

Obsah

1 Úvod ke studiu elektroorganických reakcí	7
1.1 Chemo a elektrosyntéza 7 1.2 Historie organické elektrosyntézy 7; 1.3 Faradayovy zákony elektrolýzy 8; 1.4 Efektivita elektrochemického procesu 9	
2 Vlivy nabité elektrody na organické látky	11
2.1 Inverze polaritý organického substrátu při interakci s nabitou elektrodou 11; ; 2.2 Formalismus přenosu elektronů na atomech organických sloučenin - oxidační čísla 12; 2.3 Fyzikální popis průběhu elektrodového děje 13; Solvatovaný elektron 14; 2.5 Elektrochemické reakce jako komplexní proces 15; 2.6 Model rozdělení reakčních komponent elektrochemického procesu u elektrody 16; 2.6.1 Povrchová vrstva elektrody 16; 2.6.2 Povrchová adsorbční vrstva 17; 2.6.3 Elektrická dvojevrstva 19; 2.6.4 Reakční a difuzní vrstva 21; 2.6.5 Hydrodynamická vrstva, vlivy teploty a míchání 22; 2.5.6 Kategorie elektroorganických reakcí 22.	
3 Elektrické charakteristiky organických látek	23
3.1 Vodivost organických látek 23; 3.2 Elektrodové potenciály organických sloučenin 23; 3.3 Volt-ampérické závislosti 26; 3.4 Elektrodová kinetika 28; 3.5 Selektivita průběhu elektroorganických reakcí 30; 3.6 Termodynamika elektrosyntézy 31; 3.7 Vratné a nevratné elektroorganické reakce 32; 3.8 Vztahy mezi strukturou a elektrochemickým potenciálem organických látek 33; 3.9 Vztah mezi elektrochemickým potenciálem a reakčním prostředím 35.	
4 Metody výzkumu elektroorganických reakcí	37
4.1 Lineární a cyklická voltametrie 37; 4.1.1 Vratné systémy 39; 4.1.2 Vratné systémy s chemickou reakcí 40; 4.1.3 Nevratné procesy 41; 4.1.4 Studium reakčního mechanismu pomocí CV 41; 4.1.5 Příklady využití CV voltamonogramů 42; 4.2 Polarografie 43; 4.3 Coulometrie 44	
5 Elektrokatalýza v organické syntéze	45
5.1 Heterokatalýza a elektrokatalyzátory 46; 5.1.1 Fyzikální aktivace elektrod 47; 5.1.2 Chemická aktivace elektrod, mediátory 49; 5.1.3 Zdvojené heteromediátory 52; 5.2 Homogenní elektrokatalýza a homomediátory 53; 5.3 Elektrolýza katalyzovaná kyselinami 56; 5.4 Elektrolýza katalyzovaná fázovým přenosem 56	
6 Elektrochemicky generované reagenty	57
6.1 Anodicky vytvářené elektrofilní činidla 57; 6.2 Elektrogenerované kyseliny 58; 6.3 Katodicky generované nukleofily 59; 6.4 Elektrogenerované báze 61; 6.5 Elektrogenerované radikály 63	
7 Elektrolyzery pro organickou elektrosyntézu	64
7.1 Předběžné pokusy 64; 7.2 Laboratorní elektrolýza 65; 7.2.1 Elektrody 65; 7.2.2 Diafragmy 65; 7.2.3 Rozpouštědla pro elektrolýzu 68; 7.2.4 Elektrolyty 69; 7.2.5 Geometrické uspořádání a základní konstrukce elektrolyzerů 70; 7.2.6 Pomocné vybavení elektrolyzerů 71; 7.2.7 Elektrické zapojení elektrolyzerů 72; 7.3 Průmyslové elektrolyzery 74; 7.3.1 Předpoklady pro realizaci elektroorganické syntézy v průmyslu 74; 7.3.2 Konstrukce průmyslových elektrolyzerů a systém výrobního zařízení 74	
8 Elektrooxidace organických sloučenin	77
8.1 Typy anodických reakcí 77; 8.2 Elektrooxidace nasycených organických uhlovodíků 80; 8.3 Elektrooxidace olefinů 80; 8.4 Elektrooxidace aromatických a alkylaromatických uhlovodíků 83; 8.5 Elektrooxidace alkoholů 92; 8.6 Elektrooxidace diolů 93; 8.7 Elektrooxidace fenolů 95; 8.8 Elektrooxidace etherů 97; 8.9 Elektrooxidace halogenderivátů 100; 8.10 Anodická halogenace organických látek 101; 8.11 Elektrooxidace karbaniontů 104; 8.12 Elektrooxidace karbonylových sloučenin 105; 8.12 Elektrooxidace solí karboxylových kyselin 106; 8.13.1 Kolbeho elektrosyntéza 106; 8.13.2 Hofer-Moestova reakce 108; 8.14 Elektrooxidace dusíkatých sloučenin 110; 8.14.1 Elektrooxidace aminů 110; 8.14.1.1 Primární alifatické aminy 110; 8.14.1.2 Sekundární	

alifatické aminy 108; 8.14.1.3 Terciální alifatické aminy 108; 8.14.1.4 Primární aromatické aminy 110; 8.14.1.5 Sekundární aromatické aminy 111; 8.13.1.6 Terciální aromatické aminy 111; 8.13.2 Elektrooxidace amidů a karbamatů 112; 8.14 Elektrooxidace sloučenin síry 113

9	Katodické redukce	118
9.1	Přímé katodické redukce 118; 9.1.1 Adice na katodě 118; 9.1.2 Eliminace na katodě 119; 9.1.3 Katodická substituce 119; 9.1.4 Katodická kopulace 120; 9.2 Nepřímé elektrochemické redukce 120; 9.3 Katodická redukce nenasycených sloučenin 122; 9.3.1 Elektroredukce uhlovodíků s izolovanou C=C nebo C≡C vazbou 122; 9.3.2 Elektroredukce konjugovaných dienů a diinů 123; 9.4 Elektroredukce aromatických uhlovodíků 125; 9.5 Elektroredukce aktivovaných olefinů 126; 9.6 Elektroredukce halogenderivátů 129; 9.6.1 Alifatické halogenderiváty 130; 9.6.2 Aromatické halogensloučeniny 134; 9.7 Elektroredukce karbonylových sloučenin 135; 9.7.1 Aldehydy 126; 9.7.2 Ketony 138; 9.5.3 Chinony 139; 9.8 Elektroredukce karboxylových kyselin 140; 9.9 Elektroredukce oxidu uhlíčitého a uhelnatého 145; 9.10 Elektroredukce esterů karboxylových kyselin a laktonů 145; 9.11 Elektroredukce dusíkatých a fosforobsahujících sloučenin 145; 9.11.1 Elektroredukce kvarterních amoniových a fosfoniových bází 147; 9.11.2 Elektroredukce karboxamidů, imidů a laktamů 145; 9.11.3 Elektroredukce nitrilů 148; 9.11.4 Elektroredukce ketiminů a Schiffových bází 151; 9.11.5 Elektroredukce oximů, hydrazonů a semikarbazonů 152; 9.9.6 Elektroredukce dusíkatých heterocyklů 133; 9.11.7 Elektroredukce nitrosloúčenin 150; 9.11.8 Elektroredukce N-nitro a N-nitrosloúčenin, azolátek a triazenů 154; 9.12 Elektroredukce siřných sloučenin 155; 9.13 Elektroredukce organických sloučenin za přítomnosti síry, nebo oxidu siřčitého 157; 9.14 Elektrochemické polymerace 148	
10	Nepreparativní elektroorganické reakce	162
10.1	Získávání a uchovávání elektrické energie 162; 10.2 Inhibitory koroze 164; 10.3 Organické přísady pro tvorbu lesklých kovových galvanických povlaků 165 10.4 Elektrochemicky indukované lepení kovů 167; 10.5 Elektrochemická protonová pumpa 168	
11	Praxe organické elektrosyntézy	168
11.1	Bezpečnostní opatření při práci s elektrickým proudem 169; 11.2 Ftalazino(2,3b)ftalazin-5,12 (7H, 14H)-dion 169; 11.3 Karboxylové kyseliny z primárních alkoholů, příprava kyseliny stearové 170; 11.4 N-Propyl-2-kyanopyrrolidin 171; 11.5 Kyselina 3,6-dichlorpikolinová 171; 11.6 (2-Cyklohexenyl)acetat 172; 11.7 Methyl-2-methyl-6-oxoheptanoat 172; 11.8 2-Bromcyklohexanon 172; 11.9 Dimethyldekandioat 173; 11.10 Methyl-2-methoxy-1-piperidinkarboxylat 173; 11.11 4-Acetybenzaldehyd 173; 11.12 N-Ethyl-1-methyl-2-fenylethylamin 174; 11.13 Selektivní deprotektce trichlorethylskupiny z 2,2,2-trichlorethylesteru benzoové kyseliny 174; 11.14 Semikarbazid-dihydrogensulfat 174; 11.15 Kyselina hydroskořicová 175; 11.16 1,1'-Bis(brommethyl)cyklopropan 175; 11.17 3,3,6,6-Tetramethoxy-1,4-cyklohexadien 176; 11.18 Jodoform 176; 11.19 Kyselina valerová 177; 11.20 4,4,4-Trifluorbutanal 177; 11.21 Dodavatelé laboratorních a průmyslových elektrolyzerů a pomocné vybavy 178	
12	Literatura	180
13	Rejstřík	193