

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СВЯЗЕЙ

А. П. Томилов

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1217
2. Механизм электровосстановления ацетиленовых связей	1217
3. Влияние условий электролиза	1219
4. Влияние строения органического вещества на процесс электровосстановления	1226
5. Косвенное применение электролиза в процессе восстановления ацетиленовых соединений	1228

1. ВВЕДЕНИЕ

Гидрирование ацетиленовых связей в органических соединениях протекает ступенчато и в общем виде может быть представлено уравнением:



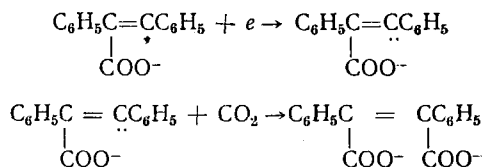
При выборе определенных условий гидрирование может быть остановлено на стадии этиленового соединения. Восстановление ацетиленовых соединений до этиленовых имеет важное значение в препаративной органической химии, и изучению этой реакции посвящено большое количество исследований¹. Однако до настоящего времени проблема селективного гидрирования ацетиленовых связей в этиленовые не нашла удовлетворительного решения.

Одним из возможных путей как частичного, так и полного гидрирования ацетиленовых связей является их электрохимическое восстановление. Ввиду того, что электрохимическому восстановлению ацетиленовых связей посвящено значительное количество работ, представляется вполне целесообразным рассмотреть перспективность применения электролиза для осуществления реакции этого типа.

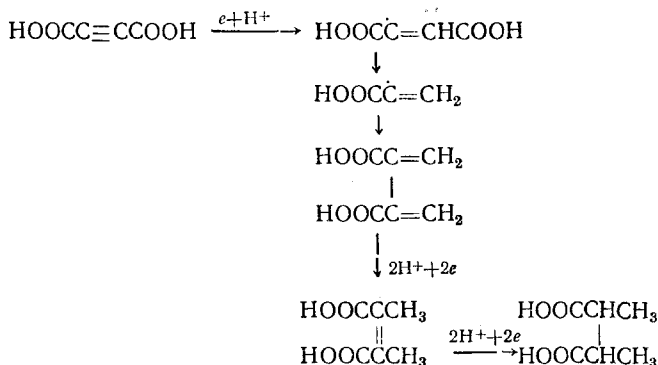
2. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СВЯЗЕЙ

Механизм электровосстановления ацетиленовых соединений в значительной степени зависит от общей структуры соединения. Изолированные ацетиленовые связи (не сопряженные с этиленовыми связями или электроноакцепторными функциональными группами) легко восстанавливаются каталитически возбужденным водородом. В таких случаях процесс электровосстановления принципиально не отличается от каталитического гидрирования². Применение метода кривых заряжения для изучения механизма реакций каталитического и электролитического восстановления ацетиленовых спиртов показало, что электровосстановление последних протекает при более отрицательных потенциалах, чем разряд ионов водорода, а поэтому не может осуществляться протонами^{3, 4}.

По рассмотренному механизму протекает электровосстановление на катодах из платины, палладия, никеля, кобальта и других металлов, обладающих низким перенапряжением водорода.



Восстановление ацетилендикарбоновой кислоты протекает по аналогичной схеме, но соответствующий свободный анион-радикал неустойчив и декарбоксилируется¹⁵; образующиеся радикалы димеризуются, и димерный продукт восстанавливается при том же потенциале:



3. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА

а. Материал электрода. Природа продуктов восстановления в значительной степени определяется выбором материала катода.

На катодах из платины, платинированной платины, палладия, никеля и кобальта восстановление, как правило, протекает без остановки на стадии этиленового соединения; при этом образуется смесь как этиленового, так и предельного соединений^{6, 9, 19–25}.

Однако ввиду того, что этиленовая и ацетиленовая связи на металлах платиновой группы электролитически гидрируются с разной скоростью и при несколько различных потенциалах^{8, 20}, то на этих металлах возможно осуществить селективное гидрирование ацетиленовой связи, применяя электролиз с контролируемым потенциалом.

Наиболее универсальными электродными материалами, пригодными для селективного гидрирования ацетиленовых соединений до этиленовых, являются медь, серебро и медно-серебряные сплавы^{6, 7, 9, 20–22, 24, 26–43}.

Для успешного проведения электровосстановления огромную роль играет подготовка поверхности катода. Для создания активной поверхности медный катод перед началом работы рекомендуется предварительно окислить путем прокаливании в пламени горелки. Во время работы активность медного электрода быстро теряется и его активацию путем окисливания требуется повторять перед каждой операцией. Значительно большей стабильностью обладают серебряные и медно-серебряные электроды. Последние удобнее всего готовить погружением очищенного медного катода на несколько минут в разбавленный водный раствор азотнокислого серебра. Такой катод может быть применен в нескольких последовательных операциях без какой-либо дополнительной обработки. Однако и в случае употребления медно-серебряных катодов невозможно, по-видимому, добиться длительной работы электрода без активации.

Соединения, имеющие «активированную» ацетиленовую связь, как уже отмечалось ранее, восстанавливаются на ртутном катоде^{12-15, 18}, причем происходит полное насыщение ацетиленовой связи. Эти соединения также восстанавливаются амальгамами щелочных металлов²⁶. При работе с ртутным катодом помимо продуктов восстановления наблюдается образование тяжелых ртутьорганических соединений^{6, 9, 21, 22}.

Кроме ртутного катода, для электровосстановления соединений с «активированными» ацетиленовыми связями возможно применение и других металлов с высоким перенапряжением водорода, например цинка^{44, 45}. Цинковый катод также быстро теряет активность, и для достижения стабильной работы в раствор рекомендуется добавлять соли цинка, периодически удаляя осаждающуюся на катоде цинковую губку.

б. *Плотность тока.* На платиновом катоде повышение плотности тока благоприятствует образованию предельного соединения⁴⁶.

В случае гидрирования винилацетилена на амальгмированном медном катоде при повышении плотности тока от 1 до 2 А/дм² наблюдается значительное увеличение образования смолообразных продуктов, которые оседают на поверхности катода, что приводит к снижению выхода продуктов гидрирования от 45 до 36% (по веществу). При удвоении плотности тока выход продуктов восстановления децина-5 на вращающемся никелевом катоде снижается с 75 до 50%⁴⁷.

Понижение выхода продуктов восстановления с увеличением плотности тока наблюдалось при электровосстановлении бутиндиола на медно-серебряном катоде⁴³. Авторы работы объясняют это явление повышением катодного потенциала и дают следующую зависимость выхода бутендиола от катодного потенциала:

Потенциал катода, V	Выход бутендиола по току, %
1,50	55,0
1,40	57,5
1,30	65,8
1,20	73,7

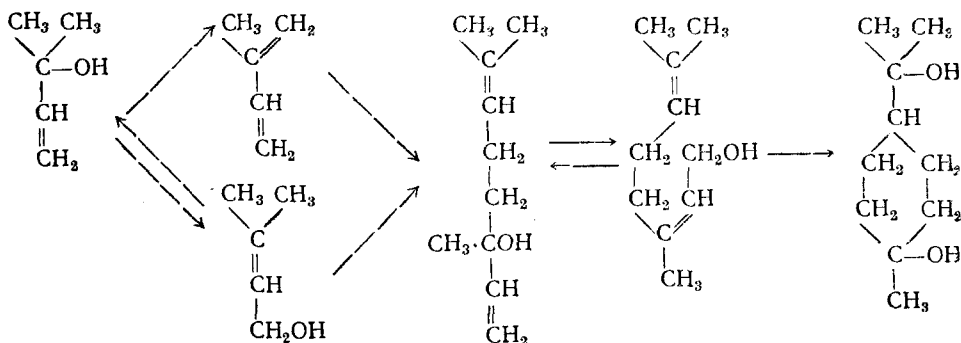
В связи с изложенным, селективное гидрирование ацетиленовых соединений обычно проводят при плотностях тока, не превышающих 1—2 А/дм² [100—200 а/м²], а именно:

	А/дм ²
Диметилэтинилкарбинол	0,5—1,0 ²⁸ 0,77 ³¹
Диметил-(винилэтинил)-карбинол	0,5—2,0 ³⁸
Метилциклопропилэтинилкарбинол	0,5—0,1 ³⁹
Диацетиленовые гликоли	0,8 ⁴¹
1-Этинилц-клогексанол	0,5—0,6 ⁴²
Бутинд ол	0,05—1,5 ³³
Винилацетилен	1—1,5 ³⁴

в. *Выбор электролита и растворителя.* Отмечается, что для осушения гидрирования тройной связи нет принципиального различия в употреблении щелочного или кислого электролита^{47, 48}. Например, ацетилен в одинаковой степени гидрируется до этилена как в 10%-ной серной кислоте, так и 10%-ном растворе едкого натра⁴⁷.

Однако многие этиленовые соединения неустойчивы в кислых растворах и подвергаются дальнейшим превращениям. Например, при электровосстановлении ацетилена в 65%-ной серной кислоте образующийся этилен поглощается серной кислотой с образованием этилсерной кислоты, при гидролизе которой образуется этиловый эфир⁴⁶. Еще более сложные превращения наблюдаются в случае электровосстанов-

ления в кислых растворах ацетиленовых спиртов^{49, 50}. Так, при электровосстановлении диметилэтинилкарбинола, кроме этиленового спирта, частично образуются гераниол, линалоол и терпенгидрат, возникновение которых может быть выражено уравнениями:



Поэтому, во избежание возможных побочных процессов электровосстановление обычно проводят в слабощелочной среде, употребляя в качестве электролита разбавленные водные растворы едкого натра^{6, 7, 24-26, 30, 32, 35, 36, 40, 41}, едкого кали^{20, 33, 43} или бикарбоната натрия^{19, 28, 37-39, 42}.

В качестве электролита можно употреблять также водный раствор хлористого натрия и использовать анодный процесс для одновременного получения элементарного хлора⁵¹.

Поскольку большинство ацетиленовых соединений слабо растворимо в воде, рекомендуется в раствор, подвергаемый электролизу, добавлять растворители, обычно — этиловый спирт^{7, 26, 30, 32, 35, 39, 41}. Для полярографических измерений употреблялся водный раствор этилового спирта¹³, диоксана^{11, 12, 14} и безводный диметилформамид^{10, 18}.

г. *Концентрация восстанавливаемого вещества.* Несмотря на то, что с точки зрения достижения максимальной скорости ведения процесса и устранения концентрационных явлений желательно работать с возможно высокими концентрациями органических веществ, при повышенных концентрациях последних наблюдаются побочные процессы, приводящие к уменьшению выхода восстановленных соединений.

Так, для электровосстановления диметилэтинилкарбинола дается следующая зависимость выхода диметилвинилкарбинола от концентрации восстанавливаемого вещества^{9, 3}.

Концентрация диметилэтинил- карбинола, г/л	Выход диметилвинил- карбинола, %
50	78,3
100	72,6
150	73,0
200	63,5

Хотя наибольшая скорость гидрирования наблюдается при концентрации 150 г/л, уменьшение концентрации восстанавливаемого вещества благоприятствует образованию диметилвинилкарбинола.

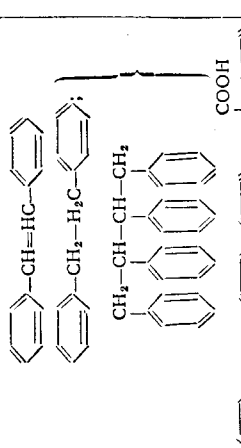
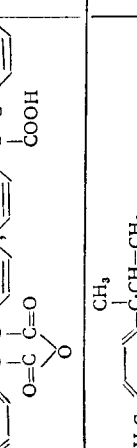
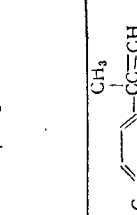

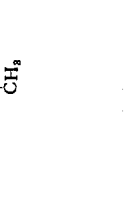
Повышение концентрации бутиндиола в растворе уменьшает выход бутиндиола⁴³.

В связи с отмеченной зависимостью, в большинстве работ влияние концентрации восстанавливаемого вещества на процесс восстановления не изучалось, и употреблялись разбавленные растворы, не превышающие 5—10%^{1, 7, 26, 28, 30, 32, 33, 41, 42}. Отмечено, что перемешивание раствора благоприятно сказывается на процессе восстановления³.

Электровосстановление ацетиленовых углеводородов

ТАБЛИЦА 1

	Ацетиленовое соединение	Продукт восстановления	Материал катода	Электролит	Растворитель	Плотность тока, А/дм. ²	Потенциал восстанов- ления E _{1/2}	Выход, %		Ссылки на литера- туру
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C ₂	HC≡CH	CH ₂ =CH ₂ ; CH ₃ ·CH ₃ C ₂ H ₄ OSO ₃	Pt Pt	кислота; щелочь 65%-ная сер- ная кислота						48,60,61
		CH ₂ =CH ₂ CH ₃ =CH ₂	Co, Ni Zn	щелочь					46 25 45	
C ₄	CH ₂ =CH-C≡CH	CH ₂ =CH-CH=CH ₂ CH ₂ =CH-CH=CH ₂ CH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂ CH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂	Cu(Pt) Cu(Pt) Hg Hg	Na ₂ CO ₃ (C ₂ H ₅) ₄ NBr (C ₄ H ₉) ₄ NJ		1 : 1,5		95,8 100,0		34 27 12 14
					75%-ный диоксан		-2,23 -2,4			
		CH≡C-C≡CH	CH ₃ -CH ₂ -C≡CH	Hg	(C ₂ H ₅) ₄ NBr		-2,27			12
	C ₅	CH ₃ C≡C-CH=CH ₂	CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ -CH=CH ₂	Hg	(C ₄ H ₉) ₄ NJ	75%-ный диоксан		-2,63		
	CH≡C-C=CH ₂ CH ₃	CH ₃ -CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃	Hg	(C ₄ H ₉) ₄ NJ	То же		-2,51			14
	CH≡C-CH=CH-CH ₃	CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ =CH·CH ₃	Hg	(C ₄ H ₉) ₄ NJ	» »		-2,61÷2,62			14
C ₆	CH ₂ =CH·C≡C·CH=CH ₂	{ CH ₂ =CH-CH=CH-CH=CH ₂ CH ₃ -CH=C=CH-CH=CH ₂ CH ₂ =CH-C≡C-CH ₂ -CH ₃ CH ₃ -CH=C=C=CH-CH ₃	Cu	5%-ный NaOH	Спирт	2			20	26
			CuHg	То же	То же	2			42	26
			Ni	» »	» »				20÷22	26
			Hg	» »	» »				42	26
			Hg	(C ₄ H ₉) ₄ NJ	Диоксан		E ₁ =-2,07 E ₂ =-2,55			12
			Hg	(C ₄ H ₉) ₄ NJ	диметил- формамид		E ₁ =-1,74 E ₂ =-2,23			18
	CH ₃ ·CH ₂ ·C≡C·CH=CH ₂	CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ CH ₂ ·CH=CH ₂	Hg	(C ₄ H ₉) ₄ NJ	75%-ный диоксан		-2,60÷2,61			14
	CH ₃ ·C≡C-C=CH ₂ CH ₃	CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ ·C=CH ₂ CH ₃	Hg	(C ₄ H ₉) ₄ NJ	То же		-2,80			14
	CH≡C-C=CH-CH ₃ CH ₃	CH ₃ ·CH ₂ ·C=CH-CH ₃ CH ₃	Hg	(C ₄ H ₉) ₄ NJ	» »		-2,56÷2,55			14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C ₇	CH ₃ ≡C-C ₆ H ₁₁	CH ₂ =CH·C ₆ H ₁₁	Ni	H ₂ SO ₄ ; KOH	96%-ный спирт				65	47
C ₈	C ₆ H ₅ C≡C-CH=CH ₂ CH ₃ C≡C-CH=CH ₂ C(CH ₃) ₃ CH≡C-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CH=CH ₂ CH ₃ ·CH ₂ ·C≡CH ₂ C(CH ₃) ₃ CH ₂ =CH-C ₆ H ₅ CH ₃ -CH ₂ -C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ ·CH=CH·C ₆ H ₅	Hg Hg Ni Hg Ni	(C ₄ H ₉) ₄ NJ (C ₄ H ₉) ₄ NJ H ₂ SO ₄ ; KOH (C ₄ H ₉) ₄ NJ H ₂ SO ₄ ; KOH	75%-ный диоксан То же 95%-ный спирт 70%-ный диоксан 95%-ный спирт		2,56 -2,58÷2,59 -2,376			14 14 47 11,12 47
C ₉	CH ₃ -C≡C-C≡CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ ·C≡CH ₂ C(CH ₃) ₃	Hg	(C ₄ H ₉) ₄ NJ	75%-ный диоксан		-2,83÷2,84			14
C ₁₀	C ₆ H ₅ -C≡C-CH=CH ₂ C ₂ H ₅ C≡C-C≡CH ₂ C(CH ₃) ₃ C ₆ H ₅ C≡C·C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂ ·CH ₂ ·CH=CH ₂ C ₂ H ₅ ·CH ₂ ·CH ₂ ·C≡CH ₂ C(CH ₃) ₃ C ₆ H ₅ CH=CHC ₆ H ₅ (ице)	Hg Hg Ni Ni Hg Hg	(C ₄ H ₉) ₄ NJ (C ₄ H ₉) ₄ NJ H ₂ SO ₄ ; KOH H ₂ SO ₄ ; KOH (C ₄ H ₉) ₄ NJ (C ₄ H ₉) ₄ NJ	То же » 95%-ный спирт 95%-ный спирт 80%-ный спирт 75%-ный диоксан		-2,55÷2,54 -2,82	75 80		14 14 47 47 11,12
	+CO ₂						-2,495			10
C ₁₁			Hg	(C ₄ H ₉) ₄ NJ	То же					10
C ₁₂			CuAg	NaOH	Спирт			80		7

Электровосстановление ацетиленовых спиртов и их эфиров

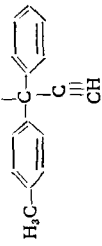
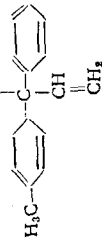
ТАБЛИЦА 2

1	Ацетиленовое соединение	Продукт восстановления	Материал катода	Электродлит	Растворитель	Плотность тока, А/д.л. ²	Потенциал восстановления	Выход, %		Ссылки на литературу
								по веществу	по току	
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
C ₄	HOCH ₂ C≡C·CH ₂ OH	HOCH ₂ CH=CH·CH ₂ OH	Ag CuAg	NaOH 2%-ный KOH		1,0	1,2		90	33 20,43
C ₅	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \equiv \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cu CuAg любой металл, покрытый серебром	Na ₂ CO ₃		0,5÷1,0		95 87		6,9,21, 22,28 31
		$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2; \quad \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	Ni руб. PtPt							24,39 3,6
		гераниол, линалоол, терпенгидрат	Cu	H ₂ SO ₄					49,50	
C ₆	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H}_2\text{C}_6 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	PtPt					46		6
		$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	CuAg	Na ₂ CO ₃				59,6÷ ÷63,4		9
C ₇	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C} \equiv \text{CH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{H}_4\text{C} \\ \\ \text{OH} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{H}_4\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	CuAg Cu	NaOH	спирт					40
		$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cu CuAg	Na ₂ CO ₃	То же			80÷90		35 5
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{COH} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH} \quad \quad \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH} \quad \quad \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Cu	Na ₂ CO ₃	0,5÷2,0			57÷60		19,38

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_7\text{C}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}_2 \\ \\ \text{H}_6\text{C}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_7\text{C}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}_2 \\ \\ \text{H}_6\text{C}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CuAg CuAg Cu Cu	NaOH NaOH NaOH NaHCO ₃	 спирт спирт 0,1÷0,05	 0,1÷0,05	75÷80 80÷82 60÷65 60÷70	 60÷70	37 39	
C ₈	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_6\text{C}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{OCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_6\text{C}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	Cu AgCu Cu AgCu CuAg Cu	1%-ный NaOH 1%-ный NaOH 1%-ный NaOH 1%-ный NaHCO ₃	спирт спирт спирт спирт	 88÷89	 52 88÷89	 36,42		
C ₉	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ i\text{-C}_8\text{H}_7 \text{---} \text{C} \text{---} \text{OCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ i\text{-C}_8\text{H}_7 \text{---} \text{C} \text{---} \text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	CuAg CuAg	1%-ный NaHCO ₃ 1%-ный NaHCO ₃	спирт То же	 	 	 	40 40	
C ₁₀	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_6\text{C}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{OCH}_2 \cdot \text{OCH}_3 \\ \\ \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_6 \text{---} \text{C} \text{---} \text{OCH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} = \text{CH} \text{---} \text{CH} = \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	CuAg CuAg Cu	1%-ный NaHCO ₃ NaOH	» » » »	 	 	 	40 34,41	
C ₁₁	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ i\text{-C}_9\text{H}_{11} \text{---} \text{C} \text{---} \text{OCH}_2 \cdot \text{OCH}_3 \\ \\ \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ i\text{-C}_9\text{H}_{11} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	CuAg	1%-ный NaHCO ₃	 	 	 	 	40	

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C ₁₂	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	CuAg							5
C ₁₆			Cu AgCu	NaOH						7

д. *Температура.* Изменение температуры в большинстве случаев почти не влияет на ход восстановительного процесса. Так, состав продуктов восстановления существенно не изменяется при изменении температуры от 15 до 50° при восстановлении диметилэтинилкарбинола²⁸, при изменении температуры от 0 до 80° в процессе восстановления бутиндиола³³ и в пределах температур от 20 до 80° при восстановлении ацетиленовых углеводородов на губчатом никелевом катоде⁴⁷.

Однако при повышенных температурах значительно возрастают потери гидрируемого вещества в результате испарения и наблюдается образование смолообразных продуктов⁹.

Поэтому для получения чистых веществ желательно применение низких температур.

4. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ

В табл. 1 представлены результаты электровосстановления различных ацетиленовых углеводородов. Как следует из таблицы, изучению подвергались преимущественно соединения с «активированными» ацетиленовыми связями, т. е. углеводороды, в которых ацетиленовая связь примыкает к бензольному ядру или сопряжена с ненасыщенной углеродной связью. В последнем случае восстановление начинается с ацетиленовой связи, причем, по-видимому, протекает недостаточно селективно, о чем свидетельствует сообщение об образовании сложной смеси продуктов при электровосстановлении дивинилацетилена на различных электродных материалах²⁶.

Усложнение углеродного скелета и особенно разветвление углеродной цепи ацетиленового соединения приводят к некоторому увеличению потенциала восстановления ацетиленовой связи, что обусловлено, по-видимому, пространственными затруднениями¹⁴.

Наиболее детально изучено электролитическое восстановление ацетиленовых спиртов и их эфиров (см. табл. 2). Все изученные соединения достаточно селективно могут быть восстановлены до этиленовых спиртов, и структура восстанавливаемых соединений не оказывает существенного влияния на протекание электрохимического процесса, если исключить необходимость подбора подходящего растворителя для веществ, трудно растворимых в воде.

ТАБЛИЦА 3

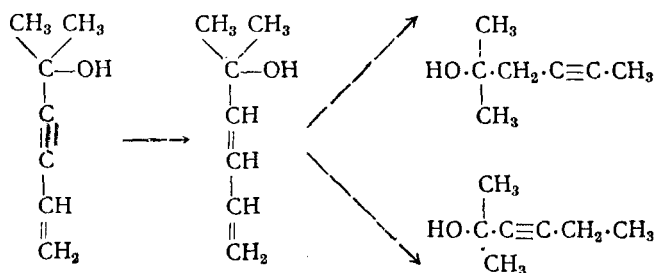
Электровосстановление прочих ацетиленовых соединений

	Ацетиленовое соединение	Продукт восстановления	Материал катода	Электролит	Растворитель	Плотность тока, А/дм ²	pH раствора	Потенциал восстановления	Выход по току, %	Ссылки на литературу
C ₃	CH ₂ BrC≡CH		Hg	буферные растворы	50%-ный спирт		5,45 9,10	—0,84 —0,91		13
C ₄	HOOC≡CCOOH	$\begin{array}{cc} \text{COOH} & \text{COOH} \\ & \\ \text{HC} & \text{---} & \text{CH} \\ & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$	Hg							15
C ₆	C ₂ H ₅ OOC-C≡C-COOH	$\begin{array}{cc} \text{COOC}_2\text{H}_5 & \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ & \\ \text{HC} & \text{---} & \text{CH} \\ & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$	Hg							15
C ₈	C ₂ H ₅ OOC-C≡C-COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OOC-CH ₂ -CH ₂ -COOC ₂ H ₅	Hg							15
C ₉	C ₆ H ₅ C≡C-CHO		Hg	буферные растворы	50%-ный спирт		1,3 4,9 7,2 8,6	—0,64 —0,84; —1,36 —0,95; 1,25 —1,25		13
C ₁₅	C ₆ H ₅ C≡C-CO-C ₆ H ₅		Hg	То же	То же		1,3 4,9 7,2 8,6	—0,53; 0,96 —0,74; 1,06 —0,8; 1,08 —1,08; 1,57		13
C ₁₇	C ₆ H ₅ C≡CCOC-CC ₆ H ₅		Hg	» »	» »		1,3 7,2 8,6 11,3	—0,31 —0,73 —0,85 —0,93		13

Особого внимания заслуживают опыты по электровосстановлению бутиндиола на медно-серебряном катоде с контролируемым потенциалом, в которых получен исключительно чистый продукт гидрирования^{20, 43}.

Состав продуктов восстановления существенно усложняется при наличии в молекуле восстанавливаемого спирта двух сопряженных ацетиленовых связей или при сопряжении этиленовой и ацетиленовой связей. В этом случае в качестве промежуточных продуктов образуются диеновые соединения, которые подвергаются внутримолекулярным перегруппировкам; возможны также процессы дегидратации. Перечисленные вторичные процессы приводят, в конечном счете, к образованию сложной смеси продуктов.

Так, например, при гидрировании дивинилэтинилкарбинола образуется соответствующий диеновый спирт, который, в силу своей неустойчивости, частично изомеризуется, и образуется смесь по крайней мере трех изомерных продуктов⁵:



Аналогичные превращения, осложненные дегидратацией, наблюдаются при электровосстановлении 2,7-диметиллоктадиин-3,5-диола-2,7⁴¹.

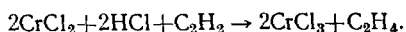
Восстановление прочих ацетиленовых соединений изучено лишь незначительно (см. табл. 3). Ацетиленовые связи, активированные полярными группами ($-\text{COOH}$; $>\text{CO}$; CH_2Br) восстанавливаются на капельном ртутном катоде при потенциалах значительно более положительных, чем ениновые углеводороды.

Интересные процессы гидродимеризации наблюдаются при электровосстановлении ацетилендикарбоновой кислоты и ее моноэтилового эфира¹⁵. Механизм этой реакции рассмотрен ранее.

5. КОСВЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

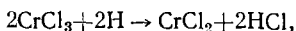
В литературе описан ряд процессов, в которых предлагается косвенное использование электрохимических процессов для осуществления селективного восстановления ацетиленовых соединений до этиленовых.

Например, предлагалось применить электролиз для получения высокоактивной цинковой губки, которая применяется в качестве восстановителя для ряда ацетиленовых соединений⁵². Считается возможным применение для восстановления винилацетилена до бутадиена амальгамы натрия²⁶, легко получаемой электролитическим путем. Однако наиболее эффективным селективным восстановителем ацетиленовых связей является хлорид двухвалентного хрома¹. Например, восстановление ацетилена этим реагентом может быть представлено уравнением:



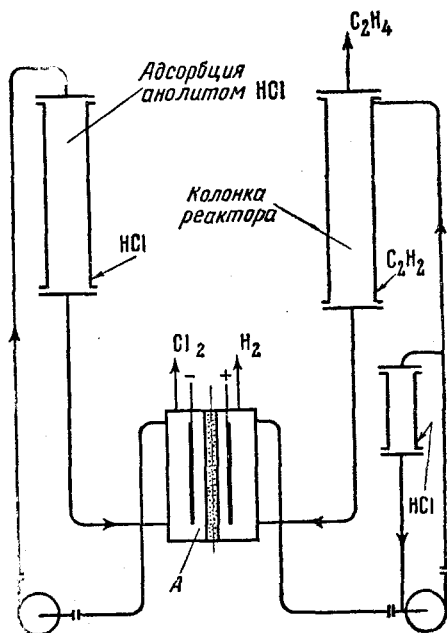
Хлорид двухвалентного хрома переходит соответственно в соединение трехвалентного хрома, которое легко электрохимическим путем

может быть переведено снова в двухвалентное состояние. Предложена конструкция электролизера, в котором катодный процесс заключается в регенерации соединений двухвалентного хрома:



а анодный процесс — в получении газообразного хлора. Electroдами служат графитовые стержни. При катодной плотности тока 7,8—9,3 А/дм² и температуре 20—25° восстановление соли хрома протекает с выходом по току до 90%⁵³⁻⁵⁶.

На рисунке представлена схема технологического процесса восстановления ацетилена в этилен. Электролизер А представляет собой закрытую камеру, разделенную пористой диафрагмой. Анолит циркулирует по системе под действием насоса через абсорбционную колонку, где благодаря абсорбции HCl восполняются потери хлорида за счет выделения газообразного хлора. Католит подобным образом проходит через другую абсорбционную колонку, где поглощается хлористый водород в количестве, достаточном для компенсации его потерь из-за миграции через диафрагму в анолит. Католит насосом подается в реактор, где ацетилен непрерывно восстанавливается хлоридом двухвалентного хрома. Католит из реактора с уменьшенным содержанием хлорида двухвалентного хрома возвращается в электролизер. Описанный метод был использован для восстановления ацетилена в этилен^{53,57}, диацетилена⁵⁸ и винилацетилена⁵⁹ в дивинил. Однако малая скорость взаимодействия хлорида двухвалентного хрома с ацетиленовыми соединениями не позволила создать достаточно эффективной аппаратуры, вследствие чего этот метод не нашел заметного промышленного применения.



* * *

Из обзора следует, что электрохимическим путем осуществлено восстановление многочисленных ацетиленовых соединений. Продуктами их электровосстановления являются как этиленовые, так и предельные производные.

Особого внимания с препаративной точки зрения заслуживает возможность осуществления электрохимическим путем частичного гидрирования ацетиленовой связи до этиленовой на серебряном или медно-серебряном катоде при контролируемом потенциале.

Электролиз может быть с успехом применен для регенерации соединений двухвалентного хрома, являющихся эффективными препаратами для селективного восстановления ацетиленовых связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский, Труды Восточно-Сибирского филиала АН СССР, 1956, вып. 4, 67.
2. Р. А. Карлова, И. П. Твердовский, Сборник трудов ГИПХ по физической химии, 1959, вып. 42, 224.

3. А. И. Шлыгин, Труды четвертого совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 332.
4. А. В. Шашкина, Вестн. МГУ, серия матем., механ., астроном., физ., химии, 1958, № 5, 135.
5. А. И. Лебедева, ДАН, 42, 71 (1944).
6. А. И. Лебедева, ЖОХ, 18, 1161 (1948).
7. А. И. Лебедева, Г. А. Мишина, ЖОХ, 25, 1507 (1955).
8. А. И. Лебедева, С. г., 42, 70 (1944).
9. А. И. Лебедева, Докторская диссертация, ЛХТИ, Ленинград, 1945.
10. S. Wawzonek, D. Wearing, J. Am. Chem. Soc., 81, 2067 (1959).
11. H. Laitinen, S. Wawzonek, Там же, 64, 1765 (1942).
12. M. Stackelberg, W. Starke, Ztschr. 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. J. Rosenthal, J. Hayes, A. Martin, Ph. Elving, J. Am. Chem. Soc., 80, 3050 (1958).
16. А. Л. Маркман, Е. Г. Чикызова, Труды Среднеазиатского политехнического ин-та, 1950, вып. 2, 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, 1936, вып. 4, 101.
22. А. И. Лебедева, Кандидатская диссертация, ЛХТИ, Ленинград, 1936.
23. О. Попов, Д. Сокольский, ДАН, 105, 731 (1955).
24. А. И. Лебедева, Р. А. Бакиш, Авт. свид. 59861, свод изобретений СССР, 4, 1941, Госпланиздат.
25. K. McElroy, Ам. пат. 1253617 (1918); С. А., 12, 703 (1918).
26. А. Л. Клебанский, М. Еленевский, В. Чугунов, ЖОХ, 17, 1436 (1947).
27. А. Л. Клебанский, 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, Бюл. изобр., 1946, № 5, 13.
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. Японск. пат. 8378 (1950); С. А., 52, 15311i (1958).
34. С. В. Лебедев, А. И. Гуляева, А. Л. Васильев, ЖОХ, 5, 1421 (1935).
35. А. Е. Фаворский, А. П. Головчанская, Бюлл. Всес. хим. об-ва им. Менделеева, 1939, № 6, 2.
36. Н. И. Азербайев, 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. Азербайев, ЖОХ, 15, 412 (1945).
43. J. Kato, M. Sakuma, T. Yamada, J. Electrochem. Soc. Japan, 25, 331 (1957).
44. Англ. пат. 501015; С. А., 33, 5874⁴ (1939).
45. Франц. пат. 834111; С. А., 33, 3393⁷ (1939).
46. Ам. пат. 711565 (1902).
47. K. Campbell, E. Young, J. Am. Chem. Soc., 65, 965 (1943).
48. J. Billitzer, A. Coehn, Ztschr. Elektrochem., 7, 683 (1910).
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; Бюл. изобр., 1943, № 2—3, 16.
52. W. Eckardt, US. Bur. of Mines Inform. Cir. N., 7466 (1948).
53. W. Barker, D. Kennedy, Trans. Electrochem. Soc., 92, 391 (1947).
54. Ам. пат. 2324002 (1943); С. А., 38, 28⁹ (1944).
55. Канад. пат. 402960 (1952); С. А., 36, 2480⁶ (1942).
56. Англ. пат. 544608 (1942); С. А., 36, 6423⁶ (1942).
57. Японск. пат. 4356 (1950); С. А., 47, 3327^c (1953).
58. Герм. пат. 540003 (1932); С. 1932, I, 581.
59. Англ. пат. 489096 (1938); С. А., 32, 7929 (1938).
60. J. Billitzer, Ztschr. f. Elektrochem., 7, 959 (1901).
61. J. Billitzer, Monats., 23, 199 (1902).