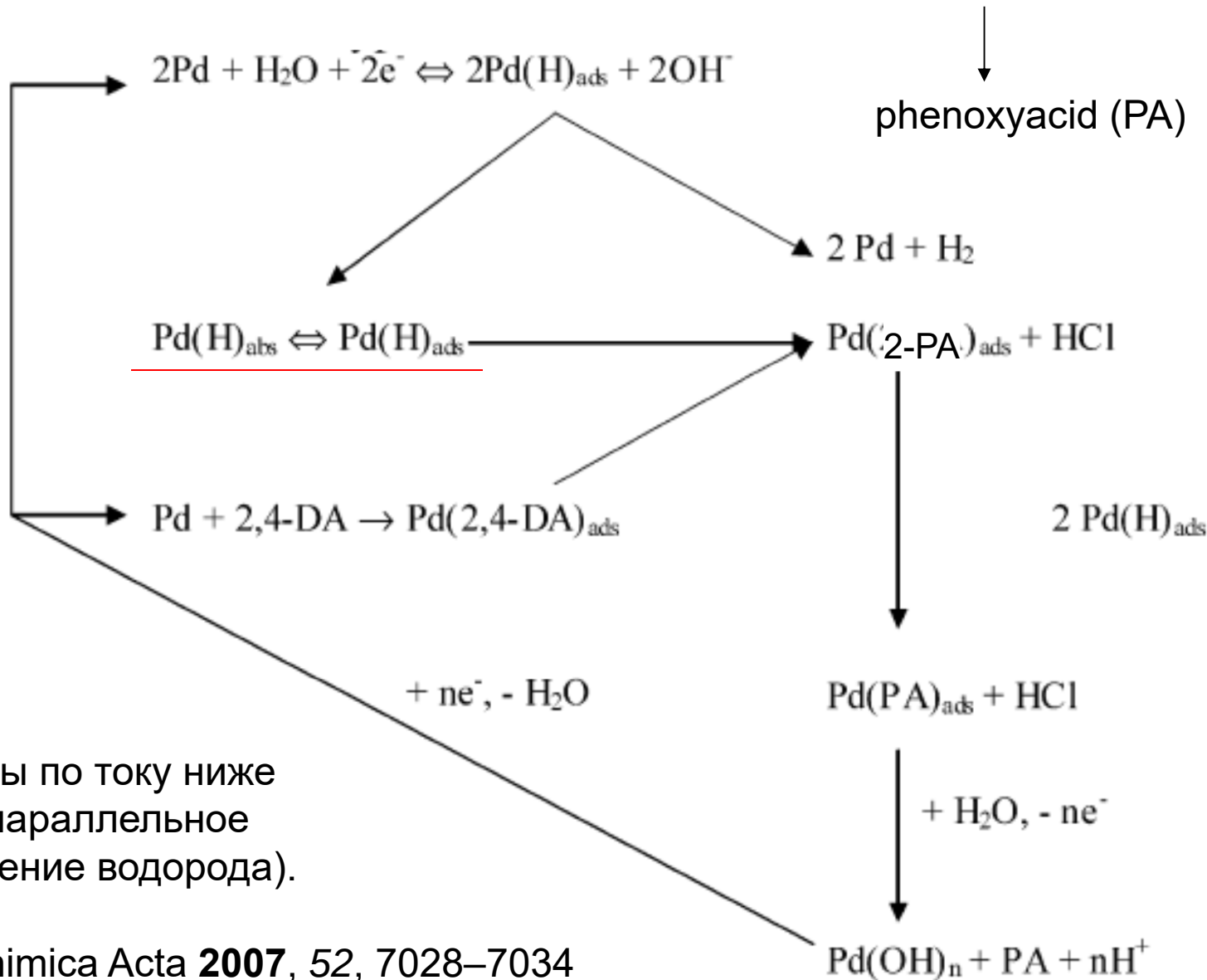


7. Электролиз – II. Электролиз в апротонных средах и расплавах. Электрометаллургия в расплавах.

- электрокаталитическое гидрирование на инертных катодах
- анодные процессы на малоизнашиваемых электродах
- органический электросинтез с «жертвенными» электродами
- редокс-потенциалы в неводных средах и расплавах
- осаждение металлов из расплавов
- осаждение соединений

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/kinetics/>

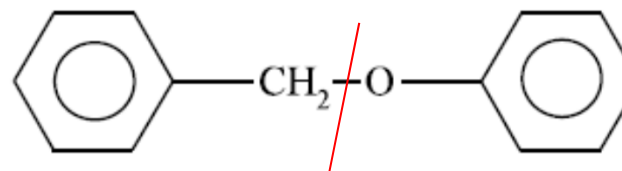
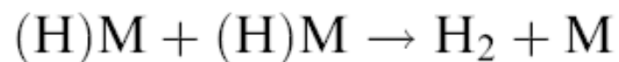
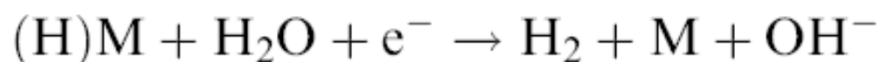
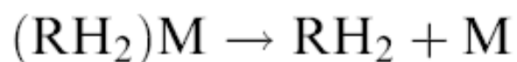
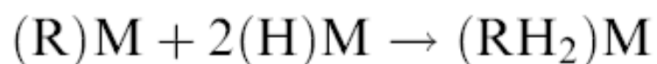
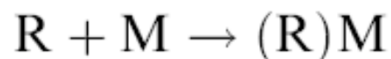
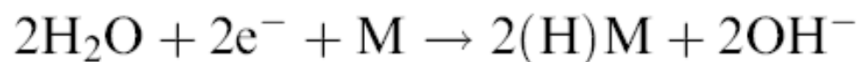
Процессы на инертных катодах: каталитическое гидрирование



Выходы по току ниже
10% (параллельное
выделение водорода).

Процессы на инертных катодах: диссоциативное гидрирование лигнина (биомассы)

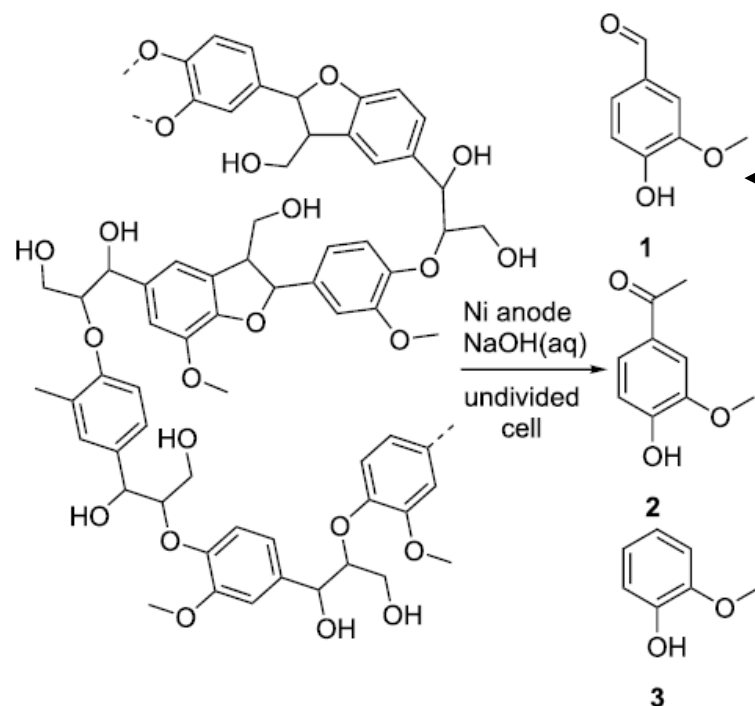
Этанол:вода (75:25), М = Ni + Ni Ренея



(и разные замещенные эфиры с аналогичными фрагментами)

Выход по току до 100%

J. Appl. Electrochem. **1997**, 27, 605-611



Процессы на малоизнашиваемых анодах: окисление лигнина

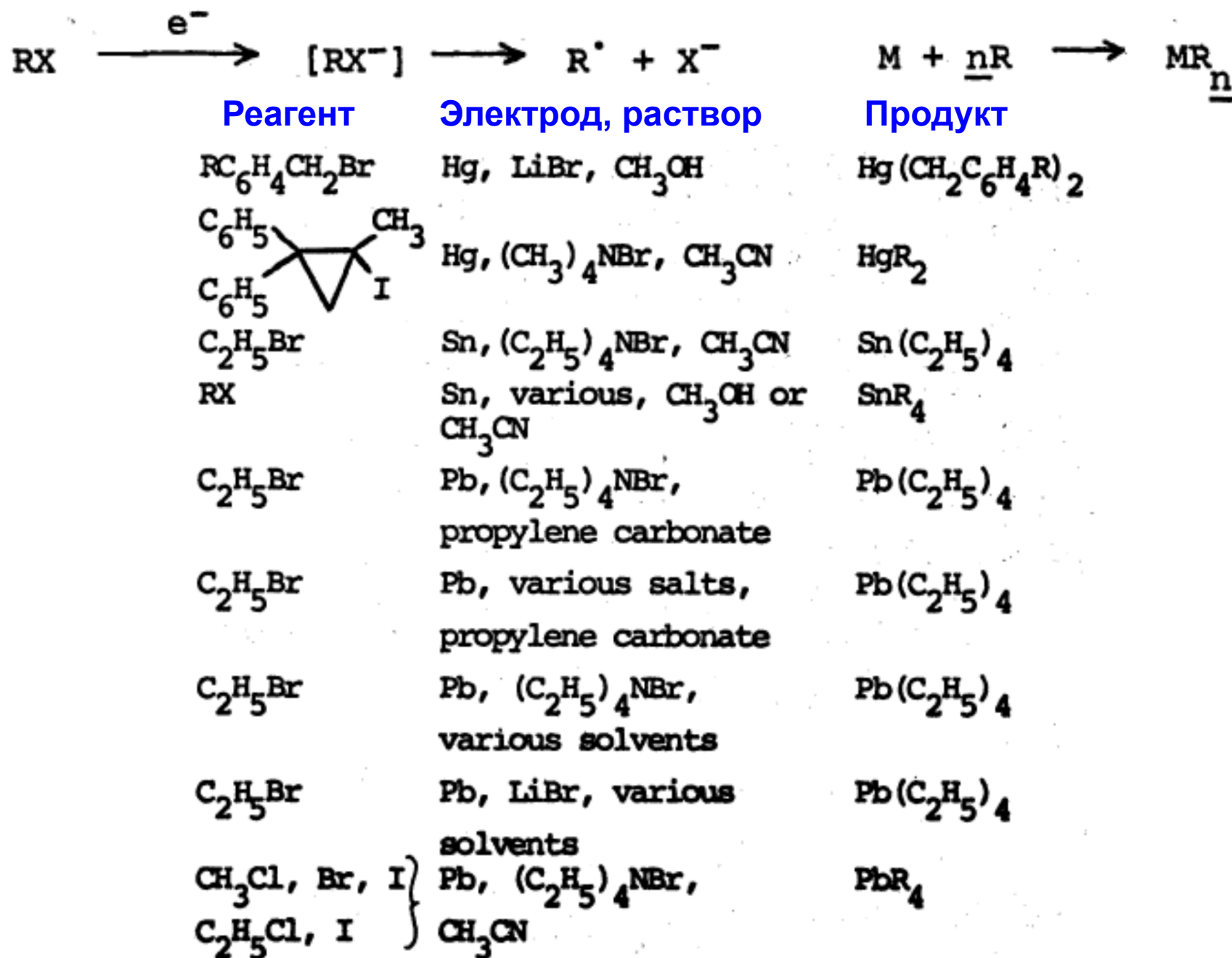
Ванилин
(выход до 2%)

Beilstein J. Org. Chem. **2015**, 11, 473–480

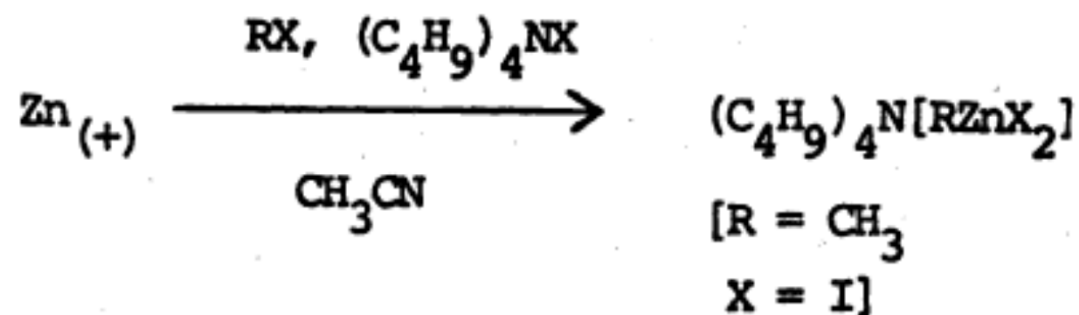
Процессы анодной очистки воды от органических примесей

Электроды из допированного алмаза.

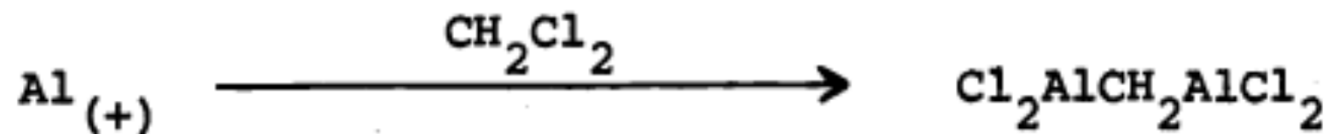
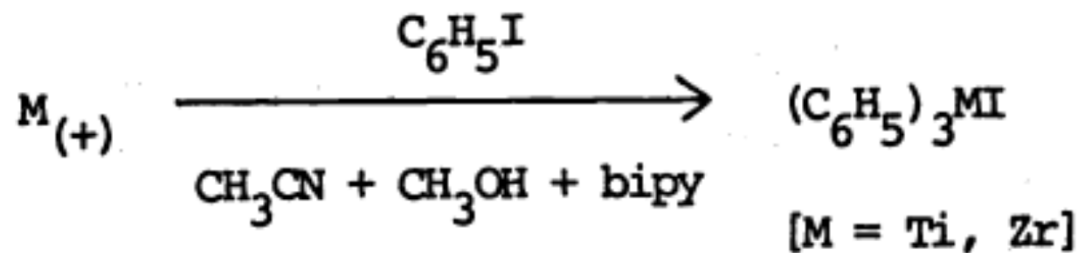
Синтез металлоорганических соединений: «жертвенный» катод



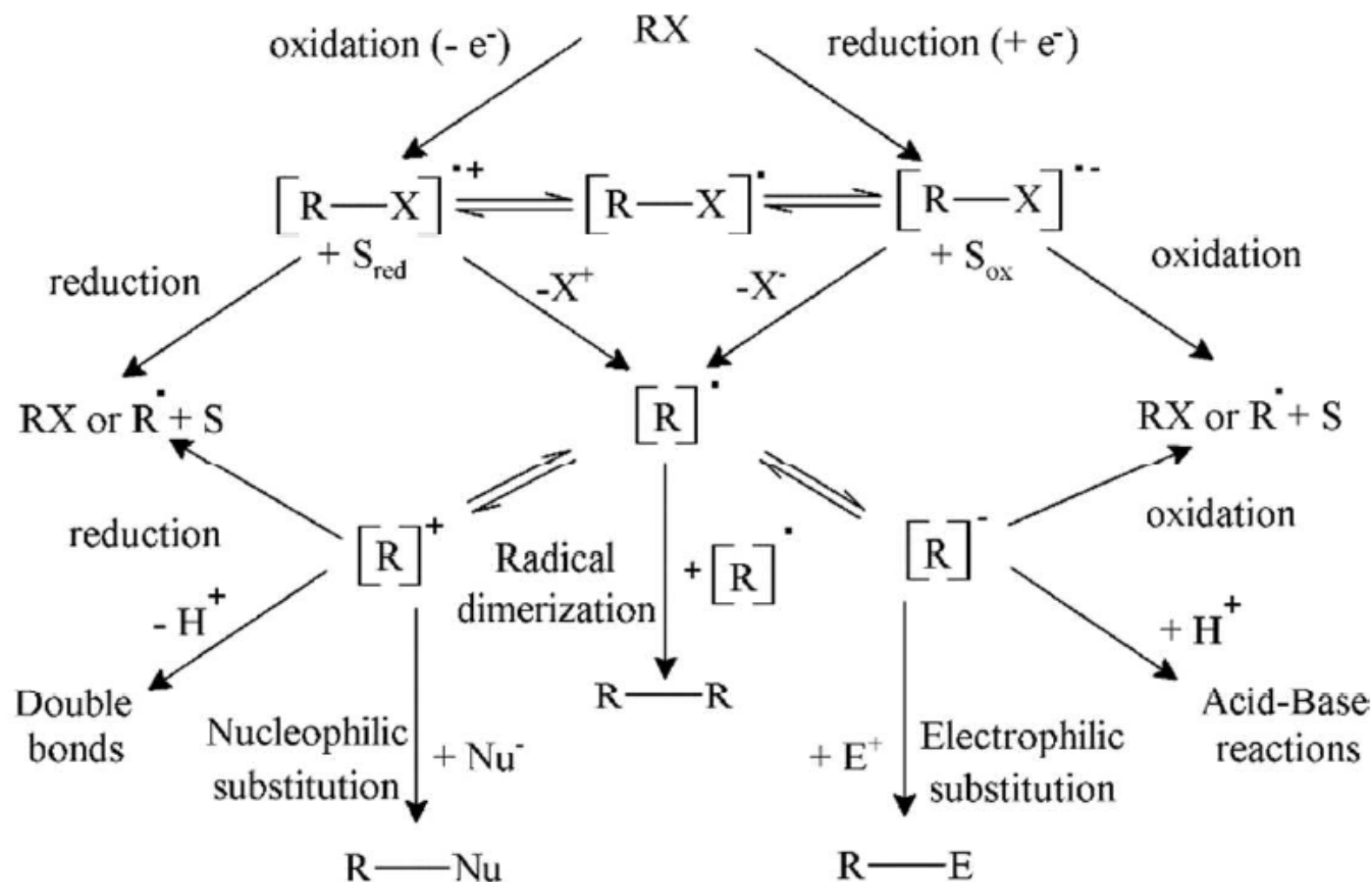
Синтез металлоорганических соединений: «жертвенный» анод
(радикал может генерироваться на катоде)



Анод → Ионы
металла



Органический электросинтез в широком смысле слова



R = Radical

S_{ox} = Oxidized substrate

S_{red} = Reduced substrate

X = Leaving group

Nu = Nucleophile

E = Electrophile

Промышленный органический электросинтез

Product	Raw Material	Company
<i>Commercial processes</i>		
Acetoin	Butanone	BASF
Acetylenedicarboxylic acid	1,4-Butynediol	BASF
Adipoin dimethyl acetal	Cyclohexanone	BASF
Adiponitrile	Acrylonitrile	BASF, Monsanto
4-Aminomethylpyridine	4-Cyanopyridine	Reilly Tar
Anthraquinone	Anthracene	L. B. Holliday, ECRC
Azobenzene	Nitrobenzene	Johnson Matthey Co.
Bleached montan wax	Raw montan wax	Clariant
Calcium gluconate	Glucose	Sandoz, India
Calcium lactobionate	Lactose	Sandoz, India
S-Carbomethoxymethylcysteine	Cysteine + chloroacetic acid	Spain
L-Cysteine	L-Cystine	Wacker Chemie AG
Diacetone-2-ketogulonic acid	Diacetone-L-sorbose	Hoffman-La Roche
Dialdehyde starch	Starch	CECRI
1,4-Dihydronaphthalene	Naphthalene	Clariant
2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran	Furan	BASF
2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuryl-1-ethanol	Furfuryl-1-ethanol	Otsuka
Dimethylsebacate	Monomethyladipate	Asahi Chemical
Gluconic acid	Glucose	Sandoz, India
Hexafluoropropyleneoxide	Hexafluoropropylene	Clariant
m-Hydroxybenzyl alcohol	m-Hydroxybenzoic acid	Otsuka
p-Anisaldehyde	p-Methoxytoluene	BASF
Perfluorinated hydrocarbons	Alkyl substrates	3M, Bayer, Clariant
Polysilanes	Chlorosilanes	Osaka Gas
Salicylic aldehyde	o-Hydroxybenzoic acid	India
Succinic acid	Maleic acid	CERCI, India
3,4,5-Trimethoxybenzaldehyde	3,4,5-Trimethoxytoluene	Otsuka Chemical
3,4,5-Trimethoxytolyl alcohol	3,4,5-Trimethoxytoluene	Otsuka Chemical

Пилотные (2017) процессы органического электросинтеза

1-Acetoxynaphthalene	Naphthalene	BASF
2-Aminobenzyl alcohol	Anthranilic acid	BASF
Anthraquinone	Naphthalene, butadiene	Hydro Quebec
Arabinose	Gluconate	Electrosynthesis Co.
1,2,3,4-Butanetetracarboxylic acid	Dimethyl maleate	Monsanto
Ceftibuten	Cephalosporin C	Electrosynthesis Co.
3,6-Dichloropicolinic acid	3,4,5,6-Tetrachloro-picolinic acid	Dow
Ditolyliodonium salts	<i>p</i> -Iodotoluene, toluene	Eastman Chemical
Ethylene glycol	Formaldehyde	Electrosynthesis Co.
Glyoxylic acid	Oxalic acid	Rhone Poulenc
Hydroxymethylbenzoic acid	Dimethyl terephthalate	Clariant
Monochloroacetic acid	Tri- and di-Chloroacetic acid	Clariant
Nitrobenzene	<i>p</i> -Aminophenol	India, Monsanto
5-Nitronaphthoquinone	1-Nitronaphthalene	Hydro Quebec
Partially fluorinated hydrocarbons	Alkanes and alkenes	Philips Petroleum
Pinacol	Acetone	Diamond Shamrock
Propiolic acid	Propargyl alcohol	BASF
Propylene oxide	Propylene	Kellogg, Shell
Substituted benzaldehydes	Substituted toluenes	Hydro Quebec

Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от природы растворителя

- Скачок потенциала на границе двух жидкостей – неизмеряем.
- Работа переноса иона из одной жидкости в другую – неизмеряема.

$$-FE_{Ox/Red} = \Delta G_{Red} - \Delta G_{Ox} + \Delta G_{Red}^{solv} - \Delta G_{Ox}^{solv}$$

Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 8, pp. 1129–1132, 1985.

Thermodynamic Functions of Transfer of Single Ions from Water to Nonaqueous and Mixed Solvents

PART 3: STANDARD POTENTIALS OF SELECTED ELECTRODES

$$E_{+}^{\circ}(\text{non-aq}) = E_{+}^{\circ}(\text{aq}) + \Delta G_{t}^{\circ}/z_{+}F \quad E_{-}^{\circ}(\text{non-aq}) = E_{-}^{\circ}(\text{aq}) - \Delta G_{t}^{\circ}/z_{-}F$$

The errors associated with the selected values of ΔG_{t}° for the ions involved have been estimated at $\pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$. This corresponds to $\pm 0.03 \text{ V}$ in $E^{\circ}(\text{non-aq})$ on the basis that $E^{\circ}(\text{aq})$ is considerably more accurate.

«Универсальная» шкала потенциалов для всех растворителей предполагает Reference систему с как можно менее выраженной сольватацией.

Сольватация в расплаве = комплексообразование

Standard potential for various redox couples in KCl-NaCl-NaF versus $\text{Pt}^{2+}(1\text{M})/\text{Pt}$ (in the temperature range 950–1100 K), T in Kelvin.

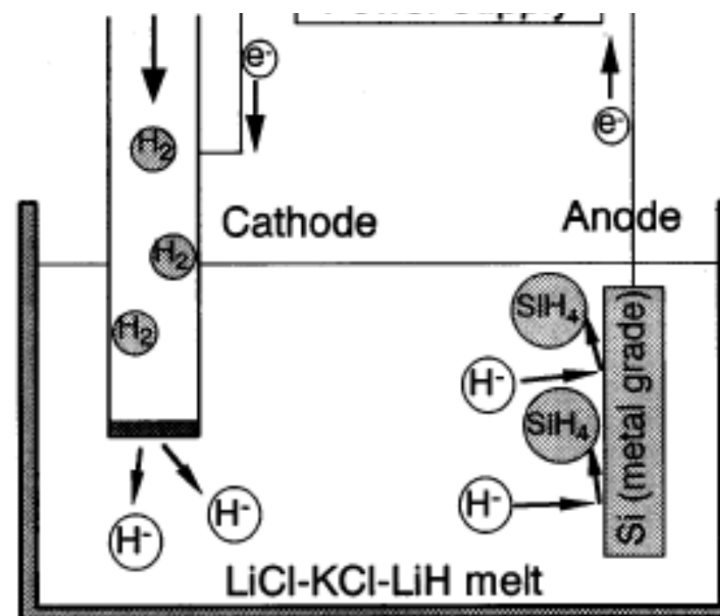
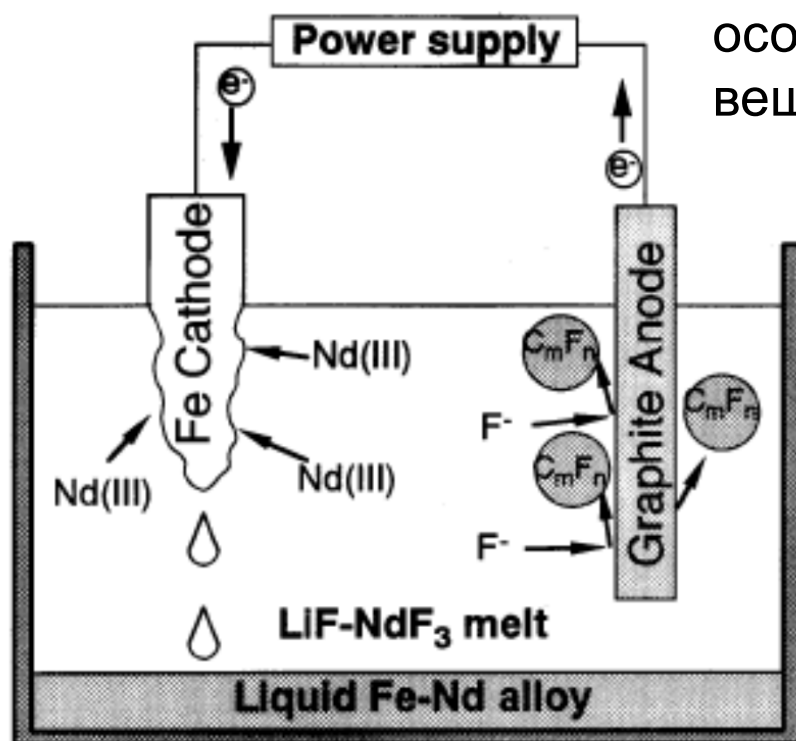
$$E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = 0.577 - 0.49 \cdot 10^{-3} T \text{ V}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = -1.293 + 0.45 \cdot 10^{-3} T \text{ V}$$

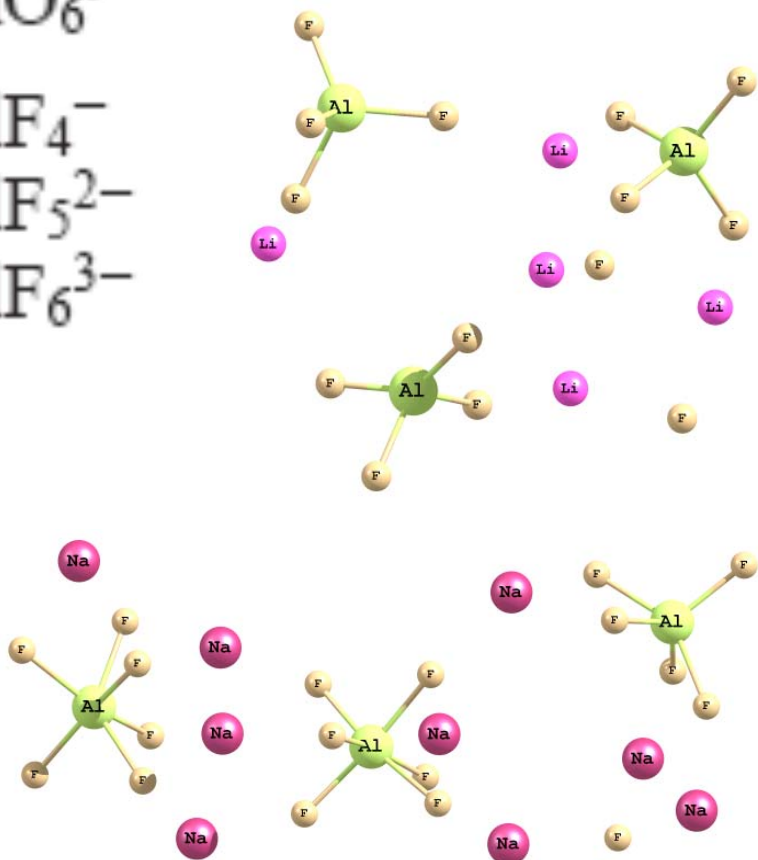
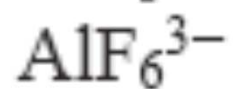
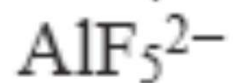
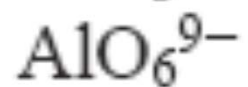
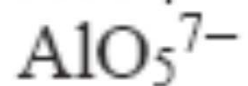
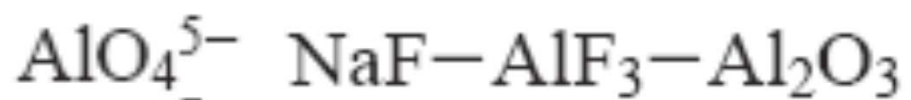
$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = -1.337 + 0.30 \cdot 10^{-3} T \text{ V}$$

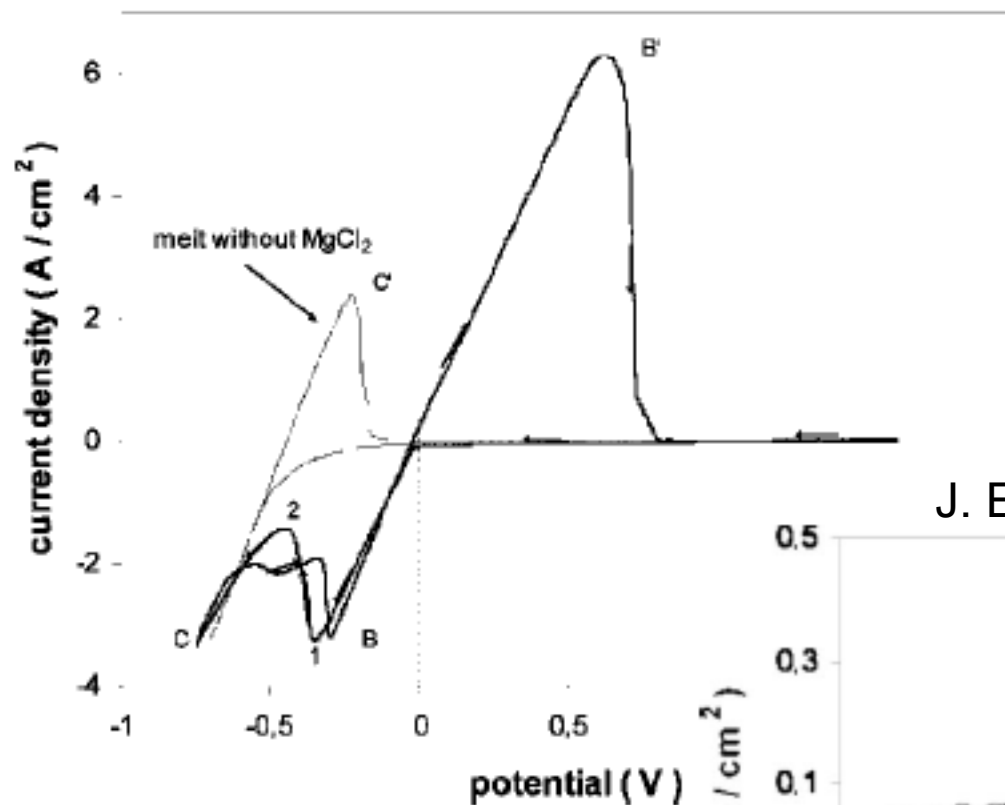
$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -1.128 + 0.16 \cdot 10^{-3} T \text{ V}$$

Электролиз расплавов – способ получения особо «химически активных» (на воздухе) веществ



Получение алюминия из криолит-глиноземных расплавов

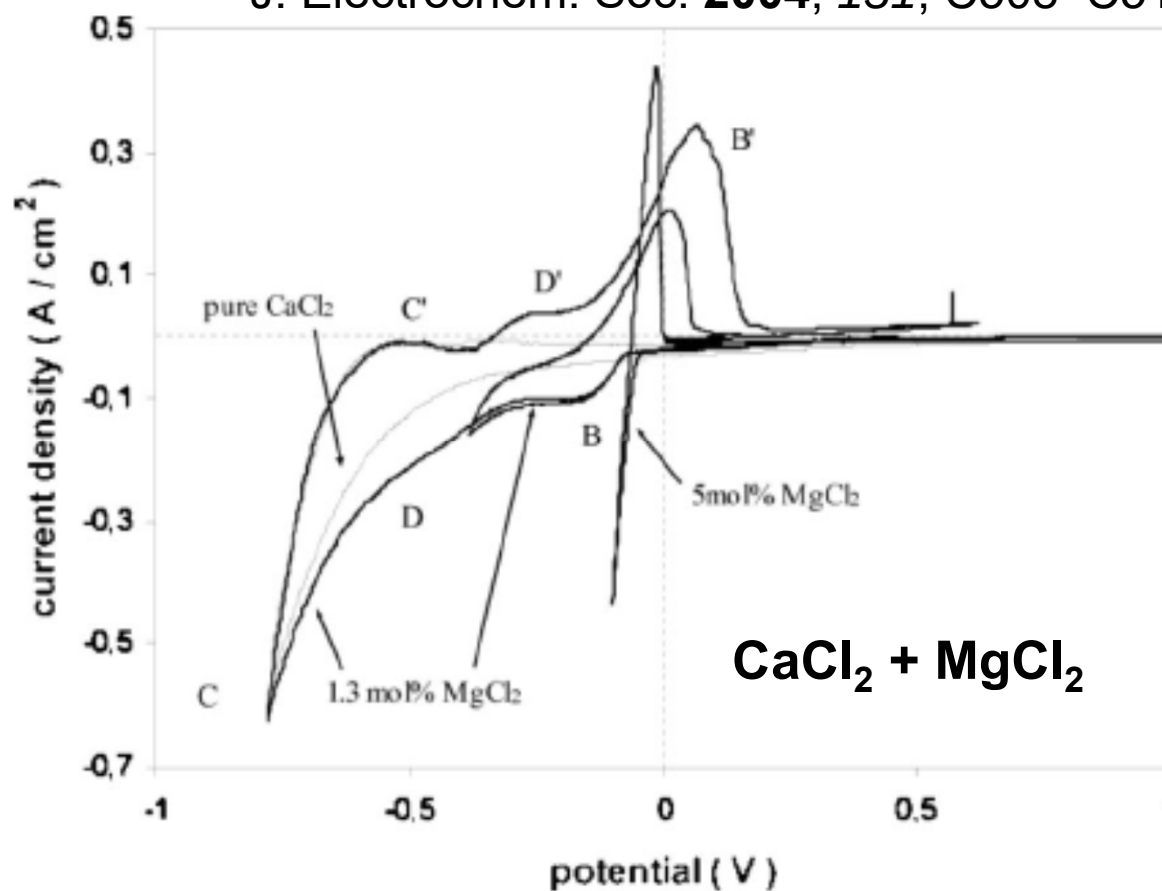




Магний и кальций

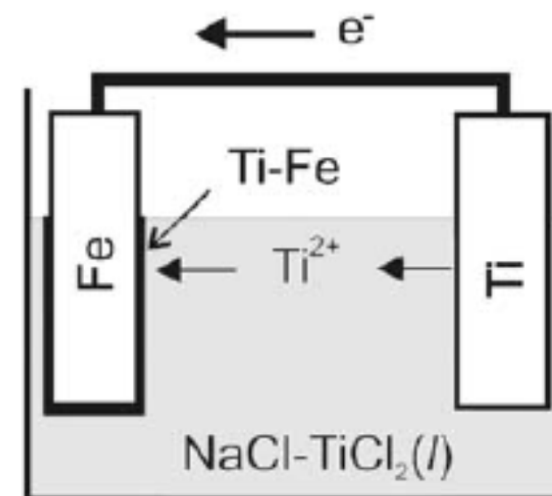
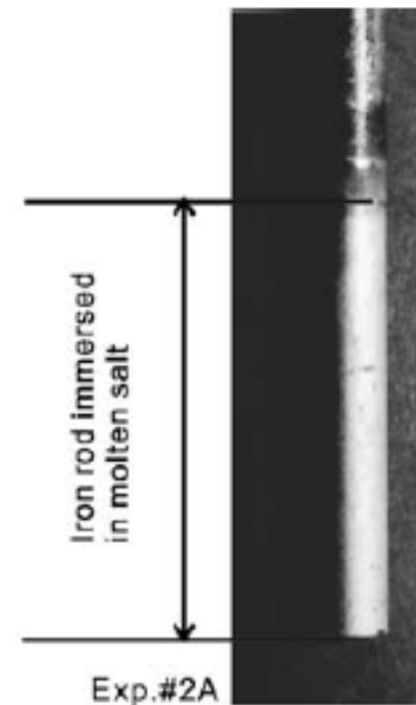
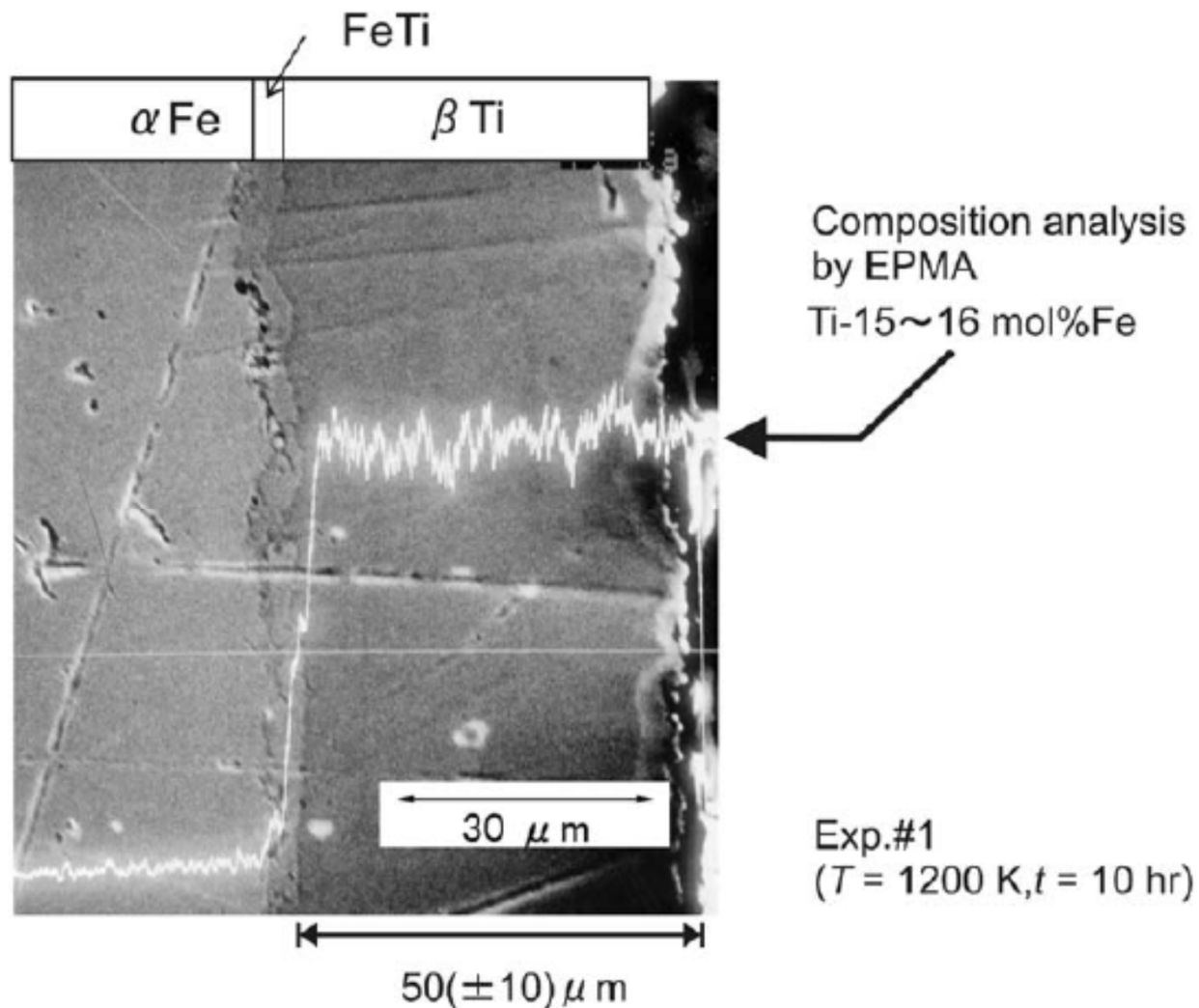


J. Electrochem. Soc. **2004**, *151*, C508–C513



Расплавы: «electroless» deposition

Основная проблема (и при электролизе тоже):
Сплавообразование при высоких температурах

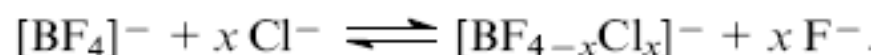
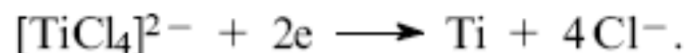
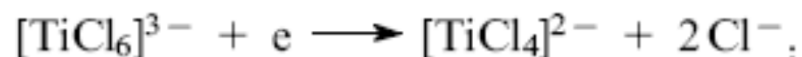


Осаждение тугоплавких бинарных соединений

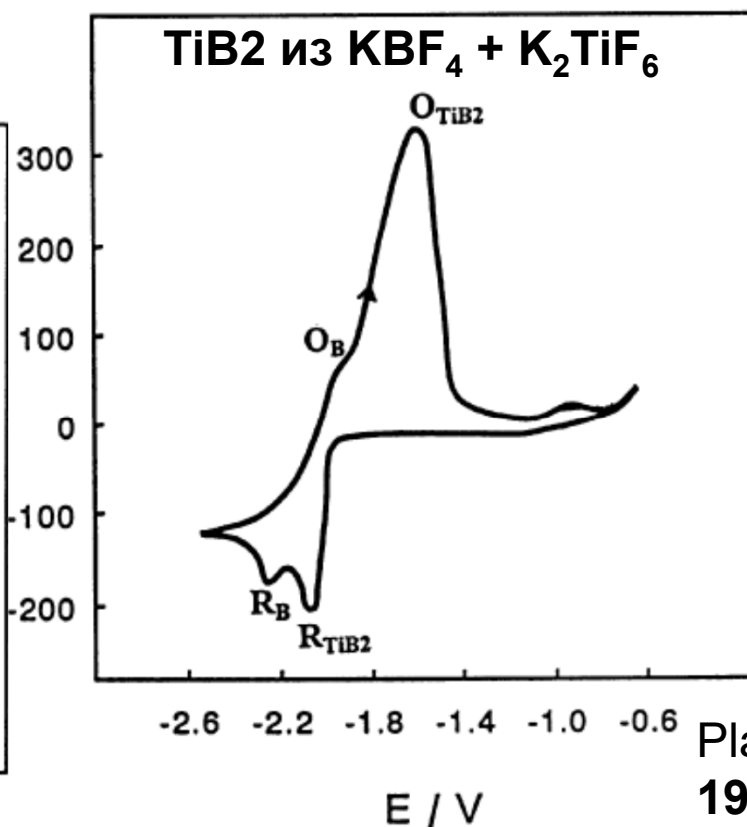
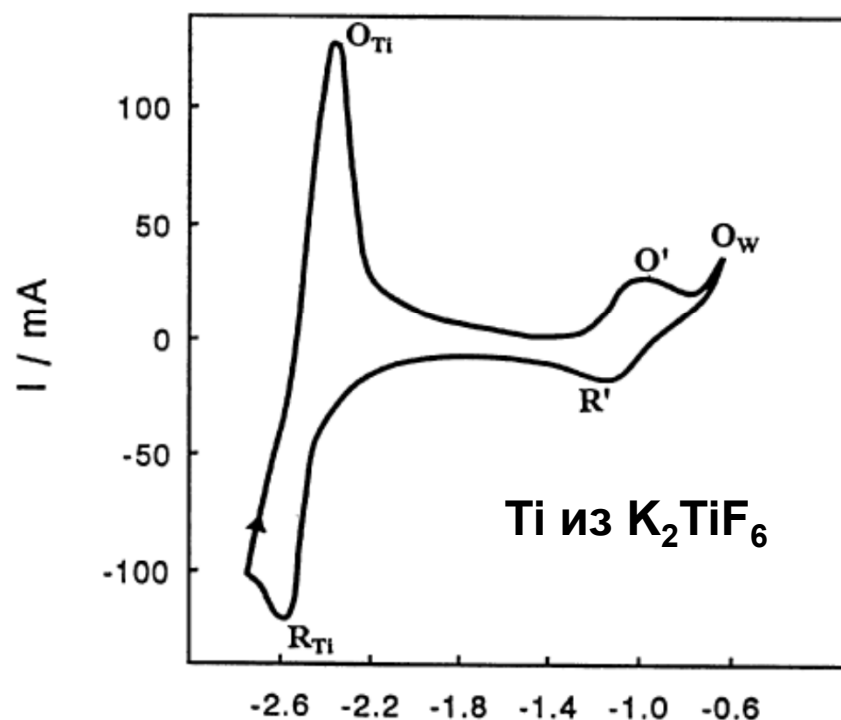
$$E^*(\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}) = -1.91 + 3.84 \cdot 10^{-4} T.$$

$$E^*(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}) = -1.710 - 0.17 \cdot 10^{-4} T.$$

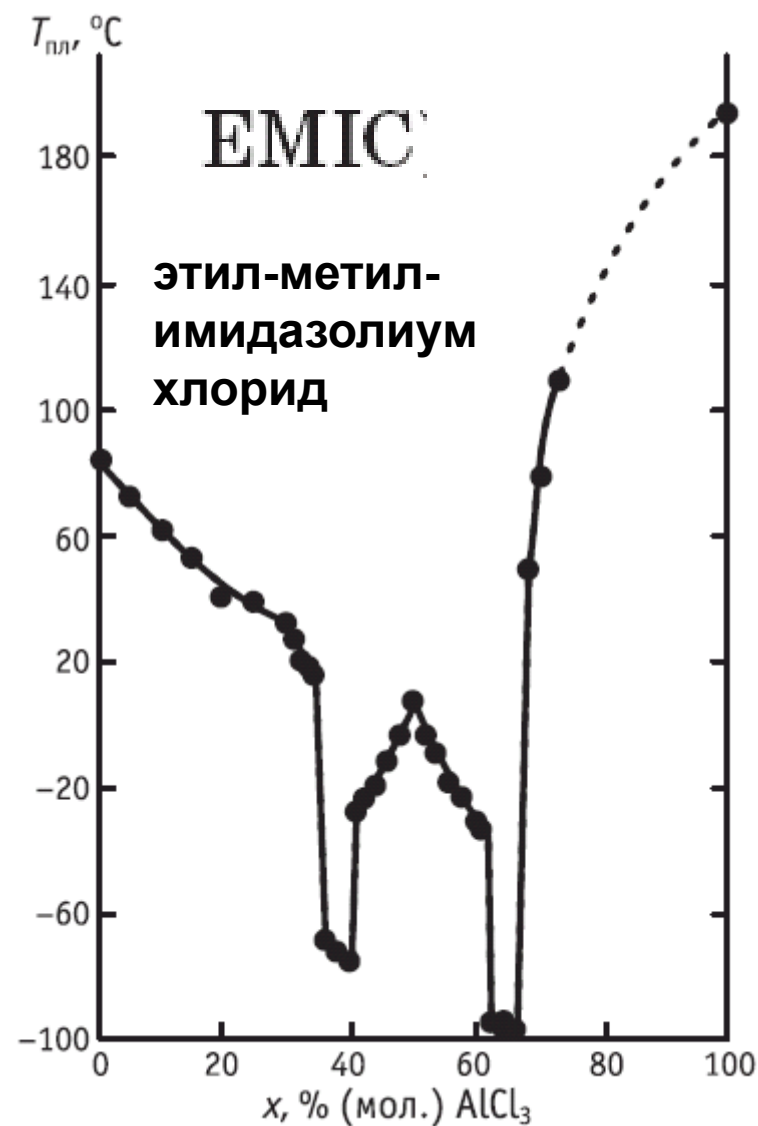
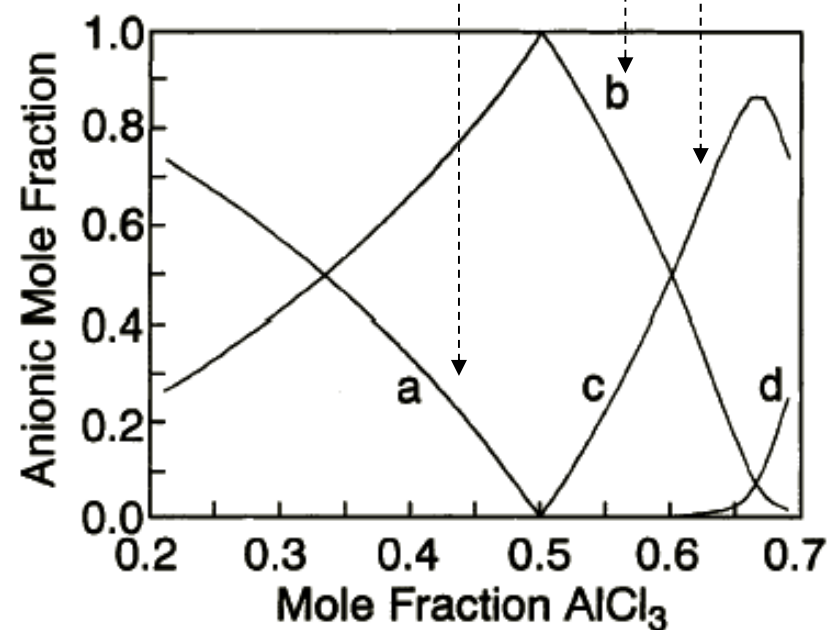
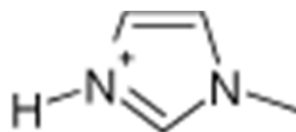
(по хлорному электроду)



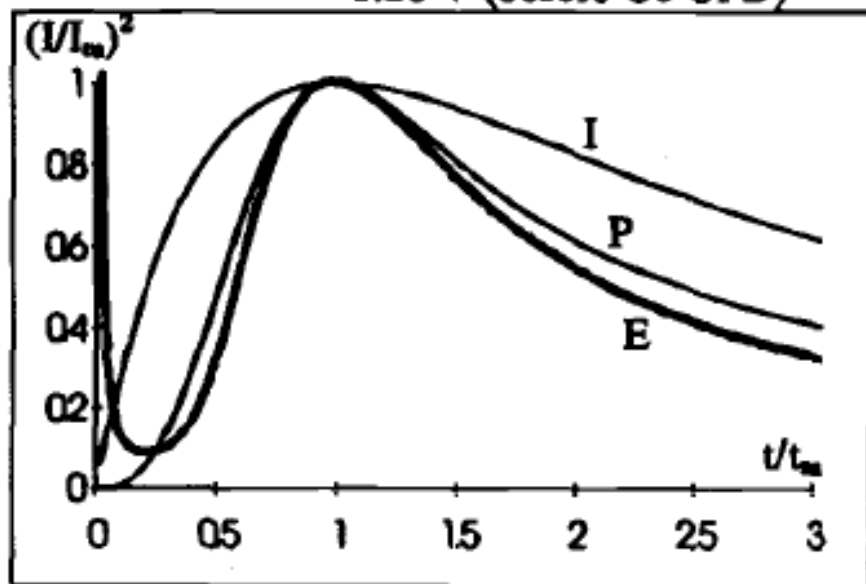
Смешанные фторидно-хлоридные расплавы



Ионные жидкости

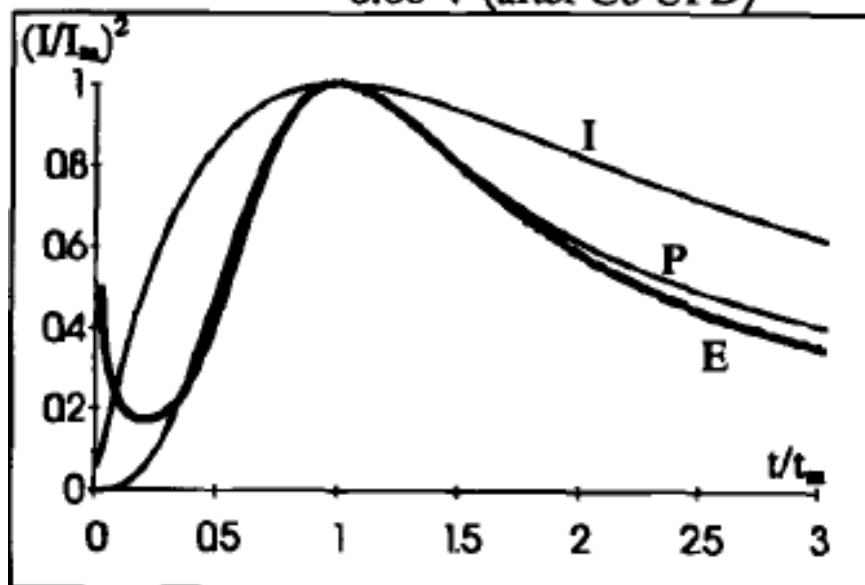


1.20 V (before Co UPD)



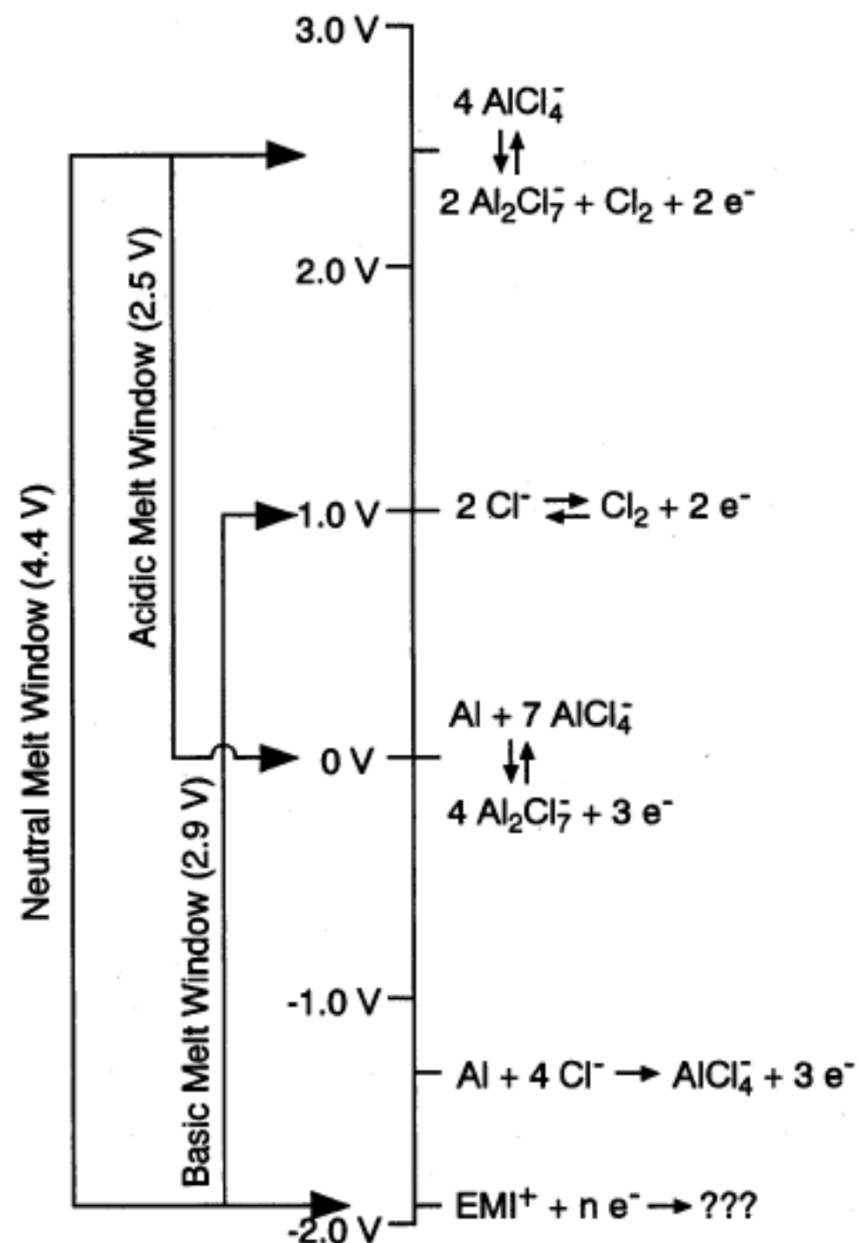
$\text{AlCl}_3 + \text{CoCl}_2 + \text{EMIC}$

0.80 V (after Co UPD)

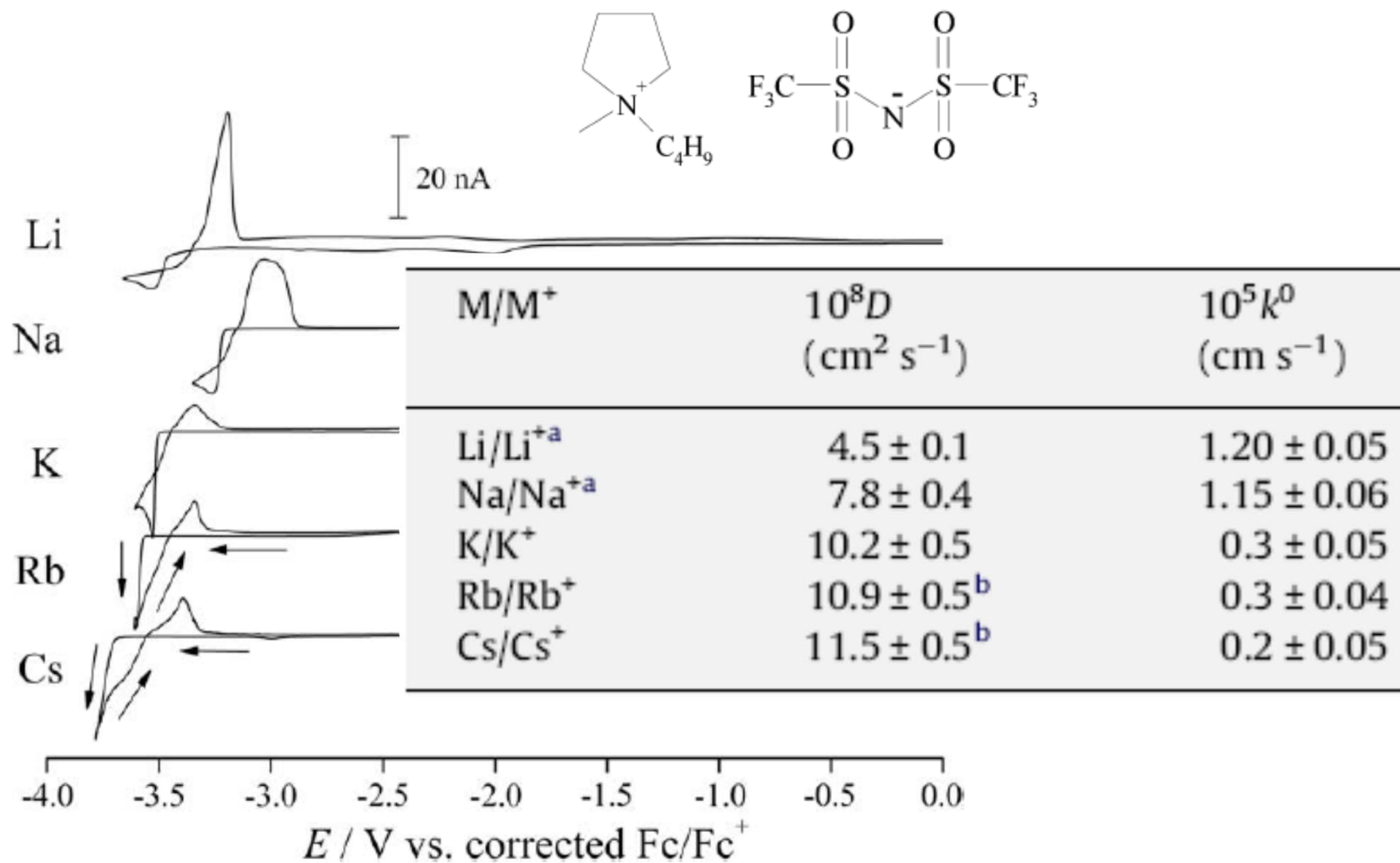


J. Electrochem. Soc. **1996**, 143, 2474–2458

Осаждение из хлоралюминатных ионных жидкостей



Выделение щелочных металлов из ионных жидкостей



Полезные ссылки

D.G. Tuck, Direct electrochemical synthesis of inorganic and organometallic compounds, Pure & Appl. Chem. 51 (1979) 2005—2018.

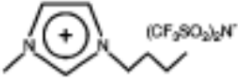
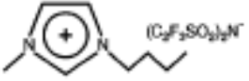
Organic Electrochemistry (Ed. M.M.Baizer), Marcel Dekker, NY, 1973, 1070 с.
- перевод: Электрохимия органических соединений (перевод под ред. А.П. Томилова и А.Г.Феоктистова, Мир, М., 1976, 731 с.

D. S.P. Cardoso, Organic Electrosynthesis: From Laboratorial Practice to Industrial Applications, Org. Process Res. Dev. 21 (2017) 1213–1226

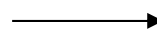
V. Danek et al., Thermodynamic and structural aspects of electrochemical deposition of metals and binary compounds in molten salts, Coord. Chem. Rev. 167 (1997) 1-48.

V.V.Malyshev, A.I.Hub, Galvanic powders of borides, carbides, and silicides of metals of the IV-VI groups (review), Materials Science, 2003 (39) 566-583.

Room temperature ionic liquids (RTIL)

Entry	RTILs	T_g /°C	T_m /°C	ρ /gcm ⁻³	$M/10^{-3}$ molcm ⁻³	η /mPas	D_+ /10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	D_-	$\sigma/10^{-3}$ Scm ⁻¹	A_{imp} /Scm ² mol ⁻¹	A_{imp}/A_{NMR} /-	$C_{eff}/10^{-3}$ molcm ⁻³
1	 [bmim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	-87	-3	1.43	3.42	40	3.4	2.6	4.6	1.4	0.61	2.1
2	 [bmim][BF ₄]	-83		1.20	5.30	75	1.8	1.8	4.5	0.85	0.64	3.4
3	 [bmim][CF ₃ CO ₂]	-78		1.21	4.81	58	2.2	1.9	3.8	0.80	0.52	2.5
4	 [bmim][PF ₆]	-77	10	1.37	4.80	182	0.89	0.71	1.9	0.40	0.68	3.3
5	 [bmim][CF ₃ SO ₃]	-82 ^a	17	1.29	4.49	64	2.2	1.6	3.6	0.80	0.57	2.6
6	 [bmim][(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N]	-84		1.51	2.91	87	1.6	1.1	1.9	0.64	0.63	1.8

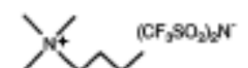
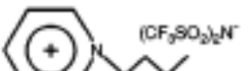
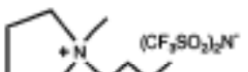
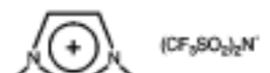
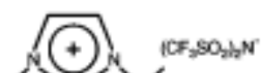
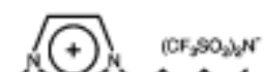
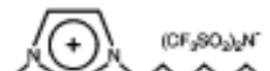
Высокая
вязкость



Низкая
электропроводность

Второе поколение

Еще RTIL – много возможностей для варьирования свойств и трудоустройства органиков-синтетиков

7	 [(n-C ₄ H ₉)(CH ₃) ₃ N] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	-74	19	1.39	3.50	77	1.7	1.4	2.6	0.74	0.65	2.3
8	 [bpy] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	-76 ^a	26	1.44	3.47	49	2.8	2.2	4.0	1.2	0.63	2.2
9	 [bmpro] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	-83	-15 ^b	1.39	3.29	60	2.2	1.8	3.4	1.0	0.70	2.3
10	 [mmim] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻		26	1.57	4.15	31	5.8	3.3	11	2.5	0.76	3.1
11	 [emim] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	-87 ^a	-18	1.51	3.87	27	6.2	3.7	11	2.7	0.75	2.9
12	 [C ₆ mim] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	-81	-6	1.37	3.05	56	2.2	1.9	2.7	0.87	0.57	1.8
13	 [C ₈ mim] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	-80		1.31	2.77	71	1.5	1.5	1.6	0.59	0.54	1.5

Диэлектрическая спектроскопия показывает, что в ионных жидкостях есть не только ионы.