

УДК 541.138 : 547

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
СОЛЬВАТИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ,  
ГЕНЕРИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ**

*Аллатова Н. М., Забусова С. Е., Томилов А. П.*

Обзор посвящен восстановлению органических соединений сольватированными электронами, генерированными катодно. Рассмотрены общие условия, необходимые для электрохимического получения сольватированных электропров, и системы, где такой процесс возможен. Обсуждены особенности реакций органических соединений с сольватированными электронами по сравнению с другими способами восстановления.

Рассмотрены конкретные данные по восстановлению сольватированными электронами отдельных классов трудновосстанавливаемых веществ ароматических и непредельных соединений, кетонов, а также производных карбоновых кислот — амидов, нитрилов и эфиров.

Обзор будет полезен для специалистов в области физической химии сольватированных электронов, теоретической электрохимии, электрохимии органических соединений и органического синтеза.

Библиография — 92 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	251
II. Системы для генерации сольватированных электронов электрохимическим путем	252
III. Реакции сольватированных электронов с растворителем	256
IV. Особенности процессов восстановления органических веществ сольватированными электронами, генерированными катодно	257
V. Восстановление отдельных классов органических веществ сольватированными электронами	261

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Среди разнообразных методов электрохимического синтеза органических соединений в последние годы начинает находить применение восстановление генерированными катодно сольватированными электронами.

Сольватированные электроны в жидкой фазе могут быть получены различными методами, среди которых основными являются радиационнохимический, фотохимический, фотоэлектрохимический, через атомарный или молекулярный водород, растворение щелочных металлов и катодная генерация. Однако не все из этих методов пригодны для preparативного восстановления органических соединений. Наиболее универсальным способом получения сольватированных электронов является радиационно-химический. В системах на основе самых разнообразных растворителей [1] получают сольватированные электроны благодаря отрыву электронов от молекул, ионов или атомов под действием рентгеновского или гамма-излучения, а также быстрых электронов. При фотохимической генерации сольватированные электроны образуются под действием света на вещества — доноры электронов.

Однако в двух названных способах наряду с сольватированными электронами возникают радикалы и ионы, быстро реагирующие с электронами, что мешает использованию этих способов генерации для preparативного восстановления органических соединений. Нестабильные системы возникают и при получении электронов фотоэлектрохимически [2].

При пропускании смеси молекулярного и атомарного водорода через водные растворы щелочи с  $\text{pH}$  выше 12 образуются гидратированные

электроны ( $e_r$ ) [3—5]:



В жидким аммиаке проходит реакция молекулярного водорода с амидным анионом:



где  $e_c^-$  — сольватированный электрон. Процесс протекает при больших давлениях водорода и высоких концентрациях амида калия [5—8]. Однако реакции с водородом имеют ограниченную область применения, так как известны только для воды и аммиака и требуют сложного аппаратурного оформления.

Для восстановления органических соединений сольватированными электронами удобнее использовать растворение щелочных металлов и электрохимическую генерацию. Эти методы позволяют создать системы, где сольватированные электроны стабильны. Во многих случаях электролиз дает возможность регулировать концентрацию электронов и многократно повторять процесс. Применение катодной генерации позволяет избежать опасной работы со щелочными металлами. Основные ограничения генерации связаны, во-первых, с применением проводящей среды, т. е. с использованием электролитов и растворителя с достаточно большой диссоциирующей способностью, и, во-вторых, с необходимостью работать в среде, устойчивой к катодному восстановлению.

## II. СИСТЕМЫ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПУТЕМ

Электрохимическая генерация сольватированных электронов протекает при очень отрицательных потенциалах. В табл. 1 сопоставлены значения стандартного равновесного потенциала электронного электрода с аналогичными величинами для других электродов. Электронным электродом условно называют инертный металлический электрод, электроны в котором ( $e_m^-$ ) находятся в равновесии с сольватированными электронами в растворе.

Из данных табл. 1 следует, во-первых, что потенциалы электронного электрода близки к потенциалам щелочных металлов, т. е. восстановительная способность сольватированных электронов сопоставима с восстановительной способностью самых сильных из известных в настоящее время восстановителей.

В случае жидкого аммиака уменьшение разности стандартных потенциалов электронного и водородного электродов обусловлено более высокой энергией образования иона аммония из иона водорода по сравнению с энергией образования иона гидроксония в воде. Во-вторых, катодную генерацию электронов можно провести лишь в системах, где ни растворитель, ни фоновые соли не подвергаются прямому восстановлению до очень отрицательных потенциалов. Несмотря на жесткость этого требования, электрохимическую генерацию сольватированных электронов можно осуществить в целом ряде систем, классификация которых представлена в табл. 2.

Чаще всего для катодной генерации электронов используют системы, где сольватированные электроны химически устойчивы. Это системы в жидким аммиаке, гексаметилфосфортриамиде, аминах и простых эфирах (группа А). Противоионами в системах этой группы являются, как правило, катионы щелочных металлов, хотя в жидким аммиаке при низких температурах можно использовать соли алюминия, магния, тетразамещенного аммония и др. В системах подгруппы А-1 термодинамически выгоднее, чтобы на твердых электродах протекала катодная генерация сольватированных электронов, т. е. выход электрона из металла в раствор  $e_m^- \rightarrow e_c^-$ , а не осаждение щелочного металла  $M^+ + e_m^- \rightarrow M$ . По этой же причине не протекает объемная реакция восстановления катионов

Таблица 1

Стандартные равновесные потенциалы ( $\phi_0$ , В) [9]

$e_c^- \rightleftharpoons e_m^-$	$Na \rightleftharpoons Na^+ + e_m^-$	$K \rightleftharpoons e_m^- + K^+$	$Rb \rightleftharpoons Rb^+ + e_m^-$	$Cs \rightleftharpoons Cs^+ + e_m^-$	$Li \rightleftharpoons Li^+ + e_m^-$
----------------------------------	--------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

Вода (н. в. э. в воде, 25° С)

-2,77÷-2,88 | -2,714 | -2,924 | -2,925 | -2,923 | -3,045

Аммиак (н. в. э. в аммиаке, 25° С)

-1,95 | -1,89 | -2,04 | -2,06 | -2,08 | -2,34

Гексаметилфосфортиамид (нас. к. э. в воде, 5,5° С)

-3,02÷-3,05 | -2,92 | -3,04 | -3,00 | -2,96 | -3,21

Примечание. н. в. э. — нормальный водородный электрод; нас. к. э. — насыщенный каломельный электрод.

Таблица 2

## Классификация систем, пригодных для катодной генерации сольватированных электронов [10]

А Стабильность сольватированных электронов		Б Нестабильность сольватированных электронов	
A-1	A-2	B-1	B-2
Жидкий аммиак, гексаметилфосфортиамид Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>	метиламин, глим*, диглим <sup>2*</sup> , этилендиамин, Li <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>	гексаметилфосфортиамид, диметилсульфоксид, диглим NaAlk <sub>4</sub> <sup>+</sup>	гексаметилфосфортиамид — вода (спирт), диглим — вода NaAlk <sub>4</sub> <sup>+</sup>

\* Глим — 1,2-диметоксэтан; <sup>2\*</sup> диглим — диметиловый эфир дигиленгликоля.

фона сольватированными электронами  $M^+ + e_c^- \rightarrow M$ . Как следует из табл. 1, для жидкого аммиака и гексаметилфосфортиамида стандартный равновесный потенциал электронного электрода положительнее потенциала литиевого электрода и близок к потенциалам других щелочных металлов. В реальных условиях катодной генерации образуются разбавленные ( $10^{-5}$  —  $10^{-2}$  моль/л) растворы сольватированных электронов, что сдвигает равновесный потенциал электронного электрода в положительную сторону на 0,1—0,3 В. В случае гексаметилфосфортиамида в том же направлении действует связывание электронов катионами всех щелочных металлов за исключением лития в прочные непарамагнитные ассоциаты  $M^+ \dots 2e^-$  [10]. Ожидаемое благодаря этому соотношение потенциалов позволяет предположить термодинамическую предпочтительность генерации по сравнению с осаждением щелочного металла.

В системах подгруппы А-2 реакции восстановления термодинамически невыгодны для катионов не всех щелочных металлов. Как правило, в растворах солей натрия происходит электролитическое осаждение металла, а в растворах солей лития, рубидия, цезия — катодная генерация электронов. Системы с солями калия занимают промежуточное положение.

Все растворители группы А термодинамически неустойчивы к воздействию высоких катодных потенциалов и сольватированных электронов. Однако в этих системах восстановление растворителя на электроде и химическая реакция растворителя с сольватированными электронами в объеме кинетически заторможены (см. ниже).

К системам группы Б относятся растворы солей тетраалкиламмония (главным образом, тетрабутиламмония) в аprotонных (подгруппа Б-1) или смесях аprotонного и протонного растворителей (подгруппа Б-2). В таких системах существует кинетическое торможение катодного восстановления компонентов раствора на электроде, в то время как химическая реакция электрохимически генерированных электронов с каким-либо компонентом раствора протекает с относительно высокой скоростью.

Таблица 3

Физические свойства растворителей [10]

Растворитель	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$E (T, ^\circ\text{C})$	$\eta, \text{ сПз} (T, ^\circ\text{C})$	DN	AN
Аммиак	-77,7	-33,4	20,0 (-34)	0,2558 (-34)	59,0	—
Метиламин	-92,5	-6,7	12,7 (-22,8)	0,353 (-22,8)	—	—
Этиламин	-81,0	16,6	5,9 (20)	—	55,5	—
Этилендиамин	11,0	116,5	12,9 (25)	1,54 (25)	55,0	—
Тетрагидрофуран	-65,0	64—65	7,4 (25)	0,764 (25)	20,0	8,0
Гексаметилфосфортриамид	7,2	232	29,0 (25)	3,1 (25)	38,8	10,6
Тиогексаметилфосфортриамид	29,0	94 (130 Н/м <sup>2</sup> )	39,5 (30)	5,55 (30)	—	—
Глим	-58,0	82—85	7,2 (25)	0,455 (25)	24,0	10,2
Диглим	—	161—163	7,2 (25)	2,0 (20)	—	10,2
Вода	0	100	78,5 (25)	1,01 (20)	18,0 (33)	54,8
Этанол	-114,5	78,3	24,3 —	1,08 —	—	37,4
Метанол	-97,5	64,5	32,6 —	0,55 —	19,0	41,3

Обозначения:  $E$  — диэлектрическая постоянная;  $\eta$  — вязкость; DN — донорное число; AN — акцепторное число.

Электроны исчезают при взаимодействии с катионами соли или молекулами растворителя.

Как следует из табл. 2, вопрос об участии сольватированных электронов в процессах восстановления может вставать не только при использовании жидкого аммиака и подобных ему растворителей, но и в системах со значительным содержанием доноров протонов.

Пригодность систем, представленных в табл. 2, для восстановления органических соединений сольватированными электронами, генерированными катодно, определяется в первую очередь соотношением скоростей реакций электронов с органическим соединением и с компонентами раствора. Очевидно, что все системы группы А пригодны для этой цели. В табл. 3 приведены некоторые физико-химические характеристики растворителей, представленных в табл. 2. Сочетание средних значений диэлектрических постоянных с высокими донорными числами обеспечивает жидкому аммиаку и гексаметилфосфортриамиду хорошую диссоциацию фоновых солей и, следовательно, неплохую проводимость растворов (до  $10^{-3}$  —  $10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>). К преимуществам жидкого аммиака следует также отнести простоту его очистки. Однако применение этого растворителя требует повышения давления или понижения температуры. Высокая температура кипения гексаметилфосфортриамида позволяет применять его при обычных условиях, однако очистка гексаметилфосфортриамида очень трудоемка [11], а токсичность этого растворителя требует особых мер предосторожности при работе с его растворами [10, 12, 13].

Среди систем подгруппы Б только растворы в диметилсульфоксиде не годятся для электросинтеза с помощью сольватированных электронов, поскольку диметилсульфоксид является эффективным акцептором сольватированных электронов [1].

Важно отметить, что сольватированные электроны могут быть генерированы в смесях, содержащих значительные количества донора протонов, т. е. по существу в смешанных растворителях [14]. Сольватация в таких смесях должна иметь гетероселективный характер: катионы сольватируются аprotонным, а анионы — протонным компонентом. Это обеспечивает растворимость и диссоциацию фоновых солей. Сольватационная способность протонного компонента распространяется также на сольватированный электрон. Четко выраженная гетероселективная сольватация, например, в смеси гексаметилфосфортриамида с водой или спиртом, должна приводить к увеличению термодинамической вероятности катодной генерации электронов. Сильная сольватация катионов гексаметилфосфортриамидом затрудняет протекание конкурирующего

с генерацией восстановления катиона фоновой соли, а сильная сольватация электронов протонным растворителем облегчает электрохимическую генерацию электронов.

Обычно вода и алифатические спирты с трудом восстанавливаются в аprotонных растворителях даже на платине. На рис. 1 представлены циклические вольтамперные кривые в растворе хлористого лития в смесях гексаметилфосфортриамида с этиловым спиртом [15]. Увеличение силы тока при больших по абсолютной величине отрицательных значениях потенциала отвечает генерации сольватированных электронов. Пик, отвечающий катодному восстановлению спирта, появляется лишь при его концентрации 50 мол. %.

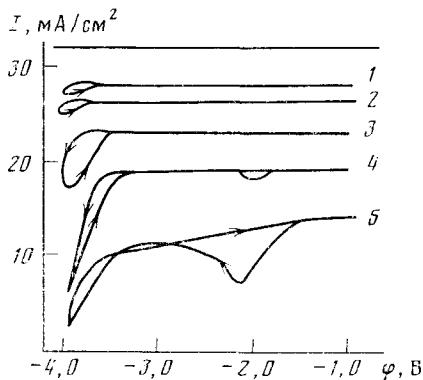


Рис. 1. Циклическая вольтамперная кривая (3,3 мВ/с) для платинового электрода в растворе хлористого лития (0,5 моль/л) в смеси гексаметилфосфортриамида — этиловый спирт; концентрация спирта: 1 — 0; 2 — 14; 3 — 35; 4 — 50; 5 — 67 мол. % [15]; ( $\text{Ag}/0,1$  моль/л  $\text{Ag}^+$ )

Для более надежного подавления электродного восстановления протонного компонента нужно использовать металлы с высоким перенапряжением водорода (ртуть, амальгамы), а также применять в качестве фона соли тетрабутиламмония. Эти соли не только труднее всего разряжаются с образованием амальгам, но также резко тормозят катодный разряд воды. Торможение можно объяснить адсорбируемостью

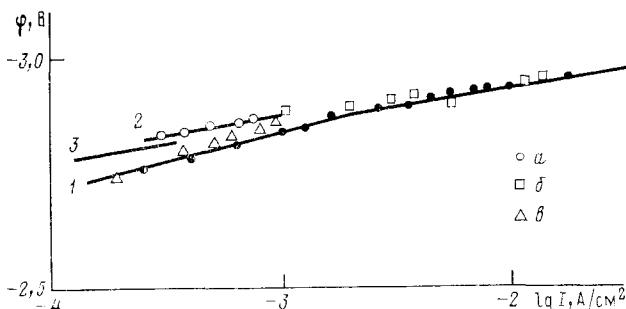


Рис. 2. Зависимость потенциала  $\varphi$ , В (нас. к. э.) от плотности тока ( $I$ ,  $\text{A}/\text{cm}^2$ ) в растворах тетрафторбората тетрабутиламмония (0,1 моль/л) при 25°C: 1 — амальгамированная медь (а, б) в смеси гексаметилфосфортриамида с водой (а) и с этиловым спиртом (б), ртуть в смеси гексаметилфосфортриамида с водой (б); 2 — ртуть в гексаметилфосфортриамиде; 3 — медь в гексаметилфосфортриамиде [14]

катиона на ртути, приводящий к экранированию поверхности, и снижением концентрации воды в приэлектродном слое из-за преимущественной сольватации катионов тетрабутиламмония органическим компонентом смешанного растворителя.

На рис. 2 представлены катодные поляризационные кривые, снятые в смесях 2 объемных частей гексаметилфосфортриамида с 1 объемной частью воды или этилового спирта, что соответствовало содержанию аprotонного компонента 17 и 42 мол. % соответственно. Согласно спектральным данным [16], такой состав смеси с водой еще обеспечивает преимущественную сольватацию электрона водой.

Таблица 4

Константы скорости реакции ( $k$ ) сольватированных электронов с водой и спиртами

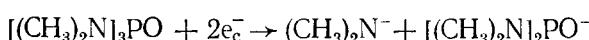
растворитель	Акцептор электрона	$k$ , л/моль·с	Ссылка
Вода	$\text{H}_2\text{O}$	16	[1]
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$4,7 \cdot 10^3$	[19]
Этилендиамин	$\text{H}_2\text{O}$	24,7	[20]
Тяжелая вода	$\text{D}_2\text{O}$	1,25	[1]
Вода	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\leq 1 \cdot 10^3$	[21]
Вода	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20	[21]

Как следует из кривой 1 рис. 2, катодный процесс в смесях протекает при очень отрицательных потенциалах. Потенциалы во всех системах измерены относительно нас. к. э. в воде. Согласно [17], межфазные скачки этиловый спирт/вода и гексаметилфосфортиамид/вода составляют 30 и 150 мВ соответственно. Вероятно межфазные скачки между исследованными системами и водой не превышают 100–150 мВ, что не внесет качественных изменений в наблюдаемую картину. Катодный процесс, отвечающий кривой 1, может соответствовать нескольким реакциям: разряду донора протонов, разряду катиона тетрабутиламмония с образованием амальгамы и электрохимической генерации электронов. Первому предположению противоречит близость потенциалов для смесей с водой и спиртом (кривая 1, а, б). Кроме того, потенциалы кривой 2, снятой в гексаметилфосфортиамиде без воды или спирта, близки к потенциалам в смесях, содержащих донор протонов. Кривая 3, соответствующая катодному процессу на медном электроде в гексаметилфосфортиамиде, практически совпадает с кривой для ртутного электрода и это позволяет отбросить гипотезу о разряде катиона и считать, что катодный процесс представляет собой электрохимическую генерацию сольватированных электронов.

Возможность использования протонных сред для восстановления органических соединений сольватированными электронами тесно связана с высокой селективностью реакций сольватированных электронов. Наряду с восстановлением трудновосстанавливаемых соединений сольватированные электроны лишь очень медленно выделяют водород из целого ряда веществ, содержащих активный водород. Именно малая скорость восстановления воды и алифатических спиртов сольватированными электронами позволяет их использовать в качестве доноров протонов при восстановлении органических веществ. Согласно данным [18], вода в растворах перхлоратов натрия и лития в гексаметилфосфортиамиде не реагирует с сольватированными электронами до ее концентрации 0,1 моль/л. В табл. 4 приведены константы скорости реакции сольватированных электронов с водой и спиртами в различных средах.

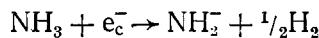
### III. РЕАКЦИИ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ С РАСТВОРИТЕЛЕМ

Реакция сольватированных электронов с органическими соединениями протекает параллельно с их реакцией с молекулами растворителя. Все системы, где сольватированные электроны довольно устойчивы, метастабильны и со временем разлагаются из-за химической реакции сольватированных электронов с растворителем. Такая реакция, как правило, является катализической и ускоряется примесями, стенками аппаратуры и продуктами реакции, что затрудняет количественное изучение этого взаимодействия. Сведения, имеющиеся в литературе, немногочисленны. Присоединение двух электронов к молекуле гексаметилфосфортиамида приводит к образованию диметиламид-аниона и диамидофосфит-аниона [22]:



В хорошо очищенных растворах именно эта реакция определяет стабильность сольватированных электронов. Время, за которое исчезала окраска сантимолярного раствора электронов на фоне перхлората натрия в гексаметилфосфортиамиде, составляло 4 ч при 25°С и 24 ч при 5°С [23].

В очень чистых растворах в жидким аммиаке реакция протекает медленно, особенно при температуре –33°С и ниже.



С повышением температуры и под действием катализаторов реакция ускоряется. Катализаторами являются платиновая чернь, окислы железа, стенки ячейки, продукты реакции электронов с примесями. Реакция сольватированных электронов с жидким аммиаком может быть более тесно связана с реакцией восстановления органического соединения. Так, при восстановлении окиси этилена в жидким аммиаке сольватированными электронами, полученными растворением щелочноземельных металлов, образуется амидоалкоголят, например  $\text{NH}_2\text{CaOC}_2\text{H}_5$  [24].

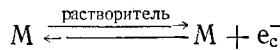
В [15] изучено восстановление тетрагидрофурана сольватированными электронами, генерированными катодно в гексаметилфосфортиамиде. В отсутствие донора протонов восстановление эфира не происходит. При содержании 50 мол.% этилового спирта тетрагидрофуран превращается в смесь  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5$  и  $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ . При восстановлении простых эфиров с одним ароматическим радикалом в первую очередь происходит гидрирование кольца. Так, в смеси этилового спирта (67 мол.%) с гексаметилфосфортиамидом на фоне хлористого лития анизол восстанавливается до метоксициклогексана [25].

Возможность восстановления простых эфиров в присутствии примесей — доноров протонов следует учитывать при их использовании для катодной генерации электронов.

#### IV. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ СОЛЬВАТИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ, ГЕНЕРИРОВАННЫМИ КАТОДНО

Сольватированные электроны являются исключительно сильным восстановительным агентом. Для их электрохимической генерации требуются высокие отрицательные потенциалы, поэтому генерацию сольватированных электронов нельзя проводить в присутствии легко восстанавливющихся веществ. В связи с этим сольватированными электронами целесообразно восстанавливать вещества, требующие для своего восстановления достаточно высоких потенциалов.

Чаще всего для восстановления органических соединений сольватированными электронами, генерированными катодно, применяют системы, в которых сольватированные электроны стабильны. Для этой цели используют вещества, растворяющие щелочные металлы с образованием сольватированных катионов  $M^+$  и электронов:



Взаимосвязь между растворимостью щелочного металла в данном растворителе и термодинамической возможностью проведения в нем катодной генерации электронов выражается уравнением Макишимы [26]:

$$\varphi_{M/M^+}^0 - \varphi_{e_c^-}^0 = - \frac{RT}{F} \ln a_{M^+} a_{e_c^-}^-$$

где  $\varphi_{M/M^+}^0$  — стандартный потенциал щелочного металла, а  $\varphi_{e_c^-}^0$  — стандартный потенциал электронного электрода,  $a_{M^+}$  и  $a_{e_c^-}^-$  — соответствующие активности в растворе, насыщенном по щелочному металлу. Из уравнения Макишимы видно, что чем выше растворимость щелочного металла, тем больше разность стандартных потенциалов, т. е. тем тер-

Таблица 5

Растворимость щелочных металлов и возможность катодной генерации сольватированных электронов в различных средах [10]

Растворитель	Растворимость щелочных металлов	Катодные процессы в растворах солей соответствующих металлов
Жидкий аммиак	хорошо растворимы все щелочные металлы (более 10 молей на 1000 г растворителя)	в растворах солей всех щелочных металлов — катодная генерация электронов
Метиламин	$[Li]=7,4$ моль/л* $[Na]=4 \cdot 10^{-3}$ моль/л $[K]=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Cs — растворим	соли: Li — генерация электронов; Na — осаждение металла K — генерация + осаждение Cs — генерация электронов
Этиламин	Li — растворим	соли Li — генерация электронов
Глим	$Li \left. \right\} \begin{matrix} \\ \end{matrix}$ растворимы $Na \left. \right\} \begin{matrix} \\ \end{matrix}$ нерастворимы $K \left. \right\} \begin{matrix} \\ \end{matrix}$ $Rb \left. \right\} \begin{matrix} \\ \end{matrix}$ растворимы $Cs \left. \right\} \begin{matrix} \\ \end{matrix}$	соли: $Li \left. \right\} \begin{matrix} \\ \end{matrix}$ генерация электронов $Na \left. \right\} \begin{matrix} \\ \end{matrix}$ осаждение металла $K \left. \right\} \begin{matrix} \\ \end{matrix}$ $Rb \left. \right\} \begin{matrix} \\ \end{matrix}$ $Cs \left. \right\} \begin{matrix} \\ \end{matrix}$
Гексаметилфосфортиамид	хорошо растворимы все щелочные металлы	$NaClO_4 + 18$ .краун-6 в растворах солей всех щелочных металлов — катодная генерация электронов
Тиогексаметилфосфортиамид	Na — нерастворим	соли Na — осаждение металла

\* —23°C.

модинамически выгоднее протекание катодной генерации по сравнению с электроосаждением щелочного металла, которое является основной реакцией, конкурирующей с генерацией электронов. Количественное использование уравнения затруднено, поскольку обычно известны лишь общие растворимости щелочных металлов в различных средах, однако, оно хорошо качественно объясняет наблюдающиеся закономерности, проиллюстрированные табл. 5.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 3 и 5 показывает, что какая-либо корреляция между физическими свойствами растворителей, с одной стороны, и их способностью растворять щелочные металлы и возможностью электрохимической генерации сольватированных электронов, с другой, отсутствуют. Так, например, при переходе от гексаметилфосфортиамида к тиогексаметилфосфортиамиду (при замене кислорода на серу) растет диэлектрическая постоянная и дипольный момент. Однако при этом среда теряет способность растворять щелочные металлы, и, соответственно, возможность электрохимической генерации сольватированных электронов, что можно связать с уменьшением сольватации ионов щелочного металла при переходе к тио-производному. Хотя определяющее влияние на процессы растворения щелочных металлов и катодной генерации электронов должна оказывать сольватирующая способность среды как по отношению к катиону, так и по отношению к электрону, однако обычно основное влияние оказывает сольватация катионов. Из табл. 3 и 5 видно, что жидкий аммиак и гексаметилфосфортиамид, сильнее всего растворяющие щелочные металлы, имеют высокие значения донорных чисел, которые сочетаются с относительно высокими значениями диэлектрических постоянных. Рост энергии сольватации катионов смещает равновесный потенциал щелочного металла в растворе собственных ионов к более отрицательным значениям и тем самым увеличивает термодинамическую вероятность катодной генерации сольватированных электронов. Этому способствует

Таблица 6

Коэффициенты диффузии сольватированных электронов ( $D$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$ ) в жидким аммиаке, воде и гексаметилфосфортиамиде

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	Метод определения	$10^4 \cdot D, \text{см}^2/\text{с}$	$10^8 \cdot D \cdot \eta, \text{см}^2 \text{с} \text{Пз}/\text{с}$	$D/D_{\text{Na}^+}$	Ссылки
Жидкий аммиак	-36,0	хронопотенциометрическое анодное окисление электронов	1,45	—	—	[27]
Вода	комн.	измерение электропроводности и чисел переноса радиационнохимический метод, измерение электропроводности радиационнохимический метод, кривые релаксации тока	1,74 0,49 0,14	4,45 4,90 4,59	6,7 3,7 10,0	[28,29] [21] [30,31]
Гексаметилфосфортиамид	комн.					

как использование растворителей с высокими значениями донорных чисел, так и связывание катионов специальными комплексообразователями, крипратами и краун-эфирами. Такое комплексообразование способствует протеканию генерации в системах, где без добавки осаждается щелочной металл (табл. 5).

При добавлении органического вещества в систему, где может происходить катодная генерация сольватированных электронов, в общем случае на стационарных поляризационных кривых может наблюдаться следующая картина: в области низких плотностей тока и не очень отрицательных потенциалов будет проходить прямое восстановление органического соединения на электроде. При определенных условиях наступает торможение этого процесса, приводящее к резкому сдвигу потенциала в сторону отрицательных значений, что вызывает начало процесса генерации (см. ниже рис. 6). Предельный ток электродного восстановления органического соединения может быть диффузионным (по доставке органического вещества) или пассивационным (изменение состояния поверхности электрода из-за образования продуктов осмоляния органических соединений или пленок гидроокисей катионов фоновых солей). При потенциалах генерации добавка восстанавливается двумя параллельными путями: непосредственно на электроде со скоростью, отвечающей предельному току, и в результате химической реакции с сольватированными электронами. Скорость прямого восстановления в области генерации не зависит от потенциала. При увеличении тока генерации доля прямого восстановления снижается. В случае многих органических соединений электродное восстановление затруднено по кинетическим причинам, и основная часть вещества восстанавливается по реакции с сольватированными электронами.

Одним из преимуществ восстановления органических соединений электронами, полученными электрохимически, является возможность использовать большие плотности тока, чем при прямом катодном восстановлении. Это обусловлено, во-первых, высоким значением коэффициента диффузии сольватированных электронов. Соответствующие величины для воды, аммиака и гексаметилфосфортиамида представлены в табл. 6. Как видно, сольватированные электроны в несколько раз подвижнее обычных ионов (механизм движения, близкий к эстафетной подвижности по Гrottусу). Следует отметить, что вальденовское произведение (произведение коэффициента диффузии на вязкость растворителя) примерно постоянно для трех растворителей. Это обстоятельство можно использовать при оценке величин для растворителей с неизвестной подвижностью сольватированного электрона.

Вторым фактором, обеспечивающим быстрый отвод сольватированных электронов от электрода, является интенсивная конвекция, обусловленная уменьшением плотности раствора у поверхности катода. Это

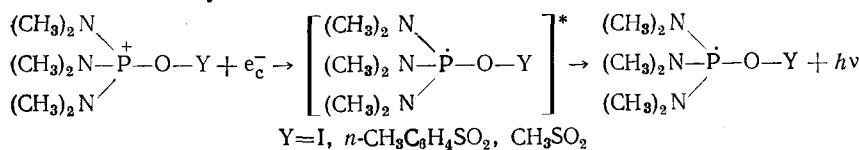
явление связано с увеличением объема раствора при введении в него электронов. В отличие от электроэстрикции, сопровождающей сольватацию обычных ионов, образование сольватированных электронов дает прирост объема 65–95 мл/моль для жидкого аммиака [5] и ~80 мл/моль для гексаметилфосфортриамида [32]. Плотности тока генерации сольватированных электронов могут в 2500 и более раз превышать токи диффузии органических соединений к электроду, что было продемонстрировано в работе [33] при восстановлении антрацена.

Особенностью реакций сольватированных электронов с органическими веществами, является хемилюминесценция. Свечение возникает синхронно с катодной генерацией сольватированных электронов и может быть очень интенсивным.

Одну группу реакций, сопровождающихся хемилюминисценцией, составляют реакции сольватированных электронов с органическими катионами и катион-радикалами с образованием нейтральных радикалов или молекул.

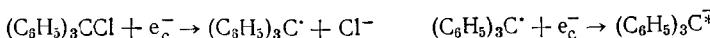
Так, методом циклической вольтамперометрии с одновременной регистрацией спектров свечения было показано, что *N,N,N',N'*-тетраметил-*пара*-фенилендиамин не претерпевал прямого катодного восстановления в растворе перхлората натрия в гексаметилфосфортиамиде, но мог быть обратимо окислен до катион-радикала, который при реакции с сольватированными электронами дает возбужденную молекулу *N,N,N',N'*-тетраметил-*пара*-фенилендиамина, переходящую в основное состояние с испусканием кванта света [34, 35]. Аналогичные результаты были получены [36] с *N,N,N',N'*-тетраметилбензидином, *N,N*-диметил-анизидином и другими производными аминов, которые образуют стабильные катион-радикалы.

Авторы работы [37], проводя в гальваниостатическом импульсном режиме электролиз тщательно очищенных растворов солей различных щелочных металлов в гексаметилфосфортиамиде без разделения катодного и анодного пространств также наблюдали свечение. Авторы предположили, что хемилюминисценция обусловлена реакцией сольватированных электронов с псевдо-фосфониевым катионом, который дает нейтральный радикал в возбужденном состоянии, переходящий в основное состояние с испусканием кванта света:



Производное иода образовывалось при реакции с растворителем элементарного иода, выделившегося в растворе иодистого калия на аноде, а два другие соединения получали при добавлении в раствор хлористого тозила и хлористого мезила соответственно.

Ко второй группе процессов, сопровождающихся испусканием света, относятся реакции восстановления нейтральных молекул с одновременной диссоциацией исходной молекулы. В таких процессах образование возбужденного состояния часто происходит на стадии присоединения второго электрона уже после диссоциативного одноэлектронного восстановления [36]:

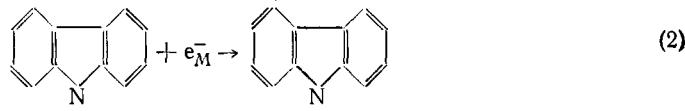
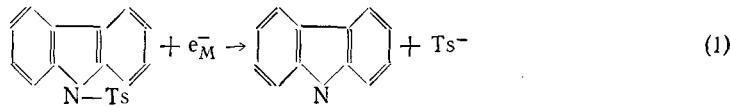


К этому типу реакций относится и реакция восстановления N-толуолсульфонилкарбазола, рассмотренная ниже, а также реакции восстановления бензилхлорида и дифенилметилхлорида [35].

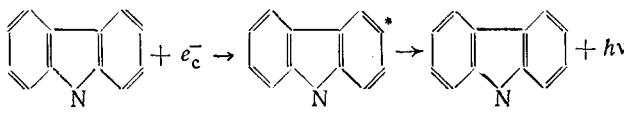
Интересно сравнить процесс прямого катодного восстановления с процессом восстановления этого же вещества сольватированными электронами. Так, псевдо-фосфоневые катионы, образующиеся в растворах в гексаметилфосфортриамиде иода, хлористого тозила и хлористого мезила, восстанавливаются при потенциалах положительнее более чем

на 2,5 В потенциала генерации сольватированных электронов, что дает невозбужденные частицы [37].

Аналогично этому N-тозилкарбазол восстанавливается на электроде без свечения при потенциале положительнее потенциала генерации сольватированных электронов на 0,8 В:

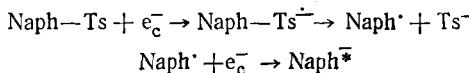


Как всегда, хемилюминисценция появляется при достижении потенциала генерации сольватированных электронов. Она была обусловлена реакцией



Аналогично протекает процесс при замене гексаметилфосфортиамида на смесь аммиака с тетрагидрофураном при их объемном соотношении 2:1 [38].

Эта система похожа на систему в чистом аммиаке. Тетрагидрофуран обеспечивает растворимость органических соединений. Восстановление сольватированных электронами  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтотозилатов в смеси аммиака и тетрагидрофурана приводит к испусканию света [38, 39]:



Хемилюминисценцию наблюдали также при генерации сольватированных электронов в растворе перхлората натрия в гексаметилфосфортиамиде, содержащем производные 9-хлорфлуорена [34].

Таким образом, исследование хемилюминисценции является полезным методом изучения механизма восстановления соединений с помощью сольватированных электронов.

## V. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОЛЬВАТИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОНОНАМИ

С препаративной точки зрения применение электрохимической генерации сольватированных электронов наиболее эффективно для восстановления веществ, которые требуют для переноса электрона высоких отрицательных потенциалов или которые вообще не восстанавливаются электрохимически. К таким соединениям относятся ароматические углеводороды, олефины, алифатические кетоны, амиды кислот и нитрилы.

### 1. Ароматические соединения

Из ароматических соединений наиболее трудновосстанавливаемым веществом является бензол. Он полярографически не активен [40] и не подвергается прямому электрохимическому восстановлению. Не происходит прямое катодное восстановление бензола в жидким аммиаке на фоне иодида калия или метилтрибутиламмония на серебряном или золотом электродах [41].

Бензол не реагирует с сольватированными электронами, полученными растворением щелочных металлов в жидким аммиаке [1]. Однако в присутствии доноров протонов под действием сольватированных электронов происходит гидрирование бензола. В табл. 7 представлены

Таблица 7  
Восстановление бензола в аprotонных средах

№ п/п	Раствори- тель	Фон	Донор протонов	$I$ , А/см <sup>2</sup> , электрод	$T$ , °C	Восстановление		Ссылки
						продукт, (%)	общий выход по то- ку, %	
1	Жидкий аммиак	NaCl	этиловый спирт 1-4 %	$2 \cdot 10^{-2}$ , платина	-33	циклогексадиен- 1,4 (98)	41*	[42]
2	ГМФА	LiCl	метило- вый спирт	платина	-	циклогексадиен- 1,4 (53) циклогексадиен- 1,3 (2) гексен (21) гексан (24)	-	[43]
3	То же	то же	этиловый спирт 67 мол. %	$9,0 \cdot 10^{-2}$ алюминий	-	циклогексадиен (23) циклогексен (10) циклогексан (67)	95 — —	[44]
4	То же	$LiClO_4$ 0,2 моль/л	вода 0,1 моль/л		-	циклогексадиен- 1,3	-	[18]
5	Метила- мин	LiCl	раствори- тель	$1 \cdot 10^{-1}$ платина	-70	циклогексен (100) циклогексадиен- 1,4 (95) циклогексен (4)	49 <sup>2*</sup> 49 <sup>3*</sup>	[45, 46]
6	Этилен- диамин	$LiCl$ 0,3 моль/л	то же	$2 \cdot 10^{-2}$ платина	+25- 27	циклогексадиен (17) циклогексен (70) циклогексан (13)	64 70	[47] <sup>2*</sup>
7	То же	$LiCl$ , 0,3 моль/л		$7 \cdot 10^{-2}$ углерод	33	циклогексадиен- 1,4 (38) циклогексан (14,4)	52,4 —	[48] <sup>3*</sup>

Примечание. <sup>1\*</sup> — избыток бензола; <sup>2\*</sup> — диафрагма; <sup>3\*</sup> — без диафрагмы. избыток бензола; <sup>4\*</sup> — диафрагма, избыток бензола;

данные различных авторов по препаративному электрохимическому восстановлению этого соединения. Из табл. 7 видно, что в некоторых случаях процесс можно провести достаточно селективно и с хорошим выходом по току. Следует, конечно, учитывать, что, как правило, данные табл. 7 получены при неполном превращении исходного вещества. Высокие выходы по току показывают, что доля побочных процессов мала. Это согласуется с результатами Шинdevольфа и Неймана [49], показавшими, что сольватированные электроны, полученные лазерным фотолизом в смеси аммиака с водой (25° С), содержащей бензол, реагируют с бензолом, гидрируя его, а не с компонентами растворителя (аммиак, вода).

Данные, представленные в табл. 7, иллюстрируют восстановление бензола в средах, типичных для электрохимической генерации сольватированных электронов. Однако добавление доноров протонов может привести к существенному восстановлению бензола в смесях воды с такими аprotонными растворителями, как диглим, этилендиамин и сульфолан (табл. 8). Можно предположить, что и в этих растворителях восстановление протекает через стадию образования сольватированного электрона. Так, например, в смеси диглим — вода процесс протекает при потенциале -3,3 В (нас. к. э.), достаточном для генерации сольватированного электрона, причем потенциал одинаков в присутствии и в отсутствие бензола.

Восстановление бензола в протонных средах

Таблица 8

№ п/п	Растворитель	Фон	Электрод	T, °C	Восстановление			Примечание	Ссылка
					продукт	%	общий выход по току, %		
1	Вода, диглим	$(C_4H_9)_4NBr$ (12 г на 80 мл р-ля)	ртуть*	25—30	циклогексадиен-1,4 циклогексан	96,3 3,7	71 —	диафрагма, избыток бензола	[50]
2	Вода <sup>2*</sup> 10 мл, этилендиамин 40 мл	$NH_4Cl$ , 2 г, $(C_6H_{13})_4N \times NBr$ 0,75 <sup>4*</sup>	графит	—	циклогексадиен-1,4 циклогексан	50 2	52 —		
3	Вода <sup>3*</sup> 35, 8 <sup>4*</sup> , сульфолан <sup>5*</sup> 52 <sup>4*</sup>	$(C_4H_9)_4NBr$ 3,7 <sup>4*</sup>	ртуть	40	циклогексадиен-1,4	98,5	70,7	диафрагма, степень превращения бензола 32,8%, гомогенный католит	[52]
4	Диэтиленгликоль 87,6 <sup>4*</sup>	$(C_4H_9)_4NBr$ 3,7 <sup>4*</sup>	ртуть	—	циклогексадиен-1,4	91,1	68,1	диафрагма, степень превращения бензола 36%; гомогенный католит	[53]
5	Изобутиловый <sup>4*</sup> спирт 87,6	$(C_4H_9)_4NBr$ 3,7 <sup>4*</sup>	ртуть	40	циклогексадиен-1,4	91,2	48,9	диафрагма, степень превращения бензола 31,8% гомогенный католит	[54]
6	Вода	$[(C_4H_9)_4N]_3SO_4$ $(C_4H_9)_4NOH$ <sup>6*</sup>	ртуть	65	циклогексадиен-1,4 циклогексан	87 13	77 —	катионообменная мембрана, избыток бензола, гетерогенный католит <sup>6*</sup> с перемешиванием	[55]
7	Вода	$(C_4H_9)_4NOH$ <sup>7*</sup> , pH>11 <sup>8*</sup>	ртуть	—	циклогексадиен-1,4		50 <sup>9*</sup>	без диафрагмы, непрерывная подача бензола и удаление продукта	[56,57]

\* электролиз при контролируемом потенциале —3,3 В (нас. к. э.) потенциал одинаков в присутствии и в отсутствии бензола;

<sup>2\*</sup> или другой амин, содержащий от одного до восьми углеродных атомов;

<sup>3\*</sup> или низший алифатический (алициклический) спирт;

<sup>4\*</sup> мольные проценты;

<sup>5\*</sup> или сульфоксид;

<sup>6\*</sup>  $(C_4H_9)_4N_2SO_4$ :  $(C_4H_9)_4NOH$ : $H_2O$ : $C_6H_6$ =20:1:71:8 (по весу);

<sup>7\*</sup> можно заменить на  $(C_4H_9)_3CH_2OH$  или  $(C_4H_9)_4NOH$ ;

<sup>8\*</sup> при высоких pH уменьшается выделение водорода и увеличивается стойкость стального анода;

<sup>9\*</sup> выход уменьшается на фоне  $(C_4H_9)_3CH_2NOH$ , а на фоне  $(C_4H_9)_4NOH$  и  $(CH_3)_4NOH$  восстановление не идет.

Таблица 9

## Восстановление бензола в смеси гексаметилфосфортиамид—этиловый спирт [44]

Катод	Донор, мол. %	T, °C	I, A/cm <sup>2</sup>	Продукт восстановления, %		
				циклогексадиен	циклогексен	циклогексан
Al	66,6	28	9,1·10 <sup>-2</sup>	20,2	8,5	71,3
Al	5	28	9,1·10 <sup>-2</sup>	81,2	16,4	2,3
Al	66,6	28	3,6·10 <sup>-3</sup>	53,1	10,1	36,8
Al	66,6	-2	3,6·10 <sup>-3</sup>	93,0	5,8	1,2
Pt	5	28	9,1·10 <sup>-2</sup>	85,7	12,9	1,4

Обращает на себя внимание повышение доли продуктов высокой степени гидрирования при увеличении концентрации доноров протонов (табл. 9).

Благоприятное влияние высокой концентрации донора протонов на восстановительное гидрирование наблюдается и в других случаях. Например ароматические сульфиды и эфиры также восстанавливаются с участием сольватированных электронов, генерированных катодно [15]. Циклические вольтамперные кривые на платиновом электроде в растворах хлористого лития в гексаметилфосфортиамиде и его смесях с этиловым спиртом (до 50 мол. %) в присутствии дифенилсульфида совпадали с кривыми без добавки органического вещества. В табл. 10 показан состав продуктов восстановления при различном содержании спирта в растворе. Как видно, сольватированные электроны вызывают разрыв связи сера—углерод ароматического кольца с последующим присоединением протона. В отсутствие спирта основным продуктом восстановления является бензол, для образования которого было достаточно протонов примесей. Без спирта бензол устойчив к воздействию сольватированных электронов, а в присутствии спирта происходит его восстановительное гидрирование, тем более заметное, чем выше содержание спирта в растворе.

Интересно, что бензол можно восстановить не только в смеси аprotонного и протонного растворителей, но и в чисто протонных средах. Так, для этого оказались пригодны двухатомный и одноатомные спирты, а также вода (табл. 8).

В работе [58] показано, что в водном растворе гидроокиси тетрабутиламмония потенциал ртутного катода смещается в область ( $-2,5 \div -2,8$  В, рис. 3), которая достаточна для генерации сольватированного электрона (см. табл. 1). Катионы тетрабутиламмония адсорбируются на поверхности электрода, вытесняют молекулы воды, затрудняя разряд последней на электроде.

При использовании чисто водных растворов возникает осложнение, отсутствующее в органических системах, связанное с плохой растворимостью бензола, как и многих других органических соединений, в воде ( $20^\circ\text{C}$ , моль/л) [59–61]:

Бензол	$2 \cdot 10^{-2}; 2,4 \cdot 10^{-2}$ ( $25^\circ\text{C}$ )
Толуол	$6 \cdot 10^{-3}$
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Ксиолы	$1,6 \div 1,8 \cdot 10^{-3}$
Фенол	$9 \cdot 10^{-1}$
$\alpha$ -Нафтол	$3 \cdot 10^{-4}$

Растворимость падает в ряду бензол—толуол—этилбензол—мезитилен ( $1,6 \div 0,6 \div 0,2 \div 0,05$  г/л) [60].

Однако следует учитывать, что в присутствии катионов тетраалкиламмония растворимость органических соединений повышается [61–64] (проявление эффекта «всаливания»). Растворимость тем выше, чем больше концентрация соли и длиннее алкильный радикал (рис. 4) [60, 61], а также при переходе от хлоридов к бромидам и иодидам [64].

Таблица 10

Восстановление дифенилсульфида в растворах хлористого лития (0,5 моль/л) в смесях гексаметилфосфортриамида с этиловым спиртом, 15°С [15]

Спирт, мол.-%	Выход продуктов, %						Превращение, %	Выход по току, %
	бензол	циклогексадиен-1,4	циклогексадиен-1,3	циклогексен	дифенил	др. вещества		
50	32,7	10,3	1,6	1,3	следы	0,8	46,4	67,2
35	42,1	8,2	1,1	1,3	следы	3,2	54,3	69,6
14	65,1	0	0	0	1,8	0	66,9	61,4
0	84,8	0	0	0	1,8	2,4	88,9	79,4

Восстановление бензола можно провести и в гетерогенной системе (эмulsionии) при интенсивном перемешивании (табл. 8). Поступление бензола к электроду, по-видимому, облегчается наличием на поверхности электрода двойного электрического слоя из катионов тетрабутиламмония, которые должны способствовать выжиманию бензола на поверхность электрода.

Авторы работы [59], рассмотревшие различные механизмы массо-переноса и переноса заряда при электролизе эмульсии (органическое вещество — водный раствор), отмечают важную положительную роль гидрофобных катионов тетраалкиламмония.

Аналогично бензолу ведет себя толуол. Полярографически он так-

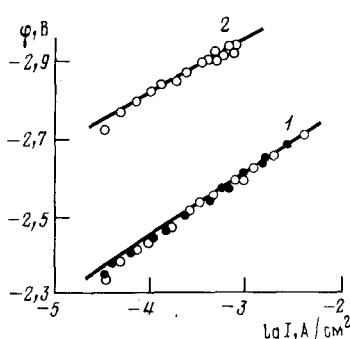


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость потенциала  $\phi$ , В (нас. к. э.) от плотности тока на капельном ртутном электроде в водных растворах ( $c=0,1$  моль/л) при 20°С: 1 — в растворах гидроокиси и иодида тетраметиламмония; 2 — в растворе гидроокиси тетрабутиламмония [58]

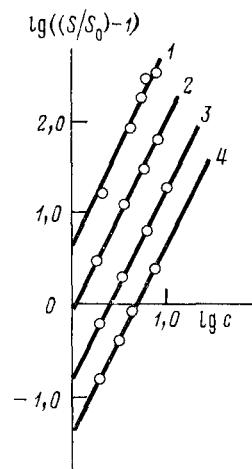


Рис. 4

Рис. 4. Растворимость бензола при 25°С в растворах бромидов: 1 — тетрабутиламмония; 2 — тетрапропиламмония; 3 — тетраэтиламмония; 4 — тетраметиламмония;  $S$  — растворимость в растворе;  $S_0$  — растворимость в воде [60]

же инертен, не реагирует с сольватированными электронами, полученными растворением щелочных металлов в жидким аммиаке [1], но может быть восстановлен сольватированными электронами в аprotонных, смешанных и протонных средах (см. табл. 11).

Как и в случае бензола, можно подобрать условия, когда процесс протекает достаточно селективно. Максимальная степень восстановления получена в смешанном растворителе при высоком содержании протонного компонента (табл. 11).

Таблица 11

## Восстановление толуола

Растворитель	Фон	Донор протонов	Электр- род	Продукт, (%)	Ссылки
ГМФА	$\text{LiClO}_4$ $\text{NaClO}_4$	$\text{H}_2\text{O} \leq 0,1$ моль/л	Pt	1-метилциклогекса- диен-1,4	[18]
ГМФА Метиламин	$\text{LiCl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 67 моль %	Al	метилциклогексан (45,4)	[25]
То же	$\text{LiCl}$	растворитель то же	Pt	метилциклогексадиен (94) <sup>1*</sup>	[45 <sup>1*</sup> , 46 <sup>2*</sup> ]
Диглими- вода	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$	$\text{H}_2\text{O}$	Hg <sup>3*</sup>	метилциклогексан (86) <sup>2*</sup> толуол (14) <sup>2*</sup>	[50] <sup>4*</sup>
Диэтилен- гликоль	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$	растворитель	Hg	1-метилциклогекса- диен-1,4 (95)	[53]
Изобутило- вый спирт	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$	то же	Hg	1-метилциклогекса- диен-1,4	[54]
Вода	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$	»	Hg	восстановление идет	[56]

Примечание: <sup>1\*</sup> без диафрагмы, выход по току 64%; <sup>2\*</sup> с диафрагмой, выход по току 44%; <sup>3\*</sup> электролиз при потенциале — 3,3 В (нас. к. э.), который одинаков в отсутствии и в присутствии толуола; <sup>4\*</sup> выход по току 61%.

Таблица 12

## Восстановление нафталина, антрацена и их производных при электролизе в гексаметилфосфортриамиде и этилендиамине

Среда	Донор протонов	Электр- род	$I, \text{A}/\text{см}^2$	Вещество	Продукты вос- становления, (%)	Выход по току, %	$E_{1/2}^*, \text{В}$	Ссылки
LiCl (ГМФА)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 67 моль % (33 об. %)	алюминий	$9,1 \cdot 10^{-2}$ ( $-2,4 + 0,1$ ) <sup>2*</sup>	нафталин	дигидронафта- лин, (7) тетралин, (22) гексалин, (20) окталин, (11) декалин, (40)	96	—2,5	[44] <sup>3*</sup>
LiCl (ГМФА)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ <sup>4*</sup> 67 моль % (33 об. %)	алюминий	—2,4 В <sup>2*</sup>	тетралин	гексалин, (10) окталин, (5) декалин, (85)	54	—	[65] <sup>5*, 6*</sup>
LiCl, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$ (этилен- диамин)	раство- ритель	платина графит углерод		тетралин <sup>7*</sup>	гексалин окталин	—	—	[48] <sup>8*</sup>
LiCl (ГМФА)	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 1 моль/л	свинец	$2 \cdot 10^{-3}$ <sup>9*</sup>	антрацен	дигидроантра- цен, (100)	65	—2,0	[66]
LiCl (ГМФА)	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 1 моль/л	стекло- углерод	$5 \cdot 10^{-3}$ $1,3 \cdot 10^{-1}$		ди-(2), тетра-(3), гекса-(88), октаантрацен <sup>10*</sup> тетра-(15), гексаантрацен (85)	57	—	
LiCl (ГМФА)	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 1 моль/л	алюминий	$1,5 \cdot 10^{-1}$	дигидро- антрацен	тетра-(70) гексагидро- антрацен, (30)	53	—	[66]

Примечание: \* потенциалы полуволны (нас. к. э.) восстановления веществ в смеси 75% диоксана + 25% воды на фоне иода тетрагидроламмония или тетрабутиламмония [40]; <sup>2\*</sup> потенциал относительно серебряной проволоки в том же растворе, который совпадает для бензола, нафталина и тетралина; <sup>3\*</sup> с диафрагмой; <sup>4\*</sup> в отсутствие донора протонов восстановление практически не идет; <sup>5\*</sup> полярографически неактивен; <sup>6\*</sup> с диафрагмой; <sup>7\*</sup> см. таблицу 13; <sup>8\*</sup> без диафрагмы; <sup>9\*</sup> при этой плотности тока генерация электронов не происходит; <sup>10\*</sup> последнее соединение в виде следов.

В табл. 12 сопоставлены результаты восстановления других ароматических соединений: нафталина, тетралина (тетрагидронафталина), антрацена и дигидроантрацена в средах, где возможна катодная генерация электронов. Аналогично бензолу и толуолу, тетралин не восстанавливается на электроде, например, на ртути в этилендиамине [48],

Таблица 13  
Восстановление тетралина при электролизе в этилендиамине [48]

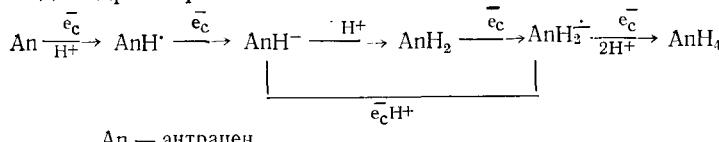
Фон	T, °C	Электрод*	Выход по току, % <sup>2*</sup>	Продукты <sup>3*</sup>	
				гексалин	окталин
Хлористый литий	33,0	платина	57,9	41,6	7,5
		графит	70,5	55,4	11,6
		углерод	80,3	67,3	9,5
Иодистый тетрабутиламмоний	28,0	то же	17,0	13,0	1,8
Хлористый аммоний	20,0	то же	0	0	0

Примечание: \* плотность тока  $7 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>; \*\* небольшая доля тока идет на восстановление дигидронафталина (примеси в тетралине); \*\*\* доля тока.

однако хорошо гидрируется с участием сольватированных электронов (табл. 12, 13).

В отличие от бензола, толуола и тетралина нафталин и антрацен могут восстанавливаться непосредственно на электроде. Так, в безводном этилендиамине нафталин активен на ртутном и платиновом электродах [47, 48]. Продуктами восстановления нафталина в протонных средах является дигидронафталин-1,4 [67]. Например, препаративное прямое электродное восстановление нафталина в смеси ацетонитрила с водой дает 98% 1,4-дигидронафталина в смеси с малыми количествами 1,2-дигидронафталина и тетралина при общем выходе по току 86% [68].

Антрацен в растворе хлористого лития в гексаметилфосфортиамиде характеризуется двумя катодными пиками: пик обратимого образования анион-радикала (+1,23)<sup>1</sup> и пик необратимого образования дианиона (+0,33В)<sup>2</sup> [66]. По мере добавления донора протонов первый пик постепенно удваивается за счет второго, т. е. как и в случае нафталина, происходит гидрирование одной связи. Как видно из табл. 12 и 13, при действии сольватированных электронов происходит более глубокое гидрирование. Анализ данных препаративного электролиза показывает, что независимо от материала электрода в результате восстановления образуется смесь дигидро-, тетрагидро- и гексагидроантраценов. Изменение концентрации этих продуктов по мере протекания процесса электролиза (см. рис. 5) показывает, что восстановление является ступенчатым процессом, причем более подробное изучение кинетики процесса заставляет предположить, что частично образование тетрагидроантрацена протекает, минуя стадию образования дигидроантрацена:



Ан — антрацен

Интересны результаты [69] по восстановлению на платине нафтилина в смесях спиртов (метанола, этанола, 1-пропанола и 2-пропано-

<sup>1</sup> Потенциалы относительно литиевого электрода сравнения, потенциал начала генерации электронов в этой шкале равен +0,16 В.

<sup>2</sup> Прямое восстановление антрацена можно провести и в этилендиамине [47].

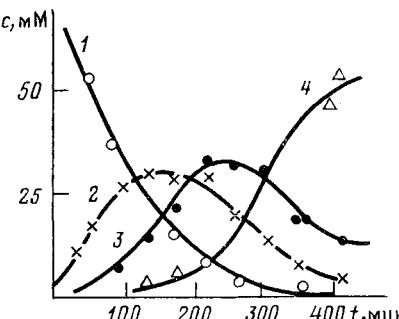
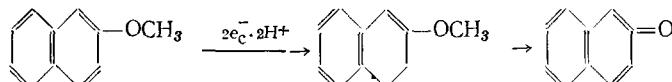


Рис. 5. Изменение концентрации антрацена ( $c$ ) и продуктов его восстановления при плотности тока  $1,25 \cdot 10^{-1}$  А/см<sup>2</sup>; начальная концентрация антрацена 0,070 моль/л; 1 — антрацен, 2 — дигидроантрацен, 3 — тетрагидроантрацен, 4 — гексагидроантрацен [66].

ла) с гексаметилфосфортриамидом на фоне хлористого лития при высоком содержании протонного компонента. В чистом этаноле нафталин не восстанавливается<sup>3</sup>. При добавлении 10–50 об.% гексаметилфосфортриамида при потенциале на 1 В отрицательнее потенциала электродного восстановления нафталина последний превращается в смесь дигидронафталина, тетралина, гексалина и декалина. Значение потенциала и природа продуктов позволяет предположить реакцию через сольватированные электроны, несмотря на высокое содержание (до 90 об.%) спирта в растворе.

На примере ароматических соединений видна характерная особенность восстановления с помощью сольватированных электронов: независимость скорости процесса от природы органического вещества. Так, в гексаметилфосфортриамиде совпадают потенциалы восстановления для бензола, нафталина и тетралина [65]. Сведения о восстановлении ароматического кольца в соединениях, содержащих функциональные группы чрезвычайно ограничены. Фенол и анизол в системе гексаметилфосфортриамид — этанол на алюминиевом катоде восстанавливались соответственно до циклогексанола и метоксициклогексана с выходом 51,7 и 45,8% [25].

2-Нафтиловые эфиры восстанавливаются селективно до дигидросоединений при гидролизе которых образуются тетралоны, являющиеся исходным сырьем для синтеза лекарственных препаратов.



Имеются сведения, что этот процесс реализован в крупном масштабе [70].

## 2. Ненасыщенные соединения

В табл. 14 приведены данные по восстановлению олефинов в системах, где возможна катодная генерация электронов. Однако не во всех случаях можно утверждать, что реакция проходит через стадию образования сольватированных электронов. Как было показано в [74], 1,1-дифенилэтилен и тетрафенилэтилен в растворах хлористого лития и тетрафторбората тетрабутиламмония в гексаметилфосфортриамиде восстанавливаются непосредственно на ртутном электроде.

Таблица 14

Восстановление олефинов при электролизе в гексаметилфосфортриамиде и метиламине

Среда	Донор протонов	Олефин	Продукт восстановления	Ссылки
LiBr, ГМФА	без донора	$(C_6H_5)_2C=CH_2$	$[(C_6H_5)_2C(CH_2)_2C(C_6H_5)]_2^{2-*}$	[71]
NaI, ГМФА	без донора	$(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$	$[(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2]^{2-}$	[71]
LiCl, ГМФА	$C_2H_5OH$ 67 мол. %	$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2^{2-*}$	$(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$	[44]
LiCl, метиламин	без донора	1-октен	октан 51% <sup>3*</sup>	[72]
LiCl, ГМФА	$C_2H_5OH$ 5–50 об. %; $C_3H_7OH$ 10–50 об. %	1,5-циклооктадиен	циклооктан циклооктен <sup>4*</sup>	[73]

*Примечание:* \* при гидролизе получен тетрафенилбутан с высоким выходом; <sup>2\*</sup> олефин  $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ , имеющий стерические затруднения, восстанавливается при выходе 36% практически с такой же скоростью что и гексен-1 и гексен-2; <sup>3\*</sup> оставшееся исходное вещество (2% в низком виде, 47% — в изомеризованном виде); <sup>4\*</sup> доля циклооктена увеличивается при переходе от этанола к пропанолу, при уменьшении концентрации спирта и повышении плотности тока.

<sup>3</sup> В этаноле на фоне хлористого лития не удалось восстановить и тетралин [65].

Интересно сравнить реакционную способность олефиновых и ароматических связей по отношению к сольватированным электронам. Как видно из табл. 14, в целом ряде случаев восстанавливаются только олефиновые связи. Это характерно для коротких олефиновых цепей<sup>4</sup>. Так, основным продуктом восстановления стирола в растворе хлористого лития в метиламине (донор протонов — растворитель) является этилбензол (~70%) [72], а аллилбензола — *n*-пропилбензол. Если ввести более сильный донор протонов (этанол), то вместо олефиновой связи начинает гидрироваться ароматическое кольцо, основной продукт восстановления аллилбензола — 2,5-дигидроаллилбензол. Наибольшая селективность достигнута [72] в метиламине в присутствии этанола для 5-фенил-2-пентена: получено 83% 2,5-дигидро-5-фенил-2-пентена.

### 3. Кетоны

Другим классом трудновосстанавливаемых соединений являются алифатические кетоны, которые восстанавливаются при потенциалах отрицательнее  $-2,0$  В (нас. к. э.).

На примере некоторых кетонов можно проиллюстрировать еще одну особенность восстановления органических соединений сольватированными электронами, а именно высокую стереоспецифичность процесса. В частности продуктами восстановления алкилциклогексанонов и алкилцикlopентанонов являются спирты, существующие в виде двух стереоизомеров. Результаты их препаративного получения представлены в табл. 15. Донор протонов во всех случаях — этанол.

Из табл. 15 видно, что материал катода и способ восстановления не влияют на изомерный состав спирта (преобладание *транс*-формы<sup>5</sup>), в то время как при электродном восстановлении получают смесь *транс*- и *цикло*-карбинолов, соотношение между которыми зависит от условий электролиза [76]. Это позволило предположить, что кетоны во всех случаях восстанавливаются сольватированными электронами, генерированными катодно, что подтверждается поляризационными кривыми, (рис. 6). Кривая 1, снятая в присутствии метилцикlopентанона и этилового спирта, лежит в области потенциалов генерации сольватированных электронов (кривая 2). Небольшой сдвиг кривой в сторону отрицательных значений потенциалов в присутствии кетона связан с пассивацией поверхности из-за полимеризации продуктов восстановления. Для сравнения на рис. 6 нанесена кривая 3, соответствующая случаю, когда наряду с генерацией электронов происходит второй катодный процесс — катодное выделение водорода. Таким образом, установлено, что восстановление

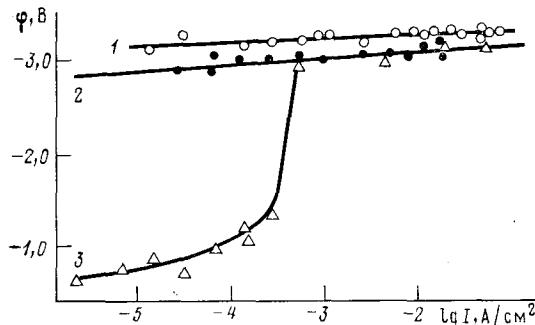


Рис. 6. Зависимость потенциала  $\varphi$ , В (нас. к. э.) от плотности тока на неподвижном медном электроде в гексаметилфосфортриамиде при  $25^{\circ}\text{C}$ : 1 — хлористый литий  $0,2 +$  метилцикlopентанон  $1,8 \cdot 10^{-2} +$  этанол  $3,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 2 — хлористый литий  $0,2$  моль/л; 3 — хлористый литий  $0,1 +$  серная кислота  $2,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л [76]

<sup>4</sup> Это согласуется с данными [75], где показано, что  $\alpha$ -олефины от пентена до децина восстанавливаются металлическим натрием в жидким аммиаке тем труднее, чем длиннее олефин.

<sup>5</sup> Большая стереоспецифичность была также получена при восстановлении стильтенов в моноглиме сольватированными электронами, полученными растворением калия, *транс*- и *цикло*-стильбена  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$  дают одинаковый анион-радикал *транс*-конфигурации [78].

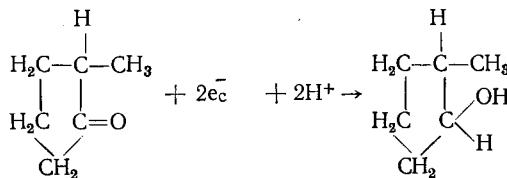
Таблица 15

## Восстановление алкилциклогептанонов и алкилциклогексанонов сольватированными электронами, генерированными в гексаметилфосфортиамиде

№ п/п	Кетон, мас.% в католите	Кетон:Донор	Электрод	Выход по току, %	транс-изомер, %	Метод восстановления *	Ссылка
1	2-Метилциклогептанон, 2	1:2	медь	83,5	90,2	2	
2	2-Метилциклогептанон, 2	1:2	медь	88	90,6	1	
3	2-Метилциклогептанон, 0,5	1:4,5	платина	56,2	86,4	2	[76]
4	2-Метилциклогептанон, 1	1:4,5	медь	78,5	93,7	2	
5	2-Этилциклогептанон, 2	1:2	медь	71,7	93,4	2	
6	2-Этилциклогептанон, 2	1:2	медь	84,8	89,3	1	
7	2-Метилциклогептанон	1:1	медь	полимер		2	
8	4- <i>трем</i> -бутилциклогексанон	4 мол. % спирта	платина	87	95	1	[77]
9	3,3,5-триметилциклогексанон	10 мол. % спирта	$5,9 \cdot 10^{-2}$ A/cm <sup>2</sup>	50	91	1	

\* 1—все количество восстанавливаемого вещества (и донора протонов) вводили в католит и проводили электролиз до появления устойчивого окрашивания сольватированных электронов; 2—в католит с предварительно генерированными электронами добавляли исходное вещество (и донор протонов) в таком количестве, чтобы остался небольшой избыток сольватированных электронов; всю процедуру повторяли многократно. № 1—7—бромистый натрий, № 8, 9—хлористый литий.

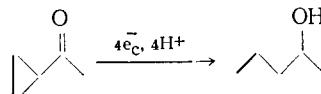
циклических кетонов происходит по схеме



Аналогично, сольватированными электронами, генерированными катодно в растворе хлористого лития в метиламине, удалось восстановить [79] до соответствующих спиртов ряд кетонов: 2-гептанон, 3-пентанон, циклогексанон и циклогептанон. Электронами, полученными растворением лития, натрия и калия в гексаметилфосфортиамиде восстановили также кетон  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COCH}_3$  с использованием в качестве донора протонов *трем*-бутанола [80].

Щелочные металлы в жидким аммиаке были использованы [81] для восстановления различных замещенных бициклогексанонов (бицикло[3,1,0]-гекса-3-ен-2-онов).

Особого рассмотрения заслуживает поведение ацетилциклогептанонов. Восстановление активным металлом в жидким аммиаке происходит с раскрытием цикла [82, 83]:



Если ту же реакцию проводить электрохимически генерируемыми сольватированными электронами на ртутном или платиновом катоде в жидким аммиаке с использованием в качестве фонового электролита фторбората тетраэтиламмония, то основным продуктом электролиза является 3-метилгексен-3-ол. Предполагается, что катионы тетраэтиламмония в данном процессе могут выступать в качестве алкилирующего  $\rightarrow$  агента:

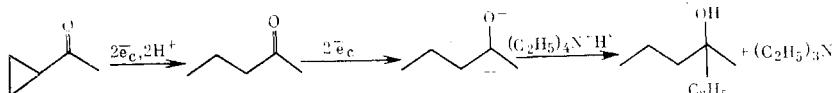


Таблица 16

## Восстановление алифатических амидов сольватированными электронами, генерированными катодно

Среда	Донор протонов	Амид	Продукт восстановления, %	Ссылки
LiCl + ГМФА	уксусная, щавелевая соляная кислоты	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	этанол, этиламин *	[84]
LiCl + метиламин	растворитель	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CONHCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CONHCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	спирт, 58 то же, 59 » 92 » 86 » 79 » 51 » 81 » 93	[79, 85]

\* Снижение температуры, плотности тока и повышение кислотности увеличивает долю амина.

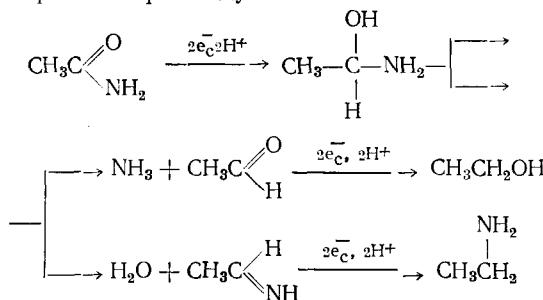
#### 4. Производные карбоновых кислот — амиды, нитрилы, эфиры

Сольватированные электроны, генерированные электрохимически, применяли для восстановления некоторых других органических соединений.

В табл. 16 представлены данные для алифатических амидов.

Как видно из табл. 16, сольватированные электроны могут восстанавливать алифатические амиды до спиртов с хорошими выходами. В среде метиламина спирт образуется в том случае, если донором протонов служит сам растворитель. При добавлении к метиламину более сильного донора протонов — этианола выход спирта резко снижается, основным продуктом реакции становится альдегид [79, 85].

При восстановлении ацетамида в среде гексаметилфосфортиамида [84] продуктом восстановления являются этиламин и этанол. При проведении процесса при комнатной температуре основным продуктом восстановления является этанол, при пониженной температуре ( $\sim 11^\circ\text{C}$ ) оба продукта образуются примерно в равных количествах. Благоприятствует образованию амина также низкая плотность тока и более кислые доноры протонов (например хлористый водород). Для объяснения наблюдавшихся закономерностей высказано предположение, что первой стадией восстановления является образование нестойкого амино-спирта, который подвергается распаду в зависимости от кислотности среды.



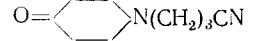
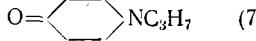
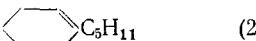
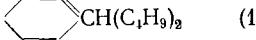
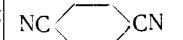
Этанол образуется при основном катализе, тогда как другой путь приводящий к амину, протекает преимущественно в кислой среде.

В табл. 17 систематизирован материал по восстановлению нитрилов и динитрилов<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Восстановление нитрилов до аминов протекает также при прямом электродном восстановлении в растворах соляной и серной кислот в этаноле на катодах из палладиевой или никелевой черни (бензонитрил — в бензиламин, бензилцианид — в  $\beta$ -фенилэтиламин) [90].

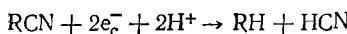
Таблица 17

## Восстановление нитрилов и динитрилов сольватированными электронами [86—89]

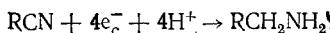
Способ генерации электронов	Нитрил	Продукт (%)	
Катодная генерация в растворе перхлората натрия в гексаметилфосфотриамиде*	CH <sub>3</sub> CN CN(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CN	
То же	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> CN CN—CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	
Растворение калия в гексаметилфосфотриамиде <sup>2*</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> CN C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> CN C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> CN H <sub>13</sub> C <sub>6</sub>   CH <sub>3</sub> CN   CH <sub>3</sub> =CHCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C—CN   C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O=  N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN CH <sub>3</sub> > CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN CH <sub>3</sub> Ph > CHCN C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   C <sub>1</sub> H <sub>9</sub> Ph—C(CN)   C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Ph—CH <sub>2</sub> —C(CN)   CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> декен-1 C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> метил-2-нонан O=  NC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> диметил-2,5-гексан аллилбензол  C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Ph—CH(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>  CH(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> PhCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (со спиртом и без) Ph <sub>3</sub> CH Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PhCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> CH Ph <sub>3</sub> CCN Ph <sub>2</sub> CHCN PhCH <sub>2</sub> CN PhCN [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> CCN NC  CN	(80) (90) (80) (32) (32) (89) (76) (76) (34) (26) (56) (16) (80—85) (90) (76) (90) (93) (43) (37) (18) (35) (65)
Растворение натрия в жидком аммиаке <sup>3*</sup>	Ph <sub>3</sub> CCN Ph <sub>2</sub> CHCN PhCH <sub>2</sub> CN PhCN [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> CCN	Ph <sub>3</sub> CH Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PhCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> CH	
Растворение лития в жидком аммиаке			
Растворение лития в этиламине	η-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> CN	η-C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> η-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> NH <sub>2</sub>	
Катодная генерация в растворе хлористого лития в этиламине	дегидроабиетонитрил циклогептилцианид η-октилнитрил	дегидроабиетан циклогептан η-октан	

Примечание. \* к раствору, в котором предварительно генерировали сольватированные электроны с помощью микроборетки, добавляли такую порцию нитрила с этианолом (донором протонов), чтобы остался небольшой избыток электронов; процедуру проводили многократно; \*\* в качестве донора протонов использовали сорасторитель — третбутиanol, хотя, по мнению авторов, роль донора может выполнять гексаметилфосфотриамид; <sup>3\*</sup> растворяли щелочной металлы в аммиаке, добавляли нитрил, удаляли аммиак и гидролизовали.

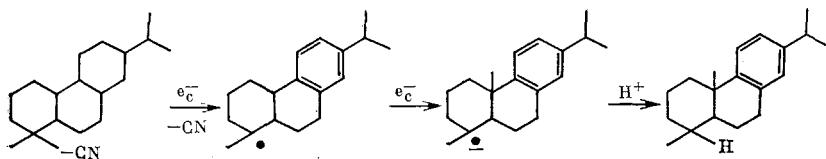
Для восстановления нитрилов использовали сольватированные электроны, как генерированные катодно, так и полученные растворением щелочного металла. Из этой таблицы следует, что в общем случае могут протекать две реакции: децианирование с образованием углеводорода



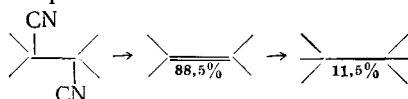
и восстановление до амина



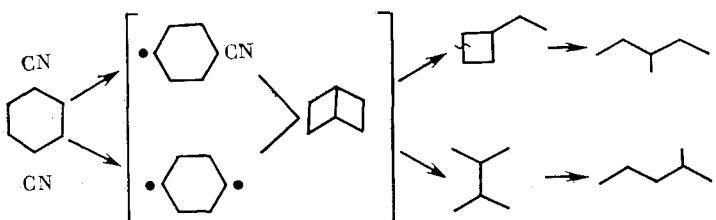
Образующаяся аминная группа инертна по отношению к сольватированным электронам. Судя по имеющимся данным для восстановления сольватированным электроном более характерна реакция отщепления нитрильной группы (дэцианирования), которая, по всей вероятности, протекает через стадию анион-радикала. Так для процесса восстановления дегидроабиетонитрила натрием в жидким аммиаке предложена следующая схема реакции [91]:



Нитрильные группы, находящиеся при соседних атомах углерода, отщепляются преимущественно с образованием кратных углерод-углеродных связей, например:



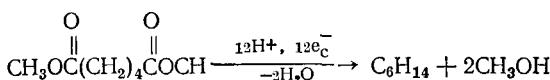
Интересны превращения, которые претерпевает 1,4-дицианциклогексан под действием сольватированного электрона [88]:



Конечными продуктами реакции являются 3-метилпентан и 2-метилпентан.

По-видимому, нитрильная группа по отношению к сольватированным электронам более реакционноспособна, чем олефиновая связь или связь бензольного кольца, но после восстановления нитрильной группы может происходить их частичное гидрирование (табл. 17).

Сольватированными электронами восстанавливаются также сложные эфиры [92]. В частности из диметиладипата получен гексан:



т. е. восстановление протекает с разрывом связи C—O. Количественные данные об этой реакции отсутствуют.

\* \* \*

Материал настоящего обзора показывает, что сольватированные электроны, генерируемые электрохимическим путем, с успехом могут

быть использованы для восстановления различных органических соединений, многие из которых относятся к электрохимически неактивным, т. е. при потенциалах, достижимых в полярных растворителях (порядка  $-2,5 \div -2,8$  В, нас. к. э.) практически отсутствует обмен электронов между электродом и молекулами этих органических веществ. Таким образом электрохимическое генерирование сольватированных электронов расширяет препартивные возможности электрохимического синтеза.

Другим достоинством этого метода является то, что сам процесс генерации сольватированных электронов может быть осуществлен с высокими плотностями тока независимо от концентрации органического вещества в растворе. Эта особенность важна в том случае, когда требуется провести исчерпывающее восстановление вещества, находящегося в растворе с невысокой концентрацией. Таким образом, применение сольватированных электронов следует рассматривать как один из возможных путей интенсификации электрохимических процессов.

Первые работы по генерации сольватированных электронов проведены в жидким аммиаке, а несколько позднее в качестве растворителя стали использовать гексаметилфосфортиамид. Оба эти растворителя неудобны в работе. Применение аммиака возможно только в области низких температур порядка  $-30^\circ\text{C}$ , а гексаметилфосфортиамид имеет высокую температуру кипения и вследствие этого выделение из него чистых продуктов восстановления затруднительно. В связи с этим заслуживают внимания опубликование за последние годы работы о возможности генерации электронов в растворах, содержащих большое количество протоногенных растворителей, или даже в водных растворах, содержащих  $25 \div 40\%$  солей тетрабутиламмония. Переход к таким средам существенно упрощает процедуру проведения генерации сольватированных электронов, делая ее сопоставимой с обычным электрохимическим процессом. Можно полагать, что в таком варианте электровосстановление сольватированным электроном сможет найти препартивное применение как в лабораторной практике, так и при осуществлении некоторых промышленных процессов.

Восстановление органических веществ с участием сольватированных электронов можно рассматривать как частный случай реакции с участием переносчиков электронов, в качестве которых могут использоваться как органические, так и неорганические соединения. Однако использование сольватированного электрона имеет, по крайней мере, два преимущества: в реакционную массу не надо вводить дополнительные реагенты, что в случае препартивного электролиза облегчает выделение продуктов реакции и имеются процессы, как, например, восстановление амидов или некоторых ароматических соединений, которые могут быть осуществлены только сольватированным электроном. Уже только с этих позиций использование сольватированного электрона в электросинтезе органических веществ представляется перспективным и заслуживает дальнейшего изучения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пикаев А. К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969, с. 454.
2. Бродский А. М., Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В., Ротенберг З. А. Современная фотоэлектрохимия. Фотоэмиссионные явления. М.: Наука, 1974, с. 167.
3. Logan S. H. J. Chem. Educ., 1967, v. 44, p. 344.
4. Rabani J. In: *Solvated Electron*. Washington: Amer. Chem. Soc. Publ., 1965, p. 242.
5. Schindewolf U. *Chemie in unserer Z.* 1970, B. 4, № 1, S. 37.
6. Belloni J., Saito E. *Nucl. Sci. Abstr.*, 1973, v. 28, № 1, p. 150.
7. Saito E. In: *Electrons in Fluids. Nature of Metal Ammonia Solutions*/Ed. by Jortner J., Kestner N. R. Berlin — Heidelberg — N. Y.: Springer-Verlag, 1973, p. 139.
8. Belloni J., Saito E. *Ibid.*, 1973, p. 71.
9. Аллатова Н. М. Современные аспекты электрохимической кинетики. Материалы IV Фрумкинских чтений, «Мечникеева», 1980, с. 84.
10. Аллатова Н. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. М.: ИЭЛАН: СССР, 1982.

11. Фомичева М. Г., Кесслер Ю. М., Забусова С. Е., Аллатова Н. М. Электрохимия, 1975, т. 11, с. 163.
12. В кн.: Вредные вещества в промышленности/Под ред. Лазарева Н. В. Дополнительный том. Л.: Химия, 1969, с. 492.
13. Chem. Eng. News, 1975, v. 53, № 39, p. 17.
14. Аллатова Н. М., Забусова С. Е. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 1262.
15. Miyake M., Nakayama Y., Nomura M., Kikawa S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, p. 559.
16. Мальцев Е. И., Кульес-Пюжо А. М., Ванников А. В., Бах Н. А. Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 189.
17. Parker A. Electrochim. Acta, 1976, v. 21, p. 671.
18. Dubois J. E., Dodin G. Tetrahedron Letters, 1969, p. 2325.
19. Bolton J. L., Robinson M. J., Freeman L. R. Canad. J. Chem., 1976, v. 54, p. 1177.
20. Dewald R. R., Dye J. L., Eigen M., de Maeyer L. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 2388.
21. Харт Э., Анбар М. В кн.: Гидратированный электрон. М.: Атомиздат, 1973, с. 208.
22. Норман А. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 990.
23. Kanazaki Y., Aoyagi S. J. Electroanal. Chem., 1972, v. 36, p. 297.
24. Тарноруцкий М. М., Коняшева Н. В. Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 155.
25. Misra R. A., Yadav A. K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, v. 55, p. 347.
26. Makishima S. J. Faculty Eng. Tokyo Ymp. Univ., 1938, v. 21, № 3, p. 115; C. A., 1938, v. 32, 8280.
27. Yordon R. L., Sundheim B. R. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 3347.
28. Dye J. L., Sankuer R. F., Smith J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 4797.
29. Dye J. L. In: Solutions metal — ammoniac. Propriétés physico-chimiques/Ed. by Le-poutre J., Sienko M. J. N. Y.: Benjamin, 1964, p. 137.
30. Mal'tsev E. I., Vannikov A. V. Radiat. Effects, 1973, v. 22, p. 197.
31. Mal'tsev E. I., Vannikov A. V.; Bach N. A. Ibid., 1971, v. 11, p. 79.
32. Gremmo R., Randles J. E. B. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I., 1974, № 8, p. 1480.
33. Avaka L. A., Bewick A. J. Appl. Electrochem., 1972, v. 2, p. 349.
34. Itaya K., Kawai M., Toshima S. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 42, № 1, p. 179.
35. Itaya K., Kawai M., Toshima S. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5996.
36. Itaya K., Toshima S. Rev. Polarography, 1976, v. 22, № 1—3, p. 40.
37. Doblhofer K., Jerishcer H. Electrochim. Acta, 1975, v. 20, p. 215.
38. Bard A. J., Itaya K., Malpas R. E., Teherani T. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 1262.
39. Itaya K., Bard A. J. Ibid., 1981, v. 85, p. 1358.
40. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьевая Т. В. Полярографический анализ. М.: Госхимиздат, 1959, с. 421.
41. Demortier A., Bard A. J. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 3495.
42. French E. C., Charles C. M. Пат. США 3493477 (1970); C. A., 1970, v. 72, 96106.
43. Asahara S., Senoo M. Пат. Японии 7240786 (1972); C. A., 1973, v. 78, 3805.
44. Sternberg H. W., Markby R. E., Wender I., Mohilner D. M. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4191.
45. Benkeser R., Kaiser E. Ibid., 1963, v. 85, p. 2858.
46. Benkeser R., Kaiser E., Lambert R. Ibid., 1964, v. 86, p. 5272.
47. Sternberg H. W., Markby R. E., Wender I., Mohilner D. M. J. Electrochim. Soc., 1966, v. 113, p. 1060.
48. Sternberg H. W., Markby R., Wender I. J. Electrochim. Soc., 1963, v. 110, p. 425.
49. Schindewolf U., Neumann B. J. Phys. Chem., v. 83, № 3, p. 423.
50. Misono A., Osa T., Yamagishi T., Kadama T. J. Electrochim. Soc., 1968, v. 115, p. 266.
51. Matthews I. S. Пат. США 3682794 (1972); РЖХим., 1973, 10Н96.
52. Okazaki T., Fujii M., Moritake M. Заявка Японии 7379842 (1973); C. A., 1974, v. 80, 59636.
53. Moritake M., Fujii M., Okazaki T. Заявка Японии 7379843 (1973); C. A., 1974, v. 80, 59636.
54. Fujii M., Moritake M., Okazaki T. Заявка Японии 7379844 (1973); C. A., 1974, v. 80, 59635.
55. Hatayama T., Hamano J., Yamamoto T. Пат. США 3700572 (1972); C. A., 1973, v. 78, 37265.
56. Wagenknecht J. H., Coleman J. P. Extended Abstracts, Electrochim. Soc., 1980, v. 80-1, p. 1075.
57. Coleman J. P., Wagenknecht J. H. J. Electrochim. Soc., 1981, v. 128, p. 322.
58. Нофа З. А., Фрумкин А. Н., Мазниченко Э. А. Журн. физ. химии, 1957, т. 31, с. 2042.
59. Feess H., Wendt H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 914.
60. Sanemasa I., Araki M., Deguchi T., Nagai H. Chem. Letters, 1981, p. 225.
61. Миргород Ю. А., Пчелин В. А., Дихний Н. С. Коллоидный журн., 1975, т. 37, с. 987.
62. Wen-Yang Wen, Hung J. H. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, № 1, p. 170.
63. Сапунов Е. А., Богданов М. И., Миргород Ю. А. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1981, т. 24, с. 648.
64. Сапунов Е. А., Богданов М. И. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, с. 712.
65. Sternberg H. W., Markby R. E., Wender I., Mohilner D. M. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 186.
66. Avaca L. A., Bewick A. J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1972, p. 1709.
67. Электрохимия органических соединений/Под ред. Байзера М. М. М.: Мир, 1976.
68. Misono A., Osa T., Yamagishi T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 2921.
69. Asahara T., Seno M., Kaneko H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 2985.
70. Skoletz D. H. J. Electrochim. Soc., 1980, v. 127, p. 125, C.
71. McKeever L. D., Waack R. J. Organometal. Chem., 1969, v. 17, p. 142.
72. Benkeser R. A., Meiss S. J. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 3970.

73. Asahara T., Seno M., Ibuki T., Yoshigawara H. J. Japan Oil Chem. Soc., 1979, v. 22, № 1, p. 27.
74. Troll T., Baizer M. M. *Electrochim. Acta*, 1974, v. 19, p. 951.
75. Рожкова М. И., Гостунская И. В., Казанский Б. А. Докл. АН СССР, 1958, т. 118, с. 299.
76. Забусова С. Е., Томилов А. П., Филимонова Л. Ф., Аллатова Н. М. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 970.
77. Coleman J. P., Kobylecky R. J., Utley J. H. P. *Chem. Commun.*, 1971, p. 104.
78. Chang R., Markgraf J. H. *Chem. Phys. Letters*, 1972, v. 13, p. 575.
79. Mels S. J. *Diss. Abst. Int. B.*, 1970, v. 30, № 9, p. 4053.
80. Larcheveque M., Juvigny T. *Bull. Soc. chim. France*, 1973, p. 1445.
81. Jullien R., Stahl-Larivière H., Zann D., Nadjo L. *Tetrahedron*, 1981, v. 37, p. 3159.
82. Bellamy A., Campbell E., Hall R. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1974, p. 1347.
83. Elaine M., Bellamy A. *Ibid.*, 1974, p. 254.
84. Avaca L. A., Bewick A. *Ibid.*, 1972, p. 1712.
85. Benkeser R. A., Watanabe H., Mels S. J., Sabol M. A. *J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, p. 1210.
86. Томилов А. П., Забусова С. Е., Аллатова Н. М. Электрохимия, 1982, т. 18, с. 504.
87. Juvigny T., Larcheveque M., Normant H. *Compt. rend.*, 1972, v. 274 C, p. 797.
88. Arapakos P. J., Scott M. K., Huber F. E. Jr. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 2059.
89. Arapakos P. J., Scott M. K. *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1975.
90. Krishnan V., Muthukumaran A., Ragupathy K., Udupa H. V. K. *Trans. SAE St.*, 1978, v. 13, № 3, p. 161.
91. Arapakos P. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p. 6794.
92. Томилов А. П., Забусова С. Е., Кришталик Л. И., Павличенко В. Ф., Аллатова Н. М. Электрохимия, 1975, т. 11, с. 1132.

Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина  
АН СССР, Москва