Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2 (2014 7) 288-297
~ ~ ~

УДК 135.0+547.0

Непрямое электрокаталитическое окисление алифатических спиртов на оксидно-никелевом электроде с участием in situ генерированных активных форм кислорода

А.М. Кошелева[а], Н.В. Чаенко*[а], Г.В. Корниенко[а,б], В.И. Власенко[б], В.Л. Корниенко[а]
[а]Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 24
[б]Сибирский государственный технологический университет
Россия, 660049, Красноярск, пр. Мира, 82г

Received 09.12.2013, received in revised form 15.02.2014, accepted 28.03.2014

Исследовано непрямое электрокаталитическое окисление алифатических спиртов с различной длиной углеводородной цепи (бутанол-1, нонанол-1, деканол-1) на оксидно-никелевом электроде с использованием активных форм кислорода, in situ генерированных из O_2, H_2O_2 и H_2O. Исследовано влияние различных факторов на эффективность процесса непрямого окисления спиртов до целевых продуктов – карбоновых кислот: плотности тока, количества пропущенного электричества, способа генерации активных форм кислорода. Установлено, что использование схемы парного электролиза с одновременной генерацией на аноде и катоде реагента-окислителя значительно увеличивает эффективность процесса окисления спиртов до соответствующих кислот. Выход по току целевых продуктов составил: для масляной кислоты 167,5 %, пеларгоновой – 83,8 % и каприновой – 63,6 %. Полученные выходы целевых продуктов значительно выше, чем при использовании схемы анодного окисления без дополнительной генерации активных форм кислорода.

Ключевые слова: непрямое электрокаталитическое окисление, активные формы кислорода, оксидно-никелевый электрод, бутанол, нонанол, деканол, карбоновые кислоты.

Введение

В настоящее время большое распространение среди современных методов электрохимического органического синтеза приобретает «медиаторное», или непрямое, окисление ор-

© Siberian Federal University. All rights reserved
* Corresponding author E-mail address: chaenko@icct.ru

ганических соединений, при котором генерация редокс-реагентов медиаторов происходит на электроде. Интерес к ним во многом обусловлен широкими, а в ряде случаев уникальными возможностями для осуществления разнообразных превращений органических соединений, создания экономичных и экологически чистых процессов, соответствующих принципам «Green Chemistry» [1–3].

Непрямое электрокаталитическое окисление позволяет осуществлять превращение органических субстратов при более низких окислительных потенциалах, чем их стандартные потенциалы окисления, что приводит к повышению эффективности процесса [4]. Это дает основу для возможности разработки и создания экологически уравновешенных, высокоэффективных методов органического синтеза, перспективных для промышленного применения.

Одним из основных процессов в органическом синтезе, который протекает с использованием сравнительно дорогих и токсичных химических окислителей (перманганат калия, соединения хрома и т.п.), является окисление спиртов до соответствующих карбоновых кислот [5–8]. Применение непрямого электрокаталитического окисления с использованием in situ генерированных активных форм кислорода (АФК) дает возможность в значительной мере преодолеть ряд существенных недостатков, присущих известным химическим способам окисления [4, 9, 10]. Известно [1, 3, 10, 11], что АФК, являющиеся экологически чистыми реагентами-окислителями, могут быть сравнительно легко in situ электрокаталитически генерированы из O_2, H_2O_2, и H_2O на поверхности электрода и в объеме электролита. Поэтому становится возможным проводить реакции окисления органических субстратов в гетерогенных и гомогенных системах.

Из литературы [9, 12–22] известно, что одним из перспективных электродов с закрепленными на их поверхности редокс-медиаторами, способными непрерывно регенерироваться в процессе электролиза и катализировать окисление органических соединений, является оксидно-никелевый электрод (ОНЭ). На поверхности ОНЭ-анода в условиях амперостатического бездиафрагменного электролиза в щелочной водной среде генерируется NiOOH в виде черной пленки. Гидроксидоксид никеля действует как электрогенерируемый окислитель органических субстратов, превращая первичные спирты в соответствующие им карбоновые кислоты [12].

Известно [12, 13, 21], что первая стадия окисления спиртов на ОНЭ включает электрохимическую реакцию образования высшего оксида никеля – NiOOH (1). Далее происходит адсорбция спирта на поверхности NiOOH электрода (2), причем адсорбция спирта уменьшается с увеличением длины цепи, это служит причиной снижения скорости окисления. Лимитирующая стадия – отщепление водорода от адсорбированного спирта с образованием β-гидроксиметильного радикала на поверхности NiOOH (3). Образовавшийся радикал далее окисляется до карбоновой кислоты в результате реакций (4-5) [12]:

$$Ni(OH)_2 + OH^- \xrightarrow{\text{быстро}} NiOOH + H_2O + e^-, \quad (1)$$

$$RCH_2OH_{р} \rightarrow RCH_2OH_{адс}, \quad (2)$$

$$RCH_2OH_{адс} + NiOOH \xrightarrow{\text{медл}} RC'HOH + Ni(OH)_2, \quad (3)$$

$$RC'HOH + H_2O \rightarrow RCHOH + 3e^- + 3H^+, \quad (4)$$

$$RC'HOH + 3NiOOH + H_2O \rightarrow RCOOH + 3Ni(OH)_2. \quad (5)$$

Известно, что АФК в щелочном растворе электролита могут быть генерированы путем катодного восстановления кислорода на углеграфитовых электродах по реакции [11]

$$O_2 + H_2O + 2e^- = HO_2^- + OH^-, \quad (6)$$

а также анодным окислением H_2O_2 и H_2O:

$$H_2O_2 - e^- = HO_2^\bullet + H^+, \quad (7)$$

$$H_2O = HO^\bullet_{адс} + H^+ + e^-. \quad (8)$$

Известно [12, 18, 19, 21], что для спиртов нормального строения с увеличением длины углеводородной цепи, ростом молекулярной массы и снижением их адсорбируемости на аноде процесс окисления до соответствующих карбоновых кислот замедляется. Из литературы [12, 21] также известно, что повышение температуры электролиза (> 60 °С) позволяет достичь высокой конверсии при окислении спиртов с шестью и более атомами углерода в цепи и, как следствие, – повысить выход целевого продукта.

Цель настоящей работы заключается в исследовании эффективности непрямого электрокаталитического окисления алифатических спиртов с различной длиной углеводородной цепи на оксидно-никелевом электроде с использованием активных форм кислорода, in situ генерированных из O_2, H_2O_2, H_2O.

В качестве модельных соединений были выбраны бутанол-1, нонанол-1, деканол-1, значительно различающиеся по растворимости в водных средах.

Методика эксперимента

Окисление бутанола-1, нонанола-1 и деканола-1 с использованием химически связанных активных форм кислорода (HO_2^-, $HO_2^\bullet$, $HO^\bullet$), in situ генерированных из O_2, H_2O_2, H_2O, проводили в гальваностатическом режиме в бездиафрагменной ячейке-электролизере объемом 150 мл с перемешиванием. В качестве электролита использовали раствор 1,2 М NaOH, катодом служил графитовый стержень, в качестве анода использовали ОНЭ с площадью видимой поверхности 8,0 см^2, в качестве электрода сравнения применяли хлорид-серебряный электрод (х.с.э.). В работе использовали потенциостат марки ПИ-50-1.

Выбор концентраций исходных реагентов определяли на основании данных о растворимости спиртов в воде [23]. Для электролизов использовали навески бутанола-1 массой 4,05 г, что соответствует 0,36 М спирта, количество нонанола-1 и деканола-1 составляло 1,24 г, что соответствует 0,057 М спирта. Для обеспечения непрерывного подвода реагентов к поверхности электрода осуществляли перемешивание электролита с помощью магнитной мешалки. С целью повышения растворимости спиртов с длиной углеводородной цепи более 6 (нонанол-1 и деканол-1) окисление проводили при 70 °С.

ОНЭ изготавливали по следующей методике: пористую углеграфитовую матрицу (композитный материал, состоящий из технического углерода А437-Э (80 мас. %) и гидрофобного связующего фторопласта – 4Д (20 мас. %)) катодно поляризовали в $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ при плотности

тока 10 мА·см$^{-2}$ в течение 1 ч, затем анодной поляризацией в 1,2 М NaOH формировали высшие оксиды никеля при Е = 1,1 В относительно х.с.э. в течение 1 ч. Для улучшения воспроизводимости характеристик рабочего слоя ОНЭ проводили периодическое изменение направления его поляризации (4-5 циклов с интервалом 10 мин) в растворе 0,1 N $NiSO_4$ + 0,1 N CH_3COONa + 0,005 N NaOH при плотности тока 1 мА·см$^{-2}$ [12, 21].

Электрокаталитическое окисление проводили в области потенциалов регенерации высших оксидов никеля [18, 22] в интервале плотностей тока от 5 до 35 мА·см$^{-2}$.

Количественное определение образовавшихся продуктов осуществляли методом газожидкостной хроматогрфии на хроматроне-N-AW-HMDS. Условия хроматографирования: колонка длиной 1,5 м, диаметром 4 мм заполнена смешанной фазой: полиэтиленгликольадипинат и ФФАП, температура термостата колонок 180 °С, газ-носитель гелий, скорость протока 30 мл/мин. Расчет содержания компонентов проводили по площадям хроматографических пиков. Состав продуктов электролиза анализировали с помощью методов УФ-спектроскопии (Shimadzu UV-300) и хромато-масс-спектроскопии (Agilent Technologies 7890 GC System с квадрупольным масс-спектрометром 5975 С). Степень минерализации контролировали с помощью показателя химического потребления кислорода (ХПК) по методике [24].

Для выделения карбоновых кислот (масляной, пеларгоновой и каприновой) электролит экстрагировали хлороформом, перед экстрагированием его подкисляли H_2SO_4 до pH ~ 4.

Окисление алифатических спиртов проводили с реализацией трех схем генерации АФК:

1- я схема – окисление на ОНЭ – (А);

2-я схема – окисление на ОНЭ с добавлением H_2O_2 в электролит (порционное добавление с концентрацией 0,025 М каждый час) – (А+H_2O_2);

3-я схема – парный электролиз: окисление на ОНЭ с генерацией HO_2^- на катоде при пропускании кислорода через раствор (А+O_2).

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные результаты электрокаталитического окисления бутанола-1, нонанола-1 и деканола-1 на оксидно-никелевом электроде с использованием активных форм кислорода представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты электрокаталитическоего окисления бутанола-1, нонанола-1 и деканола-1 на оксидно-никелевом электроде в 1,2 М NaOH

Схема окисления	Масляная кислота (Q = 0,8 А·ч)		Пеларгоновая кислота ($Q = Q_{теор}$)		Каприновая кислота ($Q = Q_{теор}$)	
	Плотность тока, мА·см$^{-2}$	Выход по току, %	Плотность тока, мА·см$^{-2}$	Выход по току, %	Плотность тока, мА·см$^{-2}$	Выход по току, %
А	10	91,5	5	60,9	–	–
	20	89,3	10	56,4	10	10,6
	35	68,8	15	22,2	–	–
А+H_2O_2	10	87,1	10	79,8	10	56,4
А+O_2	10	167,5	10	83,7	10	63,6

Из табл. 1 видно, что окисление алифатических спиртов до соответствующих карбоновых кислот с использованием анодной схемы окисления, где реализуются уравнения (1-5), эффективно протекает при плотностях тока 5–10 мА·см$^{-2}$. Так, при 10 мА·см$^{-2}$ выход по току масляной кислоты составляет 91,5 %, выход по току пеларгоновой кислоты – 56,4 %.

Дальнейшее повышение плотности тока свыше 15 мА·см$^{-2}$ резко снижет выход целевого продукта. Вероятно, это связано с тем, что увеличение плотности тока смещает процесс в сторону дальнейшего неселективного окисления образовавшейся карбоновой кислоты с минерализацией до CO_2 и H_2O. Это подтверждается данными УФ-спктроскопии и снижением показателя химического потребления кислорода (ХПК).

Из табл. 1 также видно, что использование схемы парного электролиза заметно увеличивает выход целевого продукта. На примере окисления деканола-1 видно, что выход по току каприновой кислоты с использованием схемы анодного окисления составляет 10,6 %, а при парном электролизе – 63,6 %; при окислении бутанола-1 выход по току масляной кислоты при анодном окислении 91,5 %, при парном электролизе – 167,5 %. Увеличение эффективности процесса при использовании парного электролиза наблюдается за счет вклада непрямого окисления при целевом использовании катодного тока (уравнение 6), где становится возможным протекание окисления наряду с гетерогенными и в гомогенных условиях.

Снижение токовой эффективности электросинтеза каприновой и пеларгоновой кислот в сравнении с масляной при анодном окислении связано с удлинением углеродной цепи, снижением адсорбируемости спирта на материале анода и уменьшением растворимости субстрата в воде.

В табл. 2 представлены результаты, показывающие влияние количества пропущенного электричества на эффективность процесса на примере окисления нонанола-1 до пеларгоновой кислоты. Результаты демонстрируют, что окисление нонанола-1 до целевого продукта при пропускании теоретически необходимого количества электричества наиболее эффективно протекает с использованием схем с добавлением H_2O_2 и O_2 в электролит за счет дополнительного генерирования АФК, где выходы по веществу составляют 79,9 и 83,8 % соответственно. Увеличение количества пропущенного электричества свыше теоретически необходимого снижает выход по току пеларгоновой кислоты вследствие побочных реакций дальнейшего окисления целевого продукта.

Результаты табл. 2 также показывают, что при пропускании через ячейку 0,08–0,24 А·ч электричества введение в электролит пероксида водорода в первоначальный момент снижает эффективность окисления. Это может быть объяснено тем, что на ОНЭ происходит разложение H_2O_2 и это приводит к дезактивации поверхности электрода в начале процесса.

На рис. 1 и 2 изображены хроматограммы продуктов окисления нонанола-1 до пеларгоновой кислоты (рис. 1) и деканола-1 до каприновой кислоты (рис. 2) с использованием различных схем генерации активных форм кислорода при теоретически необходимом количестве пропущенного электричества. По результатам хроматографии и хромато-масс-спектроскопии установлено, что основным побочным продуктом окисления нонанола-1 выступает октановая кислота в количестве 4,2 % при анодном окислении и 6–8 % при использовании АФК. При окислении деканола-1 основным побочным продуктом является пеларгоновая кислота в ко-

Таблица 2. Влияние количества пропущенного электричества на выход пеларгоновой кислоты, i = 10 мА·см$^{-2}$, T = 70 °C

Схема окисления	Q, А·ч	*Выход по веществу*, %	*Выход по току*, %
Анодное окисление	0,08	10,0	99,9
	0,24	21,0	70,0
	0,48	28,4	47,3
	0,8*	56,5	56,4
	1,04	93,1	71,6
	1,92	98,6	41,0
Анодное окисление + H_2O_2	0,08	2,0	20,0
	0,24	6,1	20,4
	0,48	37,8	63,0
	0,8*	79,9	79,8
	1,04	77,7	59,7
Парный электролиз	0,08	10,3	99,9
	0,24	11,5	38,3
	0,48	30,3	50,5
	0,8*	83,8	83,7
	1,04	82,5	63,4

* – теоретически пропущенное количество электричества.

личествах 4,7 % при анодном окислении и ~12 % при дополнительной генерации АФК. Это подтверждает, что основной побочный продукт окисления спиртов – низший гомолог образовавшейся целевой карбоновой кислоты [18].

Из рисунков видно, что в электролитах обнаружен ряд алифатических кислот в следовых количествах: гептановая, гексановая при окислении нонанола-1; октановая при окислении деканола-1. Эти кислоты образуются в ходе дальнейшего последовательного окисления побочных продуктов. Также можно отметить, что с увеличением количества пропущенного электричества доля продуктов деструкции постепенно возрастает, однако состав продуктов при использовании всех трёх схем окисления нонанола-1 и деканола-1 идентичен, что свидетельствует об одинаковом механизме окисления.

Известно, что промежуточными продуктами окисления спиртов в кислоты являются соответствующие им альдегиды [8, 9, 12, 14, 15]. Поскольку скорость окисления альдегидов значительно выше по сравнению со спиртами, соответствующих альдегидов в продуктах окисления бутанола-1, нонанола-1 и деканола-1 практически обнаружить не удалось.

Заключение

Установлено, что дополнительная генерация активных форм кислорода увеличивает эффективность окисления спиртов за счет вклада в суммарный процесс наряду с гетерогенным окислением дополнительного окисления в гомогенных условиях, и лучшей схемой окисления является парный электролиз. Так, при окислении деканола-1 до каприновой кислоты с исполь-

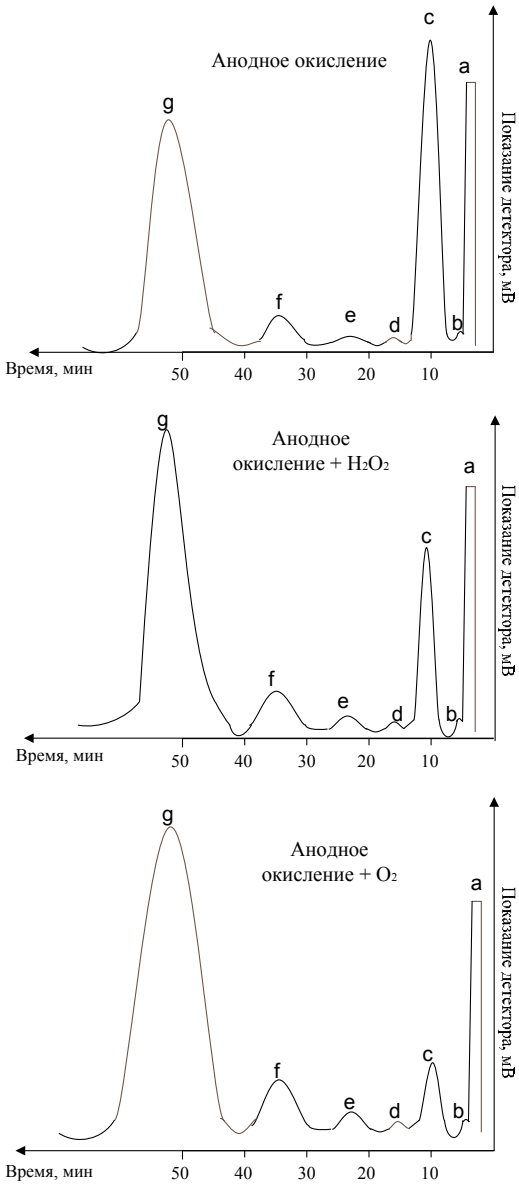

Рис. 1. Хроматограммы продуктов окисления нонанола-1 при различных способах генерации АФК: a – хлороформ; b – бутановая кислота; c – нонанол-1; d – гексановая кислота; e – гептановая кислота; f – октановая кислота; g – пеларгоновая кислота

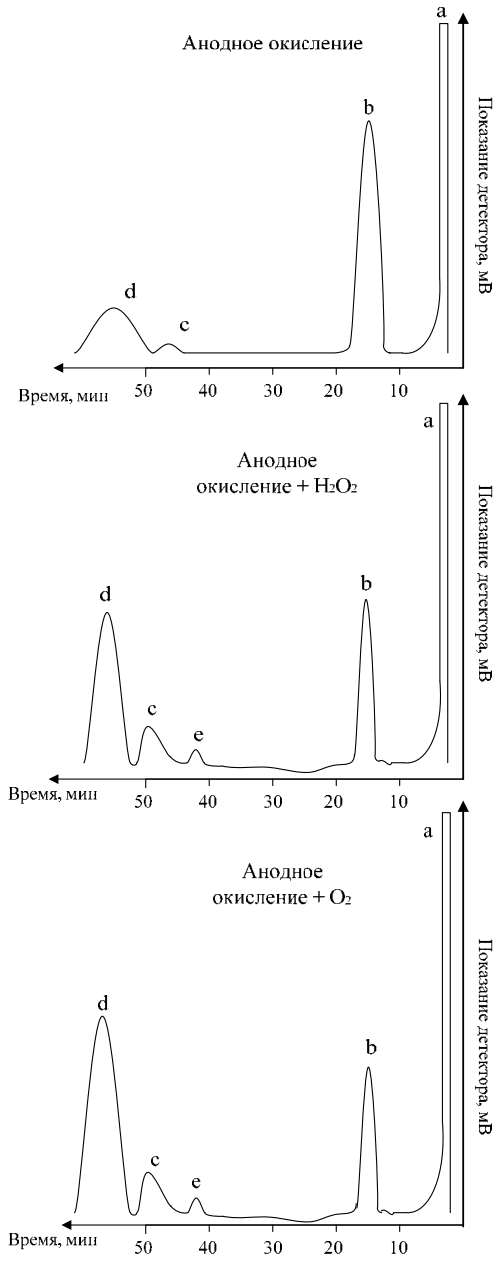

Рис. 2. Хроматограммы продуктов окисления деканола-1 при различных способах генерации АФК: a – хлороформ; b – деканол-1; c – пеларгоновая кислота; d – каприновая кислота; e – октановая кислота

зованием только анодной схемы выход по току целевого продукта составляет 10,6 %, а при парном электролизе – 63,6 %, а при окислении бутанола-1 выход по току масляной кислоты при парном электролизе равен 167,5 % против 91,5 % при анодном окислении.

Установлено, что электрокаталитическое окисление алифатических спиртов до карбоновых кислот на оксидно-никелевом электроде наиболее эффективно протекает при плотностях тока 5–10 мА·см$^{-2}$, увеличение плотности тока снижает выход целевого продукта за счет его дальнейшего неселективного окисления и минерализации до CO_2 и H_2O.

Список литературы

1. Томилов А.П., Турыгин В.В., Каабак Л.В. Развитие исследований в области электрохимии органических соединений в 2000–2006 гг. // Электрохимия. 2007. Т. 43, №10. С. 1164–1181.

2. Будникова Ю.Г. Электросинтез органических соединений. Экологически чистые процессы и дизайн новых синтетических методов // Российский химический журнал. 2005. Т. XLIX, №5. С. 81–92.

3. Frontana-Uribe B.A., Little R.D., Ibanez J.G., Palma A., Vasquez-Medrano R. Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry // Green Chem. 2010. V.12. P. 2099–2119.

4. Огибин Ю.Н., Элинсон М.Н., Никишин Г.И. Органический электросинтез с использованием медиаторных систем окисления // Успехи химии. 2009. Т. 78. Вып. 2. С. 99–150.

5. Sheldon R. A., Kochi J. K. Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds. N. Y.: Academic Press, 1981. 446 p.

6. Arends W.C.E., Sheldon R.A. (Edited by Backvall J.-E.). Modern Oxidation Methods. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 448 p.

7. Pillai U.R., Sahle-Demessie E. Oxidation of alcohols over Fe3+/montmorillonite-K10 using hydrogen peroxide // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 245. I. 1. P. 103–109.

8. Реморов Б.С., Авруцкая И.А., Фиошин М.Я. Влияние материала электрода на электроокисление изобутилового спирта в щелочной среде // Электрохимия. 1981. Т. 17. С. 1547-1551.

9. Фиошин М.Я., Авруцкая И.А. Электроокисление органических соединений на анодах из окислов некоторых переходных металлов // Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 2067-2077.

10. Чаенко Н.В., Корниенко Г.В., Кошелева А.М., Максимов Н.Г., Корниенко В.Л. Непрямое электрохимическое окисление алифатических спиртов до карбоновых кислот активными формами кислорода в водных средах // Электрохимия. 2011. Т.47, № 10. С.1228–1233.

11. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Кинетика накопления пероксида водорода в кислых и нейтральном водном растворах при электровосстановлении кислорода в сажевом гиброфобизированном электроде // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. С. 803–807.

12. Kaulen I., Schafer H. Oxidation of alcohols by electrochemically regenerated nickel oxide hydroxide. Selective oxidation of hydroxysteroids // Tetrahedron. 1982. V. 38. N. 22. P. 3299–3308.

13. Лялин Б.В., Петросян В.А. Окисление органических соединений на NiOOH-электроде // Электрохимия. 2010. Т. 46, №11. С. 1283–1298.

14. Vertes G., Horanyi G., Nagy F. Oxidation of the nickel hydroxide electrode. I. Principles of the study // Acta Chimica Academiae Scientiaricae Hungaricae. 1971. V. 67. P. 145-156.

15. Vertes G., Horanyi G., Nagy F. Oxidation on the nickel hydroxide electrode // Croatica Chemica Acta. 1972. V. 44. P. 21-29.

16. Fleischman M., Korinek K., Pletcher D. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1971. V. 31. N.1. P. 39–49.

17. Fleischman M., Korinek K., Pletcher D. The kinetics and mechanism of the oxidation of amines and alcohols at oxide-covered nickel, silver, copper, and cobalt electrodes // J. Chem. Soc. Trans. 1972. V. 11. P. 1396-1403.

18. Реморов Б.С., Авруцкая И.А., Фиошин М.Я. Поведение алифатических спиртов и продуктов их окисления на оксидно-никелевом электроде // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 5. С. 743–747.

19. Реморов Б.С., Авруцкая И.А., Фиошин М.Я. О продуктах окисления изобутанола регенерируемыми электрохимически высшими оксидами никеля // Электрохимия. 1980. Т. 16, № 5 С. 723–727.

20. Chen Y.-L., Chou T.-C. Paired electrooxidation. Part III: Production of n-butiric acid from n-butanol // J. Appl. Electrochem. 1996. V. 26. P. 5433–5435.

21. Schafer H.J. Oxidation of organic compounds at the nickel hydroxide electrode // Electrochemistry I. Topics in Current Chemistry. 1987. V.142. P.101–129.

22. Чаенко Н.В., Корниенко В.Л., Корниенко Г.В. Редокс-медиаторное окисление алифатических спиртов до карбоновых кислот на гидрофобизированных оксидно-кобальтовых электродах // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2009. Т. 2. С. 64–70.

23. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.

24. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 335 с.

Indirect Electrocatalytic Oxidation of Aliphatic Alcohols on the Nickel Oxide Hydroxide Electrode Using in situ-Electrogenerated Active Oxygen Species

Alexandra M. Kosheleva[a], Natalya V. Chaenko[a], Galina V. Kornienko[a], Vyacheslav I. Vlasenko[b] and Vasily L. Kornienko[a]

[a]*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, 50-24, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

[b]*Siberian State Technological University 82g Mira avenue, Krasnoyarsk, 660049, Russia*

Indirect electrocatalitical oxidation of various aliphatic alcohols (butanol-1, nonanol-1, and decanol-1) on the nickel oxide hydroxide electrode by in situ-electrogenerated active oxygen species has been investigated. The research studies the influence of the operative parameters (such as a current density, a quantity of passed electricity and the active oxygen forms generation schemes) on the oxidation process efficiency. It has been shown that using the paired electrolysis scheme significantly increases the efficiency of alcohol oxidation process to corresponding carboxylic acid. The current efficiency of target products is follows: butyric acid 167.5 %, pelargonic acid – 83.8 % and cupric acid – 63.6 %. These results are significantly higher than using oxidation scheme without active oxygen spesies generation.

Keywords: indirect electrocatalytical oxidation, active oxygen spesies, the nickel oxide hydroxide electrode, butanol, nonanol, decanol, carboxylic acids.