

Развитие отечественной электрохимии органических соединений (1940—2002 гг.)

А. П. Томилов

АНДРЕЙ ПЕТРОВИЧ ТОМИЛОВ — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Федерального государственного унитарного предприятия «Государственный НИИ Органической химии и технологии» (ФГУП ГосНИИОХТ). Область научных интересов: электрохимия органических соединений.

111024 Москва, ш. Энтузиастов, д. 23, ФГУП ГосНИИОХТ, тел. (495)673-7898, факс (495)673-2218, E-mail vitya_turygin@mtu-net.ru

Введение

В обзорной статье Лунда [1] рассмотрены достижения в области электрохимии органических соединений за прошедшее столетие. Обзор касается исследований, выполненных в странах Западной Европы, США и Японии, и в нем к сожалению практически отсутствуют ссылки на работы российских ученых, в то время как в России был выполнен большой объем исследований, внесших существенный вклад в развитие электрохимии органических соединений.

Исследования в области электрохимии органических соединений в СССР начали систематически проводить с 40-х годов прошлого столетия. Основные результаты работ, выполненных более чем за 60 лет, лучше рассматривать по следующим направлениям.

Первое направление связано с развитием полярографии как аналитического метода, так и метода исследования электрохимических реакций органических веществ на капельном ртутном электроде. Своего апогея полярографические исследования достигли к середине 1960-х годов.

Следующее направление — развитие полярографии, с которым тесно связаны начальные исследования кинетики электродных процессов, роли адсорбции органических веществ, роли катодного материала. Сюда же следует отнести работы по выявлению связи электрохимической активности органических веществ с их строением, а также работы по использованию электрохимических методов для выяснения механизма ряда химических реакций, протекающих с участием органических веществ.

Особняком стоят работы по электрохимическому синтезу. Первые попытки препаративного и промышленного использования электролиза для синтеза органических веществ были проведены с применением амальгамного восстановления, они относятся к 1940—50-м годам, так как тогда планировалось существенное расширение производства хлора ртутным методом. С 50-х годов начались исследования в области прямого электрохимического синтеза, которые завершились созданием ряда крупных промышленных производств и значительного количества небольших пилотных установок [2]. Был достигнут заметный прогресс в области аппаратурного оформления процессов элек-

тролиза [3]. К сожалению, поступательный ход развития электросинтеза был нарушен распадом СССР. Востребованность научных исследований снизилась. Несмотря на это, продолжались работы по направлениям, имеющим преимущественно научный характер.

Рассмотрим наиболее значительные результаты выполненных исследований.

Полярография и вольтамперометрия

Полярография как аналитический метод начала развиваться в конце 1930-х годов, и несколько позднее были опубликованы работы по применению полярографии для определения органических веществ. Среди первых публикаций следует отметить исследования по полярографии нитробензола [4], нитробензальдегида [5] и дисульфидов в нефтепродуктах [6]. Интерес к полярографии органических соединений существенно возрос после опубликования Т.А. Крюковой, С.И. Синяковой и Г.В. Арефьевой в 1959 г. фундаментальной монографии [7] по полярографии и обзора А.П. Терентьева и Л.А. Яновской [8], посвященного полярографии органических соединений.

Применение полярографии в органической химии, ее возможности для исследования электрохимических процессов с участием органических веществ систематизировано в монографии С.Г. Майрановского, В.Д. Безуглова и Я.П. Страдыня [9].

В.Ф. Топорова, Г.К. Турьян и Г.К. Будников [10] впервые применили полярографию для исследования металлокомплексных соединений с органическими лигандами. Впоследствии это направление получило широкое развитие [11].

В.Д. Безуглый показал целесообразность использования полярографии в среде полимерных материалов. Им разработаны многочисленные методики анализа чистоты исходных мономеров с использованием апротонных и протонных органических растворителей [12].

Перечисленные выше публикации способствовали широкому распространению полярографии как аналитического метода.

Российскими исследователями был внесен существенный вклад в теорию и практику полярографии. Так С.Г. Майрановский развил теорию Брдижки о природе каталитических токов и установил, что на скорость

протонизации может оказывать существенное влияние электрическое поле в двойном электрическом слое. Теоретические взгляды на природу кинетических и каталитических токов в полярографии изложены в его монографии [13]. Для исключения последующих взаимодействий продуктов электролиза Я.П. Страдынь и С.Г. Майрановский применили капилляры с принудительным отрывом капель, что позволило изучить отдельные стадии многоэлектронных процессов [14, 15]. Значительный вклад в интерпретацию наблюдаемой связи между строением органического вещества и потенциалом полуволны ($E_{1/2}$) был внесен работами Я.П. Страдыня [16], который перевел численные величины полярографических r_{II} -констант в обычную химическую шкалу r_{II} -констант на основе соотношения термодинамических величин и значений $E_{1/2}$. А.В. Ильясов, Ю.Н. Каргин и др. [17], объединив уравнения Тафта и Маккола-Хойтинга, нашли линейную корреляцию значений $E_{1/2}$ с константами заместителей и величинами энергии низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) ряда замещенных ароматических соединений. Абсолютные значения констант реакции интерпретированы с точки зрения изменения энергий НВМО.

А.С. Менджович и В.Н. Лейбзон показали возможность использования зависимостей ток—время для исследования механизма электродных процессов, в которых две электрохимические стадии разделены химической реакцией, т.е. протекают по механизму ЭХЭ [18].

Поскольку теория полярографии применима только к экспериментам на капельном ртутном электроде, с целью расширения исследуемых электродных материалов был предложен метод вращающегося дискового электрода, предельный ток на котором был рассчитан В.Г. Левичем [19]. Возможности применения дискового электрода для изучения кинетики многоэлектронных электрохимических процессов существенно расширились благодаря использованию электрода типа «диск с кольцом», предложенного Л.Н. Некрасовым и А.Н. Фрумкиным [20]. Данный метод использовали для фиксации промежуточных реакционных частиц при восстановлении различных органических соединений [21]. Например, методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) установлено промежуточное образование пиридинильного радикала при восстановлении пиридина [22], найдены промежуточные частицы при восстановлении карбонильных соединений [23].

Представления о механизме электродных реакций

Одной из ключевых проблем электрохимического синтеза является роль электродного материала. Л.И. Антропов [24] впервые высказал гипотезу, согласно которой механизм электрохимического восстановления органических веществ тесно связан с природой электродного материала. По этой гипотезе на металлах, обладающих высоким перенапряжением выделения водорода, восстановление протекает за счет перехода электронов на молекулу органического вещества. На металлах с низким перенапряжением выделения водорода гидрирующим агентом является атомный водород, адсорбированный материалом катода.

Положения, высказанные Л.И. Антроповым, способствовали становлению современных представлений о механизме восстановления органических веществ на различных электродных материалах [25].

Развивая идеи Л.И. Антропова, его ученик В.А. Смирнов создал теорию восстановления органических веществ амальгамами щелочных металлов, согласно которой процесс восстановления следует рассматривать как сопряженный электрохимический процесс, включающий растворение щелочного металла, приводящее к поляризации ртути и электрохимическому восстановлению органического вещества на поляризованной ртути [26].

Широкое развитие получили исследования в области адсорбции органических веществ на электродах. Теория влияния электрического поля на адсорбцию нейтральных молекул была разработана А.Н. Фрумкиным [27] и Б.Б. Дамаскиным [28]. Позднее эта теория получила экспериментальное подтверждение при измерении дифференциальной емкости двойного электрического слоя поляризованного электрода. В соответствии с этой теорией область адсорбции органического вещества ограничена низкими значениями емкости [29]. Б.Б. Дамаскиным и Г.А. Тедорадзе были выполнены исследования по выявлению общих закономерностей адсорбции различных органических соединений на электродах [30—32]. Результаты этих фундаментальных исследований в значительной мере обобщены в монографии [33]. Г.А. Тедорадзе использовал метод хронопотенциометрии для сильно адсорбирующихся веществ и изучил кинетику электрохимических процессов, протекающих в области больших заполнений [34]. Для оценки адсорбции органических веществ в области положительных потенциалов на металлах платиновой группы был разработан метод адсорбционного замещения, который успешно использовали С.В. Багоцкий и Ю.Б. Васильев [35]. Они усовершенствовали этот метод и довели точность определения до 2—3%.

Данные по адсорбции органических веществ на электродах существенно облегчили поиск эффективных ингибиторов коррозии и добавок, улучшающих качество гальванических покрытий. Однако проблема роли адсорбции в процессах электрохимического синтеза органических веществ значительное время не исследовалась.

Принимая во внимание положение Л.И. Антропова о влиянии адсорбции вещества на образование димерных продуктов [24], были поставлены специальные эксперименты по проверке этого положения [36, 37]. Так, в опытах по восстановлению акрилонитрила на свинцовом катоде при потенциале $-1,80$ В (за пиком адсорбции) выход адиподинитрила по току составил ~5%, в то время как при $-1,58$ В (до пика адсорбции) он достигал 46% [36]. Эти данные наглядно показали, что адсорбция вещества благоприятствует образованию димерного продукта.

Поскольку полярографические исследования процессов в апротонных растворителях выявили возможность существования в качестве интермедиатов свободных радикалов и ион-радикалов, возникла необходимость подтвердить этот вывод и оценить их реакционную способность другими, физико-химическими методиками. Существенный вклад в эту область вне-

сли исследования Ю.М. Каргина и А.В. Ильясова [38]. Поместив электрохимическую ячейку в спектрометр ЭПР, они установили факт возникновения короткоживущих частиц при восстановлении большого числа элементоорганических (преимущественно фосфор- и серосодержащих) соединений и расшифровали их строение.

Другим методом изучения свойств короткоживущих частиц является разработанная в институте химической физики под руководством А.Г. Кривенко лазерная фотоэлектронная эмиссия, которая позволяет изучать стабильность интермедиатов и их реакции практически для всех электродных процессов [39]. Этот метод был применен при исследовании механизма электровосстановления 1,2-дигалогенэтанов [40] и превращения радикалов этиленгликоля, адсорбированных на ртутном электроде [41].

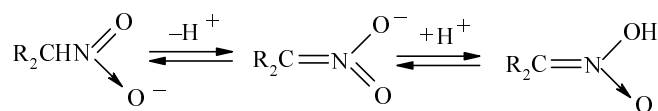
В работах О.Ю. Охлобыстина впервые обсуждалась проблема использования электрохимических методов для уточнения механизма химических процессов [42]. Так, показана возможность с помощью данных вольт-амперных измерений и других физико-химических методов, получить информацию о механизме реакции переноса гидрид-иона на примере окисления 2,4,6-трифенил-4Н-пирана. Совокупность данных, полученных методом ВДЭК и электронного парамагнитного резонанса, подтверждает правильность предложенного механизма и заставляет полностью отказаться от механизма непосредственного отрыва гидрид-иона при образовании пирилеевой соли.

В монографии А.С. Мендковича и В.П. Гулятья изложены современные представления о реакционной способности органических радикалов в реакциях димеризации, протонирования, расщепления связей. Рассмотрено влияние электронного строения этих частиц на их реакционную способность. Приведены примеры региоселективного проведения электросинтеза органических соединений [43].

Основные аспекты электросинтеза

Восстановление нитросоединений. Российские ученые внесли заметный вклад в исследование процессов, протекающих при электрохимическом восстановлении алифатических нитросоединений.

Известно, что алифатические нитросоединения в растворах существуют либо в нитро-, либо в ацил-формах:



Эти формы обладают разной электрохимической активностью, что позволяет провести их количественное определение полярографическим методом [44]. Так, нитро-форма фенолнитрометана имеет $E_{1/2} = -0,52$ В, а для ацил-формы $E_{1/2} = -0,62$ В. В серии работ [45—49] полярография успешно использована для изучения протонных и таутомерных превращений в растворах нитроалканов. Работами, проведенными под руководством М.Я. Фиошина [50—52] установлено, что первой стадией восстановления алифатического нитросоединения является возникнове-

ние нитрозосоединения, которое изомеризуется в оксим. Хотя эти наблюдения и позволили уточнить общую схему восстановления нитроалканов, ряд стадий этого процесса еще не может считаться строго доказанным.

Большой объем работ выполнен по изучению полярографического поведения полинитросоединений под руководством В.А. Петросяна [53—57]. В ходе этих исследований выявлено, что существенную роль в процессе восстановления играют атомы водорода при α -углеродном атоме нитросоединения.

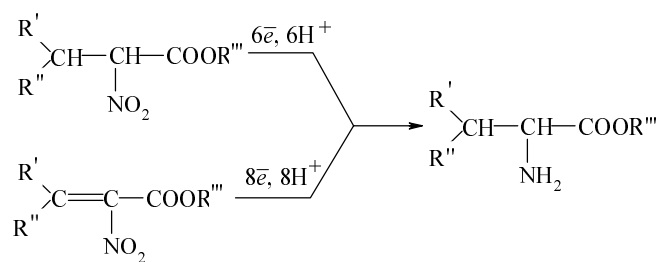
В обзорной статье [58] проанализированы данные по селективному электрохимическому восстановлению нитросоединений до аминов, включая избирательное восстановление ограниченного числа нитрогрупп в полинитроаренах.

Восстановление ароматических нитросоединений начали изучать еще в 19-м веке. Обычно восстановление нитрогруппы до амина проводят в кислой среде, причем амин накапливается в катодите в виде соли. Сравнительно недавно установлено [59], что если в качестве католита использовать буферный раствор, значение рН которого близко к значению рК нитросоединения, процесс также протекает достаточно селективно, но образующийся амин находится в виде свободного основания и легко может быть выделен из католита. Во многих случаях это позволяет существенно улучшить экономические показатели электрохимического процесса. Указанный прием успешно использован для синтеза *n*-хлоранилина [59] и 2,4-дихлоранилина [60].

При восстановлении ароматических нитросоединений в щелочных средах процесс осложняется образованием азо- и гидразосоединений. Поскольку ароматические азокислоты являются перспективным сырьем для синтеза полимеров, обладающих специальными свойствами, заслуживает внимания разработанный метод получения азобензолдикарбоновой кислоты из *n*-нитробензойной кислоты [61]. Предложено оригинальное технологическое оформление процесса, которое позволяет получать азобензолкарбоновую кислоту с конверсией нитробензойной кислоты 99,8% и с выходом целевого продукта 97,0%. Рекомендуется вести процесс непрерывно в каскаде, состоящем из двух бездиафрагменных электролизеров, причем в первом из них поток электролита направлен от анода к катоду, а во втором — от катода к аноду. В первом электролизере большая часть нитробензойной кислоты восстанавливается до гидразосоединений, а во втором идет более полное восстановление нитробензойной кислоты и гидразосоединений до азосоединений. Процесс проверен на укрупненной пилотной установке и может быть принят за основу для создания крупного промышленного производства.

Разработан эффективный метод восстановления трудновосстанавливаемых ароматических соединений (нитроспиртов, полинитросоединений), основанный на том, что восстановление ведется с большим избытком солей титана [62]. Этот метод успешно использован для восстановления нитропиразолкарбоновых кислот [63]. Восстановление проводят в растворе соляной кислоты на свинцовом катоде. Соответствующие аминокислоты получены с выходом по веществу около 90% и выходом по току 80%.

Электрохимическое восстановление нитрогруппы успешно использовано для синтеза незаменимых аминокислот по реакции:



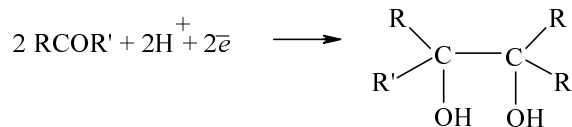
Разработаны два варианта с использованием в качестве исходных насыщенных и ненасыщенных нитроэфиров. В обоих случаях восстановление проводили в кислой среде на катодах с высоким перенапряжением выделения водорода. Восстановление насыщенных нитроэфиров протекало более успешно. Так, триптофан и треонин получены с выходами по веществу, соответственно, 87% и 77% [64], в то время как выход триптофана, фенилаланина и лейцина из ненасыщенных нитроэфиров не превышал 55–70% [65].

Из других способов получения аминов следует отметить восстановление азометинов, образующихся при взаимодействии альдегидов или кетонов с аминами или аммиаком. Поскольку азометины легко восстанавливаются электрохимически, первоначально их использовали для количественного определения карбонильных соединений или аминов в водных растворах [66]. Впоследствии эта реакция послужила основой метода получения вторичных и третичных аминов. Процесс заключается в восстановлении на свинцовом катоде в буферном фосфатном растворе смеси кетона и первичного амина. При использовании альдегида в качестве алкилирующего агента для получения высокого выхода синтезируемого амина альдегид в раствор дозируется непрерывно в процессе электролиза с таким расчетом, чтобы его концентрация во время синтеза была минимальной. Этот метод электрохимического алкилирования аминов оказался чрезвычайно удобным в лабораторной практике, и с его применением было синтезировано более сотни различных аминов [67].

Оригинальный путь синтеза ароматических аминов из соответствующих углеводов AgH заключается в электролизе системы $\text{Ti(IV)}-\text{NH}_2\text{OH}-\text{AgH}$ в растворе серной кислоты с концентрацией более 7 M в органическом растворителе (уксусная кислота, ацетонитрил). Систематическое исследование этой реакции выполнено под руководством Ю.М. Каргина [68]. Полагают, что катодный процесс заключается в генерации Ti(III) , который восстанавливает гидроксилламин до радикала $\cdot\text{NH}_2$, выступающего в качестве аминирующего агента. Эта реакция принципиально может быть использована для одностадийного синтеза моно- и диаминосоединений ароматического ряда.

Гидродимеризация. Еще в начале прошлого столетия было известно, что ароматические и алкилароматические кетоны при восстановлении активными металлами, амальгамами и электрохимически с высоким

выходом образуют гидродимеры, производные этиленгликоля:

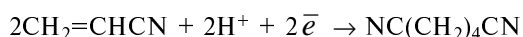


Возможность подобной реакции для соединений алифатического ряда практически не была изучена. В результате систематических исследований, выполненных под руководством А.П. Томилова, было установлено, что алифатические альдегиды при восстановлении в слабощелочных буферных растворах на цинковом или графитовом катодах образуют димерные продукты с удовлетворительным выходом по веществу и по току, причем гидродимеризация формальдегида была осуществлена впервые [69]. Эта реакция привлекла внимание исследователей как перспективный метод получения этиленгликоля и изучена достаточно подробно. К сожалению, большой удельный расход электроэнергии из-за малой молекулярной массы формальдегида не позволил создать процесс конкурентоспособный с традиционным методом получения этиленгликоля из этиленоксида. Найдены условия, обеспечивающие высокий выход димерных продуктов при восстановлении алифатических альдегидов с длинной углеродной цепи до восьми атомов [70].

В противоположность альдегидам, алифатические кетоны подвергаются гидродимеризации с большим трудом и высокий выход гидродимера удалось получить только с простейшим алифатическим кетоном — ацетоном [71]. Гидродимеризация ацетона протекает как в щелочной, так и в кислой средах, но при существенно различных условиях. Одним из основных условий образования гидродимера является выбор материала катода. Так, для димеризации ацетона в щелочной среде пригоден медно-цинковый сплав, содержащий около 18% меди [72]. Активен так называемый «меркурированный графит» — графит, покрытый микрослоем ртути [73]. В кислых средах активен сплав свинца с медью.

Реакции катодной димеризации, как было установлено, характерны не только для карбонильных соединений, но и для многочисленного класса так называемых «активированных олефинов», т.е. ненасыщенных соединений, у которых к кратной углерод-углеродной связи примыкает сильная электроноакцепторная группа, например $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{CF}_3$ и др. Реакции гидродимеризации, осуществленные как электрохимическим путем, так и под действием химических реагентов, систематизированы в обзорной статье [74]. Овладение реакциями гидродимеризации и перекрестного сочетания позволило существенно расширить препаративные возможности электрохимического синтеза органических веществ.

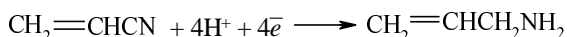
Из реакций катодной димеризации особо большое внимание уделено гидродимеризации акрилонитрила, дающей наиболее доступный путь получения адиподинитрила, одного из ключевых соединений для синтеза «найлона 6-6»:



Независимо от исследований Байцера, создавшего первое промышленное производство адиподинитрила,

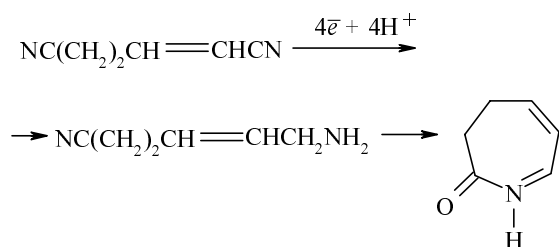
отечественными учеными [75] был разработан процесс, выгодно отличающийся от реализованной фирмой Monsanto по следующим показателям: возможность проведения процесса в электролизере без диафрагмы и без использования «всаливающих» электролитов (способствующих повышению концентрации органических веществ в растворе), что позволило почти в 3 раза сократить расход электроэнергии; а также возможность ведения процесса в гетерогенной среде. Это существенно упростило общую технологическую схему процесса, так как позволило исключить громоздкую стадию разбавления раствора электролита и экстракцию полученного адиподинитрила из реакционной массы. Преимущество разработанного процесса обсуждалось в литературе [76] и именно эти элементы были впоследствии использованы как фирмой Monsanto, так и корпорацией Asahi Cesei при модернизации существующих производств.

Было замечено, что реакционная способность нитрильной группы, примыкающей к ненасыщенному атому углерода, отличается от таковой нитрильной группы у насыщенного алифатического остатка. Например при восстановлении акрилонитрила в концентрированной (~9 н.) фосфорной кислоте происходит восстановление нитрильной группы до аминной без насыщения кратной связи [77]:

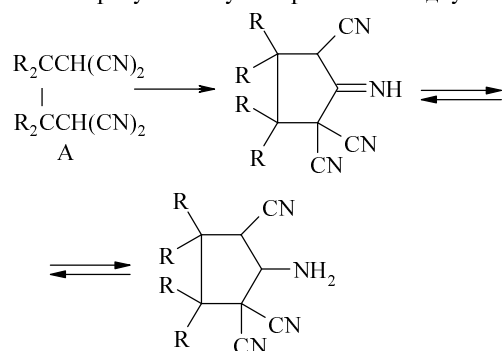


В оптимальных условиях возможно синтезировать аллиламин с выходом по веществу более 90%.

Высокая избирательность данной реакции продемонстрирована на примере электровосстановления 1,4-дицианобутена-1, который в кислых растворах селективно восстанавливается до 1-амино-5-цианопентена-2; парофазным омылением последнего синтезирован не описанный ранее в литературе ненасыщенный аналог капролактама [78].



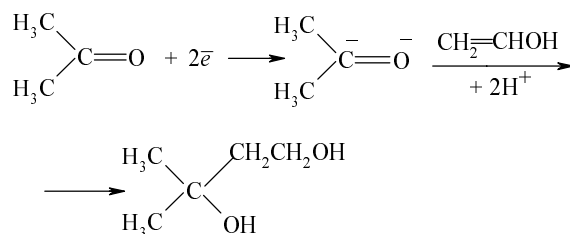
Своеобразно протекает восстановление алкилдендинитрилов общей формулы $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ [79]. Образующийся димерный продукт (А) циклизуется, и в результате образуется таутомерная смесь двух веществ:



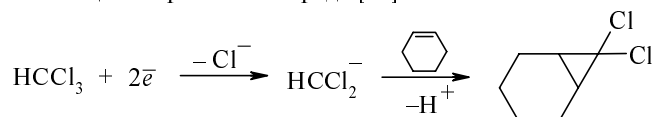
гидролизом которых могут быть получены ранее труднодоступные производные адипиновой кислоты, имеющие заместители в положении 2,3. Последние представляют интерес как исходное сырье для получения полиамидов.

Все многообразие продуктов, которые возможно получить при электрохимическом восстановлении α,β -ненасыщенных нитрилов систематизированы в обзорной статье [80].

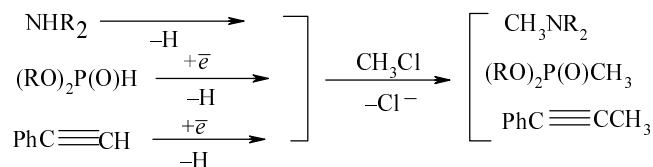
Катодное сочетание (реакции с электрогенерированными основаниями). При исследовании реакции гидродимеризации было замечено, что далеко не во всех случаях образование гидродимера возможно объяснить объединением двух радикалов, генерированных на катоде. Кинетические исследования показали, что, например, димеризацию алифатических карбонильных соединений можно объяснить присоединением дианиона, генерированного на катоде, к молекуле исходного вещества. Подтверждением такого механизма явилась конденсация ацетона с аллиловым спиртом [81]:



Это направление получило свое развитие, известное как реакция с электрогенерированным основанием [82]. Так, изучена реакция сочетания акрилонитрила и метакрилата [83], подробно исследована конденсация различных соединений с галогенметанами и другими галогенсодержащими соединениями [84]. Определенный интерес представляет присоединение дигалогенкарбенов, генерируемых электрохимически, к кратным углерод-углеродным связям с образованием соединений циклопропанового ряда [85]:



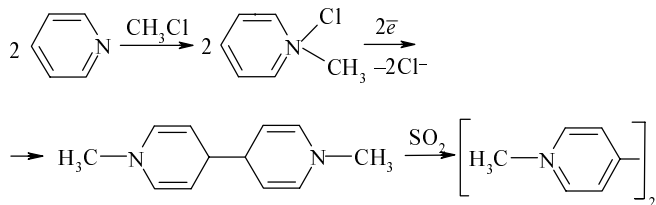
Генерированные на катоде анионы способны реагировать с метилхлоридом, используемым в качестве растворителя [86]. Таким путем осуществлено метилирование алкиламинов, фосфонатов и фенилацетилена:



Восстановление гетероциклических соединений. Из реакций электровосстановления гетероциклических соединений, имеющих практическое значение, необходимо отметить работы, выполненные в МХТИ им. Д.И. Менделеева. Это восстановление стрептомицина в дигидрострептомицин [87] и хинолина в дигидрохинолин [88]. Для этих соединений были найдены условия,

позволяющие получать продукты восстановления с выходами, близкими к количественным. Однако эти разработки не вышли за рамки лабораторных исследований.

Значительная работа выполнена по изучению димеризации метилпиридинийхлорида, в результате восстановления которого на катоде образуется диметилтетрагидропиридил. Установлено, что выход димерного продукта существенно возрастает при экстракции его несмешивающимся с водой растворителем, например гексаном [89]. В дальнейшем эта реакция была изучена с целью разработки промышленной технологии 4,4'-диметилдипиридила, являющимся эффективным гербицидом сплошного действия [90, 91]. Разработанный процесс включает три последовательные стадии — синтез метилпиридинийхлорида из пиридина и метилхлорида, катодная димеризация метилпиридинийхлорида и окисление полученного в результате электролиза 4,4'-диметилтетрагидропиридила:



Процесс был проверен на укрупненной опытной установке и полученный препарат с торговым названием «эдил» после многократного испытания был допущен к применению в сельском хозяйстве [92].

Существенный вклад сделан Е.Ш. Каганом в изучение электрохимии триацетонамина. В зависимости от условий электролиза с удовлетворительными выходами осуществлены следующие процессы [93, 94] (см. схему 1).

Как видно из приведенной схемы на катоде возможно осуществление восстановления карбонильной группы до гидроксильной, расщепление связи С—О, замену гидроксильной группы на аминную, а на аноде провести галогенирование, приводящее к сужению шестичленного цикла до пятичленного. Таким образом, электрохимические методы оказались востребованы для разнообразных синтезов с использованием триацетонамина в качестве ключевого соединения.

Элементоорганические соединения. Еще в начале прошлого столетия отмечалось образование диизопропилртути при восстановлении сернокислых растворов ацетона. Позднее под руководством А.П. Томилова было проведено систематическое исследование этой необычной реакции. В результате проведенных исследований установлено, что наиболее легко металлоорганические соединения образуются при восстановлении акрилонитрила [95]. Связь М—С возникает по

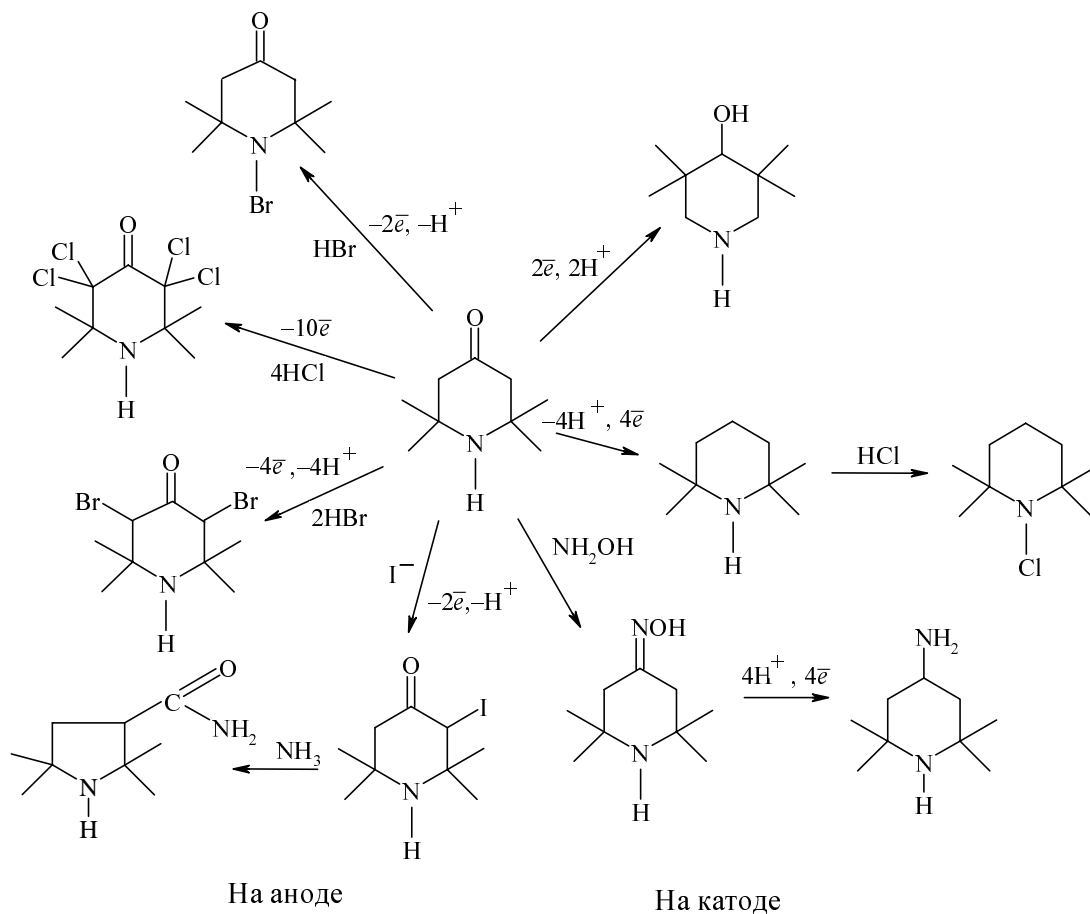
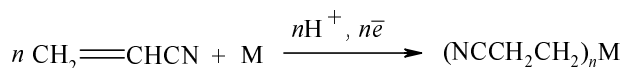


Схема 1

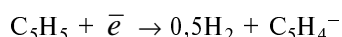
месту разрыва двойной связи, при этом α -углеродный атом протонируется:



Эта реакция протекает с вполне удовлетворительным выходом с In, Sn, Sb, Bi.

Аналогичный процесс протекает с алкилгалогенидами [96]. Этим методом получены алкильные производные Hg, Sn, In, Tl, Bi, Ga, Sb. Из изученных реакций наибольший практический интерес представляет собой прямой синтез тетраэтилсвинца [97], находящего применение в качестве эффективного антидетонатора. Процесс синтеза тетраэтилсвинца оптимизирован. В водно-щелочном растворе, содержащем добавки четвертичных солей аммония, при плотности тока около 0,2 кА/м² растворение свинцового катода протекает с выходом по току 85–90% [98]. Сконструирован электролизер с орошаемым насыпным свинцовым катодом, позволяющий реализовать процесс в промышленных условиях [99].

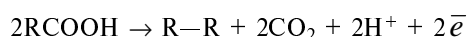
Из других работ по синтезу металлоорганических соединений следует отметить исследование процесса получения ферроцена. Последний образуется при электролизе ацетонитрильного раствора циклопентадиена с использованием железного анода. Этот процесс интересен тем, что при изучении его механизма впервые была доказана возможность расщепления C–H-связи в катодном процессе:



Железный анод растворяется с генерацией ионов Fe(II), которые в объеме раствора при взаимодействии с анионами циклопентадиена образуют ферроцен [100]. Открытие катодного расщепления C–H-связи позволило провести реакции, которые с точки зрения классических представлений были невозможны, например генерация аниона CCl_3^- из хлороформа [101]. По аналогии предлагается по-новому взглянуть на процесс образования алкоксидов металлов при анодном растворении металлов в безводных алифатических спиртах [102], включающий катодное расщепление O–H связи.

В 90-х годах прошлого столетия, начались интенсивные исследования по изучению электрохимических свойств металлокомплексных соединений и использованию их в качестве медиаторов [103, 104].

Анодное окисление карбоновых кислот. Известно, что при электролизе растворов карбоновых кислот протекает реакция, приводящая к образованию углерода и диоксида углерода, известная под названием синтеза Кольбе:

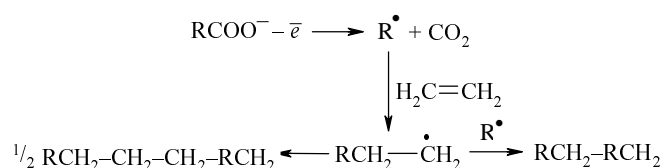


Несмотря на то, что реакция Кольбе открыта более 150 лет назад, механизм этой реакции оставался непонятным. В середине прошлого столетия под руководством М.Я. Фиошина были проведены систематические исследования механизма реакции Кольбе и ее разновидности — реакции Брауна—Уокера (электрохимическая конденсация монометилового эфира адипиновой кислоты) [105]. В результате этих исследований изучено влияние строения двойного электриче-

ского слоя на процесс синтеза, который протекает при высоких положительных потенциалах ($-2,5 \div -2,7$ В). Снятие кривых дифференциальной емкости показало, что при достаточно положительных потенциалах наблюдается второй максимум адсорбции. Это необычное явление зарегистрировано как открытие [106].

Выявленные закономерности в определенной степени стимулировали дальнейшее развитие работ в этой области и в конце 60-х годов были начаты исследования под руководством Г.Н. Фрейдлина, направленные на создание крупного промышленного производства себаценовой кислоты с использованием реакции Брауна—Уокера. Для решения поставленной задачи была проделана большая работа, связанная с обоснованием оптимального режима электролиза, выбора растворителя, электролита и электродов. Кроме того, требовалось разработать технологию получения монометилового эфира адипиновой кислоты и гидролиза диметилового эфира синтезированной себаценовой кислоты. Все эти проблемы были успешно разрешены, и в 1973 г. был произведен пуск промышленного производства себаценовой кислоты мощностью 10 тыс. тонн в год [107, 108].

Аддитивная димеризация. В продолжение исследования электросинтеза Кольбе М.Я. Фиошиным с сотр. проведены систематические исследования реакции «аддитивной димеризации», заключающейся во взаимодействии генерированных на аноде радикалов с олефинами [109, 110]:



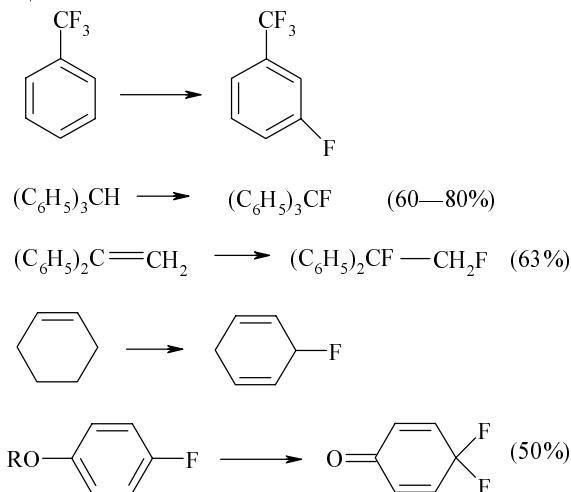
При электролизе дикарбоновых кислот возникают карбоксилатные радикалы, вступающие в реакцию аддитивной димеризации. Этим путем осуществлена новая реакция карбоксилирования, основанная на электролизе щавелевой кислоты в присутствии этилена и бутадиена [111], а также разработан метод синтеза высших ненасыщенных дикарбоновых кислот путем электролиза монометилового эфира адипиновой кислоты в присутствии бутадиена [112]. Последний процесс реализован в промышленном масштабе для получения засыхающих масел для лакокрасочной промышленности.

Электрохимическое галогенирование. Из процессов электрохимического галогенирования наибольший интерес представляет электрохимическое фторирование. В связи с созданием высотной авиации и космической техники требовались смазки и гидравлические жидкости с уникальными свойствами. Для их производства возникла необходимость в перфторированных кислотах и аминах. Никаких серьезных новых разработок по осуществлению фторирования по методу Саймонса не проводилось, однако в результате конструкторской работы по аппаратурному оформлению процесса были созданы электролизеры, рассчитанные на нагрузку от 100 до 500 А с естественной циркуляцией электролита. Разработаны технологические схемы с улавливанием легколетучих продуктов фториро-

вания и с отводом высококипящих продуктов, не растворимых во фториде водорода. В промышленном масштабе организовано производство перфторированных ароматических сульфокислот под торговым названием «хромин», применяемых для снижения уноса с брызгами электролитов хромирования, а также препарата «трифлат» — трифторметилсульфоновой кислоты.

Метод Саймонса позволяет получать только перфторированные соединения и, как правило, процесс сопровождается значительной деструкцией исходного органического соединения.

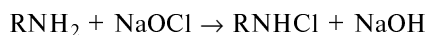
Новым направлением в развитии электрохимического фторирования явилось так называемое «мягкое фторирование», впервые осуществленное И.Л. Кнунянцем и И.Н. Рожковым [113—116], заключающееся в использовании в качестве электролитов фторидов третичных аминов или гидрофторидов четвертичных солей аммония. «Мягкое» фторирование позволяет ввести атомы фтора в ароматические углеводороды или олефины. С использованием в качестве фонового электролита $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 3\text{HF}$ осуществлены следующие реакции:



К сожалению, начатые впервые в России исследования по «мягкому» фторированию были прекращены, но они получили позднее дальнейшее развитие в работах японских исследователей.

Определенные успехи достигнуты при исследовании электрохимического хлорирования. Как метод утилизации абгазной соляной кислоты — отхода хлорорганических производств — предложен метод электрохимического хлорирования этилена [117]. Процесс основан на электролизе абгазной соляной кислоты в бездиафрагменном электролизере, снабженном графитовыми электродами. В процессе электролиза в электролизер непрерывно подается этилен. Так как в электролизере поддерживается температура 65—70 °С, образующийся дихлорэтан в виде пара уносится с выделяющимся водородом и конденсируется в холодильнике.

Заслуживают внимания предложенные методы синтеза N-галогенпроизводных органических соединений в бездиафрагменном электролизере. Так, электролизом раствора гипохлорита натрия в присутствии алкиламина с высоким выходом получены монохлорамин [118]:

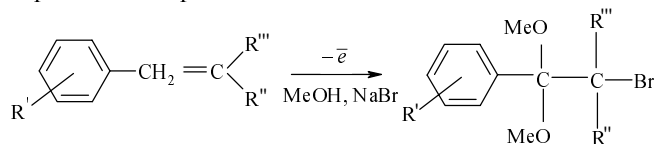


Первой стадией этого процесса является накопление гипохлорита натрия, образующегося в результате взаимодействия выделяющегося на аноде хлора с катодно генерируемым гидроксидом натрия. Гипохлорит взаимодействует с амином. Образующийся монохлорамин неустойчив и диспропорционирует до дихлорамин. Дихлорамин экстрагируется присутствующей органической фазой, чем предотвращается его возможное восстановление. Выход алкилдихлорамин достигает 80—90%. При проведении процесса с хлоридом аммония на первой стадии с выходом ~80% образуется NCl_3 [119], который экстрагируется органической фазой. На второй стадии органическая фаза, содержащая NCl_3 , обрабатывается водным раствором аммиака, при этом с выходом около 50% образуется монохлорамин:



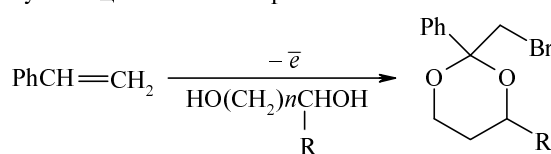
Синтез в безводных алифатических спиртах. Анодное окисление органических соединений в воде протекает неселективно и сопровождается, как правило, полной деструкцией. Эти процессы не представляют практического интереса, поэтому уже в 60-х годах прошлого века были проведены исследования по окислению органических соединений в неводных, чаще апротонных, растворителях, которые привели к открытию реакций анодного замещения.

Другим интересным направлением явилось окисление олефиновых соединений в безводных спиртах [120]. Возможности синтеза можно проиллюстрировать несколькими примерами: окислением замещенных спиртов в метаноле, содержащем бромид натрия, осуществлено метоксибромирование, приводящее к образованию бромкеталей:

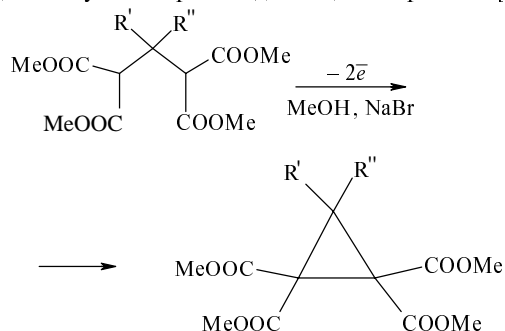


Бромкетали легко омыляются в соответствующие арилкарбоновые кислоты.

При электролизе стирола в присутствии гликолей образуются циклические бромкетали:

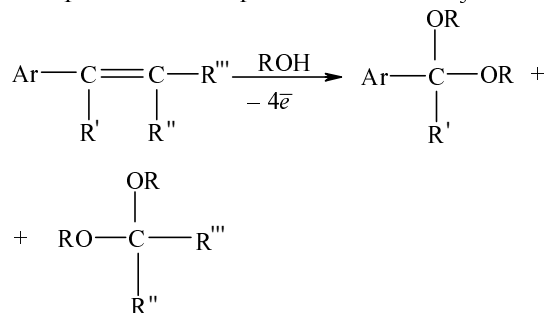


Электроокислением тетраметилвых 2-замещенных эфиров пропантетракарбоновой кислоты с высоким выходом получают производные циклопропана [121]:



Перспективность данного направления, его возможности достаточно хорошо освещены в работах [122, 123].

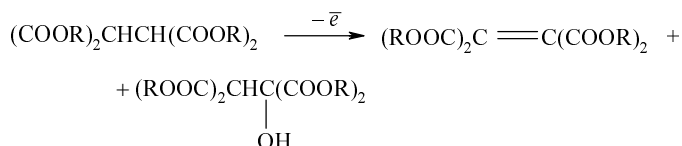
Показана возможность селективного расщепления углерод-углеродной кратной связи в стильбенах с высоким выходом [124]. Реакция осуществляется электролизом в безводном спирте с использованием в качестве фонового электролита HF или CF₃COONa:



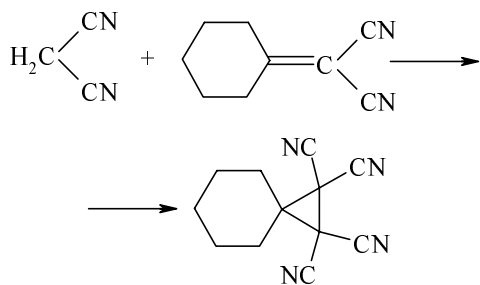
Окислением малонового эфира в спирте на фоне иодида натрия получена тетракарбоновая кислота [125]:



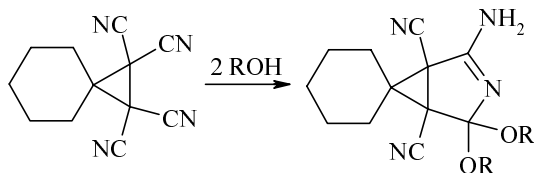
которая при дальнейшем электролизе подвергается следующим превращениям:



Окислением малондинитрила в присутствии ненасыщенных динитрилов в метаноле получены спиросоединения, содержащие циклопропильный фрагмент [126]:

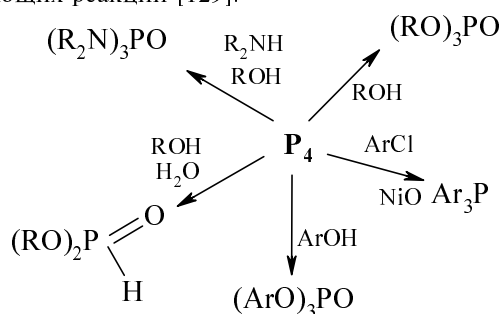


дальнейшее окисление которого приводит к трициклическому соединению [127]:



Значительный прогресс достигнут в процессе получения различных фосфорорганических соединений непосредственно из элементарного фосфора. Впервые этим путем были получены триалкилфосфаты электролизом суспензии красного фосфора в алифатических спиртах, насыщенных для придания электропроводности системе хлороводородом. Этим путем синтезированы триалкилфосфаты из метилового, этилового

и бутилового спиртов [128]. Дальнейшее исследование механизма образования триалкилфосфатов показало, что процесс протекает успешно в электролизере без диафрагмы и представляет собой сложную совокупность процессов, идущих как на аноде, так и на катоде. Позднее под руководством Ю.М. Каргина была проведена большая исследовательская работа по выявлению механизма процессов, протекающих при электролизе, и выяснению препаративных возможностей электрохимического метода. Исследования проведены в классическом стиле, т.е. использован апротонный растворитель, а в качестве фонового электролита — четвертичные соли аммония. К такому раствору добавляли реагенты — белый фосфор, спирт или другой реагент и воду. Показана возможность проведения следующих реакций [129]:



Электрохимическое инициирование полимеризации

С 70-х годов прошлого столетия начались интенсивные исследования электрохимического инициирования полимеризации, направленные в основном на поиск условий, при которых полимер прочно оседает на поверхности. Таким образом удается получить прочное полимерное покрытие непосредственно из мономера в одну стадию [130—132].

На примере катодной сополимеризации стирола и метилакрилата была показана возможность регулировать состав и свойства сополимера путем изменения катодного потенциала [130].

Установлено, что выход полимера существенно возрастает при введении в раствор вещества, легко образующего относительно стабильные анион-радикалы, например 9,10-антрахинона, что стимулирует протекание реакции полимеризации по анионному механизму [131]. Эффективность такой добавки продемонстрирована на примере полимеризации метилакрилата и стирола. Катионы щелочных металлов, входящие в состав фонового электролита, сильно влияют на скорость роста макромолекул, которая равномерно снижается в ряду Et₄N⁺ < K⁺ < Na⁺ < Li⁺. Вместе с тем, молекулярная масса полимера лишь незначительно зависит от природы катиона. По-видимому, их участие в обрыве цепи при косвенном инициировании электрополимеризации невелико [132].

Детально исследован механизм электрохимической полимеризации акриламида в присутствии ZnCl₂. Показано [133], что в этом случае полимеризация протекает по комплексно-радикальному механизму. Инициатором процесса является продукт восстановления комплекса мономер/катион цинка. В этой системе соль цинка служит одновременно комплексообразователем и фоновым электролитом. С использованием

указанной выше системы были получены плотные полимерные покрытия с включенными в них антимикробными веществами. Данный метод предложено использовать для покрытия хирургических инструментов [134].

Установлена взаимосвязь между потенциалом электрода и продолжительностью электролиза, что позволяет заранее определить режим осаждения покрытия с заданными свойствами [135].

В поисках замены цветных металлов в источниках тока электрохимически активными полимерами в 1990-х годах начались исследования по электрохимическому синтезу электропроводных полимеров типа полиацетилена или полианилина, и в этой области у российских исследователей имеются определенные успехи [136].

Детальное исследование кинетики образования полимерного покрытия позволило установить ранее неизвестное явление электрохимической восстановительной деструкции. Впервые это явление наблюдалось при наложении катодного потенциала на фторсодержащие полимеры [137]. При электрохимической деструкции фторсодержащих полимеров на их поверхности образуется слой графита, обладающий полупроводниковыми свойствами, что позволяет эффективно использовать это явление в производстве печатных плат.

Разработаны методы получения на поверхности электродов трехмерных полимерных покрытий, имеющих пространственную структуру, что придает им ряд ценных свойств, а именно, повышенную термостойкость и отсутствие хладотекучести [138].

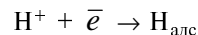
Заслуживают внимания работы, выполненные в Дальневосточном отделении РАН по созданию ультрапористых мембран, предназначенных для фильтрации биологических сред. Подбором состава раствора и условий электролиза удалось получить пленки с заданным размером пор [139]. На основе сополимера анилина с акриловой кислотой, акриламидом и формальдегидом получены на аноде многослойные покрытия, пригодные для использования в электрических аккумуляторах [140].

Электролизеры для крупномасштабных процессов

В процессе промышленного освоения электросинтеза были испытаны многочисленные конструкции электролизеров, проверены различные технологические схемы [141—143]. Опыт показывает, что для промышленности предпочтительней бездиафрагменные процессы, которые проще в обслуживании и позволяют снизить расход электроэнергии. В бездиафрагменных электролизерах осуществлены промышленные процессы гидродимеризации акрилонитрила [144], ацетона [145], синтез препарата ЭФАЛЬ [146], себаценовой [107] и кетогулоновой [147] кислот и др. Однако в тех случаях, когда применения диафрагмы избежать не удастся, наиболее приемлемыми оказались мембранные электролизеры фильтр-прессного типа с биполярными электродами [143].

Особого внимания заслуживает аппаратное оформление процессов, в которых используют в качестве катодных материалов катализаторы гидрирования и гидрофобизированные электроды. На этих процессах остановимся более подробно.

Гидрирование на электродах-катализаторах. Под электрокатализом следует понимать восстановление органических веществ на электродах, являющихся катализаторами гидрирования, например платинированная платина или никель Рэнея. В этом случае электрохимический процесс заключается в генерации водорода, сорбируемого на катализаторе:



Далее органическое вещество реагирует с сорбированным водородом. Детальное исследование восстановления органических веществ на электродах-катализаторах проведено в Химико-металлургическом институте (г. Караганда) [148] под руководством д.х.н. И.В. Кирилуса. Показано, что если при химическом гидрировании насыщение катализатора водородом является лимитирующей стадией, то при электрокаталитическом процессе эффективность катализатора существенно возрастает. Учитывая, что срок службы всякого катализатора ограничен, предложено оригинальное оформление электрокаталитического процесса в случае использования ферромагнитного катализатора. В разработанной конструкции катализатор на поверхности катода удерживается магнитным полем постоянного магнита [149]. Разработаны электролизеры промышленного типа на токовую нагрузку до 1 кА. Успешно проведены электрокаталитические реакции гидрирования адиподинитрила [150], ацетиленоловых спиртов, в частности, до метилацетиленилкарбинола [151], пиридина [152], фенилэтиламина [153], нитрометана [154] и нитробензола [155].

Интересные данные получены при электрокаталитическом гидрировании фенилпропаргилового спирта [156]. На скелетных Ni и Cu гидрирование протекает селективно до этиленового соединения, в то время как на скелетном Zn продуктом реакции является только предельный (фенилпропионовый) спирт.

Гидрофобизированный электрод. В топливных элементах успешно применяют гидрофобизированные электроды, получаемые прессованием порошкового металла с гранулами гидрофобизатора, в качестве которого обычно используют фторированные полимеры, в частности порошок полимера тетрафторэтилена. Под руководством д.х.н. В.Л. Корниенко изучены свойства гидрофобизированных электродов. В частности, показана их пригодность для проведения процесса дегалогенирования фреона-113 с получением трифторхлорэтилена [157]. Реакция протекает с выходом по веществу, близким к количественному и выходом по току до 80%. Сконструирован укрупненный электролизер, позволяющий вести процесс с высокой интенсивностью (4 кА/м² поверхности катода). Гидрофобизированный электрод был успешно использован в процессах восстановления нитрометана до метилгидроксил-амина, *o*-нитрофенола до *o*-аминофенола.

Заслуживает внимания предложение косвенного применения электролиза в процессе очистки сточных вод [158]. Предлагается катодный процесс использовать для восстановления кислорода до пероксида водорода. Получаемый раствор пероксида водорода обусловливает доокисление продуктов анодной деструкции примесей, содержащихся в сточной воде после прохождения последней через анодную камеру электролизера. Такое усовершенствование позволяет за-

метно снизить расход электроэнергии на процесс очистки.

Попытки использовать гидрофобизированный электрод в процессах хлорирования пентана, циклогексена, 2,3-диметилбутана и этилена [159] не привели к заметному улучшению показателей процесса.

Исследования, выполненные по использованию гидрофобизированных пористых электродов, систематизированы в работе [160].

Заключение

Как показывает материал настоящего обзора, за прошедшие 60 с небольшим лет в нашей стране успешно развивались исследования в области электрохимии органических соединений как теоретического, так и практического характера. Внесен существенный вклад в изучение адсорбции органических веществ на электродах и исследование кинетики и механизма электродных процессов, протекающих с участием органических соединений.

В области электросинтеза получены новые данные по электровосстановлению алифатических и ароматических нитросоединений, катодной гидродимеризации и катодному сочетанию, синтезу Кольбе, аддитивной димеризации, окислению органических веществ в неводных растворителях, инициированию полимеризации. Развита новая направления приложения электролиза, такие как катодное депротонирование, электрохимическая восстановительная деструкция полимеров. Создан ряд крупномасштабных электрохимических производств. За последние годы определенные успехи достигнуты в исследовании электрохимических свойств металлокомплексных и фосфорорганических соединений.

В результате исследования кинетики электродных процессов с помощью вращающегося дискового электрода и системы «диск с кольцом» и других физико-химических методов изучен механизм многих электродных реакций, протекающих с участием органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lund H. J. *Electrochem. Soc.*, 2002, v. 149, p. 521.
2. Томилов А.П. *Хим. пром-сть*, 2002, 10, с. 23.
3. Томилов А.П. Там же, 1978, 8, с. 574.
4. Коришунов И.А. *Завод. лаб.*, 1948, т. 14, с. 1519.
5. Коришунов И.А., Сазонова Л.И. *Ж. физ. химии*, 1949, т. 23, с. 1299.
6. Гербер М.И., Шутарна А.Д. *Ж. анал. химии*, 1950, т. 5, с. 262.
7. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. *Полярнографический анализ*. М.: Госхимиздат, 1959, 771 с.
8. Терентьев А.П., Яновская Л.А. В кн.: *Реакции и методы исследования органических соединений*. М.: Госхимиздат, 1957, 388 с.
9. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. *Полярнография в органической химии*. Л.: Химия, 1975, 352 с.
10. Топорова В.Ф., Турьян Г.К., Будников Г.К. В кн.: *Электросинтез и механизм органических реакций*. М.: Наука, 1973, с. 256.
11. Губин С.П., Денисович Л.И. В кн.: *Итоги науки и техники. Серия «Электрохимия»*. М.: ВИНТИ, 1978, т. 13, с. 94.
12. Безуглый В.Д. В кн.: *Электросинтез и механизм органических реакций*. М.: Наука, 1972, с. 210.
13. Майрановский С.Г. *Каталитические и кинетические токи в полярографии*. М.: Наука, 1966, 288 с.
14. Страдынь Я.П., Кравис И.Я. *Изв. АН ЛатвССР. Сер. Хим.*, 1974, № 3, с. 374.
15. Майрановский С.Г. *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*, 1961, № 12, с. 2140.
16. Страдынь Я.П. *Изв. АН ЛатвССР. Сер. Хим.*, 1968, № 3, с. 374.
17. Ильясов А.В., Каргин Ю.М., Левин Я.А. и др. *Изв. АН СССР. Сер. Хим.*, 1969, № 5, с. 1693.
18. Мендкович А.С., Лейбзон В.Н. *Электрохимия*, 1964, т. 20, с. 764.
19. Левич В.Г. *Ж. физ. химии*, 1944, т. 18, с. 335.
20. Фрумкин А.Н., Некрасов Л.Н. *Докл. АН СССР*, 1959, т. 126, с. 115.
21. Некрасов Л.Н. В кн.: *Итоги науки и техники. Серия «Электрохимия»*, 1981, т. 17, с. 145.
22. Шайдулина Г.Ф., Хомченко Т.И., Дрибин А.Л. и др. *Электрохимия*, 1986, т. 22, с. 1062.
23. Некрасов Л.Н., Социн Д.Н., Граменицкая В.Н. Там же, 1970, т. 6, с. 1577.
24. Антропов Л.И. *Ж. физ. химии*, 1950, т. 24, с. 1428.
25. Томилов А.П. *Ж. орг. химии*, 1993, т. 28, с. 6871.
26. Смирнов В.А. *Восстановление амальгамами*. Л.: Химия, 1970, 226 с.
27. Фрумкин А.Н. *Тр. НИФХИ им. Карпова*, 1925, вып. 4, с. 52.
28. Дамаскин Б.Б. *Успехи электрохимии органических соединений*. М.: Наука, 1966, с. 5.
29. Proskurin M.A., Frumkin A.N. *Trans. Faraday Soc.* 1935, v. 31, p. 110.
30. Дамаскин Б.Б., Тедорадзе Г.А. *Докл. АН СССР*, 1963, т. 152, с. 1151.
31. Тедорадзе Г.А., Золотовицкий Я.М. *Электрохимия*, 1965, т. 1, с. 201.
32. Золотовицкий Я.М., Тедорадзе Г.А. Там же, 1965, т. 1, с. 1339.
33. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. *Адсорбция органических соединений на электродах*. М.: Наука, 1968, 333 с.
34. Тедорадзе Г.А. В кн.: *Успехи электрохимии органических соединений*. М.: Наука, 1966, с. 23.
35. Багоцкий В.С., Васильев Ю.Б. В кн.: *Успехи электрохимии органических соединений*. М.: Наука, 1966, с. 36.
36. Федорова Л.А., Томилов А.П., Тедорадзе Г.А. *Электрохимия*, 1968, т. 4, с. 1264.
37. Томилов А.П., Федорова Л.А., Климов В.А., Тедорадзе Г.А. Там же, 1971, т. 10, с. 1612.
38. Ильясов А.В., Каргин Ю.М., Морозов И.Д. *Спектры ЭПР органических ион-радикалов*. М.: Наука, 1980, 168 с.
39. Кривенко А.Г. *Автореф. дисс. ... докт. хим. наук, Черноголовка*, 2003, 56 с.
40. Кривенко А.Г., Томилов А.П., Смирнов Ю.Д. и др. *Ж. общей химии*, 1998, т. 64, с. 292.
41. Кривенко А.Г., Бендерский В.А., Коткин А.С., Курмаз В.А. *Электрохимия*, 1993, т. 29, с. 869.
42. Охлобыстин О.Ю. В кн.: *Ион-радикалы в электродных процессах*. М.: Наука, 1983, с. 51.
43. Мендкович А.С., Гультай В.П. *Теоретические основы химии органических анион-радикалов*. М.: Наука, 1990, 151 с.
44. Беликов В.М., Майрановский С.Г., Корчемная Ц.Б. и др. *Изв. АН СССР. Отд. Хим. Наук*, 1960, 9, с. 1675.
45. Беликов В.М., Майрановский С.Г., Корчемная Ц.Б. и др. Там же, 1960, 10, с. 1787.
46. Беликов В.М., Майрановский С.Г., Корчемная Ц.Б. и др. Там же, 1961, 6, с. 1108.

47. *Беликов В.М., Майрановский С.Г., Корчемная Ц.Б. и др.* Там же, 1962, 4, с. 605.
48. *Беликов В.М., Майрановский С.Г., Корчемная Ц.Б. и др.* Там же, 1964, 3, с. 439.
49. *Беликов В.М., Майрановский С.Г., Корчемная Ц.Б. и др.* Там же, 1964, 9, с. 1599.
50. *Филатова И.М., Авруцкая И.А., Новиков В.Т.* Электрохимия, 1976, т. 12, с. 1061.
51. *Новиков В.Т., Ратникова Л.А., Авруцкая И.А.* Там же, 1976, т. 12, с. 1066.
52. *Фиошин М.Я., Авруцкая И.А., Новиков В.Т.* Там же, 1977, т. 13, с. 769.
53. *Майрановский С.Г., Петросян В.А.* Там же, 1966, т. 2, с. 115.
54. *Петросян В.А., Майрановский С.Г., Охлобыстин О.Ю. и др.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, 8, с. 1690.
55. *Рывкина, И.П., Некрасов Л.Н., Словецкий В.И., Петросян В.А.* Докл. АН СССР, 1975, т. 222, 3, с. 617.
56. *Парамонов В.В., Петросян В.А., Словецкий В.И. и др.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, 8, с. 1725.
57. *Петросян В.А., Парамонов В.В., Словецкий В.И.* Там же, 1976, 9, с. 1983.
58. *Гультяй В.П., Лейбзон В.Н.,* Электрохимия, 1996, т. 32, с. 65.
59. *Смирнов Ю.Д., Федорова Л.А., Томилов А.П.* Электрохимия, 1997, т. 33, с. 1257.
60. *Исламулова В.Р., Томилов А.П., Ахмерова С.Г. и др.* Ж. прикл. химии, 2003, т. 76, с. 1109.
61. *Ковсман Е.П., Сагданов Б.Г., Фрейдлин Г.Н., Моцак Г.В.* В кн.: Электросинтез мономеров. М.: Наука, 1980, с. 145.
62. Авт. свид. СССР 1170748, Бюлл. изобр., 1985, 28.
63. *Михальченко Л.В., Монова Б.И., Узрек Б.И., Лейбзон В.Н., Гультяй В.П.* Электрохимия органических соединений ЭХОС-2002. Тез. докл. Астрахань, 2002, с. 13.
64. *Новиков В.Т., Ратникова Л.А., Авруцкая И.А.* Электрохимия, 1996, т. 12, с. 1066.
65. *Запорожец Э.В., Авруцкая И.А., Фиошин М.Я.* Там же, 1993, т. 9, с. 72.
66. *Тропольская Т.В., Будников Г.К.* Электрохимия азотистых. М.: Наука, 1989, 224 с.
67. *Смирнов Ю.Д., Федорова Л.А., Томилов А.П.* Электрохимия, 1992, т. 28, с. 588.
68. *Лисицин Ю.А., Каргин Ю.М.* Там же, 2003, т. 39, с. 1427.
69. *Нечепурной В.Д., Клюев Б.Л., Томилов А.П.* Ж. общей химии, 1978, т. 43, с. 2792.
70. *Солдатов Б.Г., Хомяков В.Г., Томилов А.П.* Электрохимия, 1969, т. 5, с. 853.
71. *Томилов А.П., Игнатьева Л.А.* Ж. прикл. химии, 1965, т. 38, с. 2715.
72. *Степнова Н.П., Макарошкина С.М., Томилов А.П.* Электрохимия, 1992, т. 28, с. 951.
73. *Смирнов В.А., Смирнова М.Г., Демчук Л.А., Семченко Д.П.* Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата. Изд АН КазССР, 1963, с. 314.
74. *Томилов А.П., Смирнов М.К.* В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1986, вып. 23, с. 6.
75. Авт. свид. СССР 253767, 1969, Бюлл. изобр., 1969, 31.
76. *Харламова Т.А., Томилов А.П., Климов В.А.* Хим. пром-сть, 1980, 4, с. 200.
77. *Смирнов Ю.Д., Салтыкова Л.И., Томилов А.П.* Ж. прикл. химии, 1970, т. 43, с. 1620.
78. *Смирнов Ю.Д., Томилов А.П.* Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 864.
79. *Смирнов Ю.Д., Смирнов С.К., Томилов А.П.* Там же, 1973, т. 9, с. 913.
80. *Томилов А.П., Смирнов Ю.Д., Смирнов С.К.* В кн.: Электросинтез и биоэлектрoхимия. М.: Наука, 1975, с. 66.
81. *Клюев Б.Л., Томилов А.П.* Ж. общей химии, 1969, т. 39, с. 450.
82. *Бухтияров А.В., Томилов А.П.* Успехи химии, 1980, т. 69, с. 470.
83. *Макарошкина С.М., Томилов А.П.* Ж. общей химии, 1970, т. 40, с. 676.
84. *Петросян В.А.* Электрохимия, 1996, т. 32, с. 53.
85. *Барышников Т.К., Ниязымбетов М.Е., Богданов В.С., Петросян В.А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1988, 10, с. 2325.
86. *Петросян В.А., Ниязымбетов М.Е., Барышников Т.К., Дорохов В.А.* Докл. АН СССР, 1988, т. 302, с. 852.
87. *Скорняков В.В., Хомутов Н.Е., Фадеева Т.П.* Тез. докл. на IV совещании ЭХОС. Москва, 1962, с. 60.
88. *Хомутов Н.Е., Цодиков В.В.* Тез. докл. на V совещании ЭХОС. Москва, 1964, с. 39.
89. Авт. свид. СССР 497293, Бюлл. изобр., 1975, 48.
90. *Смирнов Ю.Д., Шайдулина Г.Ф., Томилов А.П.* Электрохимия, 1990, т. 26, с. 26.
91. *Смирнов Ю.Д., Шитова Э.Н., Шайдулина Г.Ф., Томилов А.П.* Там же, 1992, т. 28, с. 1073.
92. *Томилов А.П., Смирнов Ю.Д., Шайдулина Г.Ф., Шитова Э.Н.* Хим. пром-сть, 1996, № 5, с. 277.
93. *Томилов А.П., Каган Е.Ш., Смирнов В.А., Жукова И.Ю.* Перспективная органическая химия. Новочеркасск, 2002, 149 с.
94. *Каган Е.Ш., Жукова И.Ю., Пожидаева С.А., Коваленко Е.И.* Электрохимия, 1996, т. 32, с. 100.
95. *Томилов А.П.* Ж. общей химии, 1968, т. 38, с. 214.
96. *Черных И.Н., Томилов А.П.* В кн.: Электросинтез мономеров. М.: Наука, 1980, с. 190.
97. *Харламова Т.А., Черных И.Н.* Хим. пром-сть, 1979, № 10, с. 589.
98. *Самарин К.М., Макарошкина С.М., Житарева Л.В. и др.* Электрохимия, 1990, т. 16, с. 326.
99. *Макарошкина С.М., Розин Ю.И., Самарин К.М. и др.* Там же, 1985, т. 21, с. 1617.
100. *Чернышов Е.А., Бухтияров А.В., Кабанов Б.К. и др.* Там же, 1982, т. 18, с. 239.
101. *Бухтияров А.В., Гольшин В.Н., Томилов А.П., Кузьмин О.В.* Ж. общей химии, 1988, т. 58, с. 1398.
102. *Бухтияров А.В., Гольшин В.Н., Кузьмин О.В.* Там же, 1986, т. 56, с. 1356.
103. *Будникова Ю.Г.* Успехи химии, 2002, т. 71, с. 126.
104. *Магдесиева Т.В., Бутин К.П.* Там же, 2002, т. 71, с. 255.
105. *Фиошин М.Я.* В кн.: Итоги науки. Сер. «Электрохимия». М.: ВИНТИ, 1967, с. 152.
106. *Миркин Л.А., Фиошин М.Я.* Открытие 149 от 22 августа 1974 г с приоритетом 9 октября 1963 г.
107. *Ковсман Е.П., Фрейдлин Г.Н., Тарханов Г.А.* В кн.: Электросинтез мономеров. М.: Наука, 1980, с. 49.
108. *Фрейдлин Г.Н., Ковсман Е.П., Адамов А.А.* В кн.: Электросинтез мономеров. М.: Наука, 1980, с. 28.
109. *Фиошин М.Я., Миркин Л.А.* В кн.: Итоги науки. Сер. «Электрохимия». М.: ВИНТИ, 1967, с. 114.
110. *Миркин Л.А.* Успехи химии, 1975, т. 44, с. 2088.
111. *Корниенко А.Г., Миркин Л.А., Фиошин М.Я.* Электрохимия, 1969, т. 5, с. 1003.
112. *Фиошин М.Я., Камнева А.Н., Миркин Л.А., Корниенко А.Г.* Хим. пром-сть, 1966, № 10, с. 804.
113. *Рожков И.Н., Бухтияров А.В., Гальперин Е.Г., Кнунянц И.Л., и др.* Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 369.
114. *Рожков И.Н., Кнунянц И.Л.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 5, с. 1223.

115. Рожков И.Н., Алиев И.Я., Кнунянц И.Л. Там же, 1976, № 6, с. 1418.
116. Алиев И.Я., Рожков И.Н., Бухтиаров А.В., Кнунянц И.Л. Там же, 1973, № 6, с. 1430.
117. Бабаев Н.Б., Томилов А.П., Юзбеков Ю.А. Хим. пром-сть, 1999, № 1, с. 14.
118. Лялин Б.В., Петросян В.А. 5-я Всес. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов. Тез. докл. Баку, 1991, с. 140.
119. Лялин Б.В., Петросян В.А. Новости электрохимии органических соединений. XIII совещание ЭХОС. Тез. докл. Москва—Тамбов, 1994, с. 82.
120. Nikishin G.J., Elinson M.N., Makhova I.V. Tetrahedron, 1991, v. 47, № 4/5, p. 895.
121. Никишин Г.И., Элинсон М.Н., Федукевич С.К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, № 8, с. 1919.
122. Элинсон М.Н. Дисс. ... докт. хим. наук. ИОХ РАН, Москва, 1995, 64 с.
123. Элинсон М.Н., Федукевич С.К., Лутинова Т.Л., Никишин Г.И. Электрохимия, 1996, т. 12, с. 42.
124. Ogibin Ya., Plovaisky A., Nikishin G. In book: Novel Trends in Electroorganic Synthesis. Tokyo: Springer, 1998, p. 95.
125. Элинсон М.Н., Федукевич С.К., Никишин Г.И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1988, № 1, с. 96.
126. Элинсон М.Н., Федукевич С.К., Верецагин А.Н. и др. Там же, 2003, № 10, с. 2117.
127. Элинсон М.Н., Федукевич С.К., Зоймова Т.А. и др. Там же, 2003, № 10, с. 2123.
128. Варшавский С.Л., Томилов А.П., Смирнов Ю.Д. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1962, т. 7, с. 598.
129. Kargin Yu.M., Budnikova Yu.G., Martynov V.I. e. a. J. Electroanal. Chem., 2001, v. 507, p. 157.
130. Карпинец А.П., Безуглый В.Д. Ж. прикл. химии, 1982, т. 55, с. 1436.
131. Безуглый В.Д., Шаповалов В.А., Ковалев И.П. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 899.
132. Безуглый В.Д., Алексеева Т.А. В кн.: Электросинтез и биоэлектрохимия. М.: Наука, 1975, с. 265.
133. Зытпер Я.Д., Тихомиров Л.С., Машьяковская Л.Н., Макаров К.А. Высокомолек. соед., 1988, т. 30Б, с. 829.
134. Зытпер Я.Д., Тихонова Л.С., Макаров К.А. В кн.: Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1993, т. 39, с. 94.
135. Шепель О.М., Шаповал Г.С. Теор. и эксперим. химия, 1988, т. 24, с. 492.
136. Ковальчук Е.П., Аксиментьева Е.И., Томилов А.П. Электро-синтез полимеров на поверхности металлов. М.: Химия, 1991, 224 с.
137. Пуд А.А., Шаповал Г.С., Томилов А.П. и др. Электрохимия, 1989, т. 25, с. 1217.
138. Шаповал Г.С. В кн.: Ион-радикалы в электродных процессах. М.: Наука, 1983, с. 286.
139. Колзунова Л.Г. XIII совещание ЭХОС. Тез. докл. Москва—Тамбов, 1994, с. 125, 127, 149.
140. Колзунова Л.Г. XIV совещание ЭХОС. Тез. докл. Новочеркасска, 1998, с. 78.
141. Томилов А.П., Фиошин М.Я. Хим. пром-сть, 1968, № 2, с. 84.
142. Томилов А.П. Там же, 1978, № 8, с. 574.
143. Томилов А.П., Смирнов Ю.Д. Там же, 1990, № 4, с. 14.
144. Харламова Т.А., Климов В.А., Томилов А.П. Там же, 1980, № 4, с. 200.
145. Томилов А.П., Осадченко И.М. Там же, 2000, № 10, с. 544.
146. Осадченко И.М., Томилов А.П. Там же, 1997, № 10, с. 612.
147. Майрановский В.Г., Гитлин И.Г., Розенов С.А. и др. Электрохимия, 1990, т. 36, с. 915.
148. Кирилос И.В. Электрокаталитическое гидрирование. Алмата: Наука КазССР, 1981.
149. Авт. свид. СССР 247250, Бюлл. изобр., 1969, № 22.
150. Томилов А.П., Кирилос И.В., Андреева И.П. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 1050.
151. Авт. свид. СССР 199871, Бюлл. изобр., 1967, № 10.
152. Авт. свид. СССР 657026, Бюлл. изобр., 1979, № 14.
153. Тусунбекова Г.К. Электрохимия, 1996, т. 32, с. 152.
154. Рахметова Ж.Р., Кирилос И.В., Оскарова В.Г. В кн.: Экспериментальные исследования в химии и биологии. Караганда, КарГУ, 1975, с. 116.
155. Авт. свид. СССР 724499, Бюлл. изобр., 1980, № 12.
156. Бекенова У.К., Кирилос И.В., Иванова Н.М. и др. Электрохимия, 2003, т. 39, с. 1434.
157. Корниенко В.Л., Колягин Г.А. XII совещание ЭХОС. Тез. докл. Москва—Караганда, 1990, с. 70, 108, 109, 227.
158. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. XIII совещание ЭХОС. Тез. докл. Москва—Тамбов, 1994, с. 70.
159. Салтыков Ю.В., Котова Т.А., Корниенко В.Л. Электрохимия, 1996, т. 32, с. 107.
160. Корниенко В.Л. Там же, 1996, т. 32, с. 85.