

УДК 541.138:547.23

Электрокаталитическое гидрирование нитрилов в первичные амины

Т. А. Зерина, А. Г. Пшеничников, Т. Л. Антонова

ТАТЬЯНА АЛЕКСАНДРОВНА ЗЕРИНА — кандидат химических наук, научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН). Область научных интересов: электрокаталитические процессы с участием органических веществ.

АЛЕКСАНДР ГЕОРГИЕВИЧ ПШЕНИЧНИКОВ — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИФХЭ РАН. Область научных интересов: электрохимические системы преобразования энергии, электрокатализ, пористые электроды.

119991 Москва ГСП-1, Ленинский проспект, 31, ИФХЭ РАН, тел. (495)952-23-87, E-mail ag@elchem.ac.ru

ТАМАРА ЛЕОНИДОВНА АНТОНОВА — кандидат химических наук, доцент Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (РХТУ). Область научных интересов: электросинтез органических соединений.

125047 Москва, Миусская площадь, 9, РХТУ им. Д.И. Менделеева, тел. (495) 978-99-37.

Введение

Впервые синтез аминов из нитрилов описан П. Сабатье и Дж.Б. Сендеренсом [1] на примере восстановления паров алифатических нитрилов в смесь первичных, вторичных и третичных аминов на дисперсном никеле. В настоящее время каталитическое гидрирование нитрилов в амины — наиболее используемый в промышленности метод получения аминов. К преимуществам электрокаталитического способа гидрирования нитрилов следует отнести экологическую безопасность, управляемость и селективность, что обуславливает перспективность его применения в промышленности [2].

Исследование механизма и кинетических закономерностей электрокаталитического восстановления нитрилов способствует решению важной для практического применения задачи повышения эффективности процесса, а также углублению представлений об электрокаталитических явлениях и созданию более общей и строгой теории электрокатализа.

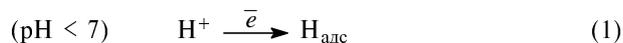
В общем случае механизм специфического электрокаталитического процесса включает как одну из стадий адсорбцию реагентов на поверхности электрода и участие, по крайней мере, одного типа частиц или суммарного «активного заполнения» хемосорбированного слоя в главном маршруте [3, 4]. Таким образом, для выявления механизма электрокаталитического процесса необходима информация о природе и свойствах хемосорбированного слоя, сформированного при взаимодействии исходных реагентов с поверхностью катализатора, о совокупности адсорбированных промежуточных частиц и конечных продуктов реакции. При этом следует учитывать данные анализа продуктов препаративного синтеза. Сопоставление скоростей отдельных стадий и скоростей преобразования компонентов хемосорбированного слоя со скоростью стационарного процесса позволяет определить лимити-

рующую стадию процесса и установить характер участия адсорбата в процессе.

В обзоре анализируются результаты изучения процесса электрокаталитического гидрирования нитрилов в первичные амины на металлах VIII группы Периодической системы элементов (ПСЭ). Представлены некоторые закономерности адсорбции нитрилов на металлах-катализаторах из водных растворов, а также факторы, влияющие на состав хемосорбированного слоя. Рассмотрены свойства органических частиц, образованных при адсорбции нитрилов на металлах VIII группы ПСЭ. Обсуждены механизмы электрокаталитического гидрирования нитрилов в первичные амины с учетом свойств адсорбата и результатов анализа продуктов электросинтеза. Показано, что прочно связанное вещество, образующееся при адсорбции органических нитрилов на поверхности электрода, не участвует в стационарном процессе, блокируя поверхность или формируя побочные продукты в зависимости от условий синтеза. Рассмотрены некоторые прикладные аспекты электрокаталитического гидрирования нитрилов.

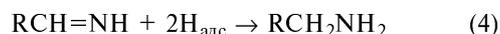
Общая схема реакции электрокаталитического гидрирования нитрилов в первичные амины

В водных растворах электрокаталитическое восстановление нитрилов в первичные амины включает следующие стадии:



По мнению ряда исследователей (см. например [5–9]), синтез аминов из нитрилов протекает путем

последовательного присоединения двух пар адсорбированных атомов водорода к органическому веществу с образованием промежуточного продукта — имина:



Принципиальная возможность образования имина в процессе электрокаталитического восстановления нитрилов показана на примере синтеза формамида (имина) при электрогидрировании цианмида. Формамидин в виде пикрата выделен в работе [10]. Сходный маршрут (уравнения 3, 4) предложен и для каталитического гидрирования $-C\equiv N$ -группы [11, 12].

Наряду с главным маршрутом общая схема процесса в водном растворе включает побочные последовательно-параллельные маршруты следующих электрохимических и химических реакций.

1. Образование молекулярного водорода по механизму Фольмера—Тафеля или Фольмера—Гейровского.

2. Гидрогенолиз нитрилов с образованием углеводорода и аммиака.

3. Синтез вторичных $(RCH_2)_2NH$ и третичных $(RCH_2)_3N$ аминов путем дезаминирования первичных аминов, конденсации имина с соответствующим амином или нитрилом. При этом конденсации может предшествовать десорбция имина с поверхности катализатора [13—15].

4. Кислотно-щелочной гидролиз имина с образованием оксипроизводных — альдегида, карбоновой кислоты, продукта восстановления альдегида — спирта.

Из приведенных данных следует, что в процессе электрокаталитического восстановления нитрилов на поверхности электрода может образоваться хемосорбированный слой, причем составляющие этот слой частицы могут участвовать в главном и/или побочных маршрутах реакции. Рассмотрим свойства хемосорбированного слоя, образованного путем адсорбции нитрилов на металлах VIII группы ПСЭ, являющихся наиболее широко используемым материалом при изготовлении электродов-катализаторов для электровосстановления нитрилов.

Адсорбция нитрилов на металлах VIII группы ПСЭ

Присутствие адсорбированных диполей воды на поверхности d -металлов в водных растворах не является препятствием для адсорбции органических нитрилов, вытесняющих молекулы воды с поверхности, однако полного замещения не обнаружено даже на таком адсорбционноактивном катализаторе как платина [16]. По мнению авторов работы [17], наличие гидратной оболочки вокруг полярной нитрильной группы снижает скорость адсорбции нитрилов из водных растворов.

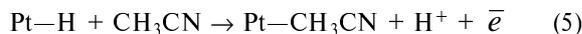
Установлено, что адсорбируемость нитрилов на дисперсном никеле из 0,1 М раствора КОН выше, чем первичных и вторичных аминов [18—21]. Аналогичный результат получен в экспериментах, проведенных на платиновом электроде при потенциале $E = 0,35$ В (отн. н.в.э.) в 0,01 М НСl [22]. Согласно данным рабо-

ты [22], по адсорбируемости нитрильная группа превосходит другие функциональные группы в ряду:

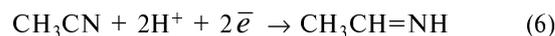


На величину предельного заполнения поверхности ($\theta_{\text{орг}}$) продуктами адсорбции нитрилов влияет природа органического заместителя и число нитрильных групп в молекуле. Предельное заполнение органическими частицами гладкого платинового электрода в 0,5 М H_2SO_4 растет с увеличением числа CN-групп в исходной молекуле и снижается с ростом числа углеродных атомов в алифатической цепи $C_1 \rightarrow C_4$ [23]. На примере акрилонитрила и бензонитрила [23] показано, что наличие ненасыщенных связей в органическом заместителе также способствует увеличению заполнения поверхности адсорбатом.

Как следует из данных работ [18, 22, 24—29], нитрилы адсорбируются в широком интервале рН 0—13 (Pt) и потенциалов $E_r = 0,05$ —1,0 В (отн. о.в.э.) на Pt и 0,0—0,18 В — на Ni. Адсорбция ацетонитрила на Pt [24, 30] и Rh [31] при потенциалах двойнослойной и водородной областей сопровождается появлением транзитов тока (адсорбция при заданном потенциале) [24, 30] или потенциала (разомкнутая цепь) [24, 30, 31]. Наблюдающееся явление может быть вызвано либо адсорбцией сильно полярных молекул нитрила, либо протеканием электрохимической реакции. Всплеск нестационарного анодного тока при введении ацетонитрила при $E_r = 0,05$ —0,20 В обусловлен электрохимической десорбцией атомарного водорода с поверхности гладкого Pt электрода [23, 24]:



При смещении потенциала электрода в область более положительных значений $E_r = 0,26$ —0,60 В отмечено появление катодного тока восстановления хемосорбирующихся молекул нитрила:



Исследования обратимости адсорбции нитрилов показали, что адсорбция ацетонитрила на Pt/Pt электроде в 0,5 М H_2SO_4 сопровождается образованием как обратимо, так и необратимо адсорбированных частиц [26]. По данным работ [18, 20, 21, 25, 32], продукты адсорбции 1-(2-пропионитрил)-пирролидина (ПНП) на Pt и Ni в 0,5 М H_2SO_4 (Pt) и 0,1 М КОН (Pt, Ni), образовавшиеся в условия последовательного увеличения концентрации ПНП $C_{\text{ПНП}} (\Delta C_{\text{ПНП}} > 0)$, практически не могут быть удалены с поверхности при последующем разбавлении раствора фоновым электролитом (рис. 1), что свидетельствует о необратимом характере адсорбции. Показано, что зависимость заполнения $\theta_{\text{орг}}$ поверхности продуктами адсорбции ПНП от $C_{\text{ПНП}}$ на Pt и Ni в кислом (Pt) и щелочном растворах, полученная при выполнении условия $\Delta C_{\text{ПНП}} > 0$, может быть описана уравнением изотермы Темкина для адсорбции на равномерно неоднородной поверхности [25, 32]. Адсорбция арилазо-бензоилзамещенного ацетонитрила на стальном электроде в 2 М НСl и 1 М H_2SO_4 подчиняется уравнению Ленгмюра [33]. Уравнение Темкина использовано для описания зависимости $\theta - f(C)$ в растворах валеронитрила и бензонитрила на Pt [22], валеронитрила на

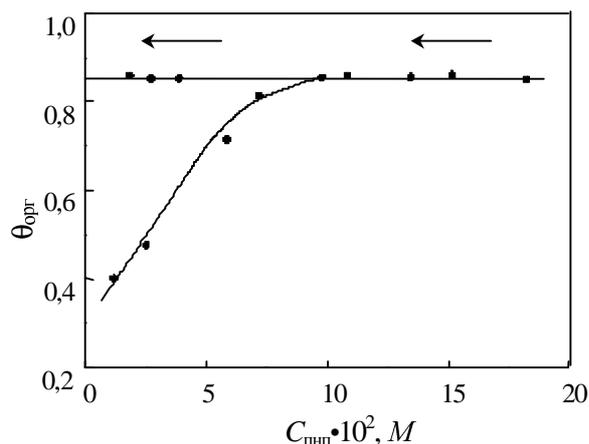


Рис. 1. Зависимость степени заполнения поверхности хемосорбированным органическим веществом $\theta_{\text{орг}}$ от концентрации ПНП в 0,1 М растворе КОН, снятая на Ni/Ni электроде.

Стрелками указано направление изменения $\theta_{\text{орг}}$ при последующем разбавлении раствора фоновым электролитом

железе [34]. Фактор энергетической неоднородности f Pt электрода в растворах бензонитрила, валеронитрила и ПНП составляет 15,4; 12,8; 10,4 соответственно. Сопоставляя эти значения с фактором энергетической неоднородности Pt электрода в присутствии адсорбированного водорода на поверхности $f = 14$ [35], можно сделать вывод, что при адсорбции ПНП отталкивающее взаимодействие между частицами наименее выражено.

На рис. 2 представлена циклическая вольтамперная кривая, снятая на гладком платиновом электроде в присутствии ПНП в 0,1 М КОН [25]. Использование высоких скоростей развертки потенциалов ($v_p = 20$ В/с) позволило разделить процессы, происходящие в адсорбированном слое и с участием диффундирующих из объема раствора молекул ПНП. Как следует из рис. 2, многократное циклирование электрода в интервале $E_r = 0,05 - 1,75$ В не приводит к изменению формы кривой (кривые 2, 3), что указывает на практически полную негидрируемость и неокисляемость продукта адсорбции ПНП при $E_r = 0,4$ В в исследуемом диапазоне потенциалов. Окисление и удаление органических частиц наблюдается при $E_r \geq 2,5$ В [25].

С целью исследования гидрируемости частиц, образованных при адсорбции ПНП на гладкой платине, сопоставляли величины $\theta_{\text{орг}}$, полученные при адсорбции ПНП при $E_r = 0,05 - 0,4$ В и при 0,4 В с последующим сдвигом потенциала в водородную область (рис. 3, кривая 1). Совпадение величин $\theta_{\text{орг}}$ и их независимость от E_r указывает на негидрируемость продукта адсорбции [36]. Опираясь на данные, полученные в экспериментах по исследованию обратимости адсорбции ПНП, а также гидрируемости и окисляемости адсорбата, можно сделать вывод, что адсорбированный слой состоит из необратимо адсорбированных прочно связанных негидрируемых частиц. Для описания модели структуры прочно связанных частиц рассмотрена структура $R - C = N$, предложенная для неудаляемого гидрированием прочно связанного про-

дукта адсорбции ацетонитрила на платине [23]. Правомочность использования этой структуры для описания строения частиц, образующихся при адсорбции нитрилов на электроде, подтверждена результатами исследований методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием [28, 37]. Интерпретация результатов исследования структур органических частиц, входящих в состав хемосорбированного слоя при восстановлении нитрилов, вызывает серьезные трудности. Ввиду противоречивости опубликованных результатов механизм образования связи адсорбат—адсорбент и структура частиц, формирующихся при адсорбции нитрилов и гидрировании из водных растворов, в обзоре не обсуждаются.

Равенство величин заполнения поверхности продуктами адсорбции ПНП и 1-(3-аминопропил)пирролидина (АПП), первичного амина, образующегося при гидрировании ПНП [38], при $E_r \geq 0,9$ В (рис. 3, кривая 2) может являться следствием идентичных составов и структур частиц из-за дегидрирования АПП в процессе адсорбции при $E_r \geq 0,65$ В.

Поведение продуктов адсорбции ПНП на гладком платиновом электроде в 0,5 М H_2SO_4 и 0,1 М КОН заметно различается [25, 29]. Так, слабо связанные гидрируемые и прочно связанные не удаляемые гидрированием частицы входят в состав хемосорбированного слоя, сформированного при взаимодействии ПНП с гладким платиновым электродом в кислой среде. Причина столь разного поведения продуктов адсорбции ПНП на платине в кислом и щелочном растворах не ясны.

Анализ литературных данных [23, 25—27, 29, 30] показывает, что на состав хемосорбированного слоя, образованного взаимодействием нитрилов с поверхностью электрода, влияют морфология поверхности,

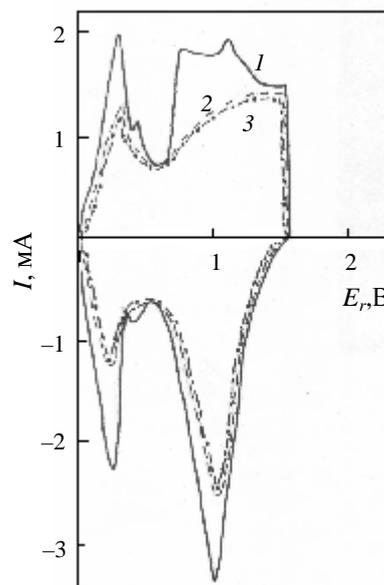


Рис. 2. Циклическая вольтамперная кривая, снятая на платиновом электроде со скоростью развертки потенциала $v_p = 20$ В/с:

1 — в 0,1 М растворе КОН; 2 — $C_{\text{ПНП}} = 0,016$ М, получена при первом цикле; 3 — $C_{\text{ПНП}} = 0,016$ М, получена после десяти циклов

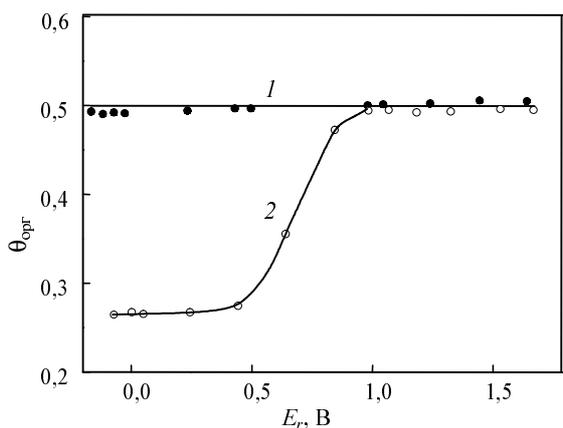


Рис. 3. Зависимость степени заполнения органическими частицами поверхности платины $\theta_{орг}$ от потенциала формирования адсорбированного слоя в 0,03 М растворе:

1 — ППП, 2 — АПП

потенциал формирования адсорбированного слоя. Рассмотрим состав и свойства частиц, сформированных при адсорбции ацетонитрила на платиновом электроде с разной морфологией поверхности. На рис. 4 представлена зависимость $\theta_{орг}-E_r$, полученная на платинированном платиновом электроде в присутствии ацетонитрила в растворе 0,5 М H_2SO_4 методом радиоактивных индикаторов [26]. Предельное заполнение поверхности адсорбированными органическими частицами $\theta_{орг} \approx 0,7$ при $E_r = 0,2-0,35$ В. Как следует из рис. 4, адсорбированное органическое вещество способно как гидрироваться ($0 < E_r < 0,4$ В), так и окисляться ($0,8 < E_r < 1,2$ В), удаляясь при этом с поверхности. Продуктами восстановления обратимо и необратимо адсорбированных веществ являются аммиак и этан. Гистерезис кривых $\theta_{орг}-E_r$ в области $E_r > 0,7$ В при обратном ходе обусловлен блокированием поверхности хемосорбированным кислородом. Часть

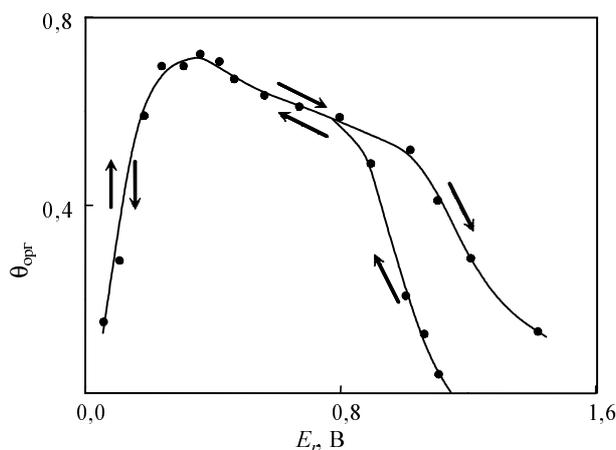


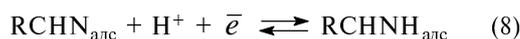
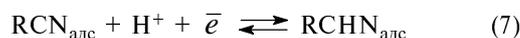
Рис. 4. Зависимость заполнения поверхности платинового электрода продуктами адсорбции ацетонитрила $\theta_{орг}$ от потенциала на Pt/Pt электроде в 0,1 М растворе H_2SO_4 .

Стрелкой указано направление изменения потенциала

органических частиц не удаляется с поверхности Pt/Pt даже при $E_r = 1,35$ В.

По данным масс-спектроскопических исследований, проводившихся одновременно с электрохимическим экспериментом, адсорбция ацетонитрила на поверхности пористой платины в интервале потенциалов двойнослойной области ведет к формированию слоя, в котором доля прочно связанных частиц выше, чем в адсорбате, образованном при $E_r = 0,2$ В [30]. Отмечено, что прочно связанные частицы не удаляются с поверхности гидрированием. Продуктом восстановления слабо связанных частиц является этан.

Свойства хемосорбированного слоя, образованного при взаимодействии ацетонитрила с поликристаллической платиной в 0,5 М H_2SO_4 [23, 24, 28], отличаются от свойств хемосорбата, сформированного на Pt/Pt и пористом Pt электродах. Так, продукты адсорбции ацетонитрила не удаляются с поверхности при циклировании электрода в интервале $0,1 < E_r < 0,8$ В и выдержке электрода при $E_r = 0,06$ В. Адсорбированные частицы могут участвовать в практически обратимом электрохимическом процессе:



Протеканию редокс-процессов соответствует две пары максимумов в диапазоне потенциалов $E_r = 0,2-0,6$ В на снятых прямым и обратным ходом потенциодинамических кривых. Скорости прямого и обратного процессов с участием $RCN_{алс}$ (уравнение 7) выше на поликристаллической платине, чем на дисперсном электроде [26]. Ранее большую активность компактных материалов по сравнению с активностью дисперсных металлов наблюдали в целом ряде процессов (см. например [39-41]). Отмеченное явление может быть связано с различиями в кристаллической структуре, электронном состоянии компактных и дисперсных материалов и с другими факторами.

Исследования влияния кристаллографической ориентации монокристаллов металлов VIII группы ПСЭ на поведение хемосорбированного слоя, сформированного при взаимодействии нитрилов с поверхностью, представлены в работах [27, 37]. Данные исследования примыкают к масштабному комплексу работ, выполненных за последние 40 лет и направленных на выявление электрокаталитической активности отдельных граней кристаллов катализаторов. Наиболее подробно влияние текстуры на скорость и механизм электрохимического процесса с участием органических веществ изучено на примере электроокисления муравьиной кислоты [42-45], метанола [46, 47], этиленгликоля [48, 49].

Анализ данных [27], полученных на Pt(111), Pt(110), Pt(100) и Pt(311) в присутствии ацетонитрила в 0,5 М растворе H_2SO_4 методом циклической вольт-амперометрии, показывает, что конкурирующая адсорбция бисульфат-ионов влияет как на адсорбцию органического вещества, так и на электрохимическое поведение продуктов адсорбции ацетонитрила в интервале потенциалов $E_r = 0,1-0,8$ В. Наибольшие изменения обнаружены при адсорбции нитрила на плотно упакованной грани (111), что обусловлено, по-

видимому, более легким протеканием адсорбции анионов на платине (111) [50, 51]. Отмечено сходство в электрохимическом поведении органических частиц на гранях (110), (311) и поликристаллической платине.

Неожиданные результаты получены в работе [37], в которой исследовалась структура двойного слоя Pt(111) и Pt(100) в присутствии ацетонитрила в водных растворах NaClO_4 и Bu_4NClO_4 в диапазоне потенциалов $E = -0,3 - (1,2 \text{ В})$ (отн. н.в.э.). Установлено, что присутствие хемосорбированного органического вещества подавляло специфическую адсорбцию ионов Na^+ , Bu_4N^+ , ClO_4^- на Pt(111) и Pt(100). Установлена независимость емкости двойного слоя и потенциала нулевого заряда от кристаллографической ориентации.

Механизм электрокаталитического гидрирования нитрилов. Некоторые прикладные аспекты электросинтеза аминов из нитрилов

Как указывалось выше, электрокаталитическое гидрирование нитрилов — процесс, состоящий из ряда последовательно-параллельных реакций, при протекании которых образуются основной продукт и побочные вещества. Процесс включает адсорбцию нитрилов, в результате которой на поверхности электрода формируются гидрируемые и/или негидрируемые частицы. Предваряя обсуждение участия адсорбируемого вещества в основной и побочной реакциях, рассмотрим возможные маршруты электрокаталитического восстановления органического вещества [3].

1. Образование адсорбированного атомного водорода (уравнения 1 и 1'), образование адсорбированного органического вещества, взаимодействие адсорбированного водорода с адсорбированным органическим веществом.

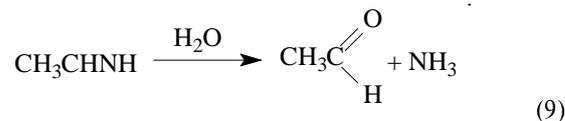
2. Образование адсорбированного атомного водорода, взаимодействие диффундирующей из раствора молекулы органического вещества с адсорбированным водородом.

3. Образование адсорбированного органического вещества, электровосстановление протона или молекулы воды на органическом веществе как на короткоживущем катализаторе с присоединением водорода к органическому веществу и образованием продукта реакции.

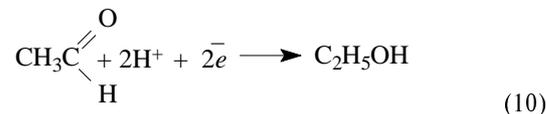
Наиболее подробно механизм электровосстановления нитрилов с учетом данных по состоянию и свойствам хемосорбированного слоя рассмотрен на примере электрокаталитического гидрирования ацетонитрила на Pt/Pt в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ [5] и ПНП на Ni/Ni электроде в $0,1 \text{ M KOH}$ [18].

По мнению авторов работы [5], опирающихся в своих рассуждениях на данные о состоянии хемосорбированного слоя [23, 24], процесс электровосстановления ацетонитрила протекает через слабосвязанное органическое вещество, заполнение поверхности электрода которым мало. При этом прочно связанное вещество не принимает участия в процессе. Лимитирующей стадией является собственно химическое взаимодействие адсорбированных органического вещества и водорода. Электрогидрирование ацетонитрила останавливается на стадии образования имина

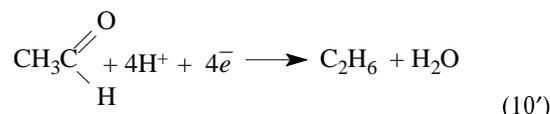
(уравнение 3). Синтезированный ацетимин гидролизуется в ацетальдегид:



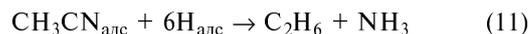
который, в свою очередь, может образовывать этанол:



либо этан:



Продукты адсорбции ацетонитрила могут быть удалены с поверхности Pt/Pt электрода при длительной выдержке при $E_r \approx 0,1 \text{ В}$, при этом образуются этан и аммиак [26]:



Из представленных результатов следует, что ни слабо, ни прочно связанные частицы — продукты адсорбции ацетонитрила, не принимают участия в электросинтезе первичных аминов, образуя побочные вещества. Между тем известно, что алифатические нитрилы электрокаталитически [52, 53] и каталитически [54, 55] восстанавливаются в первичные амины. Исходя из представленной в работе [5] модели, можно предположить, что восстановление ацетонитрила в этиламин протекает по маршруту 2. При этом образующийся переходный комплекс с $\text{H}_{\text{адс}}$ можно рассматривать как «слабо адсорбированное вещество».

Исследование свойств продуктов адсорбции ПНП на гладком платиновом электроде в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ [29, 32] показало, что органическое вещество необратимо адсорбировано на поверхности электрода. Слабо связанные органические частицы легко восстанавливаются и покидают поверхность электрода, тогда как прочно связанное вещество не удаляется с поверхности гидрированием даже при выдержке электрода при $E_r = 0,0 \text{ В}$. Состав продуктов, образующихся при электрокаталитическом восстановлении хемосорбированного слоя, не анализировался, однако известно [38], что ПНП электрокаталитически гидрируется в первичный амин в условиях, сходных с приведенными в работах [29, 32]. При этом других продуктов превращения ПНП не обнаружено. Представленные результаты позволяют заключить, что образование АПП протекает путем электрогидрирования слабо связанного продукта адсорбции ПНП адсорбированным водородом (маршрут 1).

ПНП, адсорбируясь на платине и никеле в щелочных растворах, не образует измеримого количества слабо связанных частиц [18, 25]. Результаты этих работ указывают на то, что электровосстановление ПНП в первичный амин протекает путем взаимодействия $\text{H}_{\text{адс}}$ с поступающими из объема раствора молекулами

ПНП (маршрут 2). Присутствующее на электроде прочно связанное вещество не участвует в стационарном процессе, блокируя поверхность. По данным работы [18], лимитирующей стадией процесса является собственно химическое взаимодействие ПНП с $H_{адс}$. В работе [18] предложено кинетическое уравнение электровосстановления ПНП:

$$i = kC^n \exp(\alpha f \theta_H) \exp(-b \theta_{орг}) \quad (12)$$

где $k = 5,2 \cdot 10^{-5}$ л · А / (моль · см²); $n = 1$; $\alpha = 0,5$; $f = 6,2$.

Так как снижение заполнения поверхности прочно связанным органическим веществом, согласно уравнению 12, приводит к ускорению процесса, в работе [38] предложено использовать в качестве катода материал с низкой адсорбционной способностью по органическому веществу и одновременно обеспечивающий достаточно высокое заполнение поверхности адсорбированным водородом. Для обеспечения заполнения поверхности адсорбированным водородом подложка из стеклоуглерода (СУ-2000) модифицируется *d*-металлом, в качестве модифицирующей добавки используют палладий. Образующийся на кластерах *d*-металла водород диффундирует на поверхность подложки (спилловер), где взаимодействует с органической молекулой. Лимитирующей стадией процесса электровосстановления ПНП в первичный амин на Pd/СУ-2000 электроде является диффузия $H_{адс}$ по поверхности подложки, что подтверждается экспериментально установленной независимостью скорости восстановления ПНП от концентрации ($C_{ПНП} = 0,25-0,75$ М) [38].

На выходы по току (ВТ) и веществу (ВВ) первичных аминов в процессе электрокаталитического гидрирования нитрилов влияют природа материала катода, потенциал электрода, концентрация нитрила, природа заместителя у CN-группы в молекуле нитрила, температура и др.

Согласно вышеизложенному материалу, электровосстановление нитрилов осложнено образованием прочно связанного продукта адсорбции нитрилов. Он не участвует в стационарном процессе, блокируя поверхность электрода либо образуя побочные продукты. Степень заполнения поверхности органическим адсорбатом и глубина деструкции нитрильной группы при адсорбции зависит от материала электрода. Можно полагать, что заполнение поверхности прочно связанным органическим веществом мало при использовании оптимального материала электрода для электрокаталитического восстановления нитрилов в первичные амины. Другими условиями эффективности электросинтеза первичных аминов из нитрилов являются: возможно более высокое заполнение поверхности атомарным водородом и предотвращение интенсивного образования молекулярного водорода, реакции, протекающей параллельно процессу присоединения атомарного водорода к органическому веществу.

Таким образом, можно выделить два подхода к решению проблемы оптимального материала электрода: 1) применение скелетных или нанесенных электродов-катализаторов из металлов со средним перенапряжением реакции выделения водорода η_{H_2} ; 2) использование модифицированных электродов, состоящих из материалов с высоким или средним η_{H_2}

и модифицирующей добавки из металла с низким η_{H_2} . Островковый характер покрытия катализатора обеспечивает работу катода в режиме, соответствующем одному из указанных условий. Для электровосстановления алифатических [56], ароматических [56–59] и гетероциклических [9] нитрилов использовали скелетный никель. Выходы первичных аминов изменялись в зависимости от природы заместителя у функциональной группы и составляли 60% для бензонитрила [58] и 96–98% для 3,4-диметоксифенилацетонитрила [57]. Модифицированные электроды-катализаторы оказываются более эффективными, чем скелетные катализаторы, в электросинтезе гетероциклических аминов [13, 38, 60].

Как правило, электросинтез аминов проводят из растворов с концентрацией исходного вещества 0,1–0,8 М. При электровосстановлении нитрилов используют как водные, так и водно-спиртовые растворы. В апротонной среде (диметилформамид) реакция практически не протекает [61]. В ряде случаев стойкость электрода в коррозионно активной среде определяла выбор электролита. Так, при использовании никелевых катодов следует применять нейтральные либо слабощелочные растворы.

При электросинтезе аминов на нанесенных катализаторах оптимальными плотностями тока являются $i = 100-300$ А/м² [13, 38, 62], на скелетных электродах $i = 1-5$ кА/м² [57, 63, 64]. Применение более низких плотностей тока нецелесообразно из-за образования оксисоединений [64]. С другой стороны, применение высоких плотностей тока ведет к бурному выделению водорода и снижению ВТ.

При электросинтезе аминов выбор температуры определяется необходимостью получения максимального ВВ. Как правило, процесс ведут при комнатной или пониженной температуре [38]. Иногда, например при электровосстановлении динитрила терефталевой кислоты, N-ацетонитрильных производных анабазина и цитизина, 3,4-диметоксифенилацетонитрила [59, 63, 65] с целью увеличения скорости основного процесса используют повышенные температуры.

Заключение

Таким образом, из вышеизложенного следует, что адсорбция нитрилов на металлах VIII группы ПСЭ приводит к образованию обратимо- и/или необратимо адсорбированных частиц на поверхности электрода. В кислых растворах слабосвязанные частицы, восстанавливаясь, образуют побочные вещества либо первичные амины. Прочно связанные частицы, формирующиеся при адсорбции нитрилов из кислых и щелочных растворов, не участвуют в электросинтезе первичных аминов, блокируя поверхность или образуя побочные продукты. В щелочном растворе процесс электровосстановления нитрилов, по-видимому, протекает путем взаимодействия адсорбированного атомарного водорода с молекулой органического вещества, диффундирующей из объема раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sabatier P., Senderens J.B. *Chemisches Zentralbl.*, 1905, S. 860–861.
2. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я. и др. *Электрохимия органических соединений*. Л.: Химия, 1968, 592 с.

3. Петрий О.А., Пшеничников А.Г. Проблемы электрокатализа. Под ред. В.С. Багоцкого. М.: Наука, 1980, с. 41—75.
4. Мичри А.А., Пшеничников А.Г. Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1986, т. 23, с. 101—117.
5. Horanyi G., Rizmayr E.M. J. Electroanal. Chem., 1980, v. 113, p. 305—309.
6. Muthukumar A., Krishnan V. Bull. Electrochem., 1991, v. 7, p. 410—411.
7. Антонова Т.Л., Ивановская Л.Н., Фиошин М.Я. Электрохимия, 1987, т. 23, с. 606—613.
8. Кирилюс И.В. Электрокаталитическое гидрирование органических соединений. Алма-Ата: Наука КазССР, 1990, 128 с.
9. Байкенова Г.П., Филимонова В.И., Кирилюс И.В. и др. Электрохимия, 1994, т. 30, с. 1272—1275.
10. Odo K., Sugino K. J. Electrochem. Soc., 1957, v. 104, p. 160.
11. Paal C., Gerum J. Ber., 1909, Bd. 42, S. 1552—1560.
12. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. М., Химия, 1972, 448 с.
13. Саваушкина Н.Н. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1988, 122 с.
14. Verhaak M.J.F., van Dillen A.J., Geus J.W. Catal. Lett., 1994, v. 26, p. 37—53.
15. Hochard F., Jobic H., Messardier J. e. a. J. Mol. Cat. A: Chem., 1995, v. 95, p. 165—172.
16. Петрий О.А., Хомченко И.Г. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1435—1438.
17. Томилов А.П., Севастьянова И.Г. Ж. прикл. химии, 1973, т. 46, с. 2074—2076.
18. Зерина Т.А., Мичри А.А., Ивановская Л. Н. и др. Электрохимия, 1990, т. 26, с. 548—553.
19. Зерина Т.А., Мичри А.А. Тез. докл. IX Межд. симп. «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах», Тарту, Эстония, ТГУ, 1991, с. 243—245.
20. Зерина Т.А., Мичри А.А., Пшеничников А.Г. Тез. докл. XII Всес. сов. по электрохимии органических соединений «Новости электрохимии органических соединений», Караганда, КарГУ, 1990, с. 85—86.
21. Зерина Т.А., Ивановская Л.Н. Мичри А.А. Тез. докл. XIII Фрумкинских чтений «Двойной слой и электрохимическая кинетика», Тбилиси, «Мецниереба», 1989, с. 98.
22. Vockris J.O'M., Jent K.T. J. Electroanal. Chem., 1992, v. 330, p. 541—581.
23. Angerstein-Kozłowska H., MacDougall B., Conway B.E. Ibid., 1972, v. 39, p. 287—313.
24. MacDougall B., Conway B.E., Kozłowska H.A. Ibid., 1971, v. 32, p. 15—20.
25. Зерина Т.А., Мичри А.А., Пшеничников А.Г. Электрохимия, 1993, т. 23, с. 476—480.
26. Szklarczyk M., Sobkowski J. Electrochim. Acta, 1980, v. 25, p. 1597—1601.
27. Morin S., Conway B.E. J. Electroanal. Chem., 1994, v. 376, p. 135—150.
28. Morin S., Conway B.E., Edens G. J. e. a. Ibid., 1997, v. 421, p. 213—220.
29. Зерина Т.А. Тез. докл. Межд. конф. «Электрокатализ в электрохимической энергетике», М., 2003, с. 55.
30. Wasmus S., Vielstich W. J. Electroanal. Chem., 1993, v. 345, p. 323—335.
31. Сутягина А.А., Кульчицкая Т.В., Вовченко Г.Д. Электрохимия, 1975, т. 11, с. 1422—1424.
32. Зерина Т.А. Тез. докл. Всерос. конф. «Электрохимия органических соединений», Астрахань, АГТУ, 2002, с. 84.
33. Abd El-Maksoud S.A. Appl. Surf. Sci., 2003, v. 206, p. 129—136.
34. Agrawal R., Namboodhiri T.K.G. J. Appl. Electrochem., 1997, v. 27, p. 1265—1274.
35. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968, 334 с.
36. Казаринов В.Е., Хорани Д., Васильев Ю.Б. Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1985, т. 22, с. 62—97.
37. Marinković N.S., Hecht M., Loring J.S. e. a. Electrochim. Acta, 1996, v. 41, p. 641—651.
38. Зерина Т.А., Ивановская Л. Н. Мичри А.А. и др. Электрохимия, 1992, т. 28, с. 349—359.
39. Гладышева Т.Д., Школьников Е.И., Вольфович Ю.М. Там же, 1982, т. 18, с. 435—442.
40. Подловченко Б.И., Гладышева Т.Д., Вязниковцева О.В. Там же, 1983, т. 19, с. 424—427.
41. Кулиев С.А., Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. Там же, 1987, т. 23, с. 553—556.
42. Adžić R.R., O'Grady W., Srinivasan S. Surface Sci., 1980, v. 94, p. L191—L194.
43. Clavilier J., Parsons R., Durand R. e. a. J. Electroanal. Chem. 1981, v. 124, p. 321—326.
44. Motoo S., Furuya N. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1987, v. 91, p. 457.
45. Motoo S., Furuya N. J. Electroanal. Chem., 1986, v. 197, p. 209—218.
46. Clavilier J., Lamy C., Leger J.M. Ibid., 1981, v. 125, p. 249—254.
47. Tripković A.V., Adžić R.R. Extended Abstracts, 38th J. S. E. Meeting, Maastricht, Holland, 1987, № 4.6.3.
48. Adžić R.R., Avromova-Ivić M. J. Catal., 1986, v. 101, p. 532—539.
49. Adžić R.R., Avromova-Ivić M. J. Serb. Chem. Soc., 1986, v. 51, p. 151—156.
50. Schuldiner S., Rosen M., Flinn D.R. J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, p. 1251—1259.
51. Adžić R.R. In: Modern aspects of electrochemistry. N-Y, L.: Plenum Press, 1991, v. 21, p. 163—236.
52. Irish D.E., Hill I.R., Archambault P. e. a. J. Solution Chem., 1985, v. 14, p. 221—243.
53. Лунд Х.В. Органическая электрохимия. Под ред. М. Байзера, Х. Лунда. М.: Химия, 1988, кн. 1, 469 с.
54. Araí M., Takada U., Ebina T. Appl. Catal. A: General, 1999, v. 183, p. 365—376.
55. Rylander P.N., Steele D.S. Engelhardt Ind., Tech. Bull., 1965, Bd. 5, S. 113—120.
56. Кирилюс И.В., Филимонова В.И. Электрохимия, 1993, т. 29, с. 537—539.
57. Тусупбекова Г.К., Кирилюс И.В. Хим.-фармацевт. ж., 1985, т. 19, с. 204—206.
58. Casadei M.A., Pletcher D. Electrochim Acta, 1988, v. 33, p. 117—120.
59. Томилов А.П., Казан Е.Ш., Смирнов В.А. и др. Препаративная органическая электрохимия. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2002, 153 с.
60. Антонова Т.Л. Дисс. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1984, 161 с.
61. Андриянова И.П., Кирилюс И.В., Драпайло О.Ф. Тез. докл. XII Всес. совещ. по электрохимии органических соединений «Новости электрохимии органических соединений», Караганда, КарГУ, 1990, с. 130—131.
62. Антонова Т.Л., Ивановская Л.Н., Авруцкая И.А. Электрохимия, 1986, т. 22, с. 546—549.
63. Mothieni C., Divetrich E. Chem. Eng. Sci., 1992, v. 47, p. 2289—2292.
64. Антонова Т.Л., Ивановская Л.Н. Тез. докл. XIII Совещ. по электрохимии органических соединений «Новости электрохимии органических соединений», Тамбов, ТамбГУ, 1994, с. 63—64.
65. Газалиев А.М., Филимонова В.И., Нуркенов О.А. и др. Там же, с. 58—59.