



ORGANIC ELECTROCHEMISTRY

Fourth Edition, Revised and Expanded

Podstawy elektrochemii i korozji

wykład dla III roku kierunków chemicznych

Wykład IV

edited by
Henning Lund
Ole Hammerich

Dr Paweł Krzyczmonik

Marzec 2024

ELEKTROCHEMIA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH



TROCHĘ HISTORII - ZAMIAST WSTĘPU

DOBÓR WARUNKÓW DO PRZEPROWADZENIA PROCESÓW
ELEKTROCHEMICZNYCH

APARATURA DO PROWADZENIA ELEKTROLIZY

PODSTAWOWE MECHANIZMY REAKCJI ELEKTROCHEMICZNYCH

PODSTAWOWE TYPY REAKCJI ELEKTROCHEMICZNYCH ZWIĄZKÓW
ORGANICZNYCH

ANODOWE REAKCJE PODSTAWIENIA NUKLEOFILOWEGO

KATODOWE REAKCJE PODSTAWIANIA ELEKTROFILOWEGO

ANODOWE REAKCJE PRZYŁĄCZENIA

KATODOWE REAKCJE PRZYŁĄCZANIA ELEKTROFILOWEGO

ANODOWE REAKCJE ELIMINACJI

KATODOWE REAKCJE ELIMINACJI

ANODOWE REAKCJE DIMERYZACJI

KATODOWE REAKCJE ELEKTROKATALITYCZNE

ANODOWE REAKCJE ELEKTROKATALITYCZNE

KATODOWE REAKCJE PRZYŁĄCZANIA

REAKCJE ELEKTRODOWE Z ELEKTROREGENACJĄ JEDNEGO Z SUBSTRATÓW

REAKCJE PRZESZTAŁCANIA GRUP FUNKCYJNYCH

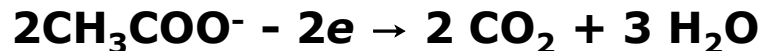
POLIMERY PRZEWODZĄCE

Trochę historii

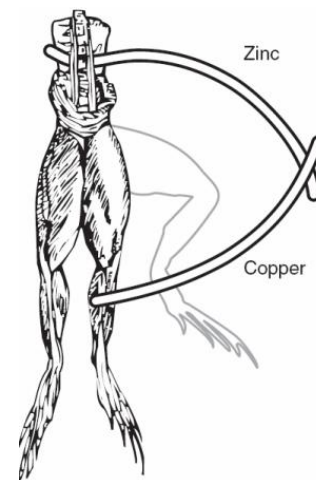
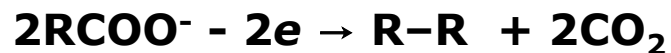
1780 - Luigi Galvani odkrywa zjawisko potencjału elektrochemicznego

1799 - Alessandro Volta prezentuje swoje ogniwo

1834 - Reakcja Faraday'a



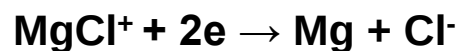
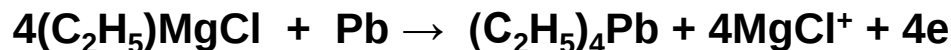
1855 - Reakcja Kolbe'go



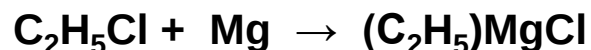
Trochę historii – pierwsze technologie elektrochemiczne organiczne

Elektrosynteza czteroetylku ołowiu

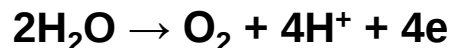
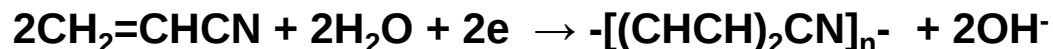
Roztwór elektrolitu to etylowy chlorek magnezowy (związek Grignarda) w eterze, anoda Pb, katoda stalowa.



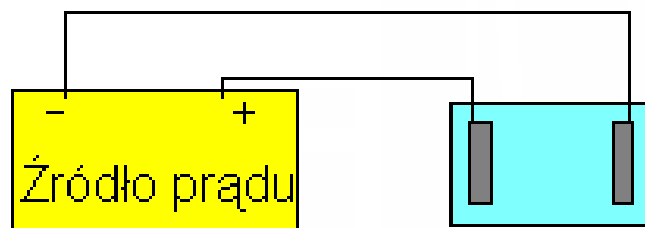
magnez z katody jest zawracany do reakcji Grignarda



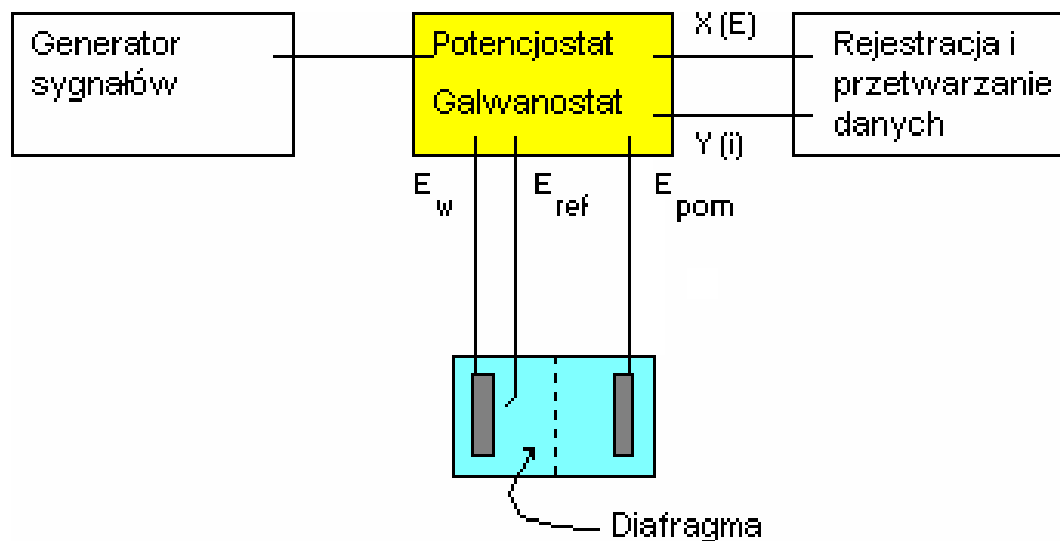
Drugim historycznym już przykładem reakcji elektrosyntezy organicznej jest elektrochemiczna polimeryzacja akrylonitrylu. Była to technologia opracowana w USA w czasie drugiej wojny światowej i wykorzystywana m.in. do otrzymywania trwałych włókien polimerowych do produkcji na potrzeby wojska (np. spadochrony)



APARATURA DO PROWADZENIA ELEKTROLIZY

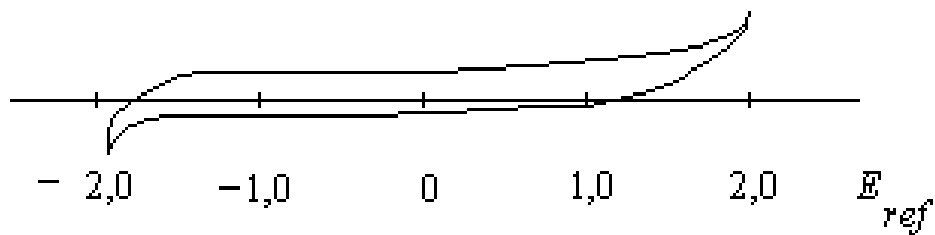


Schemat układu aparatury do prowadzenia elektrosyntezy przy stałym prądzie.

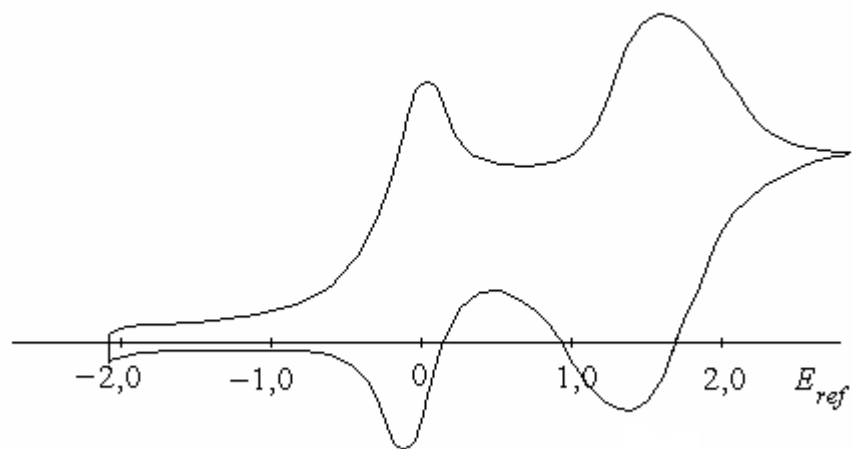


Schemat układu aparatury do prowadzenia elektrosyntezy pod kontrolowanym potencjałem lub kontrolowaną gęstością prądu na elektrodach roboczych.

DOBÓR WARUNKÓW DO PRZEPROWADZENIA PROCESÓW ELEKTROCHEMICZNYCH



**Krzywa woltamperometryczna (prąd–potencjał) do
dla elektrolitu podstawowego bez depolaryzatora**



**Krzywa woltamperometryczna układu w którym
zachodzą dwa kolejne procesy elektrodowe.**

DOBÓR ELEKTROLITU PODSTAWOWEGO

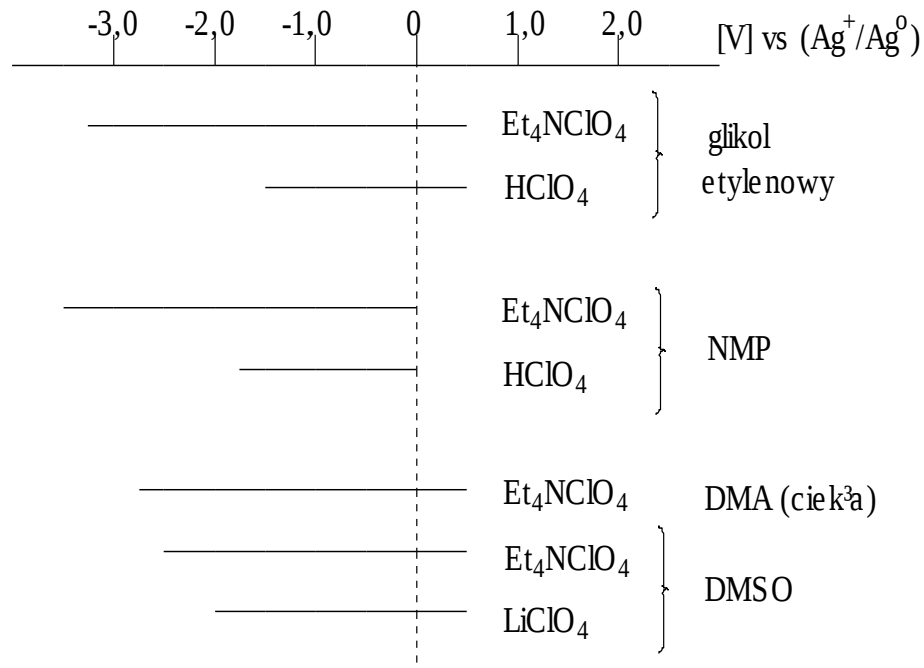
Dobór elektrolitu podstawowego zależy od jego dobrej rozpuszczalności w stosowanym rozpuszczalniku (minimum $c = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$)

Przydatność określa wartość potencjału rozkładu anodowego anionu i potencjału rozkładu katodowego dla kationu.

KATODOWY POTENCJAŁ ROZKŁADU (WZGL. Fc ⁺ /Fc)	ANODOWY POTENCJAŁ ROZKŁADU (WZGL. Fc ⁺ /Fc)
Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ (-2,0 ÷ -2,4V)	J ⁻ + 0,2 V
(CH ₃) ₄ N ⁺ -2,65 V	Cl ⁻ + 1,1 V
(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ - 2,75 V	SO ₄ ⁼ + 1,9 V
(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺ - 2,88 V	ClO ₄ ⁻ + 2,25 V
(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺ - 3,22 V	BF ₄ ⁻ + 2,48 V

Materiały katodowe

Najbardziej popularne materiały katodowe to: rtęć (obecnie ogranicza się jej stosowanie ze względu na toksyczne właściwości)
ołów, cyna, tytan, miedź, żelazo, glin,
platyna, nikiel, różnego typu elektrody węglowe (grafitowe), elektrody kompozytowe (układy Pb / PbO₂, Ti / TiO₂, Cu/ Ni/Ti / TiO₂ itp..)
elektrody modyfikowane.



Zakresy katodowego zastosowania katody rtęciowej w różnych rozpuszczalnikach i w różnych elektrolitach podstawowych.



Materiały anodowe

Jako materiał anodowy najczęściej stosowana jest platyna i jej stopy z innymi platynowcami (Ir, Pd, Rh)

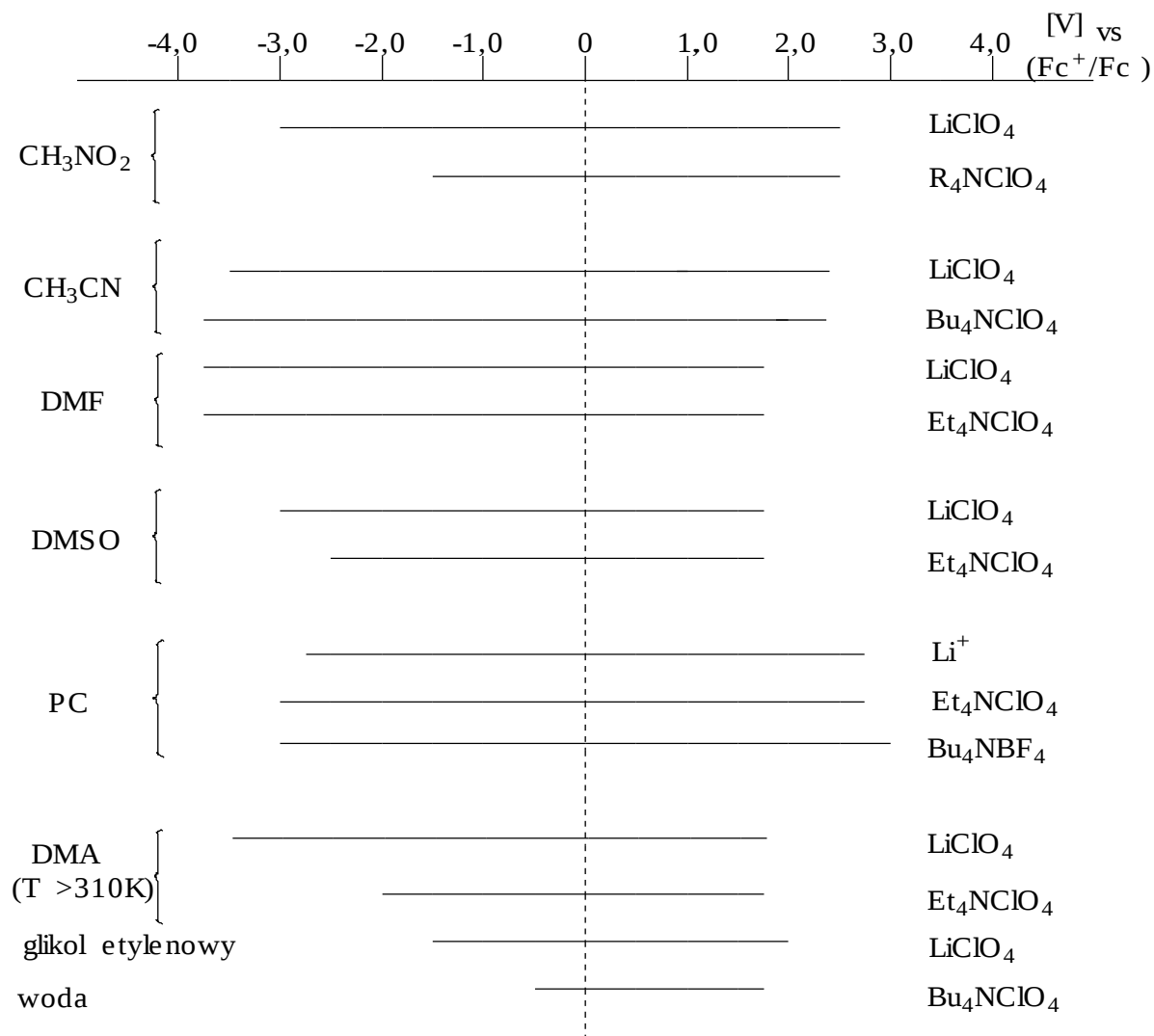
Elektroda złota, a właściwie elektroda kompozytowa $\text{Au}/\text{Au}_2\text{O}_3$

Innego typu elektrody jak np. Pb / PbO_2 , Ti / TiO_2 , $\text{Ti} / (\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$, $\text{Ti} / (\text{TiO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4)$ itd.

Elektrody modyfikowane.



Materiały anodowe



Zakresy robocze elektrody platynowej w różnych rozpuszczalnikach.

Stężenie elektrolitów podstawowych $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$

PODSTAWOWE MECHANIZMY ELEKTROCHEMICZNYCH REAKCJI ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

I. Mechanizm **E** (elektrodowy) - proces przeniesienia ładunku:



II. Mechanizm **CE**. Proces elektrodowy, który jest poprzedzony reakcją chemiczną



III. Mechanizm **EC**. Proces, w którym reakcja elektrodowa poprzedza reakcję chemiczną:



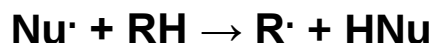
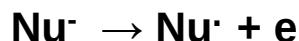
IV. Mechanizm **ECE**. Dwa procesy elektrodowe są rozdzielone reakcją chemiczną:



PODSTAWOWE TYPY REAKCJI ELEKTROCHEMICZNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

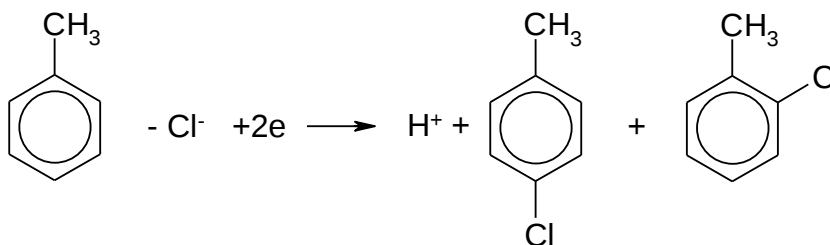
ANODOWE REAKCJE PODSTAWIENIA NUKLEOFILOWEGO

Anodowe reakcje podstawienia mogą przebiegać według kilku różnych mechanizmów. Poniżej przedstawiony jest ogólny schemat podstawienia rodnikowego:



II droga

Przykładem może być reakcja chlorowania. Proces ten zachodzi według mechanizmu EC. Z innych możliwych mechanizmów można wymienić atak odczynnika nukleofilowego na karbokation aromatyczny.



Pt, CH₃CN + Et₄ NCl

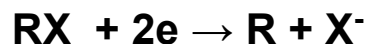
35%

55%

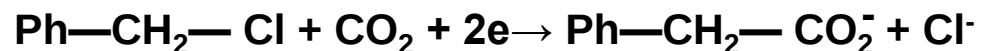
KATODOWE REAKCJE PODSTAWIANIA ELEKTROFILOWEGO



Reakcja ta zachodzi według mechanizmu EC:

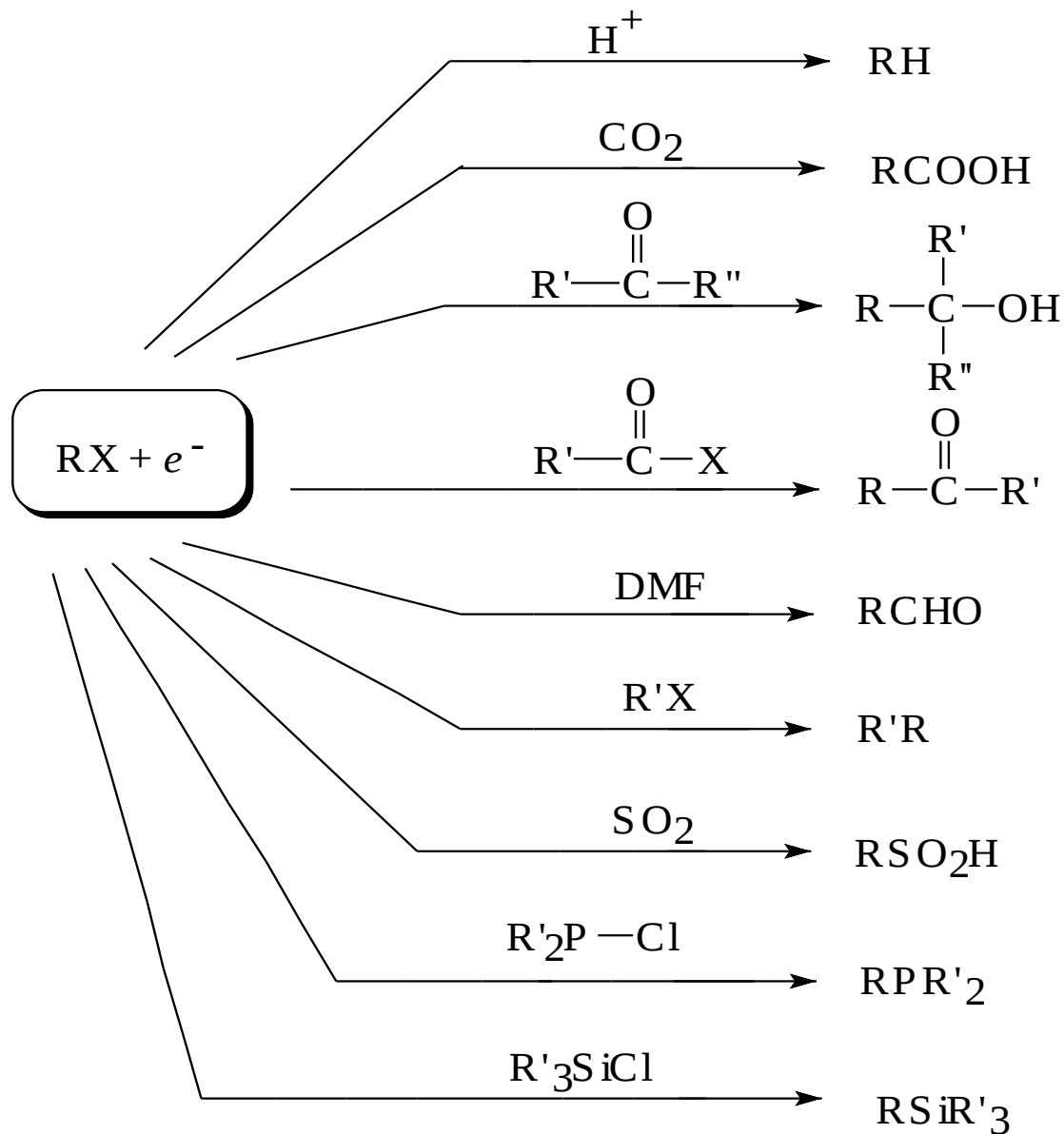


Jako przykład może służyć reakcja otrzymywania kwasu fenyloacetylowego z chlorku benzylu w DMF na platynie w obecności CO_2 .

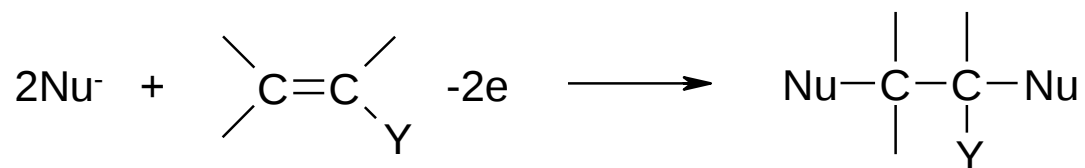


Hg, DMF

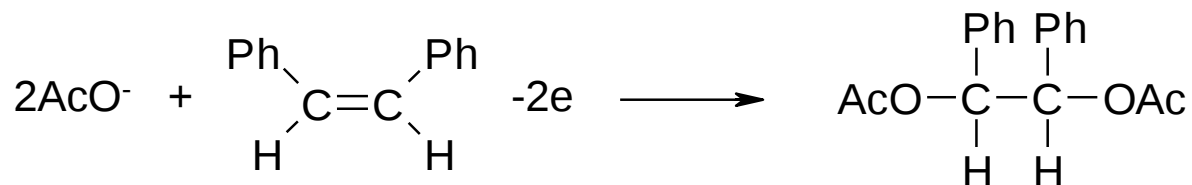
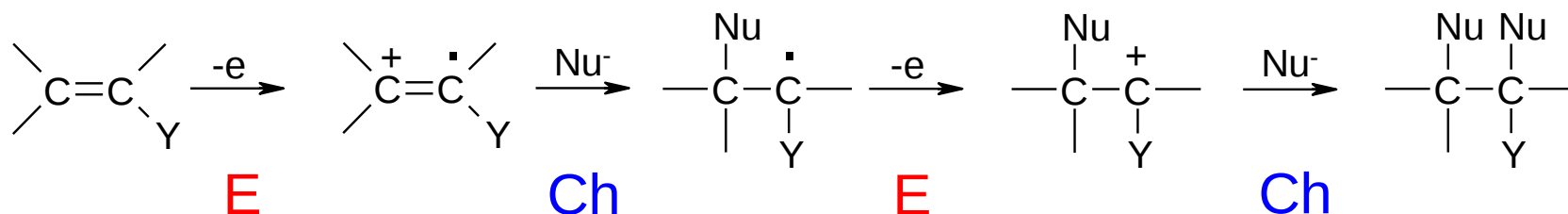
Schemat przedstawiający różnorodność reakcji katodowego podstawienia elektrofilowego



ANODOWE REAKCJE PRZYŁĄCZENIA



Przyłączanie nukleofilowe do kationorodnika wg mechanizmu ECEC:

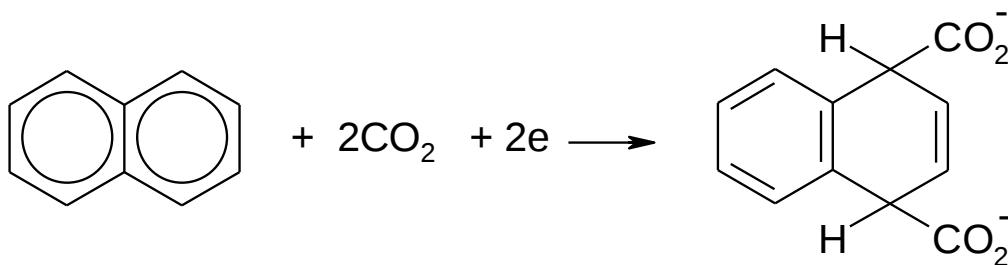


KATODOWE REAKCJE PRZYŁĄCZANIA ELEKTROFILOWEGO

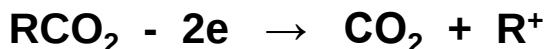
Katodowe reakcje przyłączania elektrofilowego przebiegają wg ogólnego schematu:



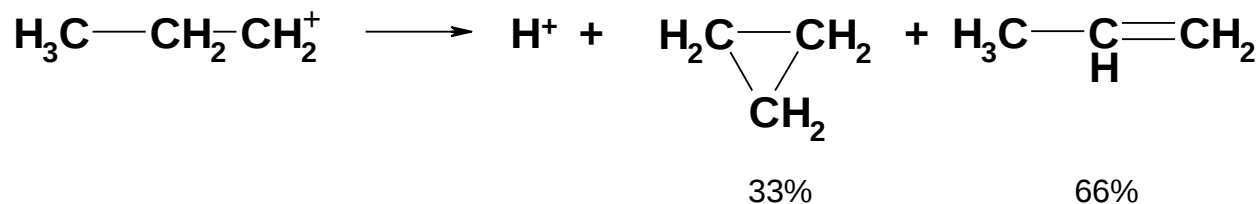
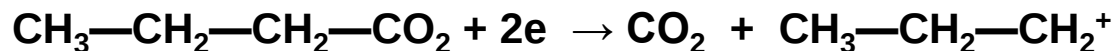
Przykładem może być reakcja przyłączania CO_2 do naftalenu (mechanizm ECEC):



Ten typ reakcji dotyczy przede wszystkim eliminacji cząsteczek CO_2 ze związków organicznych zgodnie ze schematem:



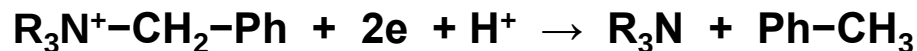
Przykład reakcji:



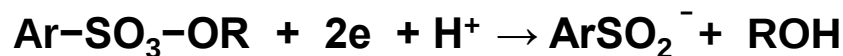
W przypadku tych reakcji i przebieg i produkty zależą od rodzaju wiązania, które ulega rozpadowi:



I przykład: degradacja IV-rzędowych kationów amoniowych i fosfoniowych:



II przykład: eliminacja wiązania -S-O- (również mechanizm ECEC)

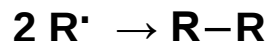
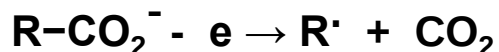


ANODOWE REAKCJE DIMERYZACJI

Cechą charakterystyczną tych reakcji jest tworzenie wiązań typu X-X, czyli np. wiązań C – C, S – S, N – N.

Klasycznym przykładem takich reakcji jest reakcja utleniania anionów Karboksylowych nazwana reakcją Kolbego.

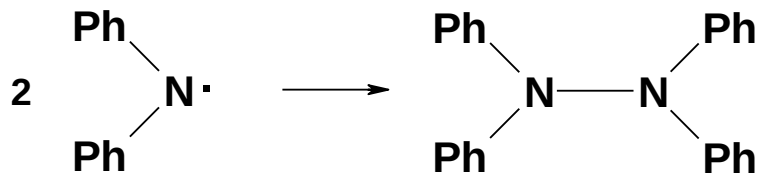
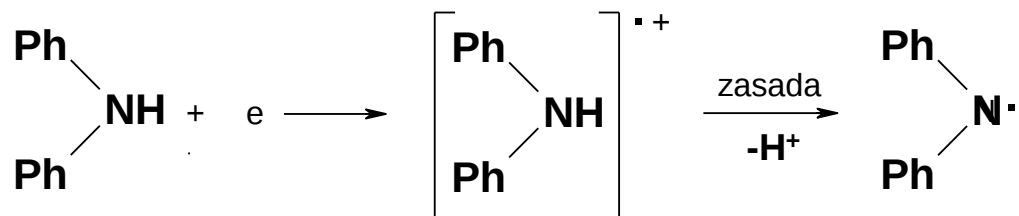
Proces zachodzi zgodnie wg mechanizmu EC ze schematem:



W przypadku mieszaniny dwóch anionów karboksylowych otrzymuje się trzy produkty:



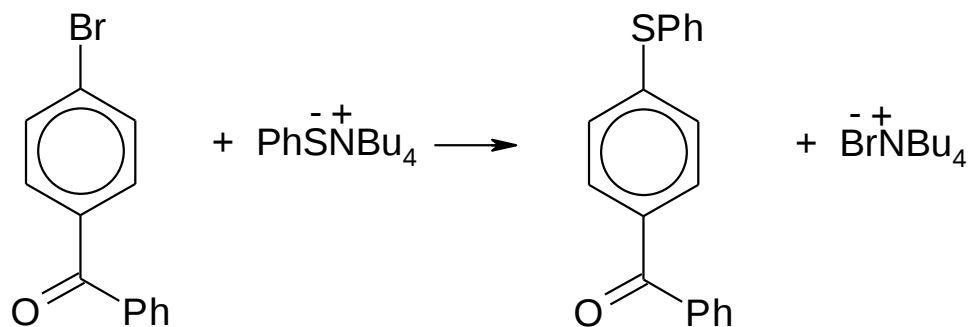
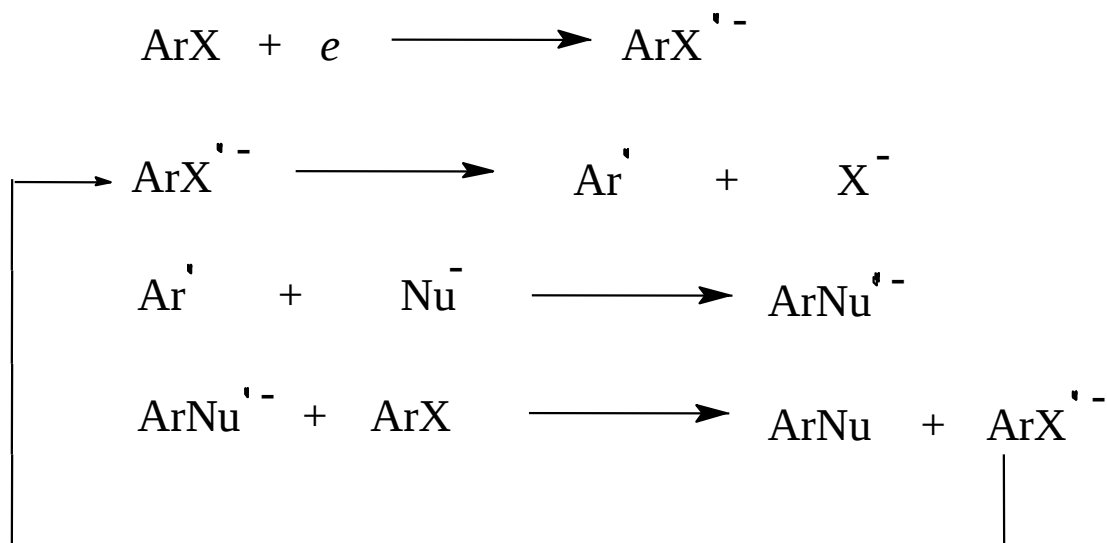
Tworzenie wiązań C - C jest ważną cechą opisywanych procesów, ale poza tym możliwe jest powstawanie innych rodzajów wiązań, np. S - S, N - N itp.



KATODOWE REAKCJE ELEKTROKATALITYCZNE

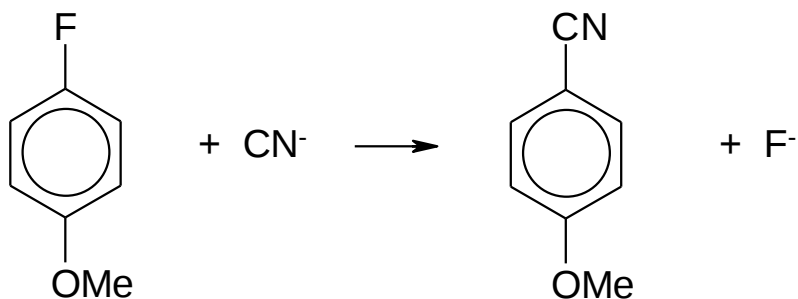
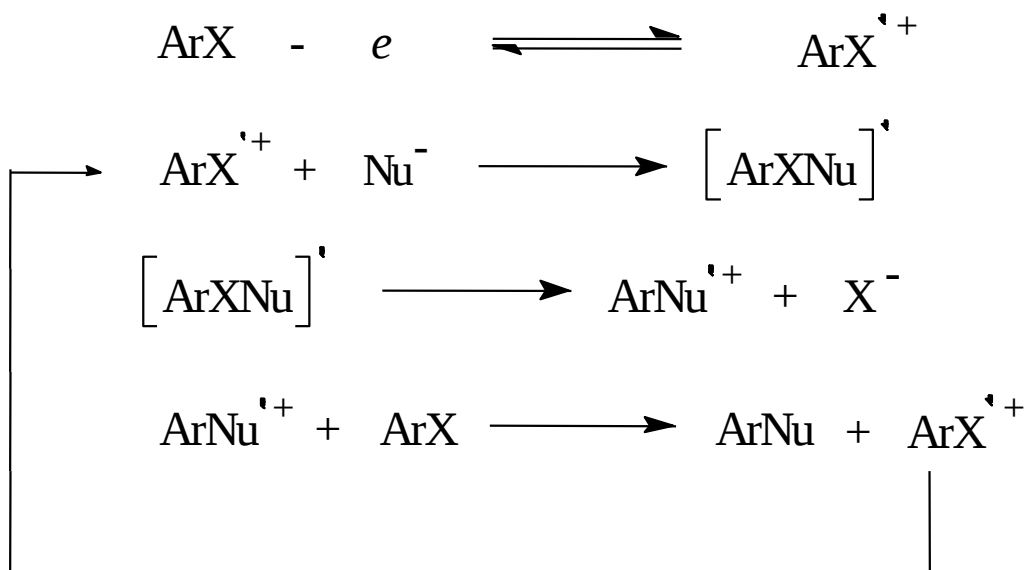
Są to procesy, w których jedna z form katalizuje zachodzący proces.

Przykładem może być reakcja nukleofilowego podstawienia rodnikowego według schematu ECE:



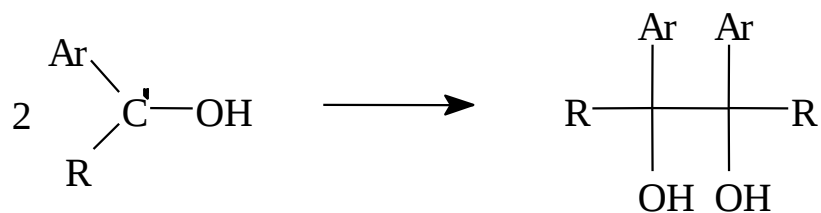
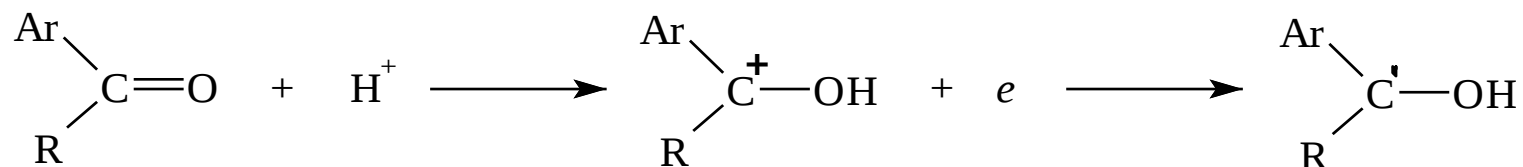
ANODOWE REAKCJE ELEKTROKATALITYCZNE

Procesy te zachodzą także zgodnie z mechanizmem ECE, np. nukleofilowe podstawienie rodnikowe (ten sam rodzaj procesu, co poprzednio, ale zachodzący na drodze elektroutlenienia):



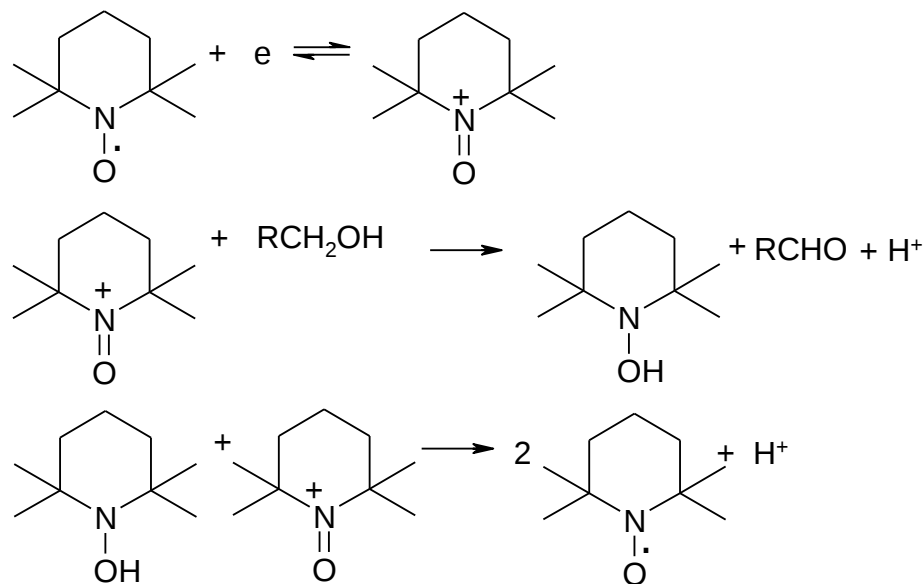
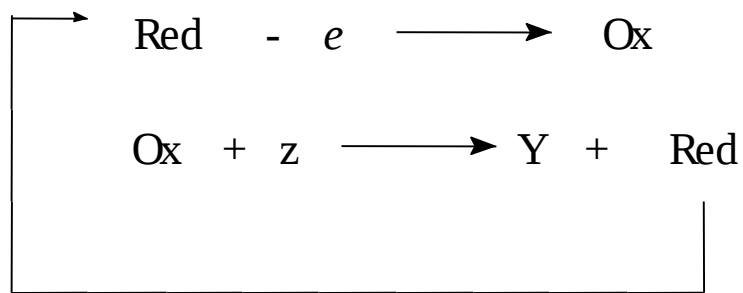
KATODOWE REAKCJE PRZYŁĄCZANIA

**Jako przykład takiej reakcji może posłużyć elektoredukcja ketonów,
a dokładniej jedna z możliwych dróg, którą może zachodzić ten proces:
Reakcje te zachodzą wg mechanizmu CEC**



REAKCJE ELEKTRODOWE Z ELEKTROREGENACJĄ JEDNEGO Z SUBSTRATÓW

Są to specyficzne procesy, w których na elektrodzie jest generowana odpowiednia postać zredukowana lub utleniona, która następnie odpowiednio redukuje lub utlenia substancje znajdujące się w roztworze:

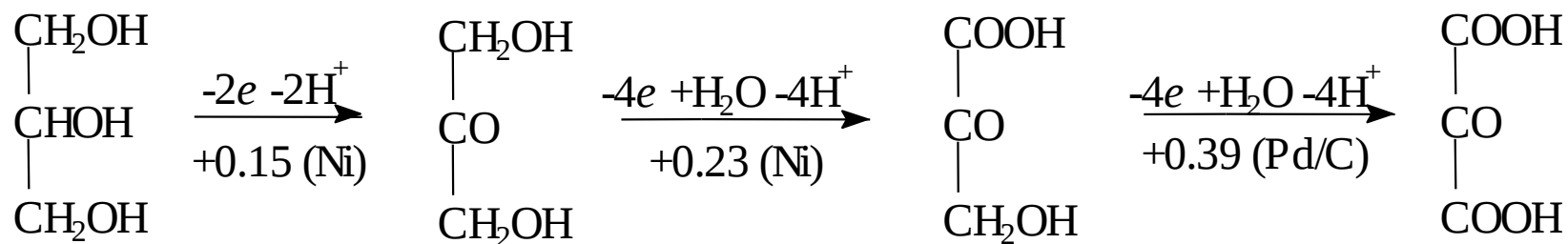


REAKCJE PRZEKSZTAŁCANIA GRUP FUNKCYJNYCH

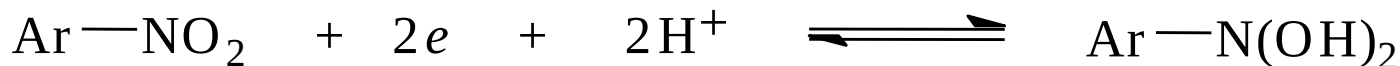
Są to reakcje, w których zmianie ulega struktura grupy funkcyjnej.

Procesy te nie dają się zaklasyfikować do żadnej z wcześniej opisanych grup reakcji elektrodowych.

Procesy utleniania:



Procesy redukcji:



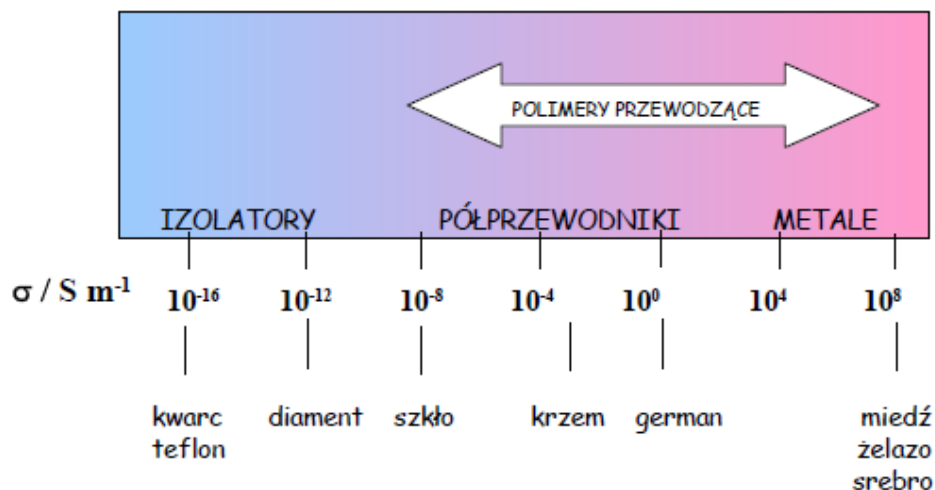
Polimery Przewodzące

Definicje i podział polimerów przewodzących

Polimery przewodzące – substancje wielokocząsteczkowe zdolne do przewodzenia prądu elektrycznego

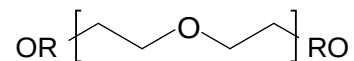
Polimery z przewodnictwem jonowym – substancje polimerowe w których przewodnictwo odbywa się poprzez ruch jonów, zalicza się je do przewodników drugiego rodzaju. Przykładem może być odpowiednio spreparowany Nafion.

Polimery z przewodnictwem elektronowym – substancje polimerowe w których przewodnictwo odbywa się poprzez ruch elektronów lub dziur, zalicza się je do przewodników pierwszego rodzaju. Przykładem mogą być polianilina, plipirol.

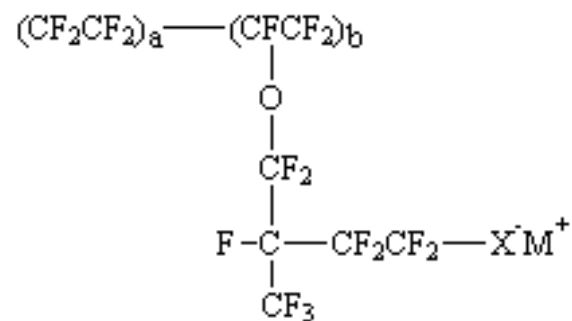


Polimery z przewodnictwem jonowym

Poli-oksyetylen

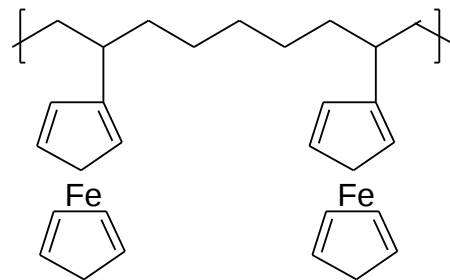


Nafion

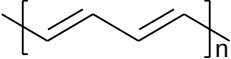
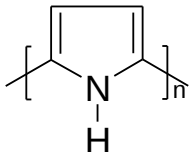
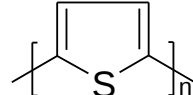
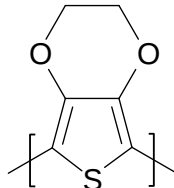
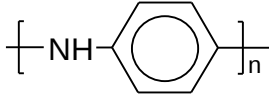


Polimery typu redoks

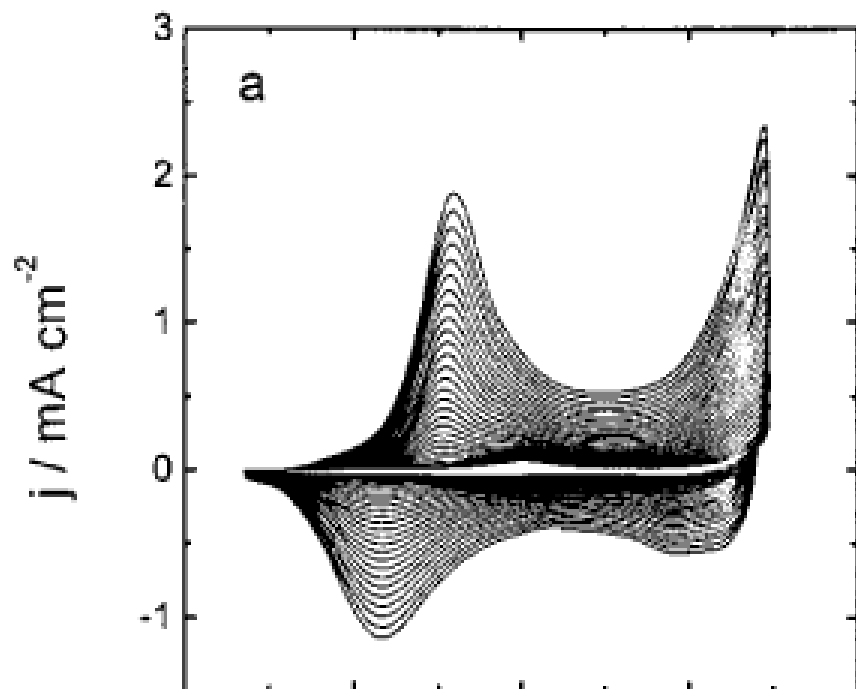
**Polietylen podstawiony
ferrocenem**



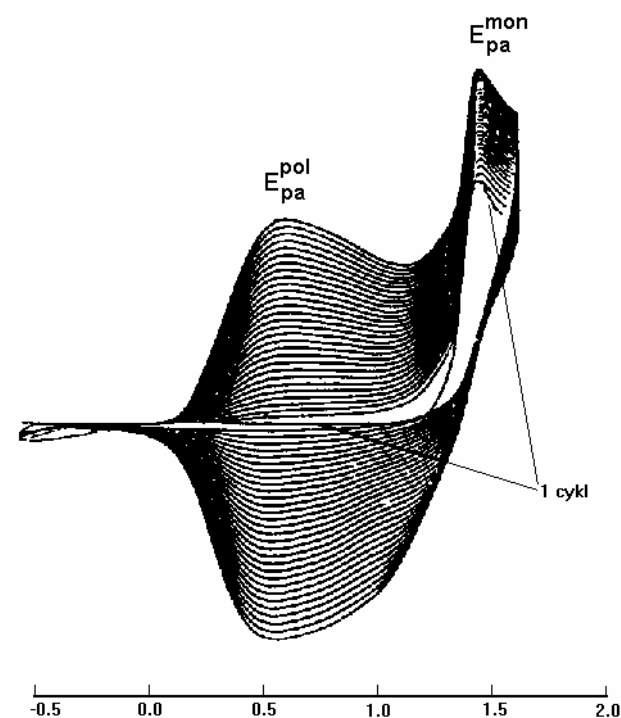
Polimery z przewodnictwem elektronowym

Nazwa	Struktura	Metoda polimeryzacji	Przewodnictwo [S/cm]
Poliacetylen		chem	10^2 - 10^5
Polipirol		elech/chem	100
Politiofen		elech/chem	10^6
Poli-(3,4-etyleno-dioxytifen) PEDOT		elech	-
Polianilina		elech/chem	100

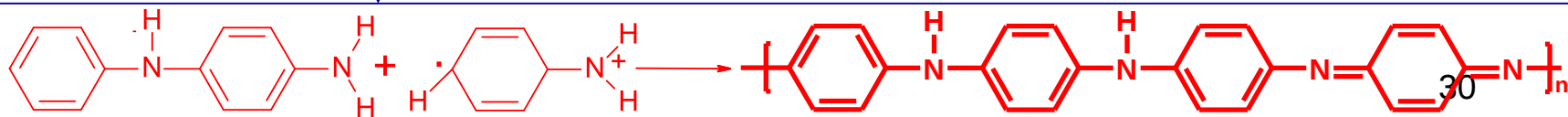
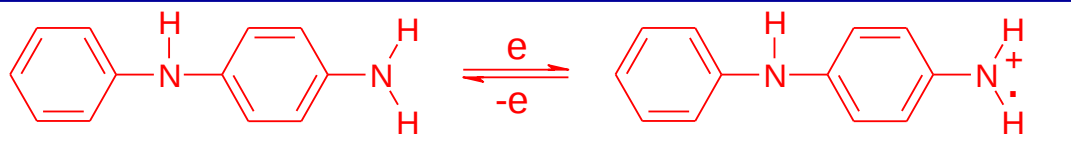
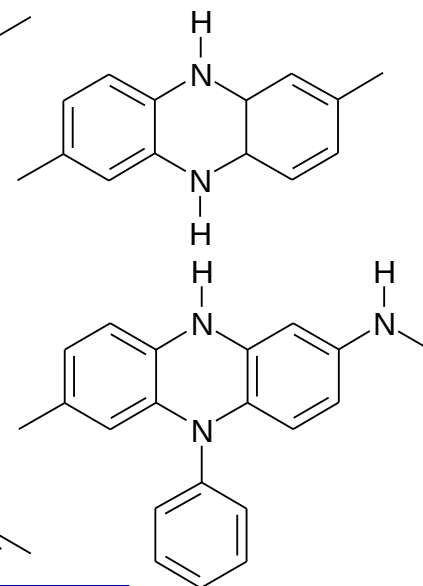
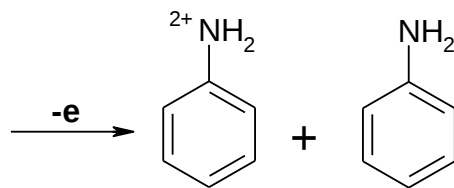
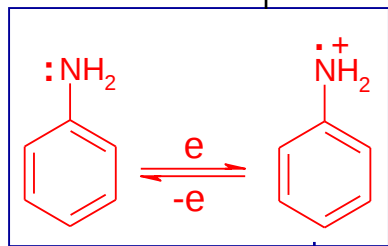
Elektropolimeryzacja aniliny i pirolu



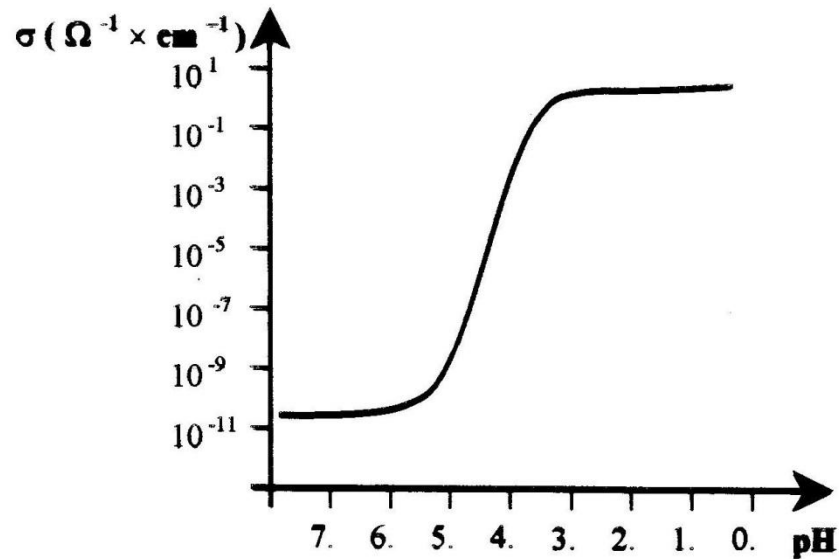
Krzywe chronowoltamperometryczne polimeryzacji aniliny w wodzie.



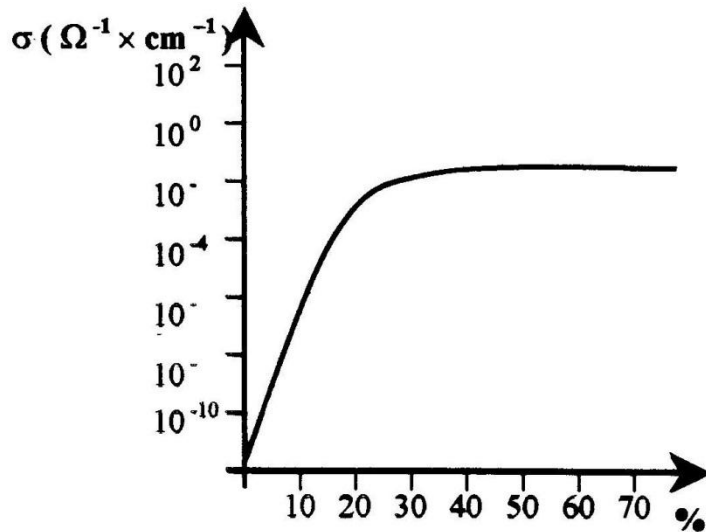
Krzywe chronowoltamperometryczne Polimeryzacji pirolu w acetonitrylu.



Wpływ warunków polimeryzacji na przewodnictwo

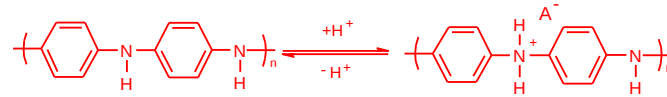


Zależność przewodnictwa polianiliny
od pH roztworu w którym zachodzi
polimeryzacja



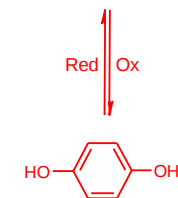
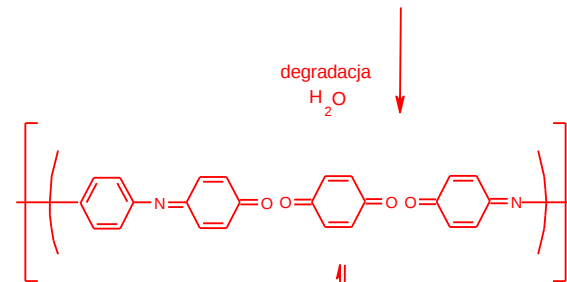
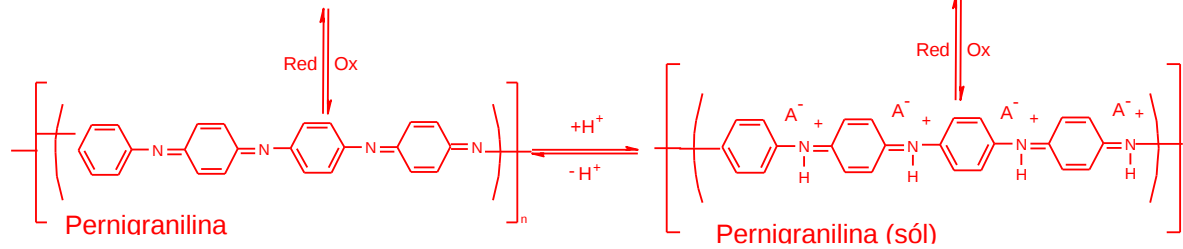
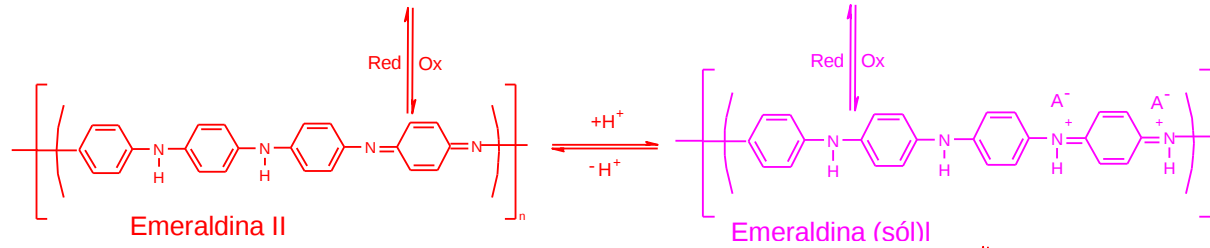
Zależność przewodnictwa polianiliny
od procentu domieszkowania
warstwy

Mechanizm przewodnictwa polianiliny



Leukoemeraldina I

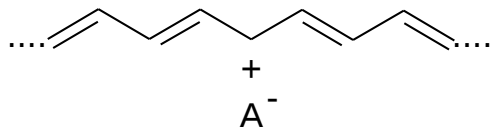
sprotonowana forma



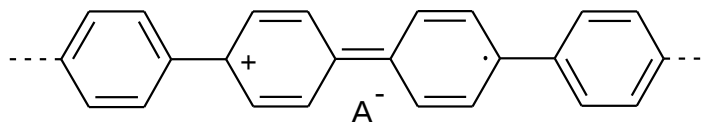
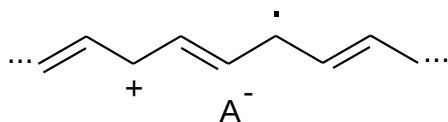
Struktura chinoidowa V

Struktury odpowiedzialne za przewodnictwo polimerów

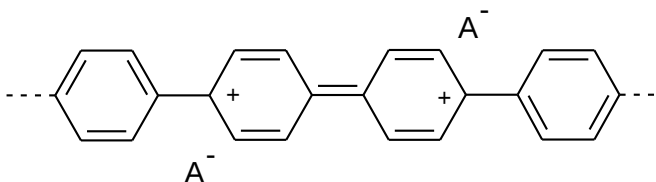
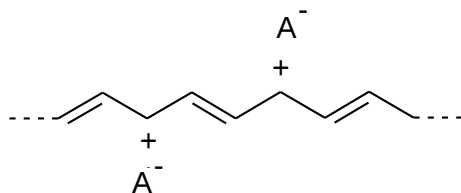
Solitiony



Polarony (kationorodniki)



Bipolarony (dikationy)





POLIANILINA

Właściwości

- Stabilna od 0 – 300 C
- Przewodnictwo od 10^{-3} do 10 S/cm
- Praktycznie nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych
- Wykazuje właściwości katalityczne (izomeryzacja butadienu)
- PANI otrzymywana w środowisku kwaśnym jest elektroaktywna przy $\text{pH} < 3$ i nieelektroaktywna przy $\text{pH} > 4$
- Właściwości półprzewodnikowe

Zastosowania

- Wytwarzanie baterii i akumulatorów
 - Budowa tranzystorów
 - Otrzymywanie powłok pochłaniających promieniowanie mikrofalowe
 - Budowa czujników chemicznych i elektrochemicznych
 - Pokrycia, opakowania i tkaniny antystatyczne
 - Elektrody modyfikowane
- 



1. H. Lund, O. Hammerich, Organic Electrochemistry, Fourth Edition, CRC Press, 2001
2. A.Tallec, Electrochimie organique synthèses et mécanismes, Paris: Masson, 1985
3. G.Inzelt, Conducting polymers, ed. F.Scholz, Springer, Berlin, 2008
4. H.Scholl, T. Błaszczuk , " Elektrochemia - Zarys teorii i praktyki", Wyd. U Ł , 1998
5. A.J.Bard, G.Inzelt, F.Scholz, Electrochemical Dictionary Springer, 2008



Dziękuję za uwagę

