

Obsah

Seznam vybraných chemických a elektrochemických značek, zkratk a symbolů	9
Předmluva	13
1 ÚVOD KE STUDIU ELEKTROORGANICKÝCH REAKCÍ	15
1.1 Chemická a elektrochemická syntéza	15
1.2 Historie elektrochemické syntézy organických látek	15
1.3 Faradayovy zákony elektrolýzy	18
1.4 Efektivita elektrochemického procesu organických látek	18
2 VLIVY NABITÉ ELEKTRODY NA ORGANICKÉ LÁTKY	22
2.1 Inverze polarity organického substrátu při interakci s nabitou elektrodou	22
2.2 Formalismus přenosu elektronů na atomech organických sloučenin. Oxidační čísla	23
2.3 Fyzikální popis průběhu elektrodového děje	24
2.4 Solvatovaný elektron	26
2.5 Elektrochemická reakce jako komplexní proces	26
2.6 Model rozdělení reakčních komponent elektrochemického procesu u elektrody	29
2.6.1 Povrchová vrstva elektrody	29
2.6.2 Povrchová adsorpční vrstva	30
2.6.3 Elektrická dvojvrstva	33
2.6.4 Reakční a difuzní vrstva	35
2.6.5 Hydrodynamická vrstva. Vlivy teploty a míchání	37
2.7 Kategorie elektroorganických reakcí	37
3 ELEKTRICKÉ CHARAKTERISTIKY ORGANICKÝCH LÁTEK	39
3.1 Vodivost organických látek	39
3.2 Elektrodové potenciály organických sloučenin	39
3.3 Voltamperické závislosti	43
3.4 Elektrodová kinetika	47
3.5 Selektivita průběhu elektroorganických reakcí	51
3.6 Termodynamika elektrosyntézy	52
3.7 Vratné a nevratné elektroorganické reakce	53
3.8 Vztahy mezi strukturou a elektrochemickým potenciálem organických látek	54
3.9 Vztah mezi elektrochemickým potenciálem a reakčním prostředím	57
4 METODY VÝZKUMU ELEKTROORGANICKÝCH REAKCÍ	60
4.1 Lineární a cyklická voltametrie	61
4.1.1 Vratné systémy	63

4.1.2	Vratné systémy s chemickou reakcí	64
4.1.3	Nevratné procesy	66
4.1.4	Studium reakčního mechanismu pomocí CV	66
4.1.5	Příklady využití CV-voltamogramů	67
4.2	Polarografie	68
4.3	Coulometrie	69
5	ELEKTROCHEMICKÁ KATALÝZA V ORGANICKÉ SYNTÉZE	71
5.1	Heterogenní elektrochemická katalýza a elektrokatalyzátory	72
5.1.1	Fyzikální aktivace elektrod	73
5.1.2	Chemická aktivace elektrod, mediátory	75
5.1.3	Zdvojené heteromediátory	79
5.2	Homogenní elektrochemická katalýza a homomediátory	80
5.3	Elektrolýza katalyzovaná kyselinami	84
5.4	Elektrolýza katalyzovaná fázovým přenosem	84
6	ELEKTROCHEMICKY GENEROVANÉ REAGENTY	86
6.1	Anodicky vytvářená elektrofilní činidla	86
6.2	Elektrochemicky generované kyseliny (EGA)	87
6.3	Katodicky generované nukleofily	89
6.4	Elektrochemicky generované báze (EGB)	90
6.5	Elektrochemicky generované radikály	92
7	ELEKTROLYZÉRY PRO ORGANICKOU SYNTÉZU	94
7.1	Předběžné pokusy	94
7.2	Laboratorní elektrolyzéry	95
7.2.1	Elektrody	95
7.2.2	Diafragmy	99
7.2.3	Rozpouštědla pro elektrolýzu	100
7.2.4	Elektrolyty	101
7.2.5	Geometrické uspořádání základní konstrukce elektrolyzérů	103
7.2.6	Pomocné vybavení elektrolyzérů	104
7.2.7	Elektrické zapojení elektrolyzérů	105
7.3	Průmyslové elektrolyzéry	108
7.3.1	Předpoklady pro realizaci elektroorganické syntézy v průmyslu	108
7.3.2	Konstrukce průmyslových elektrolyzérů a systém výrobního zařízení	109
8	ELEKTROCHEMICKÉ OXIDACE ORGANICKÝCH SLOUČENIN	113
8.1	Typy anodických reakcí	113
8.2	Elektrochemická oxidace nasycených uhlovodíků	115
8.3	Elektrochemická oxidace alkenů	117
8.4	Elektrochemická oxidace aromatických a alkylaromatických uhlovodíků	121
8.5	Elektrochemická oxidace alkoholů	129
8.6	Elektrochemická oxidace diolů	131
8.7	Elektrochemická oxidace fenolů	133
8.8	Elektrochemická oxidace etherů	135
8.9	Elektrochemická oxidace halogenderivátů	139
8.10	Anodická halogenace organických látek	140
8.11	Elektrochemická oxidace karbaniontů	144

8.12 Elektrochemická oxidace karbonylových sloučenin	145
8.13 Elektrochemická oxidace solí karboxylových kyselin	146
8.13.1 Kolbeho elektrosyntéza	147
8.13.2 Hoferova–Moestova reakce	149
8.14 Elektrochemická oxidace dusíkatých sloučenin	150
8.14.1 Elektrochemická oxidace aminů	150
8.14.1.1 Primární alifatické aminy	151
8.14.1.2 Sekundární alifatické aminy	151
8.14.1.3 Anodická oxidace terciárních alifatických aminů	152
8.14.1.4 Elektrochemická oxidace primárních aromatických aminů	153
8.14.1.5 Elektrochemická oxidace sekundárních aromatických aminů	154
8.14.1.6 Elektrochemická oxidace terciárních aromatických aminů	154
8.14.2 Elektrochemická oxidace amidů a karbamátů	155
8.15 Elektrochemická oxidace sloučenin síry	156
9 KATODICKÉ REDUKCE	159
9.1 Přímé katodické redukce	159
9.1.1 Adice na katodě	159
9.1.2 Eliminace na katodě	160
9.1.3 Katodická substituce	160
9.1.4 Katodická kopulace	161
9.2 Nepřímé elektrochemické redukce	162
9.3 Katodická redukce nenasyčených sloučenin	163
9.3.1 Elektrochemická redukce uhlovodíků obsahujících izolovanou vazbu $C=C$ nebo $C\equiv C$	163
9.3.2 Elektrochemická redukce konjugovaných dienů, arylalkenů a arylalkinů	164
9.4 Katodická redukce aromatických sloučenin	167
9.5 Elektrochemická redukce aktivovaných alkenů	168
9.6 Elektrochemická redukce halogenderivátů	172
9.6.1 Elektrochemická redukce alifatických a alicyklických halogenderivátů	172
9.6.2 Katodická redukce aromatických halogensloučenin	177
9.7 Elektrochemická redukce karbonylových sloučenin	178
9.7.1 Elektrochemická redukce aldehydů	180
9.7.2 Elektrochemická redukce ketonů	181
9.7.3 Elektrochemická redukce chinonů	183
9.8 Elektrochemická redukce karboxylových kyselin	184
9.9 Elektrochemická redukce oxidu uhličitého a uhelnatého	187
9.10 Elektrochemická redukce esterů karboxylových kyselin a laktonů	187
9.11 Elektrochemická redukce sloučenin obsahujících dusík a fosfor	189
9.11.1 Elektrochemická redukce kvartérních amoniových a fosfoniových bází	189
9.11.2 Elektrochemická redukce karboxamidů, imidů a laktamů	190
9.11.3 Elektrochemická redukce nitrilů	193
9.11.4 Elektrochemická redukce ketiminů a Schiffových bází	194
9.11.5 Elektrochemická redukce oximů, hydrazonů a semikarbazonů	195
9.11.6 Elektrochemická redukce dusíkatých heterocyklů	195
9.11.7 Elektrochemická redukce nitrosloučenin	196
9.11.8 Elektrochemická redukce <i>N</i> -nitrososloučenin, nitraminů, azosloučenin a triazenů	200
9.12 Elektrochemická redukce sirných sloučenin	201
9.13 Elektrochemická redukce organických sloučenin za přítomnosti síry nebo oxidu siřičitého	203
9.14 Elektrochemická polymerace	204

10 NEPREPARATIVNÍ ELEKTROORGANICKÉ REAKCE	208
10.1 Získávání a uchovávání elektrické energie	208
10.2 Inhibitory koroze	211
10.3 Organické přísady pro tvorbu lesklých kovových galvanických povlaků	211
10.4 Elektrochemicky indukované lepení kovů	213
10.5 Elektrochemická protonová pumpa	214
11 PRAXE V ELEKTROORGANICKÉ SYNTÉZE	216
11.1 Bezpečnostní opatření při práci s elektrickým proudem	216
11.2 Ftalazino[2,3- <i>b</i>]ftalazin-5,12(7 <i>H</i> , 14 <i>H</i>)-dion	217
11.3 Karboxylové kyseliny z primárních alkoholů, příprava kyseliny stearové	218
11.4 <i>N</i> -Propyl-2-kyanopyrrolidin	219
11.5 Kyselina 3,6-dichlorpikolinová	219
11.6 (2-Cyklohexenyl)acetat	220
11.7 Methyl-2-methyl-6-oxoheptanoát	220
11.8 2-Bromcyklododekanon	221
11.9 Dimethyldekandioát	221
11.10 Methyl-2-methoxy-1-piperidinkarboxylát	222
11.11 4-Acetoxybenzaldehyd	222
11.12 <i>N</i> -Ethyl-1-methyl-2-fenylethylamin	223
11.13 Selektivní deprotektce. Katodická deprotektce trichlorethylskupiny	223
11.14 Semikarbaziddihydrogensulfát	224
11.15 Kyselina hydroskořicová	224
11.16 1,1-Bis(brommethyl)cyklopropan	225
11.17 3,3,6,6-Tetramethoxy-1,4-cyklohexadien	225
11.18 Jodoform	226
11.19 Kyselina valerová	227
11.20 4,4,4-Trifluorbutanal	227
11.21 Dodavatelé laboratorních a průmyslových elektrolyzérů a pomocné vybavy	228
12 LITERATURA	231
Rejstřík	246