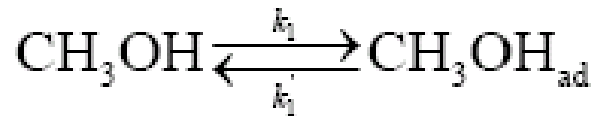
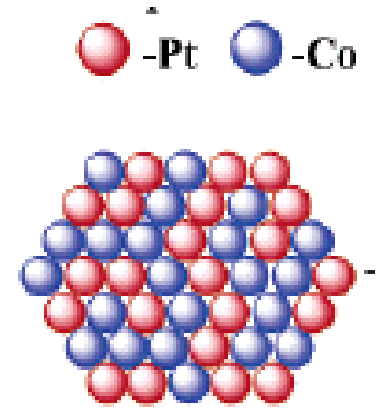
Аноды:

+ Ru, Mo, W, Sn... →



Катоды:

← + Co, Ni, Fe



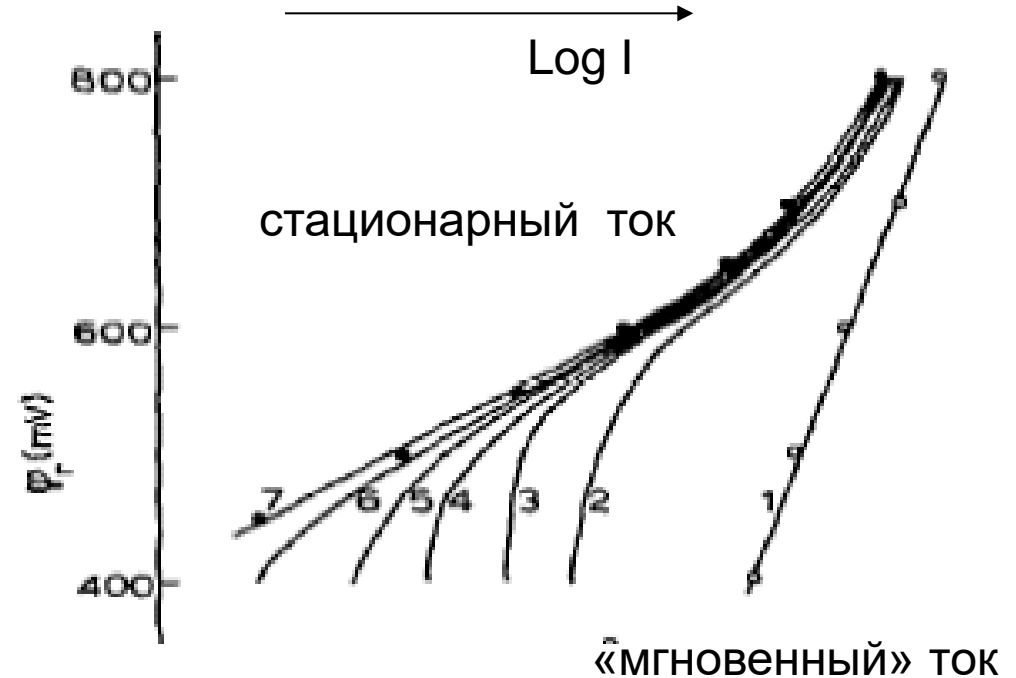
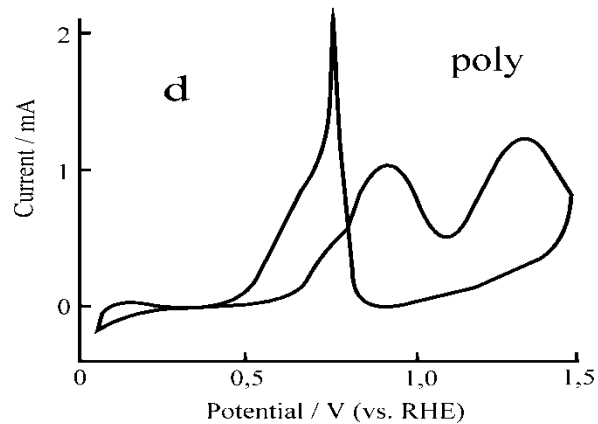
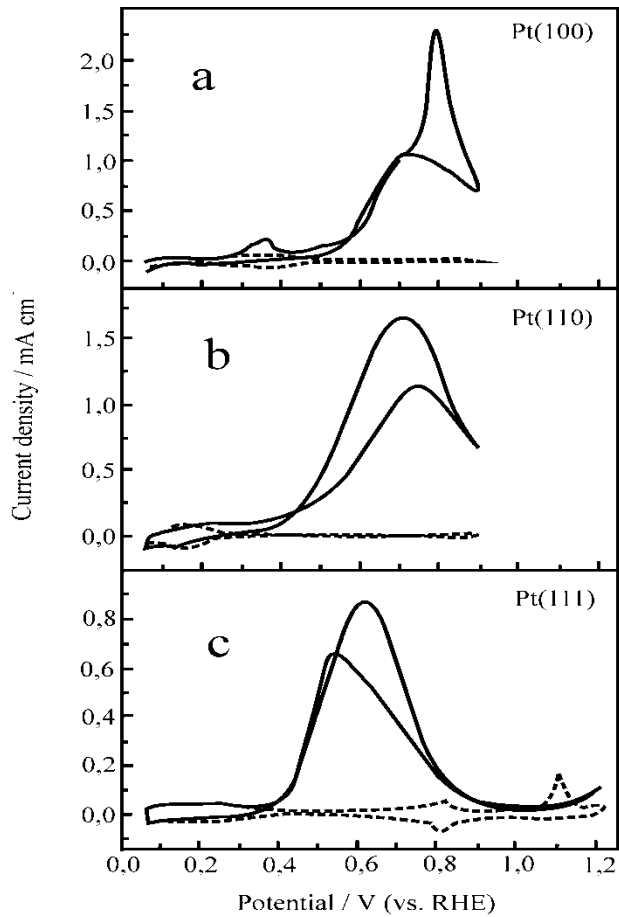
Коммерческие:

E-TEK

HiSpec

JM

Самоингибирование



Вольтамперометрия **не может** использоваться для определения стационарной каталитической активности в условиях **самоингибирования** электродного процесса.