Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1 (2009 2) 64-70
~ ~ ~

УДК 541.138

Редокс-медиаторное окисление алифатических спиртов до карбоновых кислот на гидрофобизированных оксидно-никелевых и оксидно-кобальтовых электродах

Н.В. Чаенко[а,б]*, В.Л. Корниенко[а], Г.В. Корниенко[а]
[а] *Институт химии и химической технологии СО РАН, Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42*
[б] *Сибирский федеральный университет, Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79* [1]

Received 02.03.2009, received in revised form 10.03.2009, accepted 25.03.2009

Исследовано редокс-медиаторное окисление алифатических спиртов до карбоновых кислот на гидрофобизированных оксидно-никелевых (ОНЭ) и оксидно-кобальтовых (ОКЭ) электродах в щелочной среде. Разработаны гидрофобизированные оксидно-никелевые электроды. Изучены кинетика и селективность непрямого окисления изобутилового, изоамилового, гексилового, нонилового и ундецилового спиртов до соответствующих карбоновых кислот. Проведенные исследования показали эффективность применения гидрофобизированных ОНЭ для редокс-медиаторного окисления алифатических спиртов с длиной углеродной цепи C_6 – C_9 в области потенциалов 0,7 -0,9 В относительно ХСЭ.

Ключевые слова: Окисление, редокс-медиаторы, алифатические спирты, гидроксид никеля, гидрофобизированные аноды, карбоновые кислоты, оксид кобальта.

Введение

Использование в органической электрохимии редокс-медиаторов открыло широкие перспективы для разработки новых методов электросинтеза, более эффективных и конкурентоспособных по сравнению с традиционными [1]. Сущность этого метода заключается в двухстадийном процессе: электрохимической (катодной или анодной) генерации высокореакционного реагента-медиатора (часто интермедиата) и его последующих реакций с органическим субстратом на поверхности электрода или в объёме раствора электролита [2]. Таким образом, непрямое in situ редокс-медиаторное окисление органических субстратов и электрорегенерирование медиаторов могут протекать как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях при иммобилизации медиатора на поверхности анода или катода.

Одним из перспективных направлений непрямого органического электросинтеза считают создание модифицированных электродов с закрепленными на их поверхности редокс-медиаторами, способными непрерывно регенерироваться в процессе электролиза и катализировать окисление органических субстратов [1]. В качестве таких электродов известны гидроксидные никелевые аноды [3]

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

Электроокисление спиртов на оксидно-никелевых электродах (ОНЭ) давно привлекает внимание исследователей, занимающихся электросинтезами. Селективность и высокие скорости процесса, достигнутые при окислении ряда низкомолекулярных алифатических спиртов в водных щелочных средах, позволяет рассматривать высшие оксиды никеля (ВОН) как перспективный анодный материал [4-9]. Из литературы известно, что первая стадия процесса окисления включает в себя электрохимическую реакцию образования высших оксидов никеля на электроде с последующей стадией химического взаимодействия адсорбированного на поверхности электрода спирта с высшим оксидом никеля. Механизм окисления спиртов подробно рассмотрен в [10]:

$$Ni(OH)_2 - e \rightarrow NiOOH + H^+ \text{ (на аноде)}, \quad (1)$$

$$RCH_2OH + 4\,NiOOH + H_2O \rightarrow \rightarrow RCOOH + 4Ni(OH)_2. \quad (2)$$

Лимитирующей стадией непрямого анодного окисления спиртов в присутствии ВОН является генерирование радикалов в результате отщепления гидроксидоксидом никеля (NiOOH) атома Н от адсорбированного спирта.

Известно, что удлинение углеродной цепи и увеличение молекулярной массы спиртов снижают их адсорбируемость на аноде, уменьшают их растворимость в воде и эффективность окисления на ОНЭ падает [7]. В связи с этим электроокисление спиртов с длиной цепи шесть и более атомов углерода проводят при нагревании. «Тормозящий эффект» оказывают также заместители, пространственно экранирующие ОН группу. Поэтому первичные спирты окисляются легче, чем вторичные, а алканолы нормального строения и незамещенные циклоалканолы – легче, чем их 2-алкилзамещенные аналоги [1].

Известно, что в процессах с участием труднорастворимых в воде жидких реагентов хорошо себя зарекомендовали пористые гидрофобизированные электроды, позволяющие значительно интенсифицировать процесс электролиза и упростить схему выделения целевых продуктов [11].

Целью данной работы стала разработка пористых гидрофобизированных электродов с высшими оксидами никеля и кобальта для интенсификации редокс-медиаторного окисления труднорастворимых в воде алифатических спиртов, исследование кинетики и селективности этих процессов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

При разработке метода изготовления гидрофобизированного ОНЭ были использованы два способа формирования высших оксидов никеля.

Первый способ – непосредственное введение в активную массу гидрофобизированного электрода высших оксидов никеля в виде активной массы прессованного ОНЭ марки П-268 или гидрата закиси никеля с последующим его окислением до высших оксидов. Порошки этих материалов смешивали с суспензией ФТ-4Д и наносили на никелевые сетки-токоподводы. Прессовали в специальной пресс-форме с ограничением хода пуансона с последующим спеканием. Содержание фторопласта варьировали от 5 до 25 мас. %.

По второму способу готовили гидрофобизированные электроды с нанесенным слоем высших оксидов никеля. В этом случае гидрофобизированные электроды представляли собой смесь электропроводного материала и гидрофобизатора. В качестве электропроводной основы использовали порошки карбонильного никеля, графита или сажи. Содержание гидрофобизатора варьировали

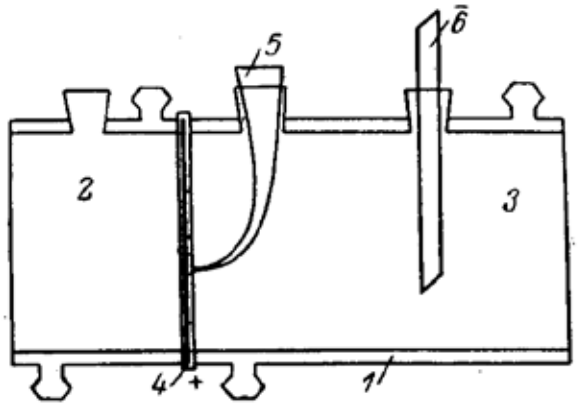

Рис. 1. Схема ячейки для непрямого электросинтеза: 1 – охлаждающая рубашка, 2 – реагентная камера, 3 – электролитная камера, 4 – гидрофобизированный ОНЭ-анод, 5 – капилляр Луггина, 6 – никелевый катод

от 5 до 45 мас. %. Изготовленные гидрофобизированные электроды поочередно трехкратно обрабатывали концентрированными растворами солей никеля и раствором едкого натра с последующей анодной поляризацией по известной методике [3]. Для оксидно-кобальтового электрода (ОКЭ) использовали порошок Co_3O_4, содержение фторопласта составляло 10-25 мас. %. Дополнительной обработки солями кобальта не проводили.

Размеры электродов: диаметр 30 мм, толщина 0,5-1,0 мм. Видимая рабочая поверхность 5 см^2. Электроды, изготовленные с добавлением частиц цинка в качестве порообразователя, после спекания подвергали выщелачиванию.

Электролиз проводили в бездиафрагменной двухкамерной ячейке, состоящей из реагентной и электролитной камер (рис. 1). Рабочий гидрофобизированный электрод помещали между реагентной и электролитной камерами. Катодом служила никелевая пластина, в качестве электролита использовали 1,25 М раствор NaOH. Электролиз проводили в потенциостатических и гальваностатических режимах. Методика анализа продуктов электролиза и выделения их из раствора была аналогична [9].

В качестве модельного реагента, на котором испытывали электроды различного состава и отрабатывали методики эксперимента, был выбран изобутиловый спирт (ИБС). Выбор был обусловлен изученностью процесса электроокисления ИБС на гидрофильных ОНЭ в водной щелочной среде [9] и сравнительно низкой растворимостью его (1,28 моль/л) в воде, позволяющей использовать его в качестве жидкого реагента в гидрофобизированных электродах.

После отработки методики окисления ИБС на гидрофобизированных ОНЭ было проведено электроокисление изоамилового, гексилового, нонилового и ундецилового спиртов.

На рис. 2 представлена зависимость выхода по току карбоновых кислот – продуктов окисления соответствующих спиртов на гидрофобизированных электродах с нанесёнными высшими оксидами никеля, от величины потенциала. Видно, что зависимость имеет куполообразный характер, электроокисление исследуемого ряда спиртов протекает при значениях потенциала 0,6 – 1,0 В относительно ХСЭ, т.е. в интервале регенерации высших оксидов никеля [5].

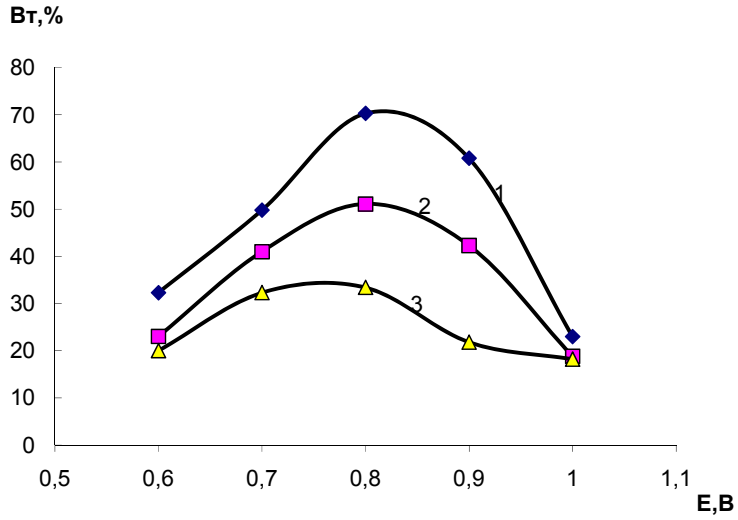

Рис. 2. Зависимость выхода по току (ВТ) карбоновых кислот от величины потенциала ОНЭ: 1 – капроновая, 2 – изомасляная, 3 – пеларгоновая

Лучшие результаты получены в области потенциалов 0,7-0,9 В. При более высоких значениях потенциала увеличивается доля тока, идущая на выделение кислорода, а при более низких значениях потенциала процесс лимитируется регенерацией высших оксидов никеля.

В исследованном ряду спиртов (C_4 – C_{11}) максимальный выход по току целевого продукта получен для гексилового спирта (табл. 1). Это объясняется, на наш взгляд, суммарным действием двух факторов: сравнительно низкой растворимостью его в водном электролите (благоприятно для использования ГФЭ) и длиной углеродной цепи (C_6), позволяющей обеспечивать высокую скорость взаимодействия с высшими оксидами никеля. На электроде состава 55мас. % сажи + 45 мас. % ФТ-4Д выход по току капроновой кислоты составил 70,3 %, пеларгоновой – 20,3 % и ундециловой – 11,3 %.

На основании предварительных экспериментов были найдены оптимальные температуры окисления: для изобутилового и изоамилового 40 °С, для гексилового 50 °С, а для последующих спиртов 60 °С. Дальнейшее повышение температуры не приводило к улучшению характеристик процесса. Также было установлено, что, как и на обычных (гидрофильных) ОНЭ, на гидрофобизированных электродах отмечается увеличение скорости окисления спирта и выхода по току целевого продукта за счет перераспределения долей тока, идущих на выделение кислорода и регенерацию ВОН [12].

В ходе экспериментов было установлено, что вынос целевого продукта на 97 % осуществляется через фронтальную сторону в объем электролита, где и происходит его накопление. При этом наблюдали, что направление выноса целевого продукта не зависит от содержания гидрофобизатора в интервале от 5 до 45 мас. % и от потенциала электрода. Такое направление выноса целевого продукта свидетельствует о том, что в гидрофобизированном ОНЭ процесс протекает в сравнительно узкой зоне, примыкающей к фронтальной стороне электрода. Связано это, на наш взгляд, с тем, что в этой зоне более эффективно протекает регенерация ВОН. Максималь-

Таблица 1. Результаты редокс-медиаторного окисления высшими оксидами никеля алифатических спиртов до карбоновых кислот в 1,25 М NaOH при E = 0,8 В

Спирт	Растворимость в воде(моль/л)	Кислота (основной продукт)	Выход по току (%)	Температура (°C)
Изобутиловый	1,28	изомасляная	51,1	40
Изоамиловый	0,30	изовалериановая	49,0	40
Гексиловый	0,06	капроновая	70,3	50
Ниниловый	не растворим	пеларгоновая	20,3	60
Ундециловый	не растворим	ундециловая	11,3	60

Таблица 2. Результаты редокс-медиаторного окисления гексилового спирта до капроновой кислоты на ГФЭ различного состава с нанесенными ВОН при E= 0,8 В

Состав электрода (мас, %)	Плотность тока (А/м^2)	Выход по току (%)
ФП-4Д – 20, Ni – 65, Zn -15	320	62,5
ФП-4Д – 20, графит – 80	300	21,2
ФП-4Д – 20, сажа А 437-Э – 80	280	54,6
ФП-4Д – 45, сажа А 437-Э – 55	400	70,3
ФП-4Д – 20, сажа А 437-Э – 30, Ni -50	440	47,1

Таблица 3. Результаты редокс-медиаторного окисления гексилового спирта до капроновой кислоты на ГФЭ с Co_3O_4 в 1,25 М NaOH при 25 °C

Состав электрода (мас, %)	Потенциал (В)	Плотность тока (А/м^2)	Выход по току (%)
ФП-4Д – 15, Co_3O_4 – 85	0,45	30	76,5
	0,55	77	42,2
	0,65	76	37,6
	0,75	140	35,3
ФП-4Д – 25, Co_3O_4 – 75	0,55	30	43,1
	0,65	60	39,0
	0,75	120	32,7

но достигаемая концентрация продуктов в объёме электролита составляет для изомасляной кислоты 0,13 моль/л, капроновой кислоты – 0,3 моль/л. Накопление целевых продуктов проводили при значении потенциала 0,8 В до снижения начального тока на 50 %.

На изготовленных по первому способу электродах не удалось получить значительных выходов изомасляной кислоты и высоких скоростей процесса. Более низкая активность таких электродов объясняется, вероятно, менее эффективной регенерацией высших оксидов никеля и уменьшением количества активного катализатора за счет введения гидрофобизатора.

В табл. 2 приведены результаты окисления гексилового спирта на электродах различного состава с нанесенным слоем ВОН. Эксперименты проводили в потенциостатическом режиме при значении потенциала 0,8 В.

Из данных таблицы видно, что процесс с наибольшей эффективностью протекает на сажевых электродах с концентрацией ФТ-4Д 45 мас. %. Достигается это, скорее

всего, за счет высокоразвитой поверхности сажи, позволяющей нанести большие количества высших оксидов никеля, увеличить адсорбируемость гексанола на аноде и более эффективно проводить регенерацию редокс-медиатора.

Исследования показали сравнительно высокую эффективность применения гидрофобизированных оксидно-никелевых электродов для редокс-медиаторного окисления алифатических спиртов с длиной углеродной цепи C_6 – C_9 в области потенциалов 0,7 -0,9 В относительно ХСЭ.

Co^{3+} входит в многочисленную группу электрохимически регенерируемых неорганических медиаторов электроокисления органических соединений: соединений и комплексов переходных металлов, содержащих ионы Ce^{4+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, Cr^{6+}, V^{5+}, Fe^{3+}, Pd^{2+}, Tl^{3+}, Ag^{2+}, Os^{8+}, Ru^{4+}, Ru^{8+} [1].

Оксидно-кобальтовые гидрофобизированные электроды, изготовленные из Co_3O_4, были испытаны при окислении гексилового спирта до капроновой кислоты (табл. 3).

Сравнение результатов ОНЭ и ОКЭ показывает преимущество использования электродов с нанесенными оксидными слоями. Низкие плотности тока и невысокие выходы по току капроновой кислоты (как и для ОНЭ первого типа) связаны наиболее вероятно с низкой эффективностью регенерации высших оксидов.

Сравнение с данными по непрямому окислению спиртов на гидроксидном никелевом аноде (никелевая пластина, на которой высшие оксиды черного цвета формируются в ходе анодного окисления) [1] показывает явное преимущество и перспективность использования гидрофобизированных электродов. Это, прежде всего, более высокие плотности тока (440 А/м^2), достигаемые на гидрофобизированных ОНЭ против 5 А/м^2 для обычных ОНЭ. При более высокой плотности тока резко снижается выход целевых продуктов по току из-за усиления вклада конкурентного процесса электролиза воды [1]. Возможность использования однофазной системы (водный щелочной электролит) существенно упрощает схему выделения целевого продукта.

Выводы

1. Разработан перспективный ГФЭ для редокс-медиаторного окисления алифатических спиртов до карбоновых кислот, позволяющий интенсифицировать процесс, проводить препаративные электролизы при плотностях тока 30 – 440 А/м^2, упростить схему выделения целевого продукта.

2. Установлено, что при непрямом окислении алифатических спиртов в гидрофобизированных электродах сохраняются основные закономерности процесса, характерные для обычных гидрофильных оксидно-никелевых электродов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-ККФН – «Сибирь» 09-03-98000.

Список литературы

1. 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.
2. Фиошин М.Я., Авруцкая И.А. Электроокисление органических соединений на анодах из окислов некоторых переходных металлов // Успехи химии. 1975. Т. 44. Вып.11. С. 2067-2077.
3. Дасоян М.А. Химические источники тока. Л.: Энергия, 1969. 587 с.

4. Vertes G., Horanyi G., Nagy F. Oxidation on the nickel hydroxide electrode. 1. Principles of the study. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1971.V.67. N 2.P. 145-156.
5. Vertes G., Horanyi G., Nagy F. Oxidation on the nickel hydroxide electrode. Croat. Chem. Acta. 1972. V.44, N 1. p.21-29.
6. Fleischman M., Korinek K., Pletcher D. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline Solution . J. Electroanal. Chem. 1971. V. 31, N 1. P. 39-49.
7. Kaulen I., Schafer H. Oxidation of alcohols electrochemically regenerated nickel oxide hydroxide. Selective oxidation of hydroxisteroids. Tetrahedron. 1982. V.38, N 22. P. 3299- 3308.
8. 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.
9. 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.
10. Fleischman M., Korinek K., Pletcher D. The kinetics and mechanism of the oxidation of amines and alcohols at oxidecovered nickel , silver, copper and cobalt electrodes. J. Chem. Soc. Trans. 1972. V. 11. P. 1396-1403.
11. Чирков Ю.Г., Кедринский И.А., Корниенко В.Л. Гидрофобизированные электроды с жидким реагентом // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия.1976. Т. 11. С. 176-220.
12. Реморов Б.С. и др. Электросинтез изомасляной кислоты на графитовом аноде в присутствии солей никеля // Электрохимия. 1980. Т.16, №6. С. 877-880.

Redox-Mediator Oxidation of Aliphatic Alcohols to Carboxylic Acids on Nickel Hydroxide and Cobaltoxide Porous Hydrophobized Electrodes

Natalya V. Chaenko[a,b], Vasily L. Kornienko and Galina V. Kornienko[a]
[a] *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, 42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia*
[b] *Siberian Federal University, 79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Redox-mediator oxidation of aliphatic alcohols to carboxylic acids on nickel hydroxide (ONE) and cobalt oxide (OCE) porous hydrophobized electrodes in alkaline medium was studied. A method of producing porous hydrophobized nickel hydroxide electrodes developed. Kinetics and selectivity of the indirect oxidation of isobutyl, isoamyl, hexyl , nonanoic and undecenol alcohols to the corresponding carboxylic acids are studied. Studies have shown the efficiency of application of porous hydrophobized oxide-nickel electrodes for redox-mediator oxidation of aliphatic alcohols with long carbon chain C6 – C9 in the potential window 0.7 -0.9 V(vs. SCE).

Keywords: Oxidation, redox-mediators, aliphatic alcohols, nickel hydroxide, porous hydrophobized anodes, carboxylic acids, cobalt oxide.