



ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
LÊ TỰ HẢI

GIÁO TRÌNH

TỔNG HỢP CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ



NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

Lê Tự Hải

GIÁO TRÌNH

**TỔNG HỢP
CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ
BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA**

*(Dùng cho học viên sau đại học chuyên ngành
Hóa hữu cơ và Hóa lý – Hóa lý thuyết)*

**NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA THÀNH PHỐ
HỒ CHÍ MINH**

LỜI NÓI ĐẦU

Tổng hợp điện hóa hữu cơ đã được Faraday và Kolbe nghiên cứu ở cuối thế kỷ 19 và được phát triển mạnh ở thế kỷ 20. Ngày nay, quá trình tổng hợp các hợp chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa được xem là một công nghệ “xanh” của nền “Hóa học xanh” (Green Chemistry) vì chỉ sử dụng electron của dòng điện làm tác nhân oxi hóa – khử, không sử dụng các chất oxi hóa, khử độc hại với môi trường, phản ứng xảy ra trong điều kiện êm dịu so với phương pháp hóa học truyền thống. Các quá trình chuyển đổi các chất hữu cơ như hydro hóa hydrocarbon, oxi hóa alcohol, aldehyde, ketone, quá trình khử acid carboxylic, oxi hóa - khử các hợp chất hữu cơ chứa N, S và halogen... có thể được thực hiện bằng phương pháp điện hóa trên các điện cực anode, cathode trong hệ điện phân. Một số quá trình tổng hợp điện hóa hữu cơ đã được tiến hành ở quy mô công nghiệp để sản xuất các hợp chất cho các ngành hóa chất, hương liệu, dược liệu,... Ngoài ra, trên cơ sở của phản ứng khử và oxi hóa điện hóa, người ta ứng dụng các quá trình này để xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại có trong môi trường.

Từ những ưu điểm và ứng dụng của phương pháp điện hóa trong tổng hợp các hợp chất hữu cơ, chúng tôi biên soạn giáo trình **Tổng hợp các hợp chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa** để làm tài liệu giảng dạy cho học viên sau đại học chuyên ngành Hóa hữu cơ, Hóa lý thuyết và Hóa lý nhằm trang bị một số kiến thức cơ sở về ứng dụng kỹ thuật điện phân trong tổng hợp các hợp chất hữu cơ. Giáo trình gồm 6 chương, mỗi chương được trình bày gồm phần lý thuyết và các câu hỏi - bài tập ôn tập.

Để biên soạn giáo trình phục vụ cho công tác giảng dạy, chúng tôi đã tham khảo từ nhiều tài liệu của các tác giả trong và ngoài nước. Chúng tôi gửi lời cảm ơn đến các tác giả của các tài liệu tham khảo mà chúng tôi chưa có dịp trao đổi.

Mặc dù đã có nhiều cố gắng trong biên soạn, nhưng giáo trình chắc chắn không tránh khỏi những thiếu sót, tác giả rất mong nhận được những ý kiến đóng góp của các độc giả để giáo trình được hoàn thiện hơn.

Mọi ý kiến đóng góp xin gửi về địa chỉ mail: lthai@ued.udn.vn.

Xin chân thành cảm ơn!

Tác giả

Lê Tỵ Hải

Mục lục

Lời nói đầu.....	ii
Mục lục	iv
Bảng chữ viết tắt	vii

Chương 1

MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN	1
1.1. Một số khái niệm cơ bản trong điện phân	1
1.2. Khái quát về tổng hợp điện hóa hữu cơ	21
Nội dung ôn tập	29

Chương 2

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG ĐIỆN HÓA HỮU CƠ	31
2.1. Đo đường cong phân cực dòng - thế	31
2.2. Phương pháp cực phổ	38
2.3. Phương pháp dòng - thế tuần hoàn.....	45
2.4. Phương pháp điện cực đĩa quay	52
2.5. Xác định năng lượng hoạt động hóa của phản ứng điện cực.....	55
Nội dung ôn tập	56

Chương 3

THIẾT BỊ TỔNG HỢP

ĐIỆN HÓA CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ	57
3.1. Điện cực trong quá trình điện hóa	57
3.2. Màng ngăn	67
3.3. Dung dịch điện ly, dung môi và chất điện ly thêm	69

3.4. Bình điện phân	78
3.5. Hiệu suất không gian - thời gian, hiệu suất dòng.....	81
3.6. Điều khiển điện tích điện cực.....	82
3.7. Phương pháp điện phân.....	82
3.8. Ưu điểm của phương pháp tổng hợp điện hóa hữu cơ	84
Nội dung ôn tập	85

Chương 4

QUÁ TRÌNH KHỬ CATHODE CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ 86

4.1. Cơ chế quá trình khử cathode.....	86
4.2. Quá trình hydrogen hóa.....	90
4.3. Quá trình khử hợp chất carbonyl.....	94
4.4. Quá trình khử các hợp chất nitrogen	101
4.5. Quá trình khử một số hợp chất hữu cơ khác	103
4.6. Quá trình khử cathode gián tiếp	109
4.7. Ứng dụng của quá trình khử cathode	113
Nội dung ôn tập	120

Chương 5

QUÁ TRÌNH OXI HÓA ANODE

CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ 122

5.1. Cơ chế quá trình oxi hóa anode.....	122
5.2. Quá trình oxi hóa anode hydrocarbon	129
5.3. Quá trình oxi hóa acid carboxylic	135
5.4. Quá trình oxi hóa alcohol, ether, ketone và aldehyde	139
5.5. Quá trình oxi hóa các hợp chất hữu cơ khác	142
5.6. Ứng dụng của quá trình oxi hóa các hợp chất hữu cơ.....	147
Nội dung ôn tập	152

Chương 6

MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP MỚI TRONG TỔNG HỢP

ĐIỆN HÓA HỮU CƠ	154
6.1. Quá trình điện phân với chất điện ly polymer rắn (SPE)	154
6.2. Tổng hợp điện hóa sử dụng acid và base rắn	158
6.3. Tổng hợp điện hóa với chất trung gian gắn trên pha rắn	159
6.4. Tổng hợp điện hóa trong hệ hai pha.....	160
6.5. Phương pháp “hồ bơi cation”	163
6.6. Phương pháp điện phân trong chất lỏng siêu tới hạn	164
6.7. Điện phân trong chất lỏng ion	167
6.8. Bình điện phân lớp mỏng	169
6.9. Điện phân với sự hỗ trợ của siêu âm.....	170
6.10. Hệ điện phân quang điện hóa	170
Nội dung ôn tập	175
Tài liệu tham khảo	176

BẢNG CHỮ VIẾT TẮT

AE	Auxiliary Electrode	Điện cực phụ
BDD	Boron Dope Diamond	Kim cương biến tính boron
CE	Counter Electrode	Điện cực đối
CFCs	Chlorofluorocarbons	
CV	Cyclic Voltammetry	Dòng-thế tuần hoàn
DME	Dropping Mercury Electrode	Điện cực thủy ngân giọt rơi
DMF	Dimethylformamite	
DMSO	Dimethyl sulfoxide	
EDA	Ethylenediamine	
GSC	Green Sustainable Chemistry	Hóa học xanh bền vững
HMPA	Hexamethylphosphoamide	
NHE	Normal Hydrogen Electrode	Điện cực hydrogen thường
NMP	N.methylpyrrolidone	
PEC	Photo Electrochemical	Quang điện hóa
PEEK	Poly-etheretherketone	
PVC	Polyvinylchloride	
RE	Reference Electrode	Điện cực so sánh
RDE	Rotating Disk Electrode	Điện cực đĩa quay
RRDE	Rotating Ring Disk Electrode	Điện cực đĩa vành quay
SCE	Standard Calomel Electrode	Điện cực calomel chuẩn
SHE	Standard Hydrogen Electrode	Điện cực hydrogen chuẩn
SPE	Solid polymer electrolytes	Chất điện ly polymer rắn
TBAC	Tetrabutylammoni chloride	
TPAI	Tetrabutylammoni iodide	
TPAB	Tetrabutylammoni bromide	
TPAP	Tetrabutylammoni perchlorate	
WE	Working Electrode	Điện cực làm việc

Chương 1

MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

MỤC TIÊU

1. Trình bày khái niệm về điện cực, thế điện cực, phương trình thế điện cực và cấu tạo một số điện cực trong điện hóa.
2. Trình bày khái niệm sự phân cực, quá thế và ý nghĩa của quá thế trong điện hóa.
3. Trình bày cấu tạo của bình điện phân trong tổng hợp điện hóa hữu cơ.
4. Trình bày một số đặc điểm về điện hóa hữu cơ.
5. Sử dụng phương trình Faraday trong tính toán quá trình điện phân.

1.1. Một số khái niệm cơ bản trong điện phân

1.1.1. Điện cực và thế điện cực

1.1.1.1. Khái niệm điện cực

Điện cực là hệ gồm vật dẫn loại 1 (kim loại, thanh graphit) tiếp xúc với vật dẫn loại 2 (dung dịch chất điện ly hoặc chất điện ly nóng chảy).

1.1.1.2. Thế điện cực cân bằng và phương trình thế điện cực

Xét hệ điện cực tổng quát gồm hai cấu tử oxi hóa (Ox) và khử (Red). Cân bằng hệ Ox và Red như sau:



Trên ranh giới điện cực - dung dịch xuất hiện một giá trị thế, gọi là thế điện cực.

Phương trình thế điện cực hay còn gọi là phương trình Nernst như sau:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1.2)$$

φ^0 - thế điện cực tiêu chuẩn;

$a_{\text{Ox}}, a_{\text{Red}}$ - hoạt độ chất oxi hóa và chất khử.

Ở 25°C, thay $T = 298 \text{ K}$, $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$, $F = 96.500 \text{ C}$,

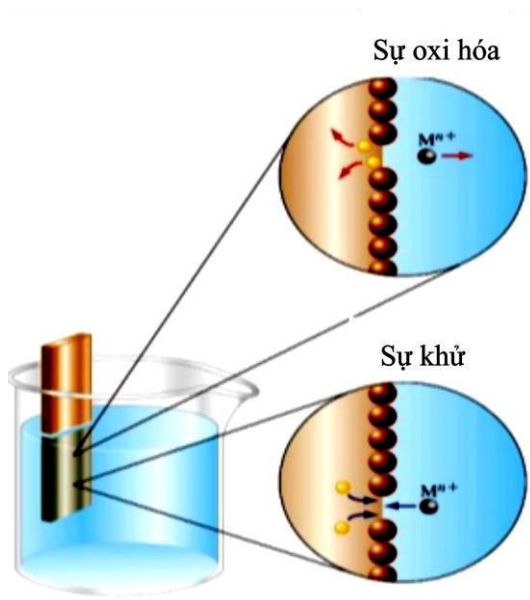
$$\ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = 2,303 \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1.3)$$

1.1.2. Một số loại điện cực

1.1.2.1. Điện cực kim loại

Đó là hệ gồm kim loại đóng vai trò chất khử được nhúng vào dung dịch chứa cation của kim loại đó.



Hình 1.1. Điện cực kim loại

Phản ứng điện cực:



Phương trình Nernst đối với điện cực kim loại:

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi^o_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \quad (1.4)$$

Người ta xem hoạt độ ở nhiệt độ đã cho của các chất rắn nguyên chất là không đổi và đưa vào thế tiêu chuẩn. Do đó, phương trình (1.4) được viết lại:

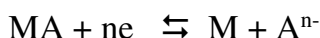
$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi^o_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (1.5)$$

1.1.2.2. Điện cực kim loại – hợp chất khó tan

Là hệ điện hóa gồm một kim loại được phủ một hợp chất khó tan (muối, oxide hoặc hydroxide) và nhúng vào dung dịch chứa anion của hợp chất khó tan đó.

Điện cực kim loại – hợp chất khó tan được biểu diễn như sau: M, MA/Aⁿ⁻.

Phản ứng điện cực:



Dạng oxi hóa ở đây là hợp chất khó tan MA và dạng khử là kim loại M và anion Aⁿ⁻.

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{A^{n-}}} \quad (1.6)$$

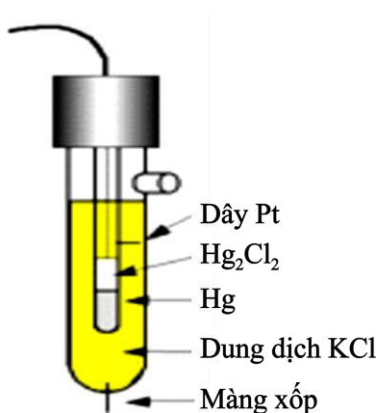
Như vậy, thế của điện cực kim loại - hợp chất khó tan được xác định bởi hoạt độ của anion hợp chất khó tan. Thế của điện cực kim loại - hợp chất khó tan dễ lặp lại và ổn định, nên được sử dụng làm điện cực so sánh.

Một số điện cực kim loại - hợp chất khó tan thường sử dụng trong các phép đo điện hóa như: điện cực calomel, điện cực bạc – bạc chloride.

a) Điện cực calomel

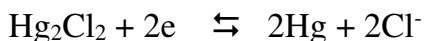
Điện cực calomel gồm điện cực Hg có phủ bột calomel Hg_2Cl_2 và nhúng vào dung dịch KCl: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$.

KCl đóng vai trò chất điện ly, làm tăng độ dẫn điện của dung dịch, làm cho nồng độ anion Cl^- và Hg_2^{2+} ổn định.



Hình 1.2. Điện cực calomel

Phản ứng điện cực:



Phương trình Nernst:

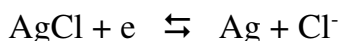
$$\varphi_{\text{Calomel}} = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (1.7)$$

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C: } \varphi_{\text{Cal}} = 0,2678 - 0,059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (1.8)$$

Điện cực Calomel thường được sử dụng với dung dịch KCl bão hòa hoặc 1N hoặc 0,1N.

b) Điện cực bạc - bạc chloride: $\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{Cl}^-$

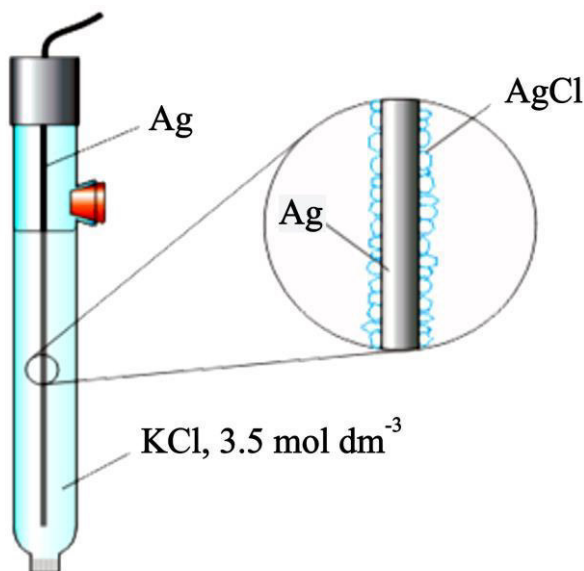
Phản ứng điện cực:



Phương trình Nernst:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (1.9)$$

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C: } \varphi = 0,2224 - 0,059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (1.10)$$



Hình 1.3. Điện cực bạc - bạc chloride

1.1.3. Lớp điện kép trên ranh giới điện cực – dung dịch

1.1.3.1. Sự hình thành lớp điện kép

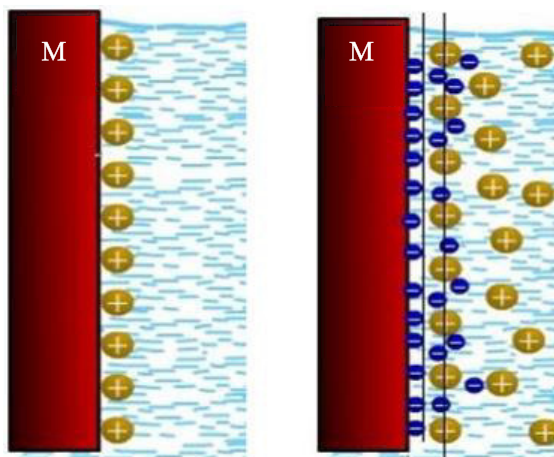
Khái niệm lớp điện kép được sử dụng để mô tả sự phân bố các điện tích hay các lưỡng cực trên ranh giới tiếp xúc giữa hai pha điện cực - dung dịch, hay định hướng trên bề mặt tiếp xúc giữa hai pha.

Mục đích nghiên cứu lớp điện kép để ứng dụng trong việc xác định tốc độ phản ứng điện hóa và cơ chế của các phản ứng đó, làm phương tiện nghiên cứu động học các quá trình điện hóa.

Lớp điện kép trên ranh giới pha điện cực - dung dịch có thể được hình thành trong các trường hợp sau:

a) Sự trao đổi ion giữa hai pha điện cực và dung dịch điện ly

Nếu hóa thế của ion kim loại trong kim loại lớn hơn hóa thế của ion kim loại trong dung dịch thì ion kim loại từ kim loại sẽ chuyển vào dung dịch, do đó bề mặt kim loại sẽ tích điện âm và hút về phía mình các ion kim loại từ dung dịch và tạo thành lớp điện kép.

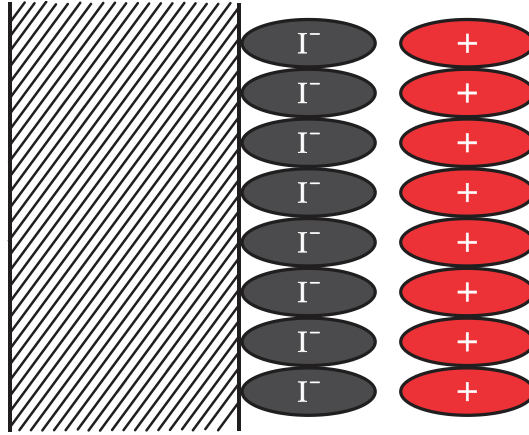


Ngược lại, nếu hóa thế của ion kim loại trong kim loại nhỏ hơn hóa thế của ion kim loại trong dung dịch thì ion kim loại sẽ chuyển từ dung dịch lên bề mặt kim loại làm cho bề mặt kim loại tích điện dương, do đó hút về phía mình các anion từ dung dịch và tạo thành lớp điện kép.

Nếu hóa thế của ion kim loại trong kim loại bằng hóa thế của ion kim loại trong dung dịch thì sự chuyển ion không xảy ra. Bề mặt kim loại sẽ không tích điện. Dung dịch đó được gọi là dung dịch không.

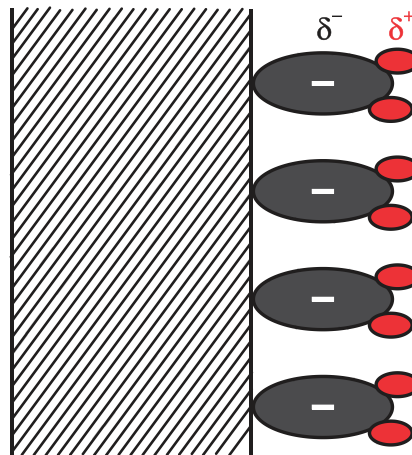
b) Lớp điện kép xuất hiện do kim loại hấp phụ một loại ion của chất điện ly khác

Chẳng hạn trên bề mặt của điện cực thủy ngân ngâm trong dung dịch KI sẽ có các ion I^- bị hấp phụ. Các anion I^- này sẽ hút lại gần mình các cation K^+ và tạo thành lớp điện kép.



c) Lớp điện kép xuất hiện do sự hấp phụ định hướng các phân tử phân cực, các chất hữu cơ phân cực lên bề mặt kim loại

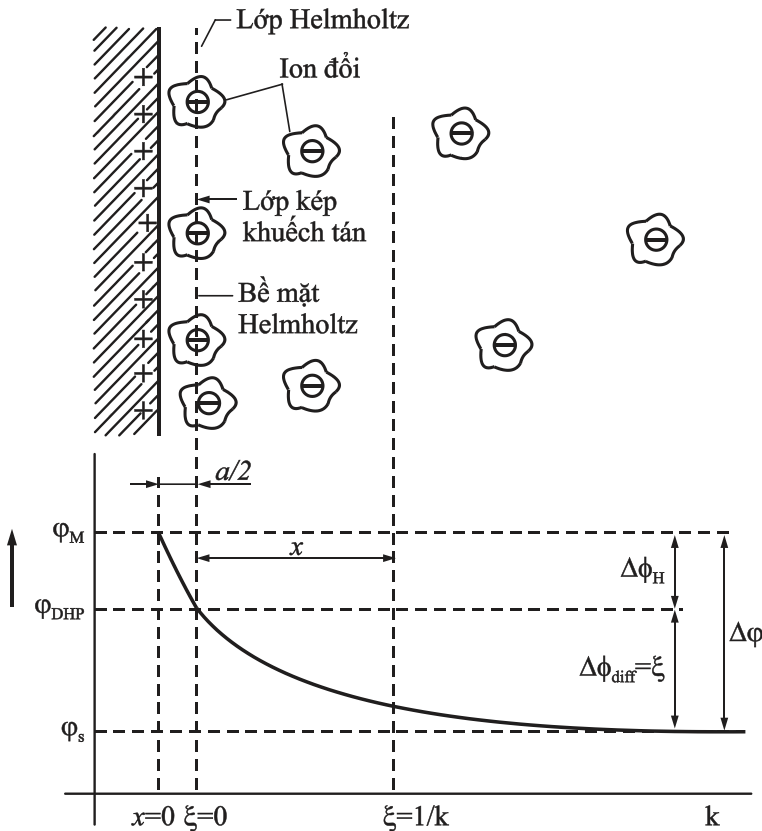
Ngoài ra, ta cũng có thể dùng dòng điện bên ngoài để tạo thành lớp điện kép. Cho kim loại vào dung dịch chất điện ly chứa ion kim loại này, chẳng hạn cho Hg vào dung dịch KCl, nhờ dòng điện bên ngoài, bề mặt Hg sẽ tích điện âm. Dưới tác dụng của lực hút tĩnh điện, các cation K^+ sẽ bị hút lại gần bề mặt điện cực và tạo thành lớp điện kép.



1.1.3.2. Mô hình lớp điện kép Stern

Theo thuyết Stern, các ion có kích thước xác định; do đó tâm điểm của các ion không tiến đến sát bề mặt điện cực một khoảng cách bé hơn bán kính ion. Giữa các ion và bề mặt điện cực có một tương tác đặc biệt

không có tính chất điện. Tương tác đó là do trường lực phân tử gây ra tại một khoảng cách rất bé cách bề mặt điện cực. Do vậy, lớp ion trong dung dịch đầu tiên bị hút vào bề mặt điện cực bởi điện trường và trường lực hấp phụ tạo ra tụ điện phẳng như trong thuyết Helmholtz, nên thế giảm nhanh theo đường thẳng. Phần ion còn lại được phân bố khuếch tán tạo nên lớp khuếch tán của lớp kép như thuyết Gouy - Chapman, do đó thế giảm từ từ. Như vậy, mô hình cấu trúc lớp điện kép của Stern là mô hình tổng hợp của hai thuyết Helmholtz và Gouy-Chapmann.



Hình 1.4. Sơ đồ lớp điện kép và sự biến đổi thế theo mô hình Stern [5]

1.1.4. Sự phân cực điện cực và quá thế

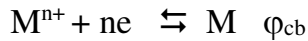
1.1.4.1. Sự phân cực điện cực

Sự phân cực điện cực là sự lệch thế điện cực ra khỏi giá trị thế cân bằng. Sự phân cực điện cực được gây nên bởi nhiều nguyên nhân như

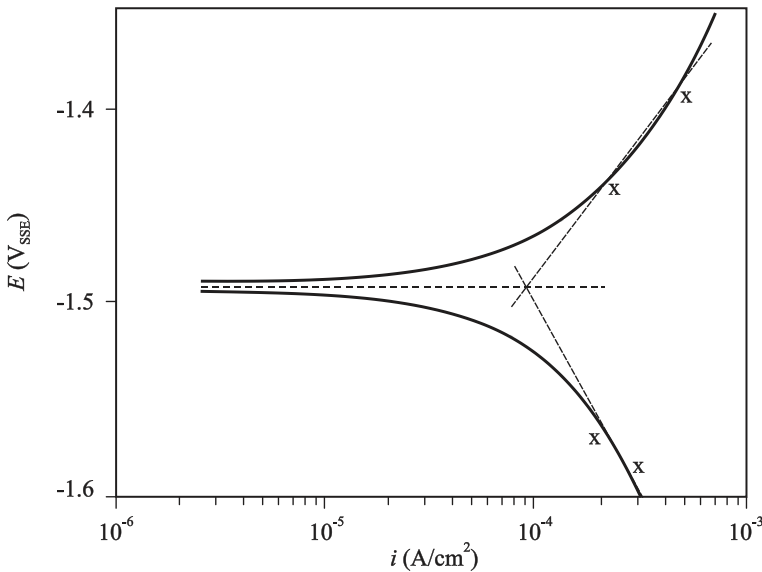
sự thay đổi nồng độ chất phản ứng ở gần bề mặt điện cực, hoặc bởi các giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng.

Sự phân cực điện cực có thể làm cho thế điện cực lớn hơn (dương hơn) hay nhỏ hơn (âm hơn) so với thế cân bằng. Khi sự phân cực điện cực xảy ra thì cân bằng điện cực sẽ bị phá vỡ và dịch chuyển về một phía nào đó.

Xét cân bằng:



- Nếu $\varphi > \varphi_{cb}$ gọi là sự phân cực anode và cân bằng sẽ dịch chuyển về phía trái (quá trình oxi hóa chiếm ưu thế).
- Nếu $\varphi < \varphi_{cb}$ gọi là sự phân cực cathode và cân bằng sẽ dịch chuyển về phía phải (quá trình khử chiếm ưu thế).



Hình 1.5. Dạng đồ thị đường cong phân cực Tafel

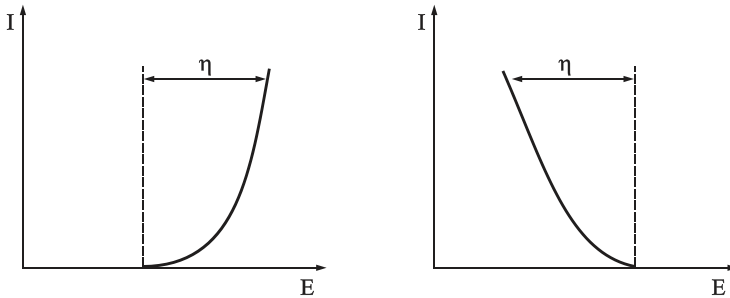
1.1.4.2. Quá thế

Nếu bản chất của giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng được biết thì khi đó khái niệm sự phân cực được thay bằng khái niệm quá thế. Và quá thế là sự phân cực của một phản ứng điện cực đơn.

Như vậy, quá thế là độ lớn của sự phân cực điện cực được gây nên bởi giai đoạn chậm quyết định tốc độ của một phản ứng điện cực.

Sự phân cực điện cực chỉ là khái niệm về sự lệch thế ra khỏi giá trị thế cân bằng. Còn quá thế là độ lớn của sự chênh lệch giữa thế điện cực và thế cân bằng sao cho cân bằng điện cực thực tế dịch chuyển về một phía nào đó mà ta có thể quan sát được về mặt thực nghiệm trên bề mặt điện cực.

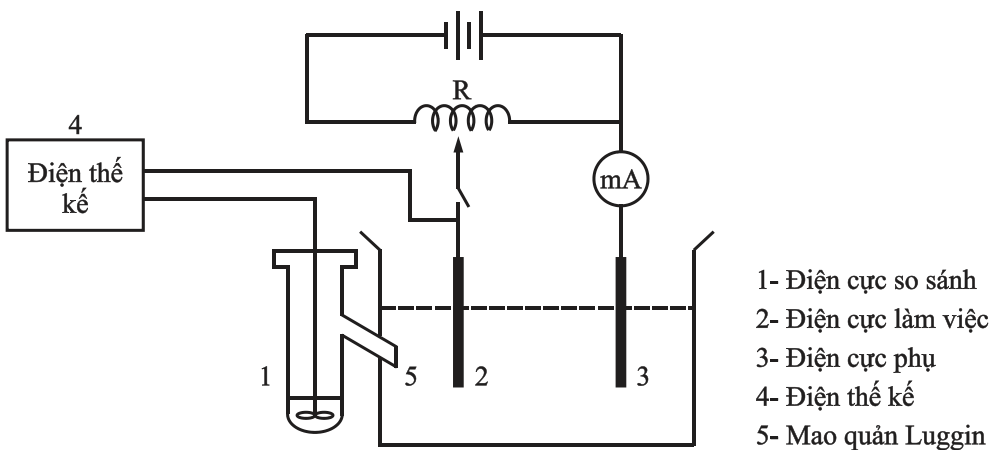
Quá thế được ký hiệu là η và có giá trị: $\eta = \varphi - \varphi_{cb}$.



Hình 1.6. Dạng đồ thị đường cong quá thế anode và cathode

Khái niệm quá thế đôi khi cũng được sử dụng kèm với tên của một phản ứng điện cực nghiên cứu như: quá thế hydrogen, quá thế oxygen.

Thiết bị đo sự phân cực và quá thế như Hình 1.7.

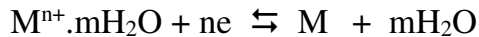


Hình 1.7. Sơ đồ hệ thống điện hóa đo sự phân cực và quá thế

a) Quá thế khuếch tán

Ta xét phản ứng điện hóa khử ion kim loại hydrat $M^{n+}.mH_2O$.

Phản ứng tổng quát xảy ra theo sơ đồ sau:



Quá trình này gồm một số giai đoạn nối tiếp nhau: giai đoạn khuếch tán ion tới điện cực, giai đoạn phóng điện của ion M^{n+} , giai đoạn kết tinh.

Như đã nói trên, tốc độ của toàn bộ quá trình sẽ được quyết định bởi giai đoạn nào có tốc độ chậm nhất. Nếu giai đoạn chậm nhất là giai đoạn khuếch tán ion $M^{n+}.mH_2O$ đến điện cực thì sự phân cực sẽ do giai đoạn này quyết định; nồng độ ion M^{n+} ở bề mặt điện cực sẽ thay đổi khi có dòng điện chạy qua. Vì thế điện cực bị khống chế bởi nồng độ ion gần bề mặt điện cực, nên sự biến thiên nồng độ chất tham gia vào phản ứng điện cực làm cho thế điện cực bị thay đổi, có nghĩa là điện cực bị phân cực.

Vì vậy, quá thế được gây nên bởi sự phân cực này gọi là quá thế khuếch tán; và sự phân cực trong trường hợp này gọi là sự phân cực nồng độ.

b) Quá thế hóa học

Hầu hết các quá trình điện cực đều có kèm theo sự biến đổi hóa học thuần túy. Sự biến đổi hóa học này xảy ra trước hoặc sau quá trình điện hóa và theo cơ chế đồng thể hoặc dị thể.

Chính sự biến đổi hóa học này đã làm thay đổi nồng độ chất phản ứng ở bề mặt điện cực và làm cho thế điện cực lệch khỏi giá trị cân bằng. Do đó, quá thế xuất hiện trong trường hợp này gọi là quá thế hóa học.

Quá thế khuếch tán và quá thế hóa học thuộc loại phân cực nồng độ.

c) Quá thế điện hóa

Nếu trong quá trình điện hóa giai đoạn phản ứng điện hóa thuần túy (giai đoạn chuyển electron ở bề mặt điện cực) là giai đoạn chậm

quyết định tốc độ quá trình, thì sự phân cực điện cực được gây nên bởi giai đoạn này gọi là sự phân cực điện hóa. Quá thế xuất hiện trong trường hợp này gọi là quá thế điện hóa.

Như vậy, quá thế điện hóa là sự lệch thế điện cực khỏi giá trị cân bằng do các phản ứng điện hóa ở điện cực gây nên.

Có hai loại phân cực điện hóa: phân cực anode và phân cực cathode.

Sự phân cực anode (quá thế anode) đặc trưng cho khả năng bất thuận nghịch của quá trình anode.

Sự phân cực cathode (quá thế cathode) đặc trưng cho khả năng bất thuận nghịch của quá trình cathode.

$$\eta_K = \varphi - \varphi_{c.b} \quad (\eta_K < 0) \quad (1.11)$$

$$\eta_A = \varphi - \varphi_{c.b} \quad (\eta_A > 0) \quad (1.12)$$

Quá thế phụ thuộc vào mật độ dòng, bản chất của các tiểu phân tham gia phản ứng điện cực, vào vật liệu và tính chất của bề mặt điện cực, vào sự có mặt của chất hoạt động bề mặt, vào nhiệt độ...

Sự phụ thuộc của η vào các yếu tố được biểu thị qua phương trình kinh nghiệm Tafel:

$$\eta = a + b \log i \quad (1.13)$$

trong đó:

i - mật độ dòng; a , b là hằng số.

a - phụ thuộc chủ yếu vào vật liệu điện cực;

b - đặc trưng chủ yếu cho bản chất các quá trình điện hóa.

Ý nghĩa của quá thế

Vì quá thế là độ lớn của sự chênh lệch giữa thế điện cực trên bề mặt điện cực với thế điện cực cân bằng, nên để một phản ứng điện cực xảy ra được về mặt thực nghiệm thì ta phải áp vào điện cực một giá trị thế $\varphi = \varphi_{c.b} + \eta$. Do đó, quá thế của phản ứng điện cực càng lớn (càng âm hoặc càng dương) thì phản ứng sẽ khó xảy ra. Như vậy, quá thế có

ý nghĩa lớn trong điện hóa ứng dụng. Ví dụ, do quá thế của hydrogen trên một số điện cực lớn mà người ta có thể giải phóng kim loại từ dung dịch muối trong quá trình điện phân. Ngoài ra, những giá trị lớn của quá thế hydrogen và oxygen còn là cơ sở của nhiều phản ứng khử hoặc oxi hóa bằng con đường điện hóa.

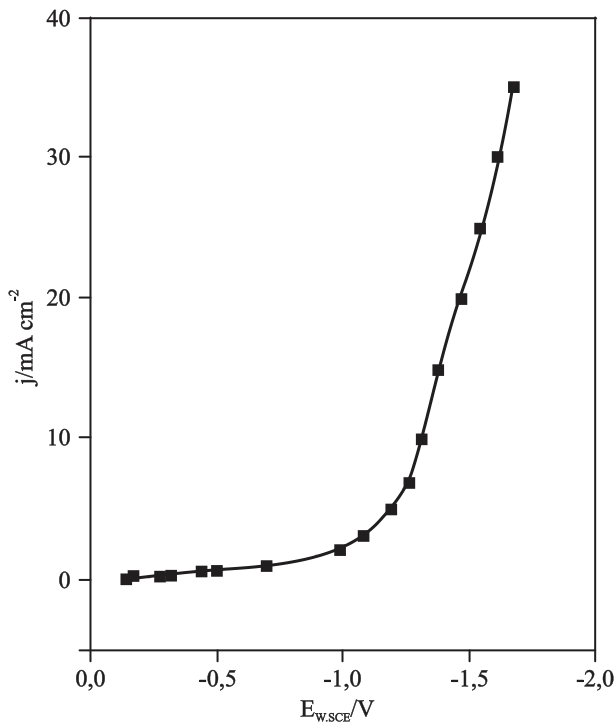
1.1.5. Thế phân hủy

Trong quá trình điện phân, để cho các quá trình xảy ra ở bề mặt điện cực thì người ta phải áp đặt vào trong hệ một hiệu thế:

$$V = (\varphi_A^{cb} - \varphi_K^{cb}) + (\eta_A - \eta_K) + IR \quad (1.14)$$

Với đại lượng IR là độ sụt thế Ohm của dung dịch. Thế V gọi là thế phân hủy của chất phản ứng.

Như vậy, thế phân hủy là thế áp đặt lên bề mặt điện cực để cho các phản ứng điện hóa xảy ra được trên điện cực ở mức độ vĩ mô.



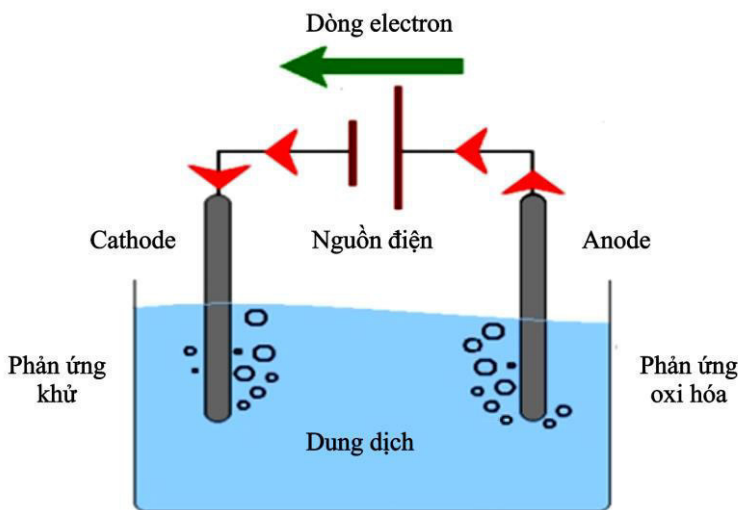
Hình 1.8. Đồ thị biểu diễn thế phân hủy

1.1.6. Sự điện phân

Điện phân là quá trình oxi hóa – khử xảy ra trên bề mặt điện cực khi cho dòng điện một chiều chạy qua dung dịch chứa các chất điện ly hoặc chất không điện ly hoặc chất điện ly nóng chảy.

1.1.7. Sơ đồ hệ thống điện phân

Sơ đồ hệ thống điện phân được trình bày ở Hình 1.9.



Hình 1.9. Sơ đồ hệ thống điện phân

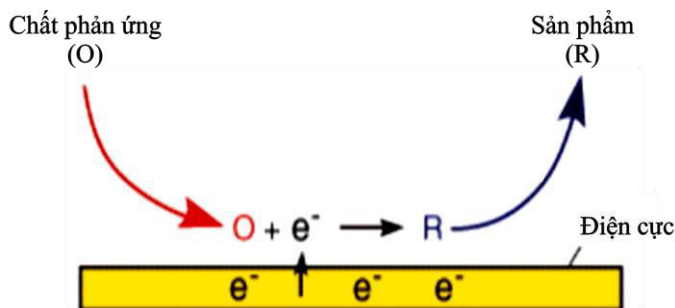
Hệ thống điện phân gồm:

- Bình điện phân chứa chất phản ứng.
- Nguồn điện một chiều.
- Điện cực cathode, anode.
- Màng ngăn (có thể có hoặc không).

1.1.8. Các giai đoạn xảy ra trong quá trình điện phân

Trong quá trình điện phân luôn kèm theo sự chuyển electron của điện cực với chất phản ứng trong dung dịch. Quá trình này xảy ra là do sự tương tác bề mặt của chất phản ứng với điện cực và xảy ra qua hàng loạt các giai đoạn nối tiếp nhau.

Ví dụ về quá trình nhận electron của chất oxy hóa (chất phản ứng) để thành chất khử (chất sản phẩm) trên điện cực cathode như mô tả ở Hình 1.10.



Hình 1.10. Sơ đồ quá trình phản ứng ở điện cực cathode của chất oxy hóa

Như vậy, khác với các phản ứng hóa học đồng thể bình thường, chúng xảy ra ở mọi điểm trong lòng dung dịch, ở nơi có chất phản ứng; phản ứng điện hóa xảy ra trên ranh giới giữa điện cực và dung dịch, tức là phản ứng dị thể.

Các giai đoạn của phản ứng điện hóa như sau:

1- Giai đoạn chuyển chất phản ứng (ion hoặc phân tử) từ trong lòng dung dịch đến mặt ngoài của lớp kép, chuyển chất qua lớp kép khuếch tán. Tại đây ion sẽ tham gia vào bản dung dịch của lớp kép Helmholtz nằm cách bề mặt điện cực một khoảng bằng bán kính ion.

Giai đoạn chuyển chất này là do 3 yếu tố gây nên: sự khuếch tán, sự đối lưu và điện chuyển.

- Sự khuếch tán luôn xảy ra trong mọi dung dịch và xuất hiện do sự chênh lệch nồng độ. Sự khuếch tán đóng vai trò quan trọng trong quá trình điện phân, và phản ứng chuyển hóa các chất chỉ xảy ra ở bề mặt điện cực. Do đó, nồng độ chất phản ứng ở bề mặt điện cực luôn nhỏ hơn nồng độ chất phản ứng trong lòng dung dịch và ngược lại nồng độ chất sản phẩm ở bề mặt điện cực thì lớn hơn nồng độ của nó trong dung dịch.

- Sự đối lưu xuất hiện là do tác động của một lực vào dung dịch. Đó có thể là do sự bơm dung dịch, dòng chảy của chất khí hoặc là do trọng lực. Có hai loại đối lưu là đối lưu tự nhiên và đối lưu cưỡng bức. Đối lưu tự nhiên xuất hiện do sự chênh lệch nhiệt độ hoặc khối lượng riêng của dung dịch và có tác động đến sự trộn lẫn dung dịch, nghĩa là dẫn đến sự chuyển chất. Đối lưu cưỡng bức như bơm hoặc khuấy dung dịch cũng dẫn đến sự chuyển chất đến điện cực.
- Điện chuyển là sự chuyển chất đến điện cực do tác động của dòng điện gây nên; các ion âm di chuyển về cực dương và các ion dương di chuyển về cực âm. Tuy nhiên, ảnh hưởng của điện chuyển đến quá trình chuyển chất đến bề mặt điện cực rất nhỏ, và nó chỉ có tác động mạnh trong vùng phân cách pha ở gần bề mặt điện cực.

2- Giai đoạn phản ứng điện hóa thuần túy.

Trong giai đoạn này, các chất phản ứng tham gia lớp kép Helmholtz sẽ bị mất lớp vỏ solvate và tham gia vào các quá trình trao đổi electron trên bề mặt điện cực.

3- Giai đoạn tạo thành tương mới, tạo sản phẩm cuối cùng của phản ứng điện phân.

Nếu sản phẩm là chất khí thì giai đoạn 3 có thể chia thành 3 giai đoạn nhỏ:

- Các nguyên tử khí hấp phụ trên điện cực sẽ liên kết với nhau để tạo thành các phân tử.
- Các phân tử tập hợp với nhau tạo thành bọt khí.
- Các bọt khí tách khỏi bề mặt điện cực.

Nếu sản phẩm là chất rắn, giai đoạn 3 là giai đoạn tạo mạng lưới tinh thể.

Nếu sản phẩm là các chất còn nằm trong dung dịch thì giai đoạn 3 là giai đoạn hình thành phân tử các chất và tách khỏi bề mặt điện cực đi vào dung dịch.

1.1.9. Các phản ứng xảy ra trên điện cực cathode và anode

a) Phản ứng trên điện cực cathode

Dưới tác động của điện trường, các cation chuyển dịch đến điện cực cathode và tham gia vào quá trình nhận electron.

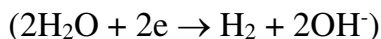
Thứ tự nhận electron của các cation tại điện cực cathode phụ thuộc vào thế cân bằng và quá thế cathode của ion đó: $\varphi_K = \varphi_{cb} + \eta_K$ ($\eta_K < 0$).

φ_K càng lớn (càng dương) thì quá trình nhận electron của ion càng dễ và ngược lại.

Dãy thế điện hóa của các cặp oxi hóa/khử của một số cation ở điều kiện chuẩn được sắp xếp như sau:

K^+/K Ca^{2+}/Ca Na^+/Na Mg^{2+}/Mg Al^{3+}/Al Mn^{2+}/Mn Zn^{2+}/Zn Cr^{3+}/Cr
 Fe^{2+}/Fe Ni^{2+}/Ni Sn^{2+}/Sn Pb^{2+}/Pb H^+/H_2 Cu^{2+}/Cu Fe^{3+}/Fe^{2+} Ag^+/Ag
 Hg^{2+}/Hg Pt^{2+}/Pt Au^{3+}/Au

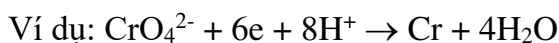
Đối với quá trình điện phân trong dung dịch điện ly nước thì trên điện cực cathode, ngoài quá trình nhận electron của cation kim loại, còn có quá trình nhận electron của ion H^+ (môi trường axit) hoặc của H_2O (môi trường trung tính hay kiềm).



Như vậy, nếu chỉ dựa vào thế chuẩn cân bằng của các cặp oxi hóa - khử thì chỉ có các ion đứng sau ion H^+ trong dãy điện hóa mới nhận electron trên điện cực cathode khi điện phân dung dịch điện ly nước. Tuy nhiên, do quá thế của quá trình khử $H^+ \rightarrow H_2$ thường lớn; còn quá thế khử ion $M^+ \rightarrow M$ thường rất nhỏ; nên trong thực tế điện phân dung dịch điện ly nước thì các cation kim loại từ Mn^{2+} trở về sau có thể nhận electron trước ion H^+ . Các cation từ Al^{3+} trở về trước, do có thế rất âm nên không nhận electron tại điện cực cathode trong quá trình điện phân dung dịch nước (ngoại trừ một số trường hợp với quá thế hydrogen rất âm). Vì vậy, muốn điều chế các kim loại từ Al trở về trước thì người ta thường điện phân nóng chảy các hợp chất của chúng.

Chú ý:

- Quá trình chuyển các ion đến điện cực cathode còn có thể do khuếch tán, nên trong một số trường hợp tại cathode cũng xảy ra quá trình nhận electron của ion kim loại tồn tại dưới dạng anion. Khi đó các anion này đến điện cực cathode không phải do điện chuyển mà do khuếch tán.



- Trong quá trình điện phân, giá trị thế của cặp oxi hóa/khử có thể thay đổi phụ thuộc vào sự thay đổi nồng độ ion, trạng thái tồn tại của ion, mật độ dòng, pH,... Điều này có thể làm thay đổi trật tự nhận electron của các ion. Tuy nhiên, trong trường hợp đơn giản ta coi như có thể không chế sự thay đổi này. Do vậy, thứ tự nhận electron của các ion tại điện cực cathode vẫn phụ thuộc chủ yếu vào ($\varphi_{\text{cb}} + \eta_{\text{K}}$).

b) Phản ứng trên điện cực anode

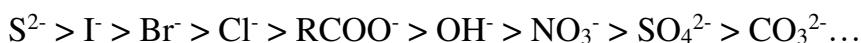
Các anion điện chuyển đến điện cực anode và tham gia vào quá trình nhường electron.

Thứ tự nhường electron của các anion tại điện cực anode phụ thuộc vào thế cân bằng và quá thế anode của ion đó:

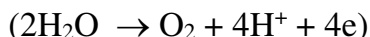
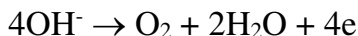
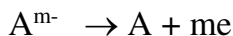
$$\varphi_{\text{A}} = \varphi_{\text{cb}} + \eta_{\text{A}} (\eta_{\text{A}} > 0)$$

φ_{A} càng nhỏ (càng âm) thì quá trình nhường electron của ion càng dễ và ngược lại.

Trong quá trình oxi hóa tại điện cực anode, thì ngoài quá trình nhường electron của các anion còn có quá trình nhường electron của ion OH^- (hoặc H_2O) của dung môi nước. Do vậy, quá thế thoát oxygen trên điện cực anode là đại lượng quan trọng ảnh hưởng đến thứ tự nhường electron. Vì quá thế thoát oxygen tương đối lớn nên tại điện cực anode, thứ tự nhường electron của anion như sau:



Các phản ứng nhường electron của anion A^{m-} và ion OH^- (môi trường kiềm) hay H_2O (môi trường axit hay trung tính):



Như vậy, trong quá trình điện phân dung dịch điện ly nước chỉ có các ion đứng trước ion OH^- mới nhường electron trên điện cực anode trước OH^- hay H_2O , còn các anion gốc axit có chứa oxygen rất khó nhường electron tại anode.

Chú ý: Vì ở điện cực anode xảy ra quá trình oxi hóa, nên các điện cực anode bằng kim loại thường dễ bị hòa tan hơn so với quá trình nhường electron của ion OH^- (hay H_2O). Do vậy, trong quá trình điện phân, điện cực anode được phân làm hai loại: Điện cực anode trơ (như Pt, C, PbO_2 ,...) và điện cực anode tan (các điện cực kim loại).

1.1.10. Các loại hệ điện phân

Khi điện phân nhiều bình điện phân, thì hệ điện phân được mắc theo hai loại:

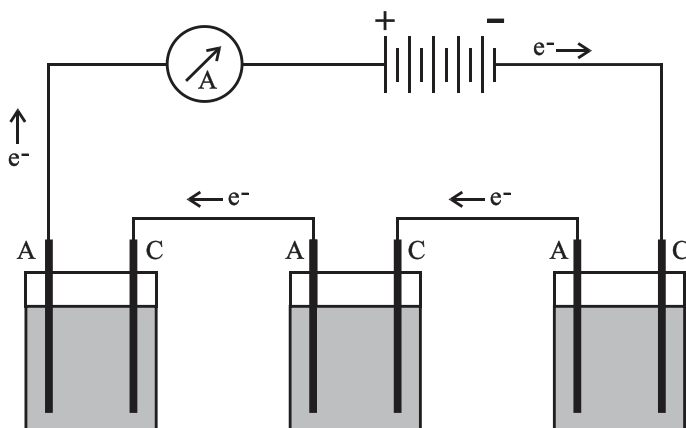
- Hệ điện phân mắc nối tiếp.
- Hệ điện phân mắc song song.

1.1.10.1. Hệ điện phân mắc nối tiếp

Sơ đồ hệ điện phân mắc nối tiếp được trình bày ở Hình 1.11.

Trong hệ điện phân mắc nối tiếp thì cường độ dòng điện của hệ điện phân bằng cường độ dòng điện đi qua các bình:

$$I = I_1 = I_2 = I_3 = \dots$$



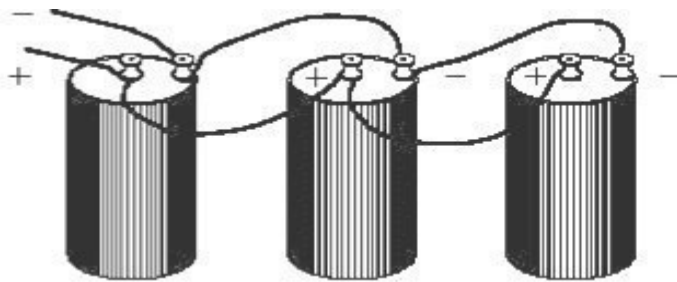
Hình 1.11. Hệ điện phân mắc nối tiếp [5]

1.1.10.2. Hệ điện phân mắc song song

Sơ đồ hệ điện phân mắc song song được trình bày ở Hình 1.12.

Trong hệ điện phân mắc song song thì cường độ dòng điện của hệ điện phân bằng tổng cường độ dòng điện đi qua các bình:

$$I = I_1 + I_2 + I_3 + \dots$$



Hình 1.12. Hệ điện phân mắc song song [5]

1.1.11. Định luật Faraday

1.1.11.1. Định luật Faraday thứ nhất

“Khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch chất điện ly (hay chất điện ly nóng chảy) thì khối lượng các chất thoát ra ở anode hay cathode tỷ lệ với điện lượng Q đi qua dung dịch (hay qua chất điện ly nóng chảy), tức là tỷ lệ với cường độ dòng I và thời gian t ”.

$$m = K \cdot Q = K \cdot I \cdot t \quad (1.15)$$

trong đó:

- m - khối lượng chất thoát ra trên một điện cực, tính theo gam;
- I - cường độ dòng tính theo ampe (A);
- t - thời gian điện phân (h);
- K - đương lượng điện hóa (g/A.h).

1.1.11.2. Định luật Faraday thứ hai

“Những lượng điện như nhau khi điện phân sẽ làm thoát ra những lượng tương đương các chất khác nhau”.

Để làm thoát ra một đương lượng gam một chất bất kỳ nào đó cần tiêu tốn một điện lượng là 96.500 Coulomb (1 C = 1 A.s); và 1F = 96.500 C = 26,8 A.h.

Ta có biểu thức chung cho định luật Faraday:

$$m = \frac{A}{n \cdot F} I \cdot t \quad (1.16)$$

Nếu t tính bằng giờ (h) thì F = 26,8 A.h và t tính bằng giây (s) thì F = 96.500 C.

A là khối lượng mol nguyên tử hay mol phân tử của chất.

1.2. Khái quát về tổng hợp điện hóa hữu cơ

12.1. Đặc điểm chung của phản ứng điện hóa hữu cơ

Từ thế kỷ 19, hai nhà khoa học Reynol và Irman đã biết sử dụng điện hóa vào việc tổng hợp các chất hữu cơ nhằm nâng cao hiệu suất phản ứng hữu cơ. Grothus đã quan sát được một hiện tượng lý thú: Khi điện phân indigo trắng trong môi trường kiềm, trên điện cực anode có cặn màu xanh. Cặn này mất đi khi đổi chiều dòng điện. Nhưng nguyên tắc của phản ứng khử và oxi hóa các hợp chất bằng phương pháp điện hóa chỉ được thiết lập từ sau phát hiện của Kolbe năm 1845 khi ông nghiên cứu việc thế chlorine bằng hydrogen trong acid chloromethanesulfonic.

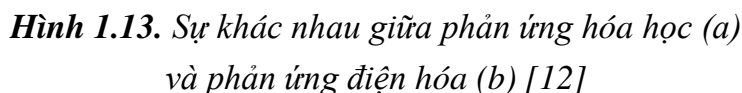
Trong những năm cuối thế kỷ 19 Gatterman, Haber và Tafel đã có công đóng góp rất nhiều vào việc nghiên cứu các quan hệ định lượng khi nghiên cứu phản ứng khử hợp chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa. Ngày nay phương pháp oxi hóa - khử điện hóa được sử dụng khá phổ biến ở nhiều nước để sản xuất các hợp chất hữu cơ có giá trị cao, đáp ứng nhu cầu cho các ngành dược phẩm, mỹ phẩm và công nghiệp hóa chất.

Phản ứng điện hóa hữu cơ có những đặc điểm sau:

- Phản ứng điện hóa thường là các phản ứng dị thể, trong đó các phản ứng oxi hóa và phản ứng khử xảy ra ở hai không gian khác nhau.
- Do các phản ứng điện hóa dùng tác nhân oxi hóa, khử là dòng điện một chiều nên phản ứng xảy ra mà không cần dùng tác nhân oxi hóa, khử bên ngoài.
- Sản phẩm của phản ứng điện hóa thường có độ tinh khiết cao, độ chọn lọc cao, dễ tách so với phản ứng hóa học; do đó cho phép hạ giá thành và nâng cao hiệu quả kinh tế, kỹ thuật của phản ứng tổng hợp các hợp chất hữu cơ.
- Phương pháp tổng hợp điện hóa các hợp chất hữu cơ có tính ưu việt hơn so với các phương pháp hóa học như tiết kiệm hóa chất, dễ điều khiển, phản ứng xảy ra trong điều kiện nhiệt độ và áp suất bình thường.

Khác với phản ứng hóa học xảy ra ở mọi điểm trong lòng phản ứng thì phản ứng điện hóa chỉ xảy ra trên ranh giới pha điện cực – dung dịch.

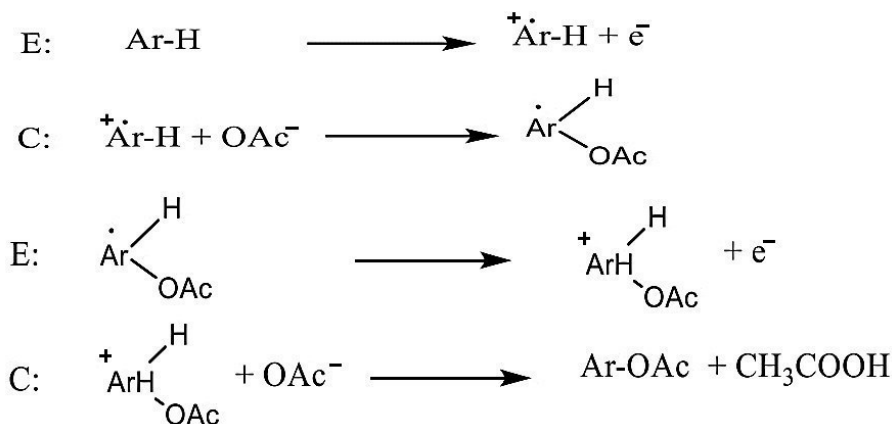
Lấy ví dụ phản ứng oxi hóa – khử giữa chất A và chất B. Hình 1.13a mô tả phản ứng khử chất oxi hóa B bằng chất khử A. Khi A và B tiến lại gần nhau và tạo ra một phức chất hoạt động thì A chuyển electron cho B để tạo thành C và D. Sự chuyển electron qua phức chất được gọi là chuyển electron bên trong quả cầu hoặc chuyển electron liên kết. Do đó, quá trình oxi hóa - khử hóa học đều xảy ra ở cùng một vị trí. Trong trường hợp phản ứng oxi hóa - khử điện hóa thì quá trình trao đổi electron xảy ra riêng biệt trên các điện cực dương và cực âm của hệ điện hóa (Hình 1.13b).



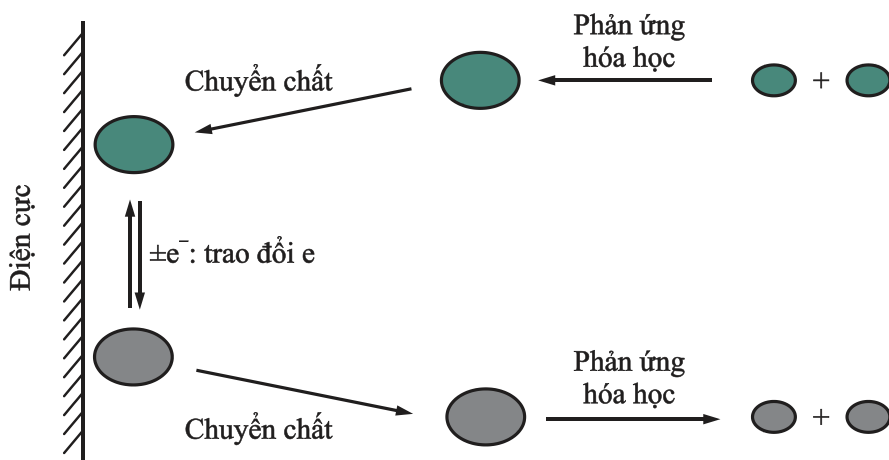
23

Cơ sở của quá trình hóa học (C) trong quá trình điện hóa là sự tham gia phản ứng của các chất trung gian được hình thành từ quá trình (E). Các chất trung gian này có thể tham gia phản ứng cộng, tách, phản ứng thế,... để tạo thành các sản phẩm có cấu trúc mong muốn. Sản phẩm cuối cùng tạo thành phụ thuộc vào dung môi, bản chất của chất điện ly, vật liệu điện cực, mật độ dòng hay thế điện cực, nhiệt độ, pH,...

Ví dụ cho một quá trình điện hóa xảy ra theo cơ chế E.C.E.C là phản ứng acetoxyl hóa hydrocarbon thơm như sau:



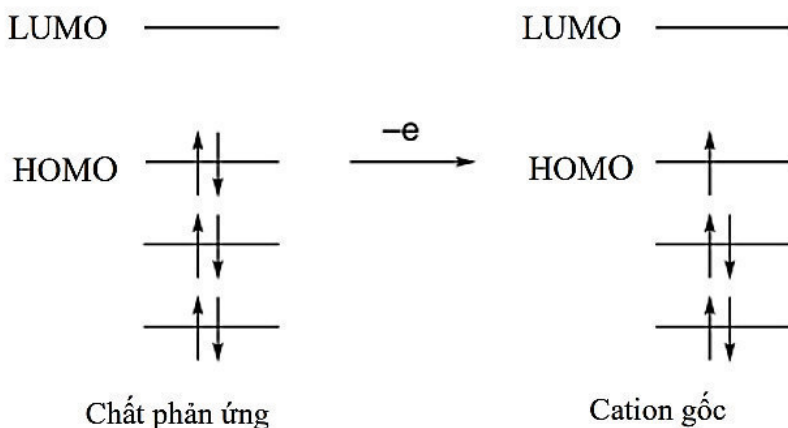
Sơ đồ chung cho quá trình điện hóa có thể được mô tả như Hình 1.14.



Hình 1.14. Sơ đồ chung cho quá trình tổng hợp các chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa

1.2.3. Orbital phân tử và sự chuyển electron trong điện hóa hữu cơ

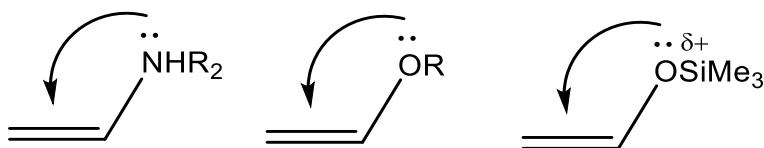
Từ quan điểm của orbital phân tử, sự oxi hóa điện hóa có thể được giải thích bằng cách chuyển electron từ orbital phân tử bị chiếm cao nhất HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) của phân tử chất phản ứng đến điện cực anode; còn quá trình khử điện hóa được giải thích bằng sự chuyển electron từ điện cực cathode sang orbital phân tử trống thấp nhất LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) của chất phản ứng, như được minh họa trong Hình 1.15.



Hình 1.15. Sơ đồ orbital phân tử cho sự chuyển electron

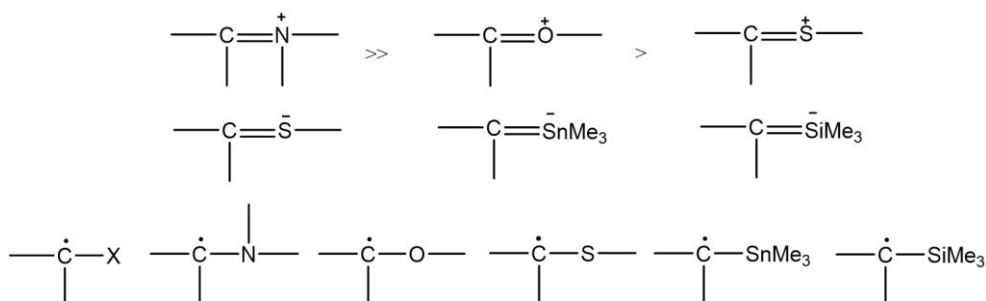
Trong trường hợp chất phản ứng là hydrocarbon thì sự chuyển electron xảy ra từ liên kết không no và liên kết σ của các hợp chất đến điện cực anode. Tuy nhiên, các hydrocarbon no thông thường hiếm khi tham gia phản ứng oxi hóa - khử điện hóa. Đối với các hợp chất có chứa các dị nguyên tố như N, S, O thì quá trình oxi hóa điện hóa dễ xảy ra hơn vì có sự chuyển electron từ các đôi electron chưa tham gia liên kết của các dị nguyên tố đến bề mặt điện cực.

Ngoài ra, tùy thuộc vào bản chất của dị nguyên tố (Z), mà liên kết C – Z và liên kết Z – Z có thể bị bẻ gãy ở cathode. Nhìn chung các olefin không được hoạt hóa thì rất khó bị oxi hóa; nhưng các olefin được hoạt hóa bởi các dị nguyên tố, ví dụ như enamines, enol ethers và silyl enol ethers (Hình 1.16), gọi là các olefin giàu electron, thì có thể oxi hóa giảm đáng kể và dễ bị oxi hóa điện hóa.



Hình 1.16. Các olefin giàu electron rất dễ bị oxi hóa

Hơn nữa, các dị nguyên tố còn có vai trò quan trọng trong việc làm bền vững các sản phẩm trung gian được tạo ra trong quá trình điện hóa (Hình 1.17). Ảnh hưởng này là đặc tính quan trọng của các dị nguyên tố trong phản ứng điện hóa hữu cơ.



Hình 1.17. Vai trò của các dị nguyên tố trong việc làm bền vững các sản phẩm trung gian của quá trình điện hóa

1.2.4. Phân loại phản ứng điện hóa hữu cơ

Phản ứng điện hóa hữu cơ có thể được phân thành các loại cơ bản sau:

1) Phản ứng chuyển đổi điện hóa các nhóm chức: Loại phản ứng này tương tự như phản ứng chuyển đổi nhóm chức bằng phương pháp hóa học. Trong phản ứng nhóm chức này bị oxi hóa hoặc bị khử để tạo thành nhóm chức khác, ví dụ $-\text{NO}_2$ thành $-\text{NHOH}$ hay $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{OH}$ thành $-\text{COOH}$ hay $-\text{CHO}$, CONH_2 thành $-\text{CH}_2\text{NH}_2$,...

2) Phản ứng thế điện hóa: Phản ứng thế điện hóa có thể xảy ra ở điện cực anode hay cathode.

Quá trình thế anode thường xảy ra với tác nhân nucleophil:





Ví dụ cho quá trình thể anode là phản ứng cyanat hóa hydrocarbon thơm:



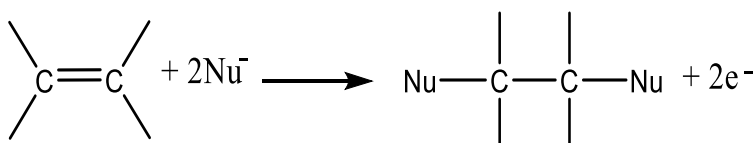
Quá trình thể cathode xảy ra với tác nhân electrophil:



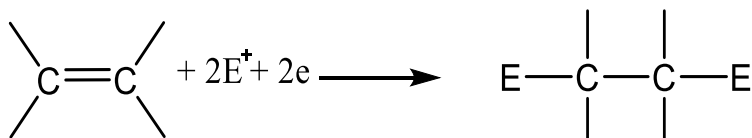
Trong đó electrophil có thể là H^+ , CO_2 , SO_2 ,...

3) Phản ứng cộng điện hóa:

Trong phản ứng cộng anode, hai nucleophil có thể được cộng vào một liên kết đôi và nhường ra 2 electron.



Phản ứng cộng trên điện cực cathode có thể xảy ra như sau:



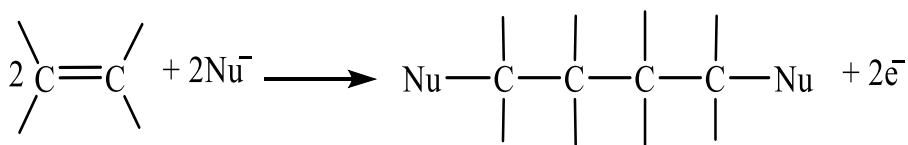
Phản ứng cộng điện hóa đóng vai trò quan trọng đối với các hợp chất hữu cơ không no.

4) Phản ứng tách điện hóa: Phản ứng tách điện hóa thường trái ngược với phản ứng cộng điện hóa.

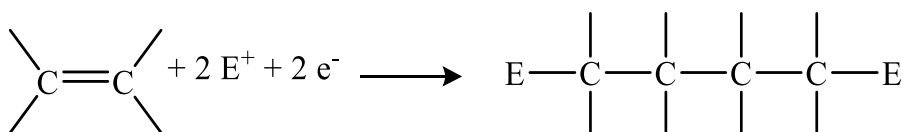
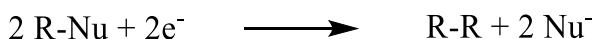
5) Phản ứng ghép đôi điện hóa:

Phản ứng ghép đôi điện hóa là phản ứng hữu ích nhất trong số các loại phản ứng điện hóa hữu cơ. Quá trình ghép đôi trên điện cực anot có thể xảy ra theo hai kiểu sau:





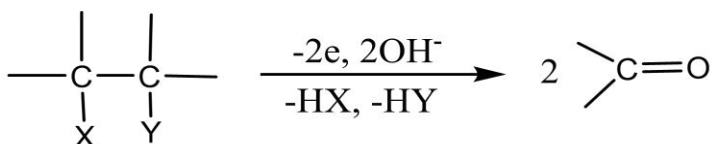
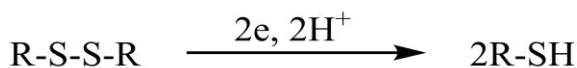
Ở điện cực cathode, các phản ứng ghép đôi có thể được thực hiện như trong các phương trình sau:



6) Phản ứng phân cắt điện hóa:

Thường không có sơ đồ chung cho các phản ứng phân cắt điện hóa. Trong nhiều trường hợp, chúng có thể được xem như là các quá trình thay thế; hoặc giống như quá trình phân tách điện hóa.

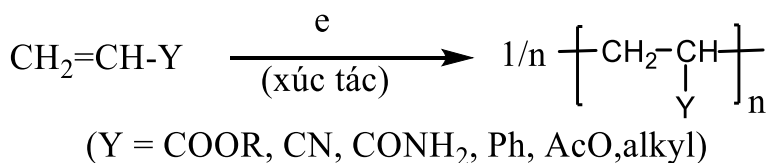
Ví dụ cho phản ứng phân cắt điện hóa:



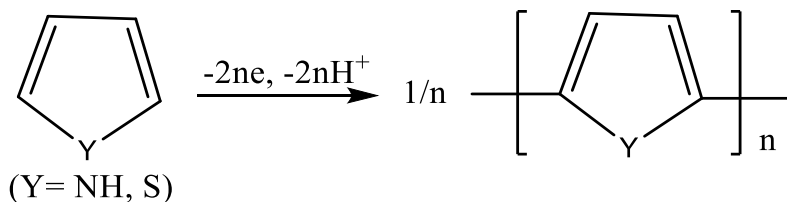
(X, Y = NR₂, RO)

7) Phản ứng polymer hóa

Phản ứng polymer hóa trên điện cực cathode thường xảy ra với các olefin hoạt hóa như sau:



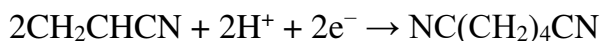
Phản ứng polymer hóa trên điện cực anode thường xảy ra với các hợp chất hữu cơ liên hợp có dị nguyên tố như pyrrole, thiophene,...



Nội dung ôn tập

1. Trình bày khái niệm điện cực, phản ứng điện cực và phương trình thế điện cực.
2. Trình bày cấu tạo của điện cực kim loại, điện cực kim loại – hợp chất khó tan. Cho ví dụ.
3. Trình bày khái niệm sự phân cực và quá thế. Cho biết ý nghĩa của quá thế trong các quá trình điện hóa.
4. Hãy cho biết các giai đoạn xảy ra trong quá trình tổng hợp điện hóa hữu cơ.
5. Hãy cho biết những ưu điểm của tổng hợp các hợp chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa so với các phương pháp hóa học khác.
6. Điện phân là một phương pháp trực tiếp có hiệu quả để thu nhận kim loại từ quặng của nó. Tuy nhiên, một số cặp ion kim loại/kim loại như Na^+/Na , Mg^{2+}/Mg và Al^{3+}/Al có thế điện cực chuẩn âm hơn nhiều so với thế khử của nước ở pH 7.0 (-0,42 V), cho thấy các kim loại này không thể thu được bằng phương pháp điện phân dung dịch muối của chúng. Hãy giải thích điều này và cho biết phản ứng xảy ra trong quá trình điện phân dung dịch của các muối này.
7. Cha mẹ thường phủ đồng lên những đôi giày đầu tiên của trẻ để lưu giữ chúng làm kỷ niệm. Một loại bột dẫn điện, chẳng hạn như than chì, được cọ xát trên giày, và sau đó đồng được mạ điện trên giày. Khối lượng đồng bám trên một chiếc giày là bao nhiêu nếu quá trình điện phân được thực hiện trong 60 phút ở cường độ dòng 1,2 A từ dung dịch CuSO_4 1,0 M?

8. Một trong những quá trình điện phân quan trọng nhất được sử dụng trong công nghiệp là quá trình khử điện hóa acrylonitrile (CH_2CHCN) thành adiponitrile [$\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$]. Sản phẩm sau đó được hydrogen hóa thành hexamethyldiamine [$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$], thành phần chính của một dạng nylon. Sử dụng quy trình này, công ty Monsanto sản xuất khoảng 200.000 tấn adiponitrile hàng năm. Phản ứng cathode trong hệ điện phân xảy ra như sau:



Tính tổng số kWh điện mà công ty Monsanto sử dụng mỗi năm trong quá trình này, giả sử điện thế đặt vào liên tục là 5,0 V và hiệu suất điện hóa là 50% ($1 \text{ kWh} = 3,6 \times 10^3 \text{ kJ}$).

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG ĐIỆN HÓA HỮU CƠ

MỤC TIÊU

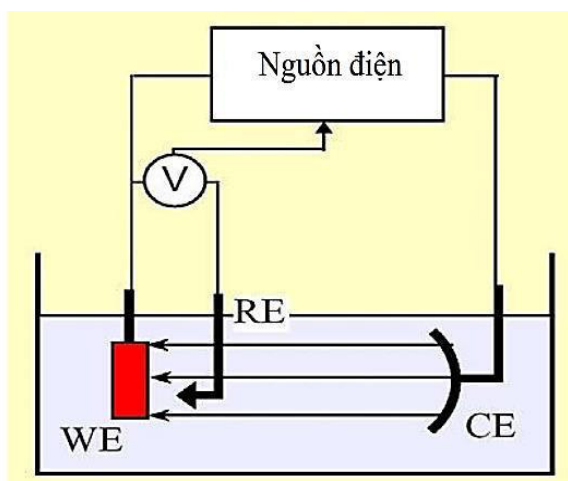
1. Trình bày các phương pháp nghiên cứu động học điện hóa như: phương pháp đo đường cong phân cực dòng - thế, phương pháp cực phổ, phương pháp dòng - thế tuần hoàn (cyclic voltammetry).
2. Trình bày phương pháp xác định năng lượng hoạt động hóa của phản ứng.

2.1. Đo đường cong phân cực dòng - thế

Đo đường cong phân cực dòng - thế là bước đầu tiên trong nghiên cứu điện hóa nhằm mục đích xác định thế xảy ra phản ứng điện hóa của hợp chất cần khảo sát.

Phép đo đường cong dòng - thế được tiến hành trong hệ đo gồm 3 điện cực: điện cực làm việc WE (Working Electrode), điện cực so sánh RE (Reference Electrode) và điện cực đối CE (Counter Electrode) (còn gọi là điện cực phụ AE: Auxiliary Electrode). Trong đó, thế được xác định giữa điện cực làm việc và điện cực so sánh; còn dòng điện lưu thông giữa điện cực làm việc và điện cực đối.

Sơ đồ hệ đo đường cong phân cực dòng - thế được trình bày ở Hình 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ hệ đo đường cong phân cực dòng - thế

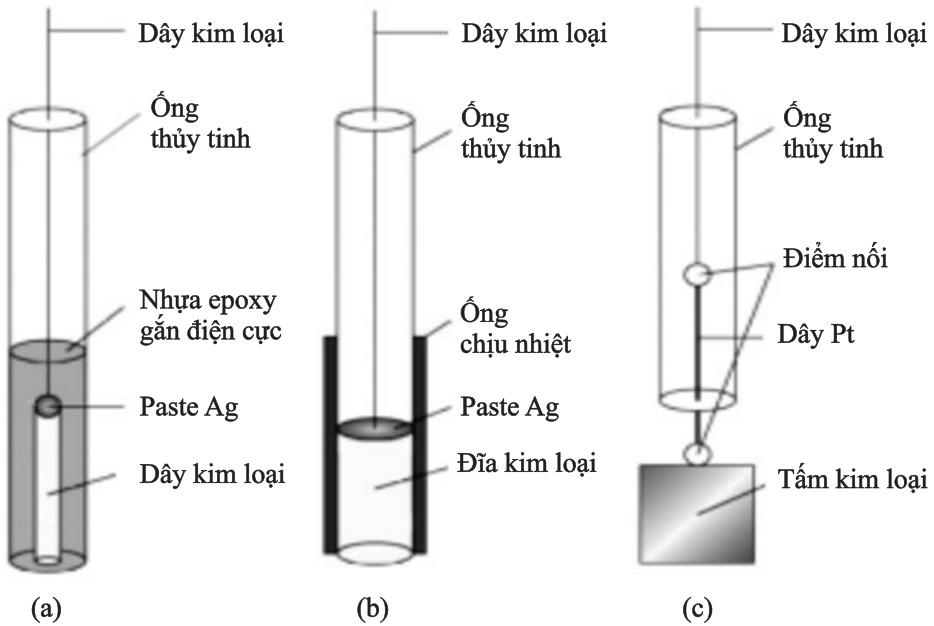
2.1.1. Điện cực làm việc

Vì phản ứng điện hóa xảy ra ở điện cực làm việc, nên việc lựa chọn điện cực làm việc rất quan trọng trong phép đo phân cực dòng - thế. Trong các dung dịch điện ly nước, thì phản ứng thoát hydrogen và thoát oxygen cần được xem xét khi lựa chọn vật liệu điện cực. Do vậy, điện cực cathode có quá thế hydrogen cao và điện cực anode có quá thế oxygen cao thường được lựa chọn cho các nghiên cứu đường cong phân cực dòng - thế trong dung dịch điện ly nước. Điện cực platin, vàng là những điện cực anode tốt vì có quá thế oxygen cao; trong khi đó thủy ngân, kẽm, chì là những điện cực cathode tốt vì có quá thế hydrogen cao. Tuy nhiên, vì có độc tính cao nên điện cực thủy ngân thường bị hạn chế sử dụng làm điện cực cathode.

Đối với quá trình nghiên cứu đường cong dòng - thế trong dung dịch điện ly không nước thì điện cực phổ biến được sử dụng là vàng, platin và carbon.

Điện cực làm việc có thể dưới dạng dây, đĩa hoặc dạng tấm. Kích thước điện cực khoảng vài cm^2 (đối với điện cực dạng tấm) hoặc vài μm đến vài cm đối với điện cực dạng đĩa. Các điện cực làm việc dạng rắn trong phép đo dòng - thế thường được gắn trong ống thủy tinh hoặc trong vật liệu polymer trơ như Teflon, Kel-F (poly-chlorotrifluoroethylene) hoặc PEEK (poly-etheretherketone). Dạng

điện cực làm việc phổ biến nhất được sử dụng là điện cực dạng đĩa (Hình 2.2a và b). Điện cực này thường có đường kính từ 1 μm đến 1 cm. Các điện cực làm việc bằng kim loại dạng tấm thường được nối với một dây chì (hoặc dây đồng) và phần dây được đưa vào ống thủy tinh hoặc vật liệu polymer trơ.

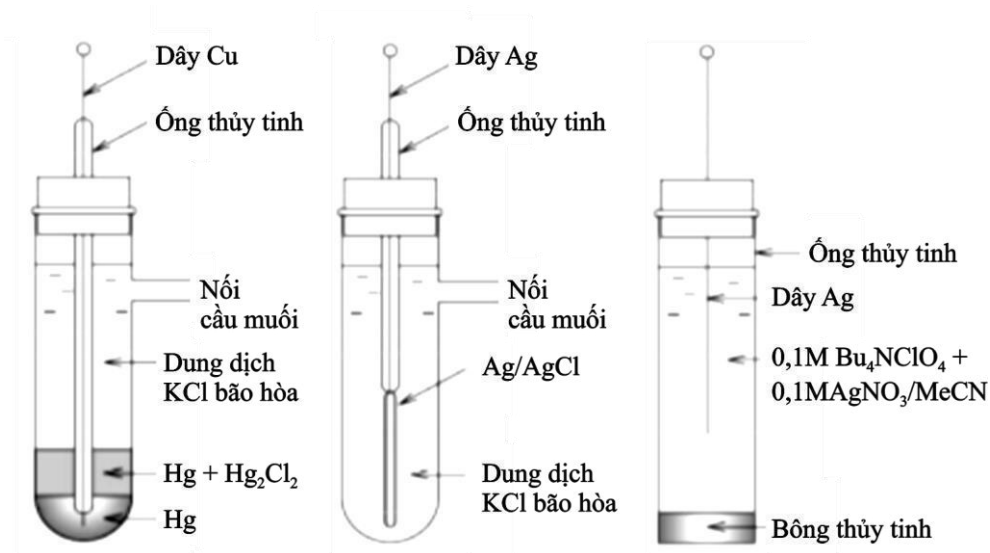


Hình 2.2. Một số mẫu điện cực làm việc (WE) trong phép đo dòng - thế [11]

Điện cực làm việc lý tưởng phải có tính chất điện hóa đồng nhất ở các lần đo. Yếu tố ảnh hưởng đến tính chất điện hóa của bề mặt điện cực là độ sạch của bề mặt, sự có mặt các chất bẩn trên bề mặt (kể cả dạng oxide của điện cực) và cấu trúc tế vi của điện cực. Trước khi tiến hành đo đường cong dòng - thế thì bề mặt điện cực phải được xử lý kỹ để sao cho bề mặt điện cực ở các lần đo là tương tự nhau. Việc xử lý điện cực có thể được thực hiện bằng các phương pháp đánh bóng bề mặt, nhúng điện cực vào dung môi hoặc các dung dịch để hoạt hóa điện cực hoặc có thể quét thế điện cực trong một vùng thế nào đó để làm sạch bề mặt điện cực.

2.1.2. Điện cực so sánh

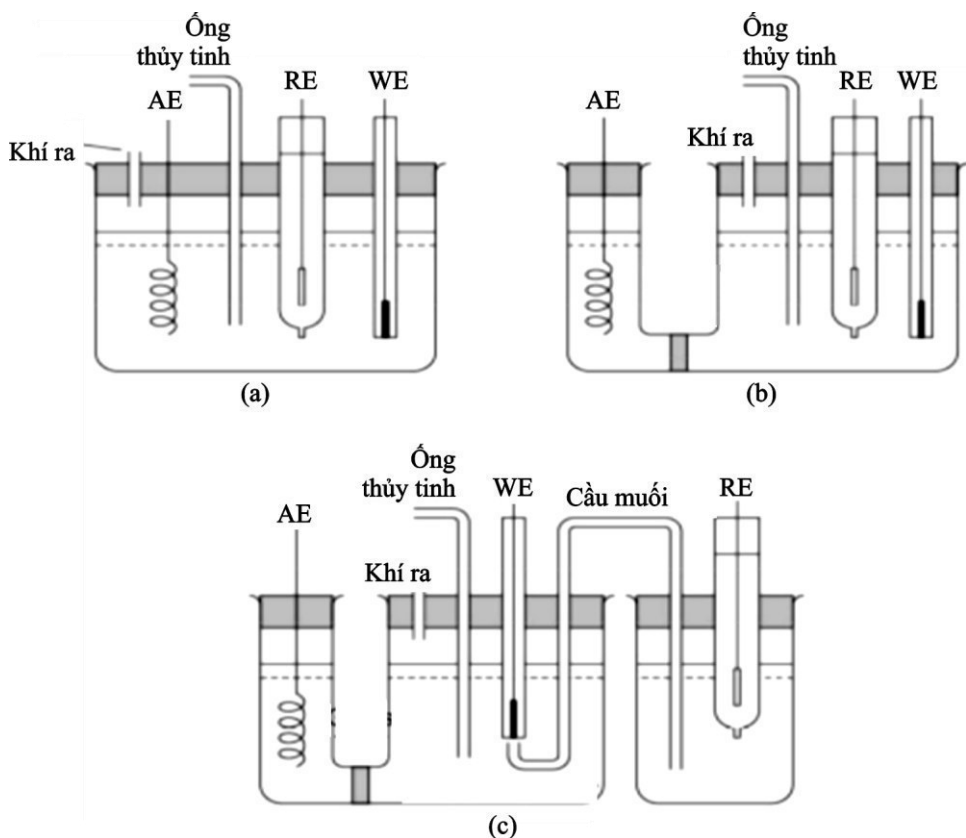
Điện cực so sánh phải thỏa mãn yêu cầu là thế phải ổn định và có tính lặp lại. Trong các dung dịch nước thì trước đây người ta dùng điện cực hydrogen tiêu chuẩn (SHE) làm điện cực so sánh. Tuy nhiên, trong thực tế thì hiện nay các phép đo điện hóa sử dụng điện cực calomel bão hòa (SCE) hay điện cực bạc - bạc chloride (Ag/AgCl) làm điện cực so sánh.



Hình 2.3. Một số mẫu điện cực so sánh [11]

Đối với các dung dịch không nước thì việc sử dụng các điện cực so sánh phức tạp hơn. Nếu sử dụng điện cực so sánh là calomel bão hòa hay điện cực bạc - bạc chloride thì không được nhúng trực tiếp các điện cực này vào dung dịch đo điện hóa, bởi vì lúc đó dung dịch sẽ bị nhiễm bẩn nước và chất điện ly (thường là KCl). Trong trường hợp này điện cực so sánh được đưa vào một ngăn riêng và có một cầu muối được sử dụng cho sự dẫn điện ion giữa điện cực làm việc và điện cực so sánh. Đầu mao quản của điện cực so sánh được nạp đầy dung dịch điện ly không nước và được nhúng vào dung dịch không nước. Nếu sử dụng điện cực so sánh hệ nước thì thế tiếp xúc lỏng - lỏng giữa dung dịch không nước và dung dịch nước phải được đưa vào tính toán. Để cải thiện tình trạng này, Ủy ban IUPAC về Điện hóa đã đề xuất

rằng cặp Fc^+/Fc nên được đo trong cùng một hệ tương tự và thế điện cực ghi được là giá trị thế so với thế tiêu chuẩn biểu kiến của hệ. Trong hệ đo này, dung môi tương tự như của dung dịch đang nghiên cứu được sử dụng làm dung môi bên trong điện cực so sánh. Điện cực Ag/Ag^+ là điện cực so sánh phổ biến được sử dụng trong các dung dịch không chứa nước, và nó có thể được sử dụng trong nhiều loại dung môi (Hình 2.3c).



Hình 2.4. Một số mẫu bình đo điện hóa [11]

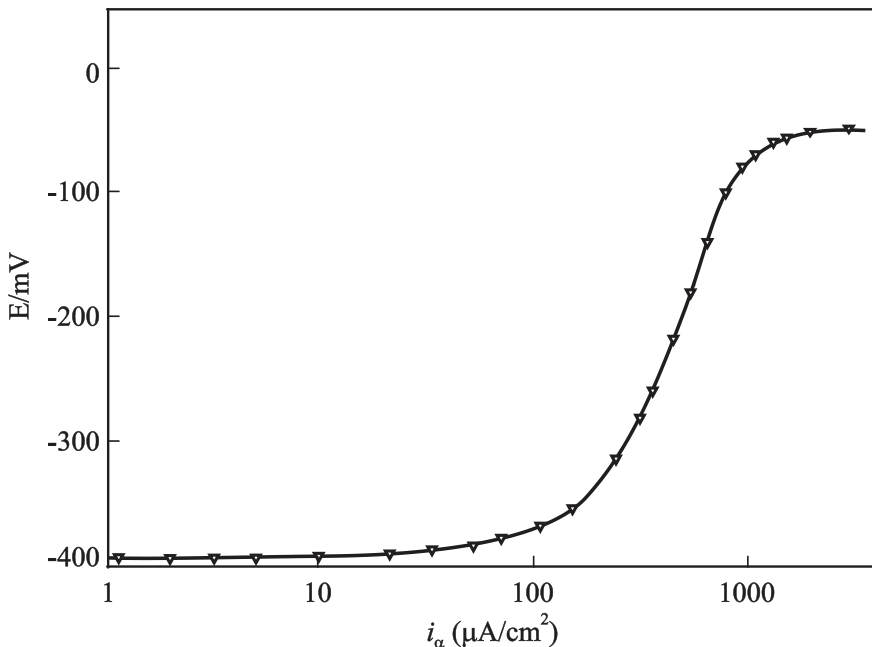
2.1.3. Điện cực phụ

Điện cực phụ (AE), còn được gọi là điện cực đối (CE), là một điện cực được sử dụng trong hệ điện hóa ba điện cực để đo đường cong dòng - thế, trong đó dòng điện đi qua giữa điện cực làm việc và điện cực phụ. Do đó, điện cực phụ hoạt động như điện cực cathode khi điện cực làm

việc hoạt động như một anode và ngược lại. Điện cực phụ thường có diện tích bề mặt lớn hơn nhiều so với điện cực làm việc để đảm bảo rằng bán phản ứng xảy ra ở điện cực phụ có thể xảy ra đủ nhanh để không hạn chế quá trình ở điện cực làm việc. Platin (ví dụ: dây Pt, tấm Pt) là một loại vật liệu tốt để làm điện cực phụ do tính bền cao trong các môi trường.

2.1.4. Kỹ thuật đo đường cong dòng - thế

Phép đo đường cong phân cực dòng - thế có thể được thực hiện theo phương pháp dòng tĩnh (Galvanostatic) hoặc thế tĩnh (Potentiostatic). Phương pháp này được áp dụng cho hệ điện hóa không cân bằng, ở đó tốc độ phản ứng điện hóa là nhỏ, do đó dòng trao đổi i_0 nhỏ, quá thế hoạt hóa lớn hơn nhiều quá thế nồng độ, các thông số điện hóa như hệ số chuyển α , dòng trao đổi i_0 , cũng như các hệ số Tafel b_a , b_c ,... được xác định dễ dàng từ các đoạn Tafel của đường cong phân cực. Trong trường hợp này khi cho qua hệ điện hóa một dòng điện có mật độ dòng đáng kể trong một thời gian khá dài thì nồng độ chất trên ranh giới điện cực – dung dịch cũng không bị thay đổi đáng kể.

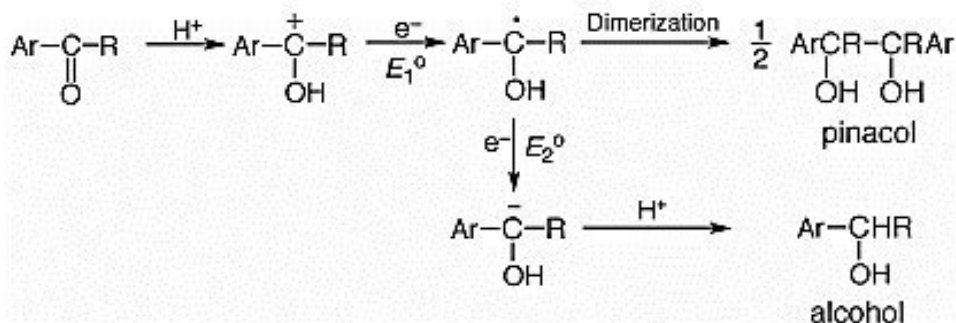


Hình 2.5. Đồ thị đường cong dòng - thế

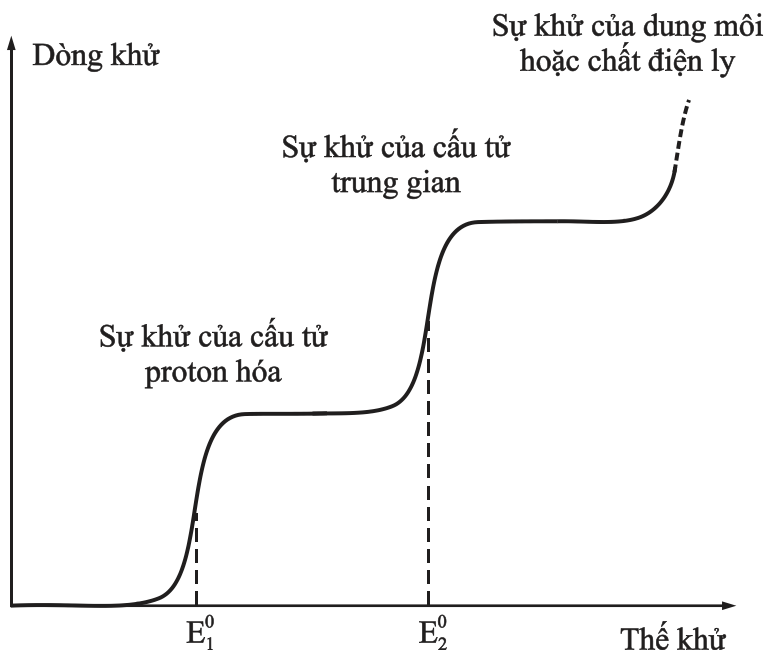
Trường hợp khi tốc độ phản ứng điện hóa là đáng kể (dòng trao đổi ion khá lớn) thì quá trình điện cực được xem là cân bằng (tốc độ phản ứng thuận và nghịch gần bằng nhau khi có dòng lưu thông). Khi đó bằng phương pháp dòng tĩnh hay thế tĩnh ta không đo được các thông số điện hóa của quá trình. Trong trường hợp này ta dùng phương pháp hồi phục hay còn gọi là phương pháp xung. Thực chất của phương pháp hồi phục là trong một thời gian cực ngắn (10^{-5} – 10^{-4} giây) nhờ một dòng xung điện vuông ta làm chuyển dịch thế cân bằng rồi giữ cố định thế này, đo biến thiên mật độ dòng theo thời gian. Phương pháp đo này gọi là phương pháp thế tĩnh xung. Phép đo được thực hiện nhờ một thiết bị chuyên dụng gọi là Potentiostat. Ngoài ra, ta có thể thực hiện phương pháp dòng tĩnh xung để đo thế theo thời gian nhờ thiết bị Gavanostat.

Đường cong phân cực dòng - thế còn có thể được ghi theo chế độ thế động (Potentiodynamic) hoặc dòng động (Galvanodynamic). Trong chế độ thế động, thế được quét tuyến tính theo thời gian và ghi lại nhờ thiết bị Potentiometer. Tốc độ quét thế hay dòng được chọn tùy thuộc vào mục đích của phép đo và có thể thay đổi trong một giới hạn rộng.

Vì các phản ứng điện hóa hữu cơ thường xảy ra qua nhiều giai đoạn và theo nhiều cách khác nhau, nên phương pháp đo đường cong phân cực dòng - thế còn có thể cho ta biết được các giai đoạn xảy ra của phản ứng điện hóa dựa vào sự xuất hiện của các thế. Từ đó có thể cho phép ta tiến hành điện phân các chất ở các thế khác nhau để thu được các sản phẩm mong muốn. Ví dụ quá trình điện phân các hợp chất aldehyde hoặc ketone trong môi trường acid có thể thu được 2 loại sản phẩm như alcohol và pinacol như sau:



Đường cong phân cực dòng - thế của quá trình khử điện hóa này được trình bày ở Hình 2.6.



Hình 2.6. Đường cong dòng - thế của quá trình khử hợp chất carbonyl thơm

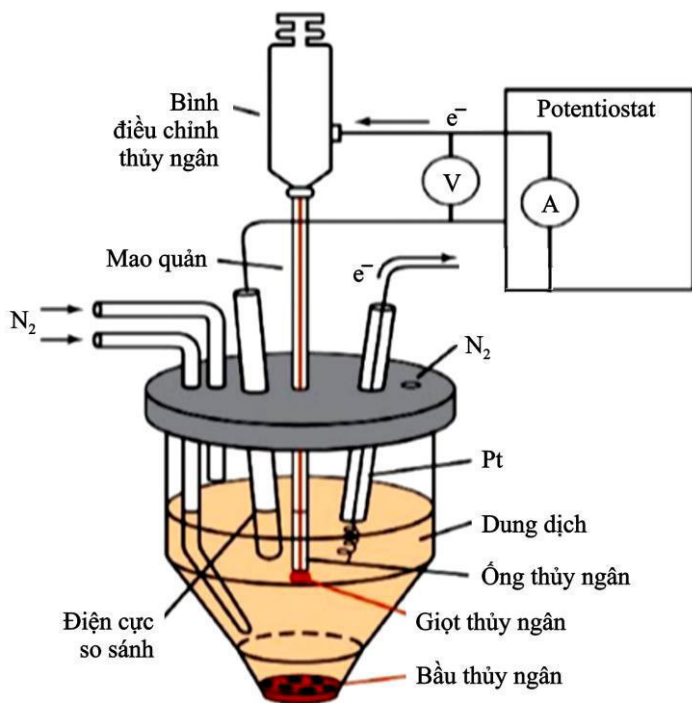
Từ đường cong dòng - thế thấy rằng, sóng thứ nhất ứng với quá trình khử 1 electron của sản phẩm proton hóa để tạo thành gốc trung gian tương ứng. Trong khi đó sóng thứ hai ứng với quá trình khử 1 electron thứ hai của gốc trung gian để tạo thành alcohol. Do đó, nếu thế của điện cực làm việc được giữ ở thế E_1^0 trong điều kiện điện phân thế không đổi thì quá trình khử 1 electron của nhóm carbonyl sẽ xảy ra và ta thu được sản phẩm là pinacol. Còn nếu thế của điện cực làm việc được giữ ở thế E_2^0 thì sự khử 2 electron và khử 1 electron sẽ xảy ra, khi đó ta có thể thu được đồng thời cả hai sản phẩm alcohol và pinacol.

2.2. Phương pháp cực phổ

2.2.1. Cơ sở của phương pháp cực phổ

Phương pháp cực phổ do nhà Bác học người Tiệp Khắc là Jaroslav Heyrovsky phát minh năm 1922 và dựa trên quá trình phân cực ở

cathode Hg. Nội dung của phương pháp là theo dõi sự biến đổi giữa cường độ dòng và thế trong quá trình điện phân trên điện cực giọt Hg (DME: Dropping Mercury Electrode). Điện cực giọt thủy ngân bao gồm 1 mao quản nối với bình chứa thủy ngân. Tốc độ chảy của giọt thủy ngân được điều chỉnh chính xác bằng việc thay đổi chiều cao của bình chứa thủy ngân và thường có tốc độ khoảng 20 giọt/phút. Đặc điểm quan trọng của DME là bề mặt điện cực luôn sạch khi mỗi giọt thủy ngân được tạo ra. Phương pháp cực phổ được tiến hành trong điều kiện dung dịch không khuấy và dưới điều kiện đó chất phản ứng chuyển đến điện cực bằng sự khuếch tán; đồng thời loại bỏ sự chuyển chất đến điện cực bằng các hiện tượng đối lưu và điện chuyển.



Hình 2.7. Sơ đồ thiết bị phân tích cực phổ [5]

Trong thiết bị cực phổ thì DME là điện cực phân cực có thể đóng vai trò là điện cực cathode hoặc anode. Còn lớp thủy ngân đóng vai trò như điện cực phụ và là điện cực anode nếu DME là cathode hoặc ngược lại. Điện cực phụ là điện cực không phân cực.

Điện cực phụ lớp Hg có diện tích lớn gấp 100 lần diện tích DME.

Khi điện phân, điện áp E đặt vào 2 cực là: $E = \varphi_A - \varphi_K + IR$

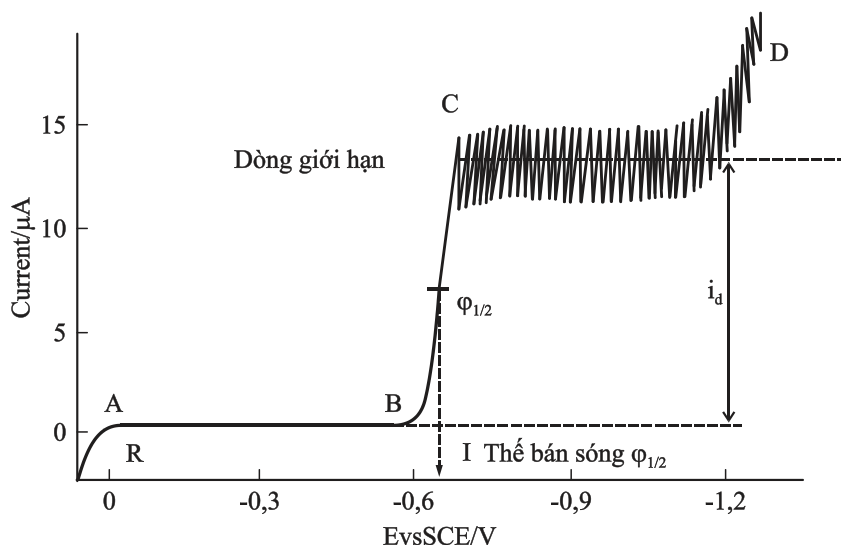
R là điện trở thuần dung dịch chất điện ly. Do nồng độ chất điện ly nền rất lớn nên điện trở R rất bé và độ giảm thế IR rất nhỏ có thể bỏ qua.

Cường độ dòng điện phân rất bé, khoảng $10^{-6}A$ nên mật độ dòng anode rất nhỏ. Khi thay đổi điện áp E trong giới hạn nhất định, mật độ dòng anode coi như không đổi, do đó thế φ_A coi như không đổi.

Trái lại diện tích của điện cực cathode rất bé nên mật độ dòng cathode rất lớn; vì vậy coi như điện áp E tác dụng chủ yếu cho quá trình phân cực cathode.

Phương pháp cực phổ được sử dụng để nghiên cứu phản ứng của các chất hữu cơ trên các điện cực; nghiên cứu động học và cơ chế các quá trình điện cực.

Đường cong dòng - thế cực phổ cho quá trình khử hay oxi hóa của chất phản ứng cho thấy dòng tăng khi thế của điện cực giọt thủy ngân tăng trong vùng thế mà ở đó chất phản ứng tham gia phản ứng điện hóa. Vùng thế mà trong đó dòng tăng lên gọi là sóng cực phổ (Hình 2.8).



Hình 2.8. Cực phổ đồ cho phản ứng thuận nghịch: $O + ne \rightleftharpoons R$

Hai vấn đề có liên quan đến sóng cực phổ, thế bán sóng ($E_{1/2}$) và dòng giới hạn (i_L) là vấn đề lý thuyết và kinh nghiệm trong nghiên cứu các quá trình điện hóa ở điện cực giọt thủy ngân. Thế bán sóng là thế của DME mà ở đó dòng bằng $1/2$ dòng giới hạn.

Đối với phản ứng thuận nghịch: $O + ne \rightleftharpoons R$, trong đó không có các phản ứng ứng hóa học trước và sau quá trình chuyển điện tích, dòng giới hạn bị khống chế bởi sự khuếch tán chất phản ứng đến bề mặt điện cực và do đó còn gọi là dòng khuếch tán (i_d). Phương trình Inkovic cho dòng khuếch tán ở DME như sau như sau:

$$I_d = 607n \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot D_O^{1/2} \cdot O^b \quad (2.1)$$

trong đó:

- n - số electron tham gia phản ứng;
- m - tốc độ chảy của thủy ngân (mg/s);
- t - thời gian rơi của giọt (s);
- D_O - hệ số khuếch tán của chất phản ứng (cm^2/s);
- O^b - nồng độ trong lòng dung dịch của O (mM/L).

Thế bán sóng cho quá trình thuận nghịch (được khống chế bởi quá trình chuyển chất) có thể liên quan đến E^0 (thế điện cực chuẩn) cho phản ứng ở dạng phương trình Nernst:

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{D_O}{D_R} - \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{f_R}{f_O} \quad (2.2)$$

trong đó:

- R - hằng số khí;
- T - nhiệt độ tuyệt đối;
- n - số electron trao đổi;
- F - hằng số Faraday;
- D_O, D_R - hệ số khuếch tán của dạng oxi hóa và khử;
- f_O, f_R - hệ số hoạt độ.

Khi hệ số khuếch tán và hệ số hoạt độ của dạng oxi hóa và dạng khử bằng nhau thì $E_{1/2} = E^0$, và $E_{1/2}$ khi đó sẽ liên quan đến năng lượng tự do Gibbs bằng phương trình:

$$E_{1/2} = \frac{\Delta G^0}{nF} \quad (2.3)$$

Phương trình (2.3) là cơ sở cho sự hình thành mối quan hệ giữa phương pháp cực phổ và nhiệt động học.

Đối với quá trình điện hóa bất thuận nghịch thì giai đoạn chuyển điện tích quyết định tốc độ phản ứng điện cực hơn giai đoạn chuyển chất. Phương trình thể bán sóng tương ứng là:

$$E_{1/2} = E^0 - RT/\alpha nF \ln 0,866k^0(t_1 - D_O)^{1/2} \quad (2.4)$$

trong đó:

k^0 - hằng số tốc độ phản ứng dị thể ở điện cực tại E^0 ;

α - hệ số chuyển;

t_1 - thời gian rơi của giọt.

Dòng cho quá trình bất thuận nghịch được đưa ra bởi phương trình sau:

$$\ln \left[\frac{i}{(i_d - i)} \right] = \ln \left(\frac{0.87k^0 t^{1/2}}{D_O^{1/2}} \right) - \left(\frac{\alpha nF}{RT} \right) E \quad (2.5)$$

trong đó i_d là dòng giới hạn tại thế rất âm và khi đó tốc độ chuyển điện tích rất nhanh nên quá trình phản ứng bị khống chế bởi giai đoạn chuyển chất.

Đồ thị quan hệ của $\frac{RT}{F} \ln \frac{i}{i_d - i}$ so với E là đường tuyến tính với độ dốc αn .

Có bốn loại dòng giới hạn thường xuất hiện trong cực phổ hữu cơ, gồm:

- (a) Dòng khuếch tán (i_d) bị giới hạn bởi tốc độ chuyển chất của chất phản ứng đến bề mặt điện cực.
- (b) Dòng động học (i_k) bị giới hạn bởi một giai đoạn hóa học xảy ra trước giai đoạn điện hóa.
- (c) Dòng xúc tác (i_c) bị giới hạn bởi ảnh hưởng xúc tác của chất xúc tác không hoạt động điện hóa.
- (d) Dòng hấp phụ (i_a) được gây nên bởi sự hấp phụ của dạng oxy hóa hoặc dạng khử của chất phản ứng ở bề mặt điện cực giọt thủy ngân.

Dòng giới hạn của cực phổ có thể được đặc trưng bởi các trường hợp sau:

- (1) Sự phụ thuộc của dòng giới hạn i_L vào nồng độ chất phản ứng.
- (2) Sự phụ thuộc của dòng giới hạn i_L vào chiều cao của cột thủy ngân.

Dòng giới hạn i_d và i_k tăng tuyến tính theo sự tăng nồng độ. Dòng khuếch tán i_d phụ thuộc vào $\sqrt{h}$; trong khi đó dòng động học i_k không phụ thuộc vào chiều cao h . Dòng hấp phụ tăng tuyến tính theo h . Dòng xúc tác i_c không phụ thuộc vào h .

2.2.2. Ứng dụng phương pháp cực phổ trong nghiên cứu phản ứng điện hóa hữu cơ

Do có quá thế hydrogen cao nên DME được sử dụng thích hợp cho nghiên cứu quá trình khử cathode. Tuy nhiên, do thế hòa tan anode của thủy ngân thấp nên DME bị hạn chế trong nghiên cứu quá trình oxy hóa anode.

Trong nghiên cứu động học điện hóa thì phương pháp cực phổ cũng là một trong các phương pháp thường được sử dụng. Từ cực phổ đồ người ta xác định thế bán sóng và dòng giới hạn. Thế bán sóng đo được trong dung dịch điện ly được lựa chọn sẽ là một thông số quan trọng giúp xác định giá trị thế sẽ được áp dụng trong quá trình điện phân bằng phương pháp thế không đổi đối với dung dịch nghiên cứu. Giá trị dòng giới hạn cung cấp thông tin về số electron tham gia trong phản

ứng khử điện hóa. Nếu phổ đồ cho thấy có nhiều sóng cực phổ xuất hiện, thì điều này cho thấy có nhiều giai đoạn điện hóa nối tiếp xảy ra.



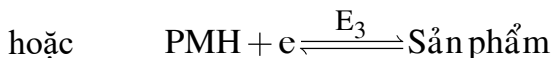
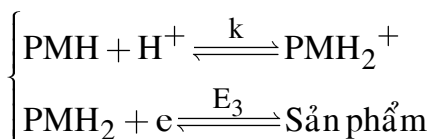
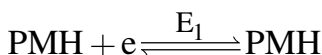
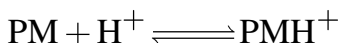
Trong dung dịch nước hoặc trong các môi trường acid khác, $E_{1/2}$ không chỉ phụ thuộc vào E^0 mà còn phụ thuộc vào hoạt độ proton. Do vậy, đối với phản ứng thuận nghịch chung: $O + ne + mH^+ \rightleftharpoons R$ thì sự phụ thuộc của $E_{1/2}$ vào pH được đưa ra bởi phương trình sau:

$$E_{1/2} = E_{1/2}^0 - \frac{0.059m}{n} \text{pH} \quad (2.6)$$

trong đó $E_{1/2}^0$ là thế bán sóng ở pH = 0.

Do đó, người ta thường ghi cực phổ đồ trong khoảng pH tương đối lớn khi nghiên cứu phản ứng khử cathode trong môi trường acid.

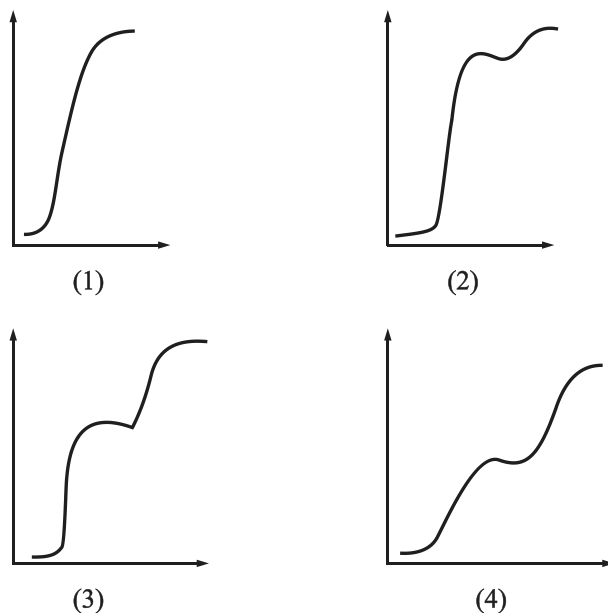
Quá trình khử phthalimide (PM) trong dung dịch đệm của dung môi nước là một ví dụ về sự ảnh hưởng của pH đến hai giai đoạn chuyển điện tích sau:



Tốc độ proton hóa của PMH phụ thuộc vào pH. Ở pH thấp, giai đoạn này nhanh. Sự khử của PMH_2^+ (E_2) xảy ra dễ dàng hơn sự chuyển điện tích PMH^+ (E_1), do đó ở pH thấp, phổ của sự khử xuất hiện như sóng đơn 2 electron. Ở các giá trị pH cao hơn, k nhỏ và các quá trình

proton hóa không xảy ra. Vì PMH khó bị khử (E_3) hơn chất phản ứng PM nên phổ chỉ xuất hiện 2 sóng đơn 1e. Ở các giá trị pH trung gian, chiều cao của sóng thứ nhất tỷ lệ nghịch với pH.

Cực phổ đồ cho quá trình khử của PM ở các pH khác nhau được trình bày ở Hình 2.9.



Hình 2.9. Cực phổ đồ của sự khử phthalimide ở các giá trị pH:

(1) 4; (2) 5,5; (3) 6; (4) 7,5

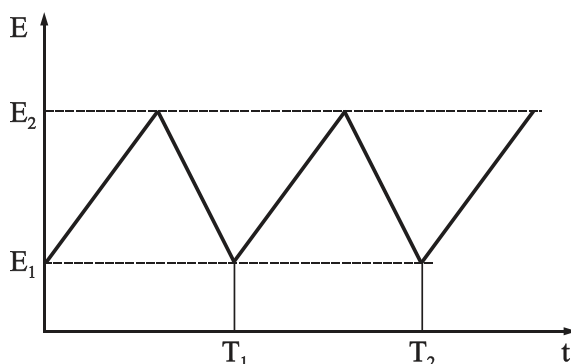
2.3. Phương pháp dòng - thế tuần hoàn

Phương pháp đo dòng - thế tuần hoàn (cyclic voltammetry: CV) còn gọi là phương pháp volt - ampe vòng quét xung tam giác là phương pháp điện hóa hiện đại được sử dụng để nghiên cứu tính chất điện hóa cũng như động học và cơ chế phản ứng của chất phản ứng trên các loại điện cực khác nhau. Trong phương pháp dòng - thế tuần hoàn, thế điện cực được thay đổi liên tục từ E_1 đến E_2 hoặc ngược lại từ E_2 tới E_1 với tốc độ biến đổi thế V theo chu kỳ:

$$E_2 = E_1 - vt$$

với v là tốc độ quét thế (mV/s).

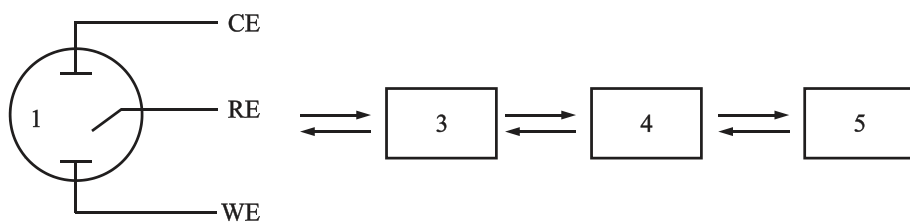
Quá trình quét thế được mô tả như Hình 2.10.



Hình 2.10. Sơ đồ quét thế trong phương pháp dòng - thế tuần hoàn

Cũng như các phương pháp đo đường cong dòng - thế khác, phương pháp CV sử dụng hệ điện hóa gồm 3 điện cực: điện cực làm việc (WE), điện cực đối (CE) và điện cực so sánh (RE). Trong phương pháp CV, một potentiostat được sử dụng để quét tuyến tính thế giữa điện cực làm việc và điện cực so sánh cho đến khi đạt đến giá trị đã được đặt trước và sau đó thế được quét ngược trở lại. Quá trình quét thế có thể được lặp lại nhiều lần và sự thay đổi của dòng giữa điện cực làm việc và điện cực phụ được ghi lại theo thời gian thực. Kết quả thu được của phép đo được thể hiện trên đường cong cyclic voltammogram.

Sơ đồ khối của phương pháp dòng - thế tuần hoàn điều khiển bằng máy vi tính được biểu diễn ở Hình 2.11.



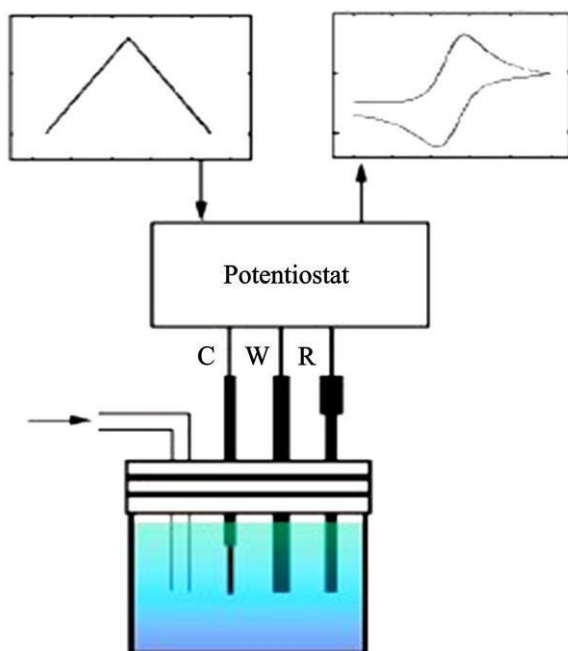
(1) Bình điện hóa; (2) Potentiostat

(3) Bộ biến đổi tín hiệu tương tự thành tín hiệu số (ADC) và tín hiệu số thành tín hiệu tương tự (DAC)

(4) Máy vi tính; (5) Bộ phận lưu trữ thông tin

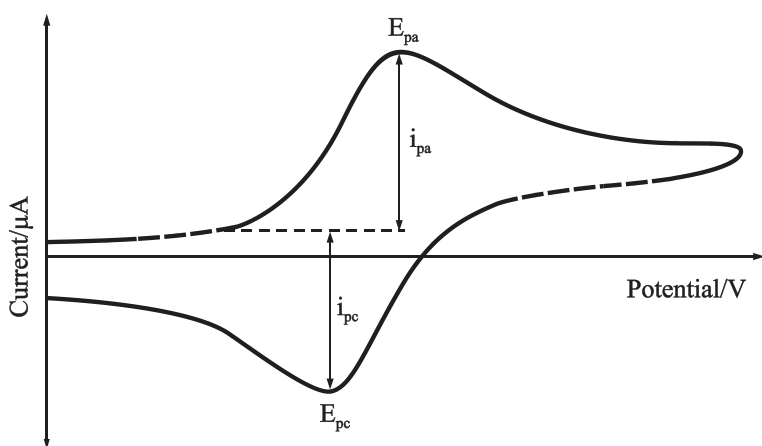
CE: điện cực phụ, WE: điện cực làm việc, RE: điện cực so sánh

Hình 2.11. Sơ đồ khối của phương pháp đo dòng - thế tuần hoàn



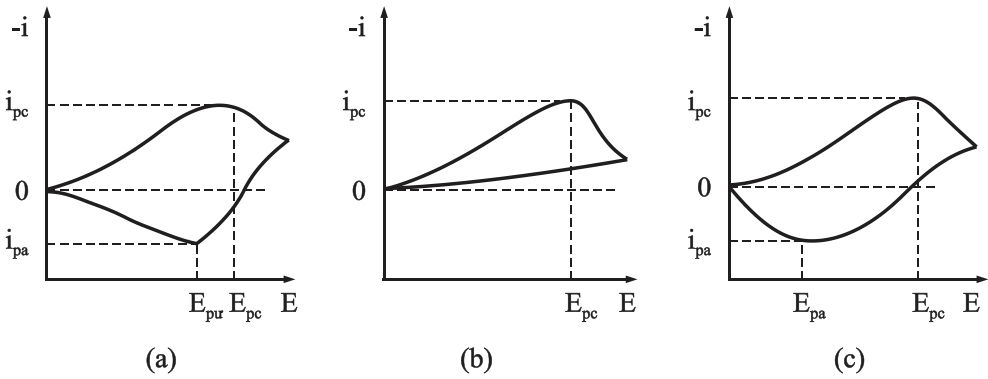
Hình 2.12. Hệ đo điện hóa của phương pháp dòng – thế tuần hoàn [9]

Đường biểu diễn dòng (i) theo thế (E) là đường cong có đỉnh (pic) đặc trưng cho từng quá trình khử hoặc oxi hóa. Từ mối quan hệ dòng - thế, có thể xác định được tính chất của các quá trình đã xảy ra trên điện cực.



Hình 2.13. Dạng đường cong dòng - thế của phương pháp dòng - thế tuần hoàn

Có ba dạng đường cong dòng - thế tuần hoàn tương ứng được minh họa ở Hình 2.14.



Hình 2.14. Các dạng đường cong tiêu biểu của phương pháp dòng - thế tuần hoàn

(a) Quá trình điện hóa thuận nghịch

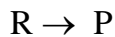
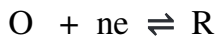
(b) Quá trình điện hóa bất thuận nghịch

(c) Quá trình điện hóa kết hợp với quá trình hóa học

- Nếu $(E_{pa} - E_{pc}) \leq 0,058/n$ (V) thì quá trình xảy ra là quá trình điện hóa thuận nghịch:



- Nếu $(E_{pa} - E_{pc}) > 0,058/n$ (V) thì quá trình xảy ra gồm quá trình điện hóa kèm theo quá trình hóa học:



Đối với các quá trình điện hóa thuận nghịch và có sự khuếch tán tuyến tính, Randle và Sevcik đã đưa ra mối quan hệ giữa dòng cực đại và các thông số thực nghiệm như sau:

$$i_p = 2,687 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C_o \cdot v^{1/2} \quad (2.7)$$

trong đó:

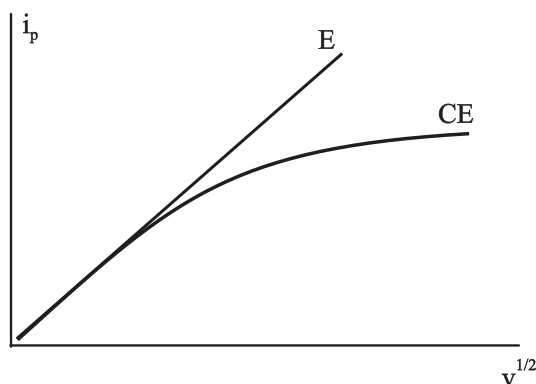
- v - tốc độ quét thế (V/s);
- n - số electron trao đổi;
- A - diện tích điện cực (cm^2);
- C_0 - nồng độ ban đầu chất phản ứng (mol/L);
- D - hệ số khuếch tán (cm^2/s).

Nếu quá trình điện hóa là bất thuận nghịch thì mối quan hệ giữa dòng cực đại và các thông số thực nghiệm tuân theo phương trình Nicholson - Shain như sau:

$$i_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C_0 \cdot v^{1/2} \cdot \alpha \quad (2.8)$$

ở đây α là hệ số chuyển.

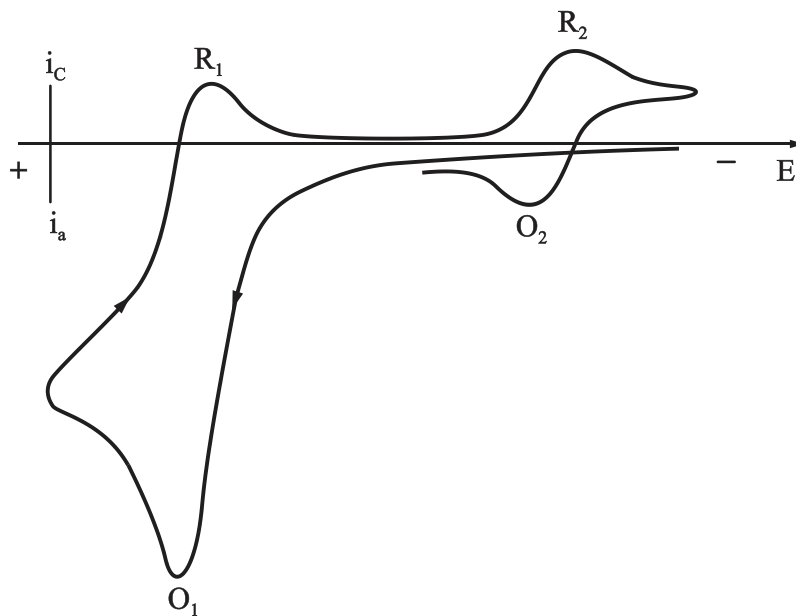
Trong cả hai trường hợp trên, khi tất cả các thông số khác, ngoại trừ v , được giữ cố định thì i_p phụ thuộc tuyến tính vào $v^{1/2}$. Nếu quá trình điện hóa có kèm theo phản ứng hóa học thì mối quan hệ giữa i_p và $v^{1/2}$ không còn là hàm tuyến tính.



Hình 2.15. Đồ thị quan hệ của $i_p - v^{1/2}$ của cơ chế E và CE

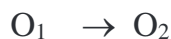
Phương pháp dòng - thế tuần hoàn được sử dụng để nghiên cứu tính chất điện hóa cũng như động học và cơ chế của các phản ứng điện hóa. Bằng phương pháp này, người ta có thể xác định được khoảng thế xảy ra quá trình oxi hóa hoặc khử các chất, tính chất thuận nghịch hay bất thuận nghịch của phản ứng điện hóa...

Đường cong dòng - thế tuần hoàn cũng có thể xuất hiện nhiều pic oxi hóa và khử của chất tham gia phản ứng và cho biết các giai đoạn của phản ứng điện hóa.



Hình 2.16. Đường cong dòng - thế tuần hoàn của phản ứng thuận nghịch $R \rightleftharpoons O + ne$ được kèm theo phản ứng hóa học $O \rightarrow O'$

Cơ chế cho phản ứng điện hóa của dạng đường cong dòng - thế trên như sau:



Nicholson - Shain đã phân loại một số cơ chế của phản ứng như sau:

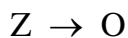
1. Phản ứng điện hóa thuận nghịch:



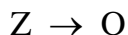
2. Phản ứng điện hóa bất thuận nghịch:



3. Phản ứng hóa học xảy ra trước phản ứng điện hóa bất thuận nghịch:



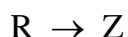
4. Phản ứng hóa học xảy ra trước phản ứng điện hóa bất thuận nghịch:



5. Phản ứng điện hóa thuận nghịch kèm theo phản ứng hóa học bất thuận nghịch:



6. Phản ứng điện hóa thuận nghịch kèm theo phản ứng hóa học bất thuận nghịch:



7. Phản ứng xúc tác với phản ứng điện hóa thuận nghịch:



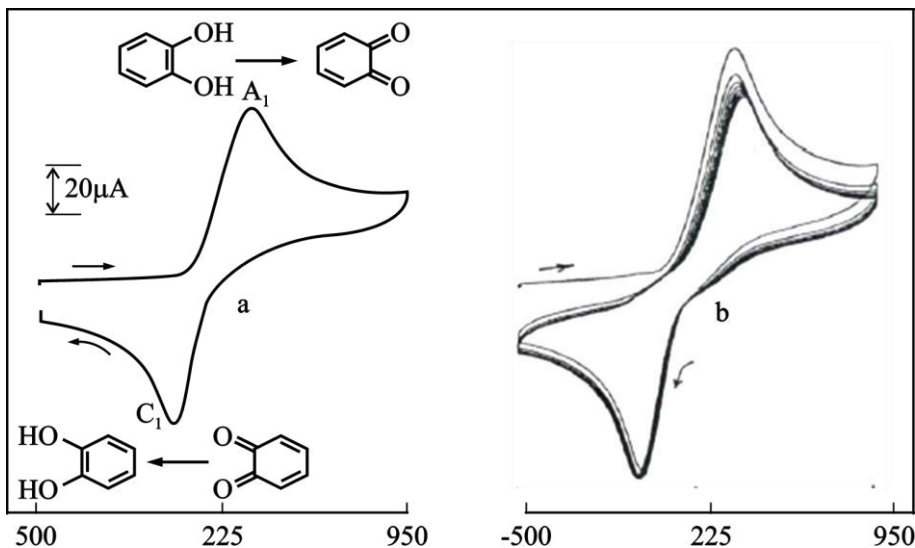
8. Phản ứng xúc tác với phản ứng điện hóa bất thuận nghịch:



Dựa vào tiêu chuẩn Nicholson - Shain thông qua việc xây dựng đồ thị $(i_p - v^{1/2})$, $(i_p/v^{1/2} - v)$ cho phép ta xác định tính chất động học và khuếch tán cũng như cơ chế của phản ứng điện hóa.

Ví dụ về Tính chất điện hóa của pyrocatechol trong môi trường nước

Hình 2.17 mô tả đường cong dòng - thế tuần hoàn của pyrocatechol trong dung dịch sodium acetate làm chất nền. Đường cong CV cho thấy xuất hiện một pic anode và một pic cathode, tỷ lệ dòng pic anode và cathode gần bằng một cho thấy quá trình chuyển hóa pyrocatechol thành o-quinon là quá trình thuận nghịch. Lặp lại quá trình quét thế liên tục (Hình 2.17b) không thấy có sự phát sinh đáng kể do sự hydrogen hóa hay phản ứng khác, điều đó cho thấy phản ứng xảy ra rất chậm tỷ lệ với thời gian thí nghiệm.



Hình 2.17. Đường cong dòng - thế tuần hoàn của catechol 1mM trong dung dịch sodium acetate ở điện cực glassy carbon với tốc độ quét thế 100 mV s⁻¹ (a), lặp lại 10 lần quét (b) [6]

2.4. Phương pháp điện cực đĩa quay

Điện cực đĩa quay (RDE: Rotating Disk Electrode) là một đĩa kim loại tròn, tâm đĩa gắn vào một trục quay (Hình 2.18). Do đĩa quay nên dung dịch ở tâm đĩa sẽ bị chuyển ra thành đĩa. Dung dịch ở giữa bình phản ứng sẽ xô vào tâm đĩa. Do đó, xuất hiện một gradient nồng độ tại bề mặt điện cực và dung dịch. Vì vậy, tốc độ quay điện cực ảnh hưởng đến mật độ dòng của phản ứng.

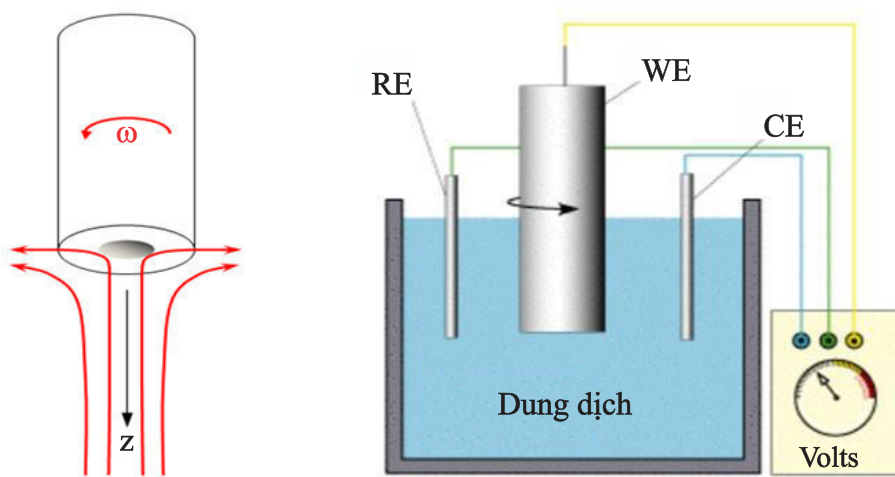
Levich đã đưa ra phương trình mật độ dòng cực đại như sau:

$$i_p = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \gamma^{-1/6} \cdot (C_o - C_s) \quad (2.9)$$

trong đó:

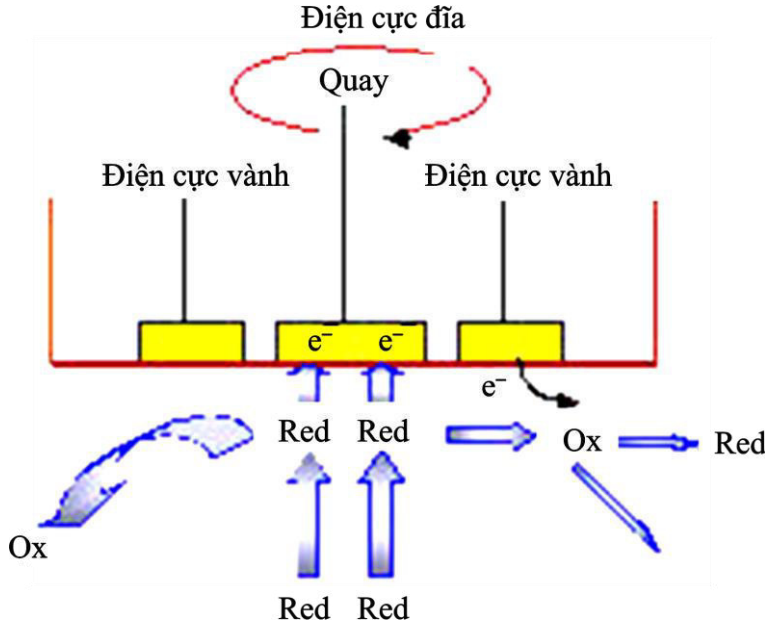
- i_p - mật độ dòng cực đại (A/m^2);
- n - số electron trao đổi;
- F - hằng số Faraday;
- D - hệ số khuếch tán (cm^2/s);
- γ - độ nhớt dung dịch (cm^2/s);
- ω - tốc độ quay của đĩa và bằng $2\pi n$ (n là số vòng quay điện cực tính theo giây);
- C_o, C_s - nồng độ chất phản ứng điện hóa trong dung dịch và ở bề mặt điện cực (mol/L).

Nhờ điện cực đĩa quay ta có thể tính được hệ số khuếch tán của từng ion riêng biệt, xác định được số electron z tham gia vào quá trình điện cực. Phương pháp điện cực đĩa quay cũng được dùng để giải thích nhiều vấn đề khác liên quan đến cơ chế các quá trình điện cực như giải thích được bản chất giai đoạn chậm của quá trình điện hóa. Nếu giai đoạn chuyển chất chậm thì i_p tỷ lệ thuận với $\omega^{1/2}$.



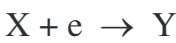
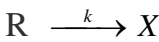
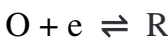
Hình 2.18. Sơ đồ điện cực đĩa quay [9]

Trong một số trường hợp, để nghiên cứu sâu hơn về cơ chế của các phản ứng điện hóa xảy ra qua nhiều giai đoạn oxi hóa, khử thì người ta còn sử dụng điện cực đĩa - vành quay (RRDE: Rotating Ring Disk Electrode). Khi đó chất tham gia phản ứng ở đĩa, sau đó tiếp tục tham gia phản ứng ở vành với các thế áp đặt ở đĩa và vành khác nhau.



Hình 2.19. Phản ứng oxi hóa - khử xảy ra trên điện cực đĩa - vành quay [9]

Giả sử xét phản ứng xảy ra theo cơ chế ECE sau:



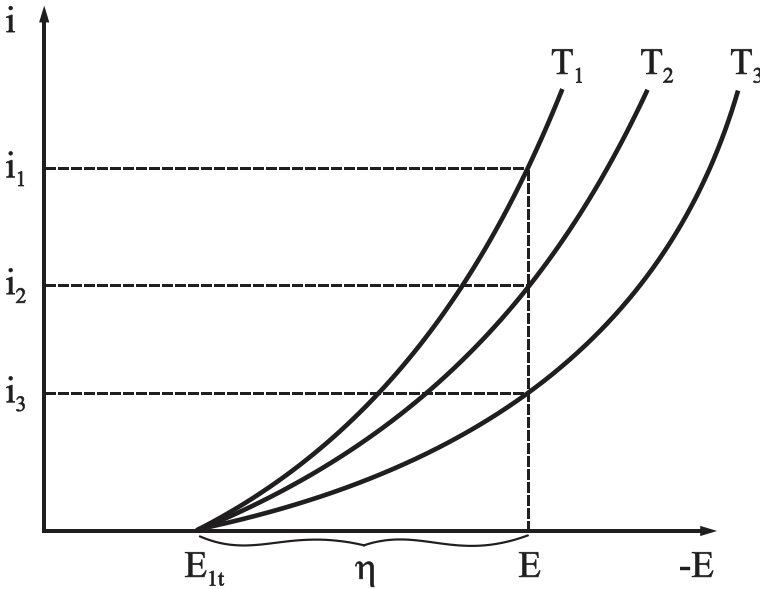
Người ta áp đặt vào phân đĩa một thế để khử O và hệ điện cực vành - đĩa được quay. Khi đó R được hình thành từ đĩa sẽ bị phân hủy một phần thành X. Sản phẩm X tạo thành có thể tham gia phản ứng ở vành với một giá trị thế được áp đặt để tạo thành Y. Ngoài ra, người ta có thể xác định được hằng số k của phản ứng hóa học bằng việc khảo

sát nồng độ của R và X như một hàm của tốc độ quay điện cực. Như vậy, đo đường cong CV trên điện cực đĩa - vành quay cho ta nhiều thông tin về các quá trình điện hóa.

2.5. Xác định năng lượng hoạt động hóa của phản ứng điện cực

Phương pháp đo đường cong phân cực dòng - thế phụ thuộc vào nhiệt độ để xác định năng lượng hoạt động hóa được quét đơn tuyến tính ở các nhiệt độ khác nhau. Theo phương pháp này, hệ đo điện hóa được nối với thiết bị điều nhiệt để giữ nhiệt độ của phản ứng điện cực không đổi.

Đường cong phân cực $i - E$ được ghi tại các điện cực nghiên cứu khác nhau có dạng như Hình 2.20.



Hình 2.20. Dạng đường cong phân cực dòng - thế ở các nhiệt độ khác nhau

Từ đường cong phân cực phụ thuộc vào nhiệt độ, theo phương pháp động học Gorbachev chúng ta có thể xác định được năng lượng hoạt động hóa của phản ứng điện cực:

$$\ln i = B - \Delta G/RT \quad (2.10)$$

Tại mỗi giá trị E xác định, quan hệ $\ln i - 1/T$ sẽ là đường thẳng:

$$\ln i = B - W_a/RT \quad (W_a \text{ là năng lượng hoạt động hóa}) \quad (2.11)$$

Vẽ đồ thị $\log i = B - W_a/2,303RT$ ta xác định được W_a . Từ giá trị của năng lượng hoạt động hóa có thể phán đoán được động học của quá trình. Thông thường với $W_a = 10.000$ đến 30.000 cal/mol thì phản ứng nằm trong miền động học; còn $W_a = 3.000$ đến 6.000 cal/mol thì phản ứng nằm trong miền điện hóa.

Nội dung ôn tập

1. Tại sao trong các phép đo đường cong phân cực điện hóa người ta thường sử dụng hệ đo gồm 3 điện cực và vai trò của từng điện cực?
2. Cơ sở khoa học và ý nghĩa của phương pháp phân tích cực phổ trong điện hóa hữu cơ.
3. Hãy cho biết cơ sở khoa học và ý nghĩa của phương pháp cyclic voltammetry trong nghiên cứu động học điện hóa.
4. Hãy cho biết vai trò, ý nghĩa của điện cực đĩa quay và điện cực đĩa - vành quay trong nghiên cứu động học điện hóa.
5. Trình bày phương pháp xác định năng lượng hoạt động hóa của phản ứng điện cực và ý nghĩa của nó.
6. Trình bày phương pháp xác định điện tích bề mặt hoạt động của điện cực, số electron tham gia trong các phản ứng điện cực bằng phương pháp đo đường cong dòng - thế.

THIẾT BỊ TỔNG HỢP ĐIỆN HÓA CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ

MỤC TIÊU

1. Trình bày tính chất chung của điện cực, dung môi, chất điện ly và màng ngăn trong quá trình điện hóa.
2. Trình bày các loại bình điện phân sử dụng trong quá trình điện hóa hữu cơ.
3. Trình bày các cách tính hiệu suất trong quá trình tổng hợp điện hóa.
4. Trình bày các ưu, nhược điểm của các quá trình điện phân ở thế không đổi và dòng không đổi.

3.1. Điện cực trong quá trình điện hóa

3.1.1. Tính chất chung của vật liệu điện cực

Vật liệu điện cực là một trong những yếu tố quan trọng trong việc xác định chiều hướng của phản ứng điện cực, quyết định tốc độ phản ứng, hiệu suất phản ứng và chất lượng sản phẩm điện phân.

Vật liệu điện cực phải thỏa mãn các điều kiện sau:

- Dẫn điện tốt.
- Có tính chất xúc tác điện hóa hiệu quả với một số phản ứng cần thiết.
- Chịu sự tác động của hóa chất.
- Chống ăn mòn.
- Bền cơ học, dễ tạo dáng.
- Có giá thành hợp lý.

Việc lựa chọn điện cực phải được xem xét cẩn thận, bởi vì vật liệu điện cực và việc xử lý hoặc thay đổi bề mặt của nó có thể làm thay đổi hoàn toàn cơ chế phản ứng, tính chất của sản phẩm trung gian, các phản ứng phụ và do đó sẽ làm thay đổi đặc tính của sản phẩm cuối cùng.

Nhiệm vụ của điện cực là đảm bảo hấp phụ hóa học các chất phản ứng, xúc tác cho việc tách phân tử hay nhóm hoạt động, làm giảm năng lượng hoạt động hóa, khử hấp phụ nhanh sản phẩm phản ứng và không kìm hãm quá trình chuyển chất.

Tính chất của vật liệu điện cực thường được thể hiện bởi quá thế của điện cực, đó là đại lượng biểu thị sự thích hợp giữa khả năng của điện cực với chất tham gia phản ứng trên điện cực. Đối với quá trình khử thì quá thế hydrogen của điện cực là một yếu tố quan trọng trong các dung môi proton, vì nó xác định giá trị thế âm của điện cực trước khi phản ứng khử của môi trường xảy ra để cạnh tranh với phản ứng điện cực của chất phản ứng.

Nhìn chung, điện cực có quá thế hydrogen càng cao sẽ cho sản phẩm khử cao nhất. Trong các dung dịch nước và trong các dung môi proton, proton có thể bị khử và hydrogen thoát ra:



Vì lý do này, khoảng thế của điện cực trong vùng cathode được xác định bởi thế của điện cực H^+/H_2 và quá thế hydrogen của nó.

Thứ tự về độ lớn quá thế hydrogen của một số điện cực như sau: $\text{Hg} > \text{Zn}, \text{Pb}, \text{Cd} > \text{graphite} > \text{Cu} > \text{Fe}, \text{Ni} > \text{Ag} > \text{Co} > \text{Pt}, \text{Pd}$.

Trong quá trình oxi hóa anode, quá thế oxygen của điện cực là một yếu tố quan trọng và có ý nghĩa như quá thế hydrogen đối với quá trình khử. Khoảng thế của điện cực trong vùng anode cho các dung dịch nước được xác định bởi thế của phản ứng $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ và quá thế oxygen của nó:



Thứ tự độ lớn quá thế oxygen của một số điện cực như sau: $\text{Au} > \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Cd}, \text{Ag} > \text{PbO}_2 > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$. Tuy nhiên, việc lựa chọn vật liệu điện cực anode có quá thế oxygen khác nhau bị hạn chế khi xem xét đến tính chất ăn mòn của vật liệu.

Mặc khác tính chất xúc tác của phản ứng điện cực cũng ảnh hưởng đến chiều hướng của phản ứng, đặc biệt đối với các phản ứng khử trên các kim loại có quá thế hydrogen thấp.

Bề mặt điện cực ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của điện cực và sự hấp phụ của chất phản ứng. Ví dụ trong quá trình khử hợp chất nitro ở điện cực thiếc, bề mặt của nó bị thay đổi trong quá trình phản ứng khi kim loại bị hòa tan và hình thành trở lại trên bề mặt điện cực.

Tính chất không tinh khiết của vật liệu điện cực có thể biến đổi tính chất của điện cực theo hai chiều hướng bất lợi và thuận lợi. Chiều hướng thuận lợi được áp dụng khi sử dụng các điện cực hợp kim, nhằm để tăng độ cứng cơ học, hoạt tính xúc tác cũng như khả năng chống ăn mòn của điện cực. Song trong một số trường hợp, sự có mặt các tạp chất trong điện cực đã làm tăng lượng sản phẩm phụ trong phản ứng điện hóa.

Có mối quan hệ giữa vật liệu điện cực và cơ chế phản ứng điện hóa hữu cơ. Sự chuyển electron chỉ xảy ra qua ba cách sau:

- Phản ứng xảy ra qua một liên kết với bề mặt điện cực.
- Phản ứng xảy ra không có sự hình thành liên kết mà chỉ đơn thuần là sự chuyển electron.
- Phản ứng xảy ra qua sự hình thành hydrogen hấp phụ trên điện cực Pt, Pd hoặc Ni. Quá trình này giống như hydrogen hóa xúc tác.

3.1.2. Một số loại điện cực

3.1.2.1. Điện cực Hg

Thủy ngân là điện cực có quá thế hydrogen lớn và độ tinh khiết rất cao. Do thủy ngân ở trạng thái lỏng tại nhiệt độ thường nên việc khuấy điện cực thủy ngân làm cho bề mặt điện cực luôn sạch và có tính lặp lại. Chính vì vậy, thủy ngân là điện cực cathode cho nhiều quá trình khử điện hóa. Tuy nhiên, vì thủy ngân có độ độc cao nên cần phải chú ý khi sử dụng làm điện cực trong tổng hợp điện hóa. Ngoài ra, trạng thái lỏng của Hg cũng có một số hạn chế trong việc thiết kế hình dạng điện cực cho các loại bình phản ứng. Vì vậy, trong một số trường hợp

người ta sử dụng các điện cực hỗn hống của Hg như: Cu/Hg, Pb/Hg, Zn/Hg,... Điện cực Hg không được sử dụng làm anode vì nó dễ bị hòa tan trong các quá trình điện hóa.

3.1.2.2. Điện cực Pb

Chì đã được sử dụng làm điện cực cathode ngay từ buổi đầu của điện hóa hữu cơ. Điện cực Pb có quá thế hydrogen cao và dễ tạo ra các hình dạng điện cực khác nhau do tính chất cơ học mềm của nó. Trong nhiều quá trình khử, cathode Pb cho sản phẩm tương tự như Hg; và trong một số trường hợp sự hấp phụ đặc biệt của chất phản ứng ở điện cực có thể loại trừ một phần phản ứng phóng điện của ion H^+ , do đó làm tăng việc chuyển electron đến chất phản ứng.

Chì cũng được sử dụng làm anode dưới dạng nguyên chất hoặc hợp kim trong dung dịch acid sulfuric; sự có mặt của 1% Ag, 0,3% Sn và một lượng nhỏ Co sẽ tăng khả năng chống ăn mòn của anode Pb. Trong nhiều trường hợp, bề mặt của anode Pb bị oxi hóa thành PbO_2 có tính chất xúc tác rất tốt cho các quá trình điện hóa.

Các điện cực kim loại khác như: Zn, Sn, Al, Fe, Cu, Pt, Ni, Au,... cũng được sử dụng làm điện cực trong một số quá trình khử và oxi hóa. Điện cực Sn được sử dụng rộng rãi trong phản ứng khử hợp chất nitro. Pt và Ni rất thích hợp trong phản ứng hydrogen hóa xúc tác.

Việc lựa chọn vật liệu anode thường bị hạn chế, vì hầu hết các kim loại bị ăn mòn trong phản ứng anode. Trong trường hợp này Pt, Au thường được sử dụng.

3.1.2.3. Điện cực graphite

Điện cực graphite có quá thế hydrogen và quá thế oxygen cao được sử dụng trong cả phản ứng khử và oxi hóa. Điện cực graphite có giá thành rẻ, có tính dẫn điện cao, chống ăn mòn hóa học cao, độ bền cơ học đáng kể.

Điện cực graphite thường có dưới một số dạng như graphite xốp, graphite thủy tinh và graphite bột nhão.

3.1.2.4. Điện cực oxide

Một số oxide kim loại như TiO_2 , MnO_2 , PbO_2 , RuO_2 được sử dụng làm điện cực trong quá trình điện hóa, đặc biệt là quá trình oxy hóa nhờ có tính dẫn điện cao, chống ăn mòn tốt và quá thế thoát oxygen lớn.

Trong các điện cực oxide thì PbO_2 thường được sử dụng hơn và có khả năng thay thế các vật liệu anode quý như Pt, Au. Anode PbO_2 được sử dụng trong công nghiệp điện hóa để sản xuất perchlorate, periodate, hydroquinone, hydroxylamine, acid carboxylic,...

3.1.2.5. Điện cực PbO_2

PbO_2 là một chất rắn, màu nâu thẫm, bị acid đặc phân hủy, tan chậm trong kiềm đặc khi đun sôi, tồn tại cả dạng vô định hình và tinh thể. Dạng vô định hình trong suốt, kém bền, dễ tan trong acid nên ít được chú ý. Dạng tinh thể bao gồm 2 dạng thù hình chủ yếu: $\alpha\text{-PbO}_2$ và $\beta\text{-PbO}_2$.

Dạng $\alpha\text{-PbO}_2$ có cấu trúc ô mạng kiểu orthorombic (hệ trục thoi), có thể thu được bằng phương pháp hóa học khi cho acetate chì tác dụng với persulfat amoni trong môi trường nước amoniac; hoặc bằng cách nấu chảy PbO với hỗn hợp NaClO_3 và NaNO_3 .

Dạng $\beta\text{-PbO}_2$ có cấu trúc ô mạng kiểu tetragonal (tứ diện), có thể điều chế bằng phương pháp hóa học khi cho $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tác dụng với CaOCl_2 .

Cũng có ý kiến cho rằng tồn tại một dạng thù hình $\gamma\text{-PbO}_2$ gần giống $\beta\text{-PbO}_2$ (giả tetragonal) khi cho Pb_3O_4 tác dụng với hỗn hợp acid nitric và acid acetic.

Một số tính chất hóa lý của α - và $\beta\text{-PbO}_2$ được đưa ra trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Một số tính chất hóa lý của 2 dạng PbO₂

STT	Các thông số	Dạng α -PbO ₂	Dạng β -PbO ₂
1	Dạng tinh thể	Orothorhombit	Tetragonal
2	Hệ số mạng $\begin{pmatrix} 0 \\ A \end{pmatrix}$ a b c	4,98 35,969 5,486	4,945 4,955 3,377
3	Khối lượng riêng (g/cm ³)	9,75	9,56
4	Thể tích nguyên tử $\begin{pmatrix} 0 \\ A \end{pmatrix}^3$	40,3	41,7
5	Điện trở suất (Ω cm)	$4,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
6	Mật độ điện tử (e/cm ³)	$1,4 \times 10^{21}$	$0,7 \times 10^{21}$
7	Độ linh động electron (cm ² /S.V)	10	100
8	Nồng độ oxy (%)	0,48	0,63
9	ΔH_s (kJ/mol)	-265,95	-276,83
10	ΔG (kJ/mol)	-217,46	-219,14
11	$U^o_{H(acid)}$ (V)	1,698	1,69
12	$\left(\frac{dU}{dT}\right)_p$ (mV / °C) trong H ₂ SO ₄ 4,62M	-0,36	-0,20
13	$U_q = O$ (V) (Điện thế điểm không tích điện)	$1,06 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,01$
14	Hệ số b (phương trình Tafel) (V)	$0,05 \div 0,07$	$0,12 \div 0,14$
15	i_o trong H ₂ SO ₄ và 31,8°C (μ A/cm ²)	2	6

Về bản chất dẫn điện của PbO_2 cho đến nay vẫn chưa thống nhất. Có ý kiến cho rằng PbO_2 dẫn điện kiểu điện tử vì hệ số Holl có giá trị âm. Nhưng cũng có ý kiến cho rằng PbO_2 dẫn điện kiểu ô trống (bán dẫn kiểu P). Song các công trình đều khẳng định rằng, nguyên nhân của độ dẫn điện tốt là do khuyết tật trong cấu trúc ô mạng tinh thể PbO_2 (sự thiếu hụt hàm lượng oxygen so với tỷ lệ hợp thức).

Phương pháp điện hóa có thể điều chế được cả α và β hoặc $(\alpha + \beta)\text{-PbO}_2$.

Chì dioxide dẫn điện tốt, đặc biệt là PbO_2 kết tủa bằng phương pháp điện hóa có độ dẫn xấp xỉ với kim loại (Bảng 3.2).

Bảng 3.2. Điện trở các dạng chì dioxide và một vài kim loại

Dạng vật liệu	Điện trở suất (Ωcm)
Bảng cực dương acquy (độ xốp 46%)	$74,0 \times 10^{-4}$
Bột PbO_2 ép (độ xốp 32%)	$142,0 \times 10^{-4}$
PbO_2 kết tủa điện hóa từ dung dịch perchlorate	$(0,94 \div 4,05) \times 10^{-4}$
PbO_2 kết tủa điện hóa từ dung dịch sulfamate	$12,0 \times 10^{-4}$
$\beta\text{-PbO}_2$ (lớp dày $2,5 \mu\text{m}$)	$7,0 \times 10^{-4}$
$\alpha\text{-PbO}_2$ (lớp dày $2,5 \mu\text{m}$)	$8,0 \times 10^{-4}$
Graphite	$0,96 \times 10^{-4}$
Thủy ngân	$1,2 \times 10^{-4}$
Bismut	$0,22 \times 10^{-4}$
Chì kim loại	$74,0 \times 10^{-4}$

PbO_2 tương đối cứng (khoảng 5 theo thang độ cứng) nên có khả năng chống lại sự mài mòn. PbO_2 trơ về mặt hóa học đối với hầu hết những tác nhân oxy hóa và những acid mạnh. Điện cực PbO_2 có quá thế thoát oxygen cao.

Mặc dù PbO_2 có những ưu điểm trong sử dụng, nhưng quá trình sản xuất PbO_2 lại tương đối khó khăn. Ferland đã tổng hợp PbO_2 từ dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ thu được kết tủa rất giòn và dễ vỡ. Tính chất giòn và không đồng nhất của PbO_2 là do sự tăng giảm của dòng kết tủa và

ảnh hưởng của dung dịch điện phân (đặc biệt là pH và nồng độ ion Pb^{2+}). Một vài loại dung dịch đã được sử dụng để điều chế kết tủa PbO_2 và đã tìm được điều kiện tối ưu cho quá trình điện kết tinh PbO_2 . Với việc sử dụng kỹ thuật mạ điện hiện đại và những chất phụ gia thích hợp, đã tổng hợp được kết tủa PbO_2 có độ bền cao, tỷ trọng cao và bề mặt có độ mịn cao. Nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu tổng hợp PbO_2 trên điện cực nền hình trụ bằng kim loại (Fe, Cu, Ni,...) nhưng kết quả không khả quan. Điện cực thu được bị thụ động hóa, chất kết tủa PbO_2 dễ bị tách khỏi vật liệu nền do hệ số giãn nở nhiệt của chúng khác nhau. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều nghiên cứu đã hướng đến tổng hợp PbO_2 lên điện cực nền hình trụ bằng vật liệu phi kim loại. Tuy nhiên, với vật liệu phi kim loại thì khả năng dẫn điện của chúng lại là một vấn đề đáng quan tâm. Một trong những vật liệu nền khắc phục được các nhược điểm trên là than chì. Do đó, than chì đã được sử dụng làm vật liệu nền để tổng hợp PbO_2 .

Sự thay thế anode Pt bởi PbO_2 trong việc sản xuất muối ClO_4^- đã được khảo sát trước năm 1950, nhưng phải cho tới khi muối NH_4ClO_4 được sử dụng làm chất oxy hóa thuốc nổ rắn trong động cơ tên lửa, thì việc nghiên cứu sử dụng PbO_2 mới nhận được một sự quan tâm mới. Angel và Mellquist đã đạt được hiệu suất dòng 72-79% mà không có chất phụ gia. Các nhà khoa học Nhật đã dùng dung dịch NaF 2g/L để làm tăng hiệu suất dòng và thu được PbO_2 có tính chất tốt tương tự anode Pt.

Điện cực PbO_2 có khả năng hấp phụ tốt các chất nên thường được sử dụng trong các quá trình điện phân tổng hợp các hợp chất vô cơ và hữu cơ. Ngoài ra, một trong những ứng dụng quan trọng và hứa hẹn cho kết quả tốt là sử dụng PbO_2 làm anode trong điện phân oxy hoá các hợp chất hữu cơ khó phân hủy. Một số nhà điện hóa môi trường đã nghiên cứu quá trình xử lý phenol và hợp chất của phenol trên anode PbO_2 , Ti/PbO_2 và đạt kết quả tốt khi sản phẩm của quá trình oxy hóa chủ yếu là CO_2 và H_2O .

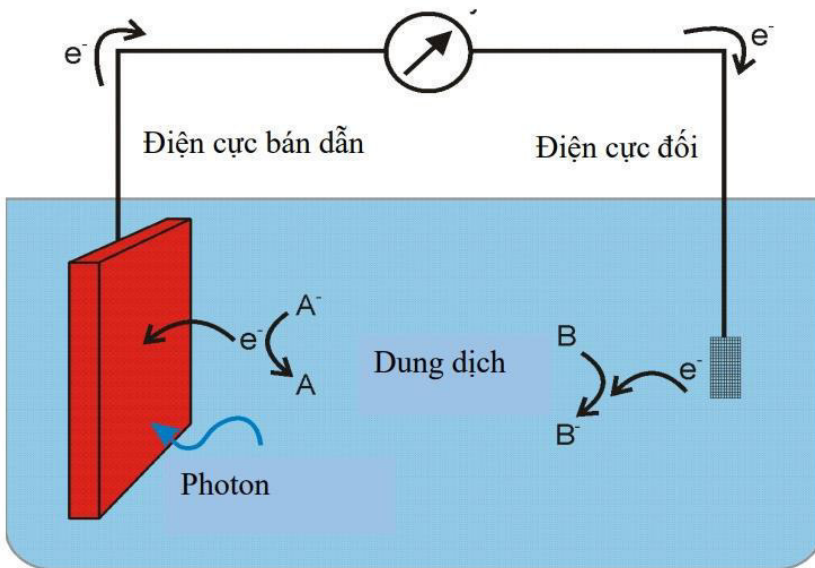
3.1.2.6. Điện cực bán dẫn

Điện cực bán dẫn được chế tạo từ các chất bán dẫn, đã được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu phản ứng chuyển electron. Các phản

ứng ở điện cực bán dẫn khác rất nhiều so với điện cực kim loại. Trên điện cực kim loại tốc độ của các quá trình điện hóa bị khống chế bởi trường điện từ cao ở bề mặt điện cực, còn trên điện cực bán dẫn tốc độ quá trình chủ yếu được điều khiển bởi nồng độ vật mang điện tích trong bề mặt. Do đó, loại vật mang (electron hay các lỗ trống) trong chất bán dẫn có thể ảnh hưởng rất lớn đến tốc độ phản ứng. Một trong những yếu tố quan trọng cho quá trình trao đổi electron giữa cặp oxi hóa - khử và chất bán dẫn là thế của cặp oxi hóa - khử và mức năng lượng cũng như dãy hóa trị của chất bán dẫn.

Một số điện cực bán dẫn có tính chất xúc tác quang gọi là điện cực quang hóa (photoelectrode) được sử dụng trong quá trình tách H_2 và O_2 từ nước; cũng như được sử dụng trong các quá trình tổng hợp hoặc xử lý các chất hữu cơ trong môi trường bằng phương pháp quang điện hóa.

Sơ đồ hoạt động của hệ quang điện hóa được trình bày ở Hình 3.1.

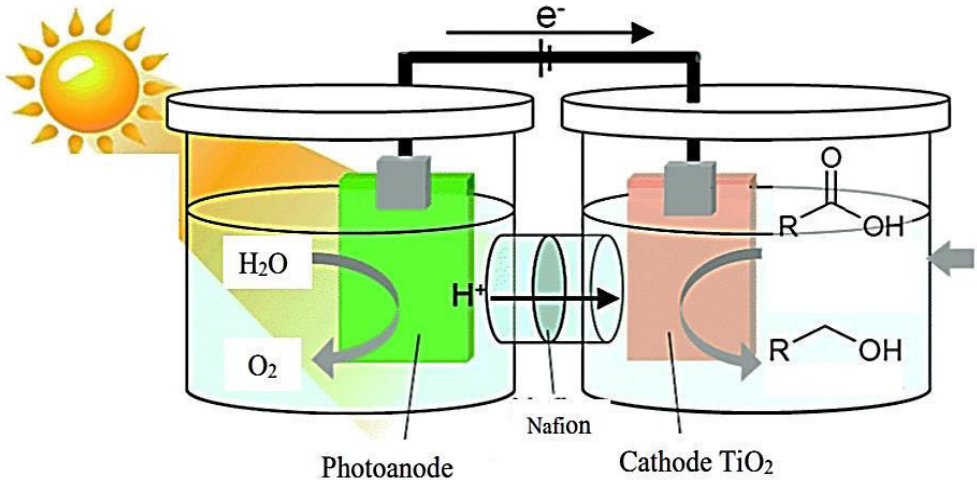


Hình 3.1. Sơ đồ hoạt động của hệ quang điện hóa [11]

Khi ánh sáng được hấp thụ trên điện cực bán dẫn, các electron được kích thích đến mức năng lượng cao hơn. Các electron và các lỗ trống được tạo ra trên điện cực bán dẫn sẽ tham gia phản ứng oxi hóa - khử ở hai điện cực. Các lỗ trống trên điện cực bán dẫn sẽ tham gia phản

ứng oxi hóa trên ranh giới điện cực bán dẫn/dung dịch; còn các electron được tạo ra từ điện cực bán dẫn di chuyển đến điện cực đối để tham gia phản ứng khử.

Hình ảnh về ứng dụng điện cực quang hóa được trình bày ở Hình 3.2.



Hình 3.2. Ứng dụng của điện cực quang hóa [11]

3.1.2.7. Điện cực kim cương biến tính boron (BDD: Boron Dope Diamond)

Điện cực BDD là một vật liệu điện cực mới được điều chế bằng phương pháp thêm boron vào diamon. BDD thường được sử dụng dưới dạng màng mỏng bằng phương pháp lắng đọng pha hơi (CVD). Điện cực BDD có hoạt tính xúc tác thấp, có quá thế oxi cao nhất trong các điện cực và cũng có quá thế hydro cao. Do vậy, khoảng thế áp dụng, cũng như khả năng ứng dụng làm điện cực cho các phản ứng oxi hóa và khử điện của của BDD rất cao. Điện cực này thường được sử dụng cho các quá trình xử lý các chất ô nhiễm môi trường bằng phương pháp điện hóa.

3.1.2.7. Điện cực so sánh

Điện cực so sánh là một bán pin có thể phản ứng xác định và được sử dụng làm thế so sánh trong các phép đo điện hóa. Thế của điện cực

so sánh không bị thay đổi lớn khi có dòng điện đi qua. Về mặt lý thuyết bất cứ một điện cực nào mà có phản ứng điện hóa ở bề mặt điện cực đó xảy ra với dòng trao đổi lớn đều có thể sử dụng làm điện cực so sánh.

Điện cực so sánh lý tưởng là điện cực có độ ổn định cao, không bị phân cực không phụ thuộc nhiệt độ, dễ điều khiển, có trở thấp và không làm nhiễm bản dung dịch nghiên cứu.

Điện cực so sánh được sử dụng trong các quá trình nghiên cứu điện hóa như cực phổ, cyclic voltammetry,... cũng như trong quá trình tổng hợp điện hóa dùng thế điều khiển.

3.2. Màng ngăn

3.2.1. Tính chất chung của màng ngăn

Màng ngăn có vai trò quan trọng đối với một số quá trình tổng hợp điện hóa, nhằm ngăn cách 2 vùng catholyte và anolyte, cản trở phản ứng giữa chất tạo ra ở vùng này và chất tạo ra ở vùng khác dẫn đến sự xuất hiện sản phẩm không mong muốn, cũng như hạn chế một số phản ứng phụ.

Màng ngăn lý tưởng có một số đặc tính sau:

- Có trở nhỏ đối với sự chuyển dòng ion.
- Cản trở tối đa quá trình chuyển chất phản ứng và sản phẩm.
- Không bị bọt kín trong quá trình điện phân kéo dài.
- Chịu đựng được môi trường và nhiệt độ cao.
- Không dẫn điện electron.
- Có khả năng thấm ướt tốt.
- Bền cơ học, dễ tạo dáng.
- Giá thành hợp lý.

Dĩ nhiên, trong thực tế không tồn tại một loại màng ngăn lý tưởng; tuy nhiên cũng có một số vật liệu thỏa mãn một số tính chất trên.

Màng ngăn được chia thành hai loại chính: màng ngăn xốp và màng trao đổi ion.

3.2.2. Màng ngăn xếp (Diaphragm)

Loại màng ngăn này chủ yếu là ngăn kiểu vật lý, khả năng của loại màng này phụ thuộc vào kích thước lỗ và độ xốp của màng. Màng ngăn xếp không ngăn cản quá trình điện chuyển của các ion, nhưng làm tăng điện trở dung dịch điện ly. Do vậy, khi sử dụng màng ngăn xếp cần chú ý tới sự tối ưu giữa chuyển dòng và giảm thế. Kích thước lỗ của màng phải đủ nhỏ để không cho khí lọt qua màng, đồng thời sự phân bố phải đồng đều để làm tăng sự phân bố dòng và hiệu suất dòng. Điều này cũng có nghĩa là màng ngăn phải đồng nhất.

Màng ngăn xếp bao gồm các loại sau: màng xenlophan, màng sứ xếp, vật liệu amiăng, cao su xếp, màng composít vô cơ.

- Màng xenlophan có thể được sử dụng ở dạng hình ống hoặc các dạng khác, thích hợp cho các phản ứng điện phân trong môi trường acid hoặc trung tính. Màng này cũng có thể được dùng với môi trường 50% methanol hoặc ethanol, tuy nhiên nếu nồng độ alcohol đặc, màng sẽ bị hỏng. Màng xenlophan có trở đối với chuyển dòng nhỏ, ngăn cản chất phản ứng tốt, giá rẻ.
- Màng sứ xếp chịu đựng với môi trường tốt và chịu nhiệt độ cao, có thể tạo được nhiều dạng khác nhau, ngăn cản chất tốt. Song có nhược điểm trở lớn do chiều dày màng.
- Màng amiăng được sử dụng rộng rãi dưới dạng sợi, dạng tấm vải,... nó bị tấn công chậm trong môi trường acid. Để tăng các tính chất của màng amiăng, người ta đã biến tính cấu trúc màng bằng cách trộn amiăng với cao su, than, CaF_2 hoặc S và một polymer của hợp chất ethylene không no.
- Màng cao su xếp hay còn gọi là màng composít vô cơ - hữu cơ dựa trên cơ sở phối liệu giữa cao su với các phụ gia trợ và tạo lỗ là SiO_2 hoặc BaSO_4 được lưu hóa ở nhiệt độ cao. Loại màng này đáp ứng nhu cầu về điện trở, độ bền hóa cũng như độ bền cơ.
- Màng composít vô cơ được điều chế dựa trên các phối liệu xi măng, amiăng, các phụ gia tạo lỗ NaCl , BaSO_4 . Màng này đạt các yêu cầu về độ xốp, độ bền hóa và điện trở. Tuy nhiên độ bền cơ của màng composít vô cơ thấp.

Ngoài các loại màng nêu trên, một số vật liệu mới đã được tạo xấp với một số tính chất tốt của vật liệu màng để sử dụng làm màng ngăn trong các quá trình điện phân như: nhựa polymer acrylic, P.V.C chloride hóa, P.V.C xấp, polyolefin xấp, polytetrafloethylene, graphite dạng vải, thép không gỉ xấp,...

3.2.3. Màng trao đổi ion

Màng trao đổi ion là các polymer trao đổi ion ở dạng tấm, chỉ có khả năng cho các ion đi qua. Màng trao đổi cation chỉ cho cation đi qua và màng trao đổi anion chỉ cho anion đi qua. Màng trao đổi ion có độ dẫn điện của dung dịch KCl 0,1 N và ngăn cản triệt để sự vận chuyển của các phân tử cũng như các ion đối. Tốc độ khuếch tán của màng trao đổi ion nói chung là thấp hơn so với loại màng ngăn xấp. Màng trao đổi ion ít bền cơ học, chịu được nhiệt độ nhỏ hơn 70 °C, giá thành cao.

Nếu màng trao đổi ion không có cấu trúc polymer đồng nhất, thì khả năng thẩm chọn lọc ion của màng sẽ giảm.

Một điều đáng chú ý khi sử dụng màng trao đổi ion là phải ngâm màng trong dung dịch điện phân ít nhất hai giờ trước khi tiến hành phản ứng.

3.3. Dung dịch điện ly, dung môi và chất điện ly thêm

3.3.1. Dung dịch điện ly

Dung dịch điện ly dùng trong điện phân phải thỏa mãn một số yêu cầu sau:

- Dẫn điện tốt.
- Không được phép dẫn điện electron, vì nếu như thế thì không có phản ứng điện hóa ở điện cực.
- Thế phân hủy của dung dịch điện ly phải lớn hơn điện thế các điện cực.
- Không phản ứng với vật liệu thiết bị và chất phản ứng.
- Hòa tan vật lý chất phản ứng, ngoại trừ hệ hai pha.

- Bền nhiệt.
- Áp suất hơi nhỏ, điểm sôi cao.
- Tỷ trọng nhỏ.
- Giá rẻ.

Dung dịch điện ly có thể bao gồm các loại sau:

- Muối nóng chảy $\text{NaCl} - \text{LiCl}$, $\text{KCl} - \text{LiCl}$,...
- Dung dịch điện ly rắn.
- Dung dịch điện ly lỏng gồm dung môi và chất điện ly thêm.

3.3.2. Dung môi

Quá trình điện phân chỉ có thể xảy ra trong một môi trường dẫn điện, và bản chất của dung môi là yếu tố quan trọng. Các yếu tố như hoạt độ proton, khoảng thế có thể sử dụng, hằng số điện môi, khả năng hòa tan chất điện ly và chất phản ứng, khoảng nhiệt độ cho phép, áp suất hơi, độ nhớt, độ độc và giá thành phải được lựa chọn khi xem xét lựa chọn dung môi.

3.3.2.1. Tính chất dung môi

a) Hoạt độ proton

Tính chất của proton là một trong những tính chất quan trọng nhất của môi trường, nó có thể ảnh hưởng đến phản ứng điện hóa, đặc biệt là phản ứng khử. Nhìn chung các phản ứng anode ít chịu ảnh hưởng của proton, tuy nhiên khả năng phản ứng của một vài nucleophile trong phản ứng thế anode có thể phụ thuộc vào hoạt độ proton.

Ở nồng độ proton cao, một quá trình proton chất phản ứng có thể xảy ra trước giai đoạn chuyển điện tích. Phân tử proton hóa bị khử ở thế kém âm hơn so với phân tử không proton hóa.

Trong dung dịch nước, sự thay đổi pH có thể làm thay đổi thứ tự khả năng khử của các chất điện hóa, mức độ phản ứng, các phản ứng phụ cũng như hóa lập thể của sản phẩm.

b) Khoảng thế áp dụng của dung môi

Khoảng thế của dung môi hay còn gọi là cửa sổ thế của dung môi là thế phân hủy của dung môi trong phản ứng anode hoặc cathode. Thế phân hủy của dung môi càng lớn, khả năng sử dụng của dung môi càng cao.

c) Hằng số điện môi

Hằng số điện môi của dung môi ảnh hưởng đến điện trở của môi trường, khả năng hòa tan các chất. Các dung môi có hằng số điện môi cao là rất thích hợp, vì các muối thường phân ly tốt trong dung môi đó. Các dung môi được chia thành 3 nhóm chính:

- Nhóm có hằng số điện môi cao ($D > 60$) gồm: nước, formamite, N-methylamine và propylencarbonate.
- Nhóm có hằng số điện môi trung bình ($20 < D < 50$) gồm: acetonitrile, dimethylformamite, dimethylsulfoxide, methanol, nitromethane và amoniac.
- Nhóm có hằng số điện môi thấp ($D < 13$) gồm: acid acetic, methylenediamine, dioxane, tetrahydrofuran, methylchloride.

d) Khả năng hòa tan của dung môi

Đây là yếu tố quan trọng của dung môi. Một vài dung môi có khả năng hòa tan tốt cả chất hữu cơ và muối vô cơ.

Tính chất dẫn điện của nước bị hạn chế bởi khả năng hòa tan các chất hữu cơ. Khả năng này có thể được tăng bằng cách sử dụng một hỗn hợp của nước với các dung môi hữu cơ khác như: acetonitrile, dioxane, ethanol,...

e) Khoảng nhiệt độ và các yếu tố khác

Trong các quá trình điện hóa thì dung môi thường có yêu cầu là chất lỏng trong một khoảng nhiệt độ thích hợp và có áp suất hơi không cao quá ở điều kiện làm việc.

Độ độc và mùi của dung môi cũng cần phải được xem xét khi lựa chọn dung môi. Độ nhớt của dung môi thấp sẽ thích hợp với tính chất khuếch tán cũng như sử dụng trong bình điện phân dòng chảy.

Giá trị hằng số điện môi và khoảng thế của một số dung môi hữu cơ được trình bày ở Bảng 3.3.

Bảng 3.3. *Hằng số điện môi và khoảng thế của một số dung môi hữu cơ (điện cực Pt, 0.1M (C₄H₉)₄NClO₄, SCE)*

Dung môi	Hằng số điện môi	Khoảng thế (V)	
Tetrahydrofuran	7.6	+1.10	-2.10
Methylformiate	8.5	+1.20	-1.60
Methylenechloride	9.08	+1.35	-1.70
Pyridine	12.0	+1.20	-2.10
Acetone	21.0	+1.00	-1.60
Ethanol	24.3	+0.65	-1.20
Benzonitrile	25.5	+1.70	-1.96
Methanol	32.6	+0.70	-1.00
Nitromethane	35.7	+1.15	-1.15
N,N-dimethylformamide	36.7	+1.30	-2.60
Acetonitrile	37.5	+2.10	-2.30
N,N-dimethylacetamide	37.8	+1.10	-2.30
Dimethylsulfoxide	46.6	+1.20	-2.70
Propylenecarbonate	64.4	+1.20	-1.50

3.3.2.2. Các loại dung môi

a) Dung môi sinh proton

Dung môi sinh proton là các dung môi có các proton liên kết với các nguyên tử khác loại và bao gồm: dung môi acid, dung môi trung tính, dung môi base.

1- Dung môi acid

Dung môi acid gồm các acid như: H₂SO₄, CH₃COOH, HF một số acid khác: SbF₅-SO₂, SbF₅-FSO₃H.

- Acid sulfuric đặc hay loãng là dung môi tốt cho một số quá trình điện hóa. Nó hòa tan nhiều hợp chất hữu cơ và phân ly tốt. Acid sulfuric proton hóa nhiều hợp chất, ngay cả các base rất yếu để tạo ra các dạng proton hóa bị khử ở thế dương hơn so với phân tử trung hòa. Acid sulfuric được sử dụng làm môi trường cho phản ứng oxi hóa và khử. Một hỗn hợp của acid sulfuric và ethanol với tỷ lệ 1:2 là dung môi rất phổ biến cho các quá trình khử điện hóa.
- Acid acetic là dung môi tốt cho nhiều hợp chất hữu cơ và một số muối vô cơ, nhưng có hằng số điện môi thấp. Acid acetic là dung môi cho phản ứng acetyl hóa.
- Acid hydrofluoric được sử dụng cho phản ứng flo hóa điện hóa, có hằng số điện môi cao. HF cũng hòa tan nhiều hợp chất hữu cơ và là dung môi proton hóa mạnh. Điểm bất lợi chính của acid hydrofluoric là độ độc, khả năng ăn mòn thủy tinh và điểm sôi thấp.

2- Dung môi trung tính

Loại dung môi này gồm nước, rượu đơn và đa chức, monoether.

- Nước là dung môi tốt cho các quá trình điện hóa với các ưu điểm về hằng số điện môi, độ nhớt không độc,... Tuy nhiên, khả năng hòa tan các hợp chất hữu cơ của nước kém, do vậy một hỗn hợp của nước và rượu thường được sử dụng.
- Methanol có tính chất điện hóa giống nước, rất thích hợp cho phản ứng oxi hóa loại Kolbe và phản ứng methoxyl hóa. Với các quá trình khử, methanol có khả năng thay nước để làm tăng độ hòa tan các hợp chất hữu cơ.

Ngoài ra, các alcohol khác như ethanol và alcohol bậc cao cũng có thể sử dụng trong hỗn hợp với nước để làm dung môi.

3- Dung môi base

Dung môi base sinh proton gồm amoniac và các amine bậc một, bậc hai. Các dung môi này được sử dụng trong điện hóa nhờ khả năng solvat hóa electron của chúng và các electron solvat hóa này có tính khử đặc biệt.

- Amoniac được sử dụng làm dung môi trong khoảng nhiệt độ rất thấp ($-77,7$ đến $-33,4^{\circ}\text{C}$). Amoniac có hằng số điện môi trung bình và có khả năng hòa tan tốt các muối vô cơ. Amoniac được sử dụng hầu hết trong các phản ứng khử cathode và một vài phản ứng oxi hóa.
- Methylamine có tính chất điện hóa giống như amoniac, mặc dù nó có mùi khó chịu và điểm sôi thấp. Hằng số điện môi của methylamine rất thấp ($11,4$ ở -10°C), nhưng cũng có thể sử dụng làm dung môi trong quá trình điện phân mức độ sản xuất khi dùng LiCl làm chất điện ly thêm. Methylamine chỉ được sử dụng cho các quá trình khử, đặc biệt làm dung môi cho phản ứng tạo electron solvat hóa.
- Ethylendiamine (EDA) là một amine bậc một có hằng số điện môi giống methylamine. Nó hòa tan nhiều muối vô cơ và là dung môi tốt hơn amoniac cho nhiều hợp chất hữu cơ.

Ethylendiamine dễ bị oxi hóa ở anode, do vậy chỉ được dùng trong quá trình khử.

b) Dung môi không proton

Dung môi không proton được sử dụng trong nhiều trường hợp khi các dung dịch nước có những tính chất không mong muốn. Cơ chế phản ứng trong các dung môi không proton đơn giản hơn trong dung môi proton.

- Acetonitrile là dung môi không proton có cực, thường dùng trong phản ứng oxi hóa và khử. Nó là dung môi rất tốt cho nhiều chất hữu cơ và một số muối vô cơ, acetonitrile trộn lẫn với nước.
- Dimethylformamide (DMF) là dung môi phân cực có hằng số điện môi gần bằng hằng số điện môi của acetonitrile. Nó là dung môi tốt cho nhiều hợp chất hữu cơ. Nhờ có tính chất này DMF được sử dụng rộng rãi trong điện hóa, tuy nhiên DMF dễ bị thủy phân tạo thành dimethylamine có khả năng bị oxi hóa.

- N. methylpyrrolidone (NMP) là dung môi ít bị thủy phân, có hằng số điện môi trung bình và có khả năng hòa tan một số muối và hợp chất hữu cơ. Cũng như DMF, NMP chỉ được dùng trong quá trình khử cathode và bị hạn chế đối với phản ứng oxi hóa anode.
- Hexamethyl photphoamite (HMPA) là một dung môi có cực và có khả năng đáng kể để solvat hoá electron. Ngay cả trong hỗn hợp với ethanol, quá trình khử qua electron solvat hoá cũng có thể xảy ra. HMPA trộn lẫn hoàn toàn với nước và cũng như DMF, HMPA không thích hợp cho phản ứng anode vì nguyên tử nitơ amit dễ dàng bị mất electron.
- Pyridine là một bazơ mạnh và là nucleophile tốt. Mặc dù có hằng số điện môi thấp, nhưng pyridine hòa tan nhiều muối nên dung dịch có độ dẫn điện tốt. Pyridine là dung môi tốt cho nhiều chất hữu cơ, và được dùng trong phản ứng cathode.
- Dimethyl sulfoxide (DMSO) là dung môi cho nhiều muối vô cơ và hợp chất hữu cơ, có hằng số điện môi cao, có độ độc thấp; tuy nhiên nó chuyển qua da rất nhanh. DMSO được sử dụng trong quá trình oxi hóa và khử.
- Ngoài ra còn một số chất được sử dụng làm dung môi không proton như: sulfolane, propylene glycol sulfite, nitromethane, nitrobenzene, propylencarbonate, các ether, methylchloride. Tuy nhiên vì các dung môi này có hằng số điện môi thấp và thường bị giới hạn trong phản ứng cathode hay anode, nên ít được dùng rộng rãi.

3.3.3. Chất điện ly thêm

Trong dung dịch điện phân ngoài dung môi và chất phản ứng còn có một số chất điện ly và có thể có các chất đóng vai trò xúc tác cho phản ứng. Chất điện ly thêm được đưa vào dung dịch như một chất điện giải, làm tăng độ dẫn điện của dung dịch. Sự lựa chọn chất điện ly thêm phụ thuộc vào các tính chất như độ hòa tan của nó trong dung môi, hằng số phân ly, độ linh động, thế phóng điện và hoạt độ proton.

Trong dung dịch điện phân, các chất điện ly thêm được phân ly thành các cation và anion. Các ion này phải có tính chất điện hóa thỏa mãn yêu cầu của một quá trình điện phân.

3.3.3.1. Anion

Trong các phản ứng oxi hóa anode, lựa chọn anion là một yếu tố quan trọng nhất. Các anode phải có thế anode cao, ngoại trừ trong phản ứng oxi hóa anode gián tiếp, không tham gia phản ứng hoá học với các chất phản ứng.

Một số anion thường được sử dụng trong các phản ứng anode như perchlorate, tetrafluoborate, hexafluorophosphate, nitrate,...

- Perchlorate: Ion perchlorate (ClO_4^-) có thế phóng điện rất cao, được dùng trong nhiều dung môi hữu cơ dưới dạng muối NaClO_4 , LiClO_4 , R_4NClO_4 .
- Tetrafluoborate: Thế phóng điện của ion tetrafluoborate dương hơn so với ion perchlorate. Muối tetrabutylamonitetrafluoborate chỉ tan nhẹ trong nước, nhưng tan trong các dung môi hữu cơ. Tính chất hòa tan của nó rất thích hợp để sử dụng trong các quá trình điện phân sản xuất.
- Hexafluorophosphate: Ion hexafluorophosphate có thế phóng điện dương hơn tetrafluoborate, được sử dụng nhiều trong dung môi hữu cơ.
- Benzene sulfonate: Các benzene sulfonate được sử dụng trong dung dịch các chất hữu cơ trong môi trường nước. Hiệu ứng hướng nước của nó tăng khi ở dạng muối với amoni bậc bốn, benzene sulfonate được sử dụng cho quá trình oxi hóa và khử.

Ngoài ra còn có một số anion như ion carbonate, tetramethylaluminate, tetraphenylborate,... cũng được sử dụng làm anion trong các quá trình oxi hóa anode.

3.3.3.2. Cation

Thế khử cathode của cation là yếu tố xác định khả năng sử dụng của nó trong phản ứng điện hóa, vì vậy trong thực tế chỉ có các ion kiềm, kiềm thổ cùng với ion NH_4^+ và Bu_4N^+ được sử dụng.

- *Ion lithium*: Nhiều muối lithium như LiClO_4 , LiCl hòa tan trong các dung môi không nước. Thế khử của Li^+ phụ thuộc vào điện cực và dung môi.

- *Ion sodium:* Trong dung dịch đậm nước ion Na^+ là cation phổ biến nhưng trong các dung môi không nước, thực tế chỉ có NaClO_4 được sử dụng.
- *Ion tetraalkylammoni:* Những muối amoni bậc bốn R_4N^+ được sử dụng phổ biến là tetrabutylammoni perchlorate (TBAP), tetrabutylammonihalogen (TBAC, TBAI, TBAB) và một số muối alkyl khác. Ion tetraalkylammoni hòa tan trong nhiều môi trường không nước, thế khử của các ion này rất âm. Trong dung dịch nước, các ion tetraalkylammoni được hấp phụ ở điện cực, hình thành lớp có hoạt độ proton thấp. Tính chất hấp phụ của ion phụ thuộc vào thế điện cực, vật liệu điện cực, thành phần của môi trường và kích thước của cation.

Bảng 3.5. Thế oxy hóa và khử của các anion và cation trong acetonitrile

Anion	Thế oxy hóa (V)	Điện cực làm việc	Điện cực so sánh
CNS^-	+0.55	Pt	SCE
Cl^-	+1.10	Pt	SCE
Br^-	+0.70	Pt	SCE
I^-	+0.30	Pt	SCE
ClO_4^-	+0.60	Hg	SCE
ClO_4^-	+2.10	Pt	SCE
BF_4^-	+2.91	Pt	$\text{Ag}/10^{-2}\text{M Ag}^+$
PF_6^-	+3.20	Pt	$\text{Ag}/10^{-2}\text{M Ag}^+$
Cation	Thế khử (V)	Điện cực làm việc	Điện cực so sánh
Li^+	-1.95	Hg	SCE
Na^+	-1.85	Hg	SCE
K^+	-1.96	Hg	SCE
Rb^+	-1.98	Hg	SCE
Cs^+	-1.97	Hg	SCE
NH_4^+	-1.83	Hg	SCE
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	-2.20	Hg	SCE

3.4. Bình điện phân

Một số vấn đề cần được xem xét khi thiết kế bình điện phân như sự phân bố thế ở điện cực làm việc, vị trí của điện cực so sánh, điện trở của bình, quá trình chuyển khối và chuyển nhiệt, yêu cầu của màng ngăn,...

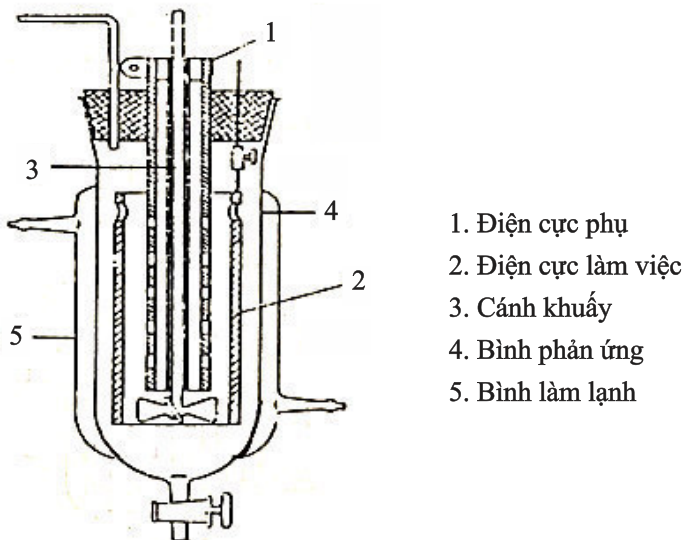
Trong quá trình tổng hợp điện hóa các hợp chất hữu cơ cũng như vô cơ người ta thường sử dụng hai loại bình điện phân: điện phân gián đoạn và điện phân liên tục.

3.4.1. Bình điện phân gián đoạn

Điện phân gián đoạn là quá trình điện phân từng mẻ và được chia thành hai loại: có màng ngăn và không màng ngăn.

3.4.1.1. Bình điện phân không màng ngăn

Đó là bình thủy tinh hoặc plastic, chứa dung dịch điện phân và các điện cực nối với nguồn điện một chiều DC. Các điện cực làm việc có thể là điện cực rắn dưới dạng lưới, tấm phẳng, trụ,... hoặc là điện cực lỏng như Hg. Khoảng cách của điện cực càng nhỏ càng tốt nhằm để giảm điện trở của bình (Hình 3.3).

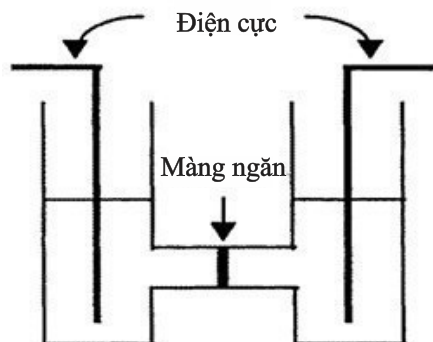


Hình 3.3. Sơ đồ bình điện phân không màng ngăn [8]

3.4.1.2. Bình điện phân có màng ngăn

a) Bình điện phân chữ H

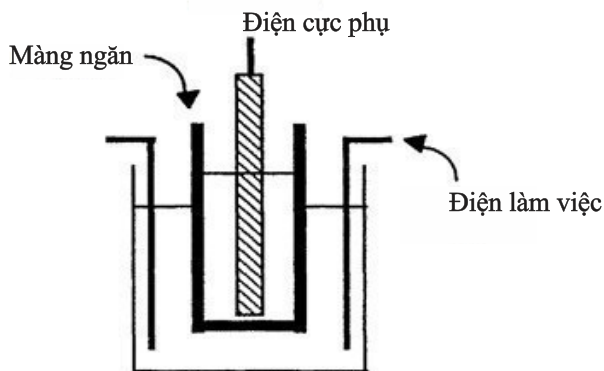
Đây là loại bình điện phân có kích thước nhỏ và chỉ được sử dụng trong các quá trình điện phân cỡ nhỏ. Bình chữ H gồm 2 ngăn cách nhau bằng một màng ngăn. Việc thiết kế bình tùy thuộc vào loại điện cực và màng ngăn sử dụng. Trong bình điện phân chữ H, dòng và thế phân bố không đều (Hình 3.4).



Hình 3.4. Sơ đồ bình điện phân có màng ngăn chữ H [12]

b) Bình điện phân hình trụ

Để khắc phục tính chất phân bố dòng và thế của bình điện phân có màng ngăn chữ H, người ta sử dụng bình điện phân màng ngăn hình trụ. Trong bình điện phân hình trụ, các điện cực rắn dạng trụ được ngăn cách bởi một màng ngăn hình trụ. Loại bình điện phân này đã được sử dụng trong việc nghiên cứu một số quá trình khử cathode (Hình 3.5).



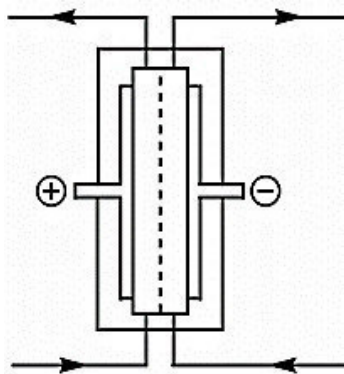
Hình 3.5. Sơ đồ bình điện phân có màng ngăn hình trụ [12]

3.4.2. Bình điện phân liên tục

Quá trình điện phân liên tục được sử dụng trong công nghiệp điện hóa để thay thế cho quá trình gián đoạn.

Trong quá trình điện phân liên tục, dung dịch được bơm tuần hoàn, quá trình trao đổi nhiệt được thực hiện bên ngoài bình phản ứng, nồng độ chất phản ứng được bổ sung và sản phẩm được tách liên tục tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng điện hóa.

Bình điện phân liên tục cũng được chia thành hai loại có màng ngăn và không màng ngăn, với các thiết bị được phân bố như bình điện phân gián đoạn. Sơ đồ chung cho bình điện phân liên tục được trình bày ở Hình 3.6.



Hình 3.6. Sơ đồ điện phân liên tục [12]

3.5. Hiệu suất không gian - thời gian, hiệu suất dòng

Mục đích cuối cùng của các quá trình tổng hợp là đạt hiệu suất cao nhất trong điều kiện phản ứng. Đối với tổng hợp điện hóa hữu cơ, khái niệm hiệu suất không gian - thời gian và hiệu suất dòng thường được quan tâm.

3.5.1. Hiệu suất không gian - thời gian

Hiệu suất không gian - thời gian là tỷ số giữa lượng sản phẩm mong muốn thu được trong một đơn vị thời gian trên đơn vị thể tích dung dịch đối với hệ phản ứng đã cho.

$$\gamma_{v,t} = \frac{m}{v.t} \quad (3.3)$$

trong đó:

- m - khối lượng sản phẩm;
- v - thể tích thiết bị phản ứng;
- t - thời gian phản ứng.

3.5.2. Hiệu suất dòng phản ứng

Hiệu suất dòng phản ứng là tỷ số tính theo phần trăm giữa lượng sản phẩm mong muốn thu được từ thực nghiệm trong quá trình điện phân với lượng sản phẩm mong muốn tính theo phương trình Faraday:

$$Y\% = \frac{m_{tn}}{m_{lt}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

với:

- m_{tn} - lượng sản phẩm thu được từ thực nghiệm;
- m_{lt} - lượng sản phẩm tính theo phương trình Faraday.

$$m_{lt} = q.I.t \quad (3.5)$$

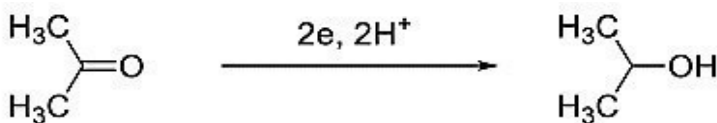
trong đó:

- I - cường độ dòng điện phân (A);
- t - thời gian điện phân (s);
- q - đương lượng điện hóa của chất điện phân.

$$q = \frac{A}{nF} = \frac{A}{n \times 96.500}$$

- A - khối lượng mol phân tử chất điện phân;
- n - số electron tham gia phản ứng.

Ví dụ xét phản ứng khử acetone sau:



Điện lượng cần thiết để tạo ra 1 mol isopropylalcohol là 2×96.500 (C). Khi n mol isopropylalcohol được tạo thành từ 1 mol acetone khi cho điện lượng đi qua là Q (C) thì hiệu suất dòng phản ứng là
$$Y = \frac{96.500 \times 2 \times n}{Q} \cdot 100\%.$$
 Hiệu suất dòng phản ứng nhỏ hơn 100% vì dung môi, chất điện ly thêm,... có thể tham gia quá trình điện hóa trên điện cực.

3.6. Điều khiển điện tích điện cực

Điện tích điện cực là tính chất đặc trưng cho khả năng tiếp xúc của điện cực với các chất phản ứng trong dung dịch. Điện cực có điện tích càng lớn thì khả năng tiếp xúc càng cao. Điện tích bề mặt điện cực phụ thuộc vào hình dạng thiết kế của điện cực. Ngoài các điện cực dạng thông thường như dạng tấm, dạng lỏng, người ta còn tạo ra các loại điện cực lưới, điện cực xốp, điện cực dạng viên bi xếp chồng lên nhau để tăng diện tích của điện cực.

3.7. Phương pháp điện phân

Từ các kết quả của nghiên cứu đường cong phân cực dòng - thế, cực phổ và cyclic voltammetry, người ta tiến hành điện phân dung dịch với thiết bị cung cấp dòng một chiều, đó là chỉnh lưu có điều chỉnh dòng và thế.

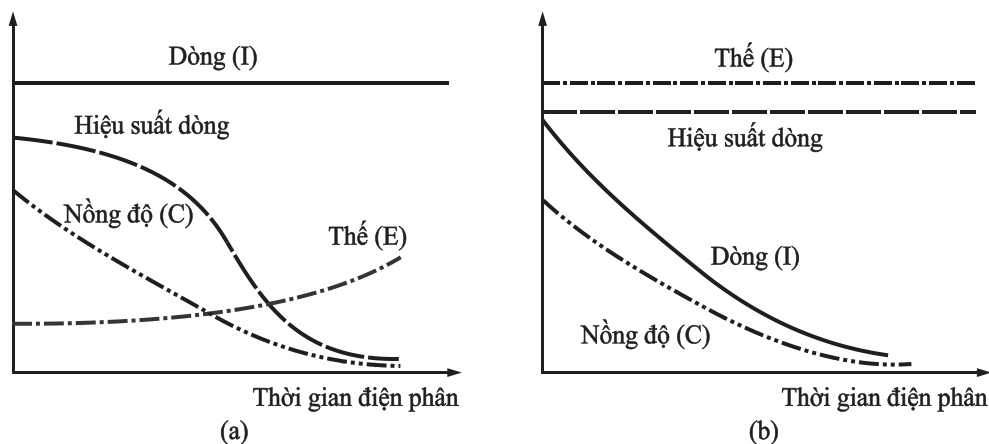
Tổng hợp điện hóa các hợp chất hữu cơ có thể được tiến hành bằng phương pháp dòng không đổi hoặc bằng phương pháp thế không đổi.

3.7.1. Phương pháp điện phân dòng không đổi

Phương pháp điện phân dòng không đổi được tiến hành trong một thiết bị đơn giản. Hiệu suất phản ứng và độ chọn lọc sản phẩm được điều khiển bằng mật độ dòng điện và lượng điện tiêu thụ. Vì mật độ dòng có liên quan đến thế áp đặt, do đó sự thay đổi mật độ dòng dẫn đến sự thay đổi thế. Mật độ dòng sử dụng phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng. Khi nồng độ chất phản ứng thấp thì mật độ dòng thấp và ngược lại. Lượng điện đi qua hệ điện phân được tính toán theo phương trình sau: $Q = I \text{ (A)} \cdot t \text{ (s)}$. Ví dụ nếu quá trình điện phân của chất phản ứng có trao đổi 2 electron, lượng điện lý thuyết là $2F$ (2×96.500 C).

Khi lượng điện này chia dòng dòng điện áp đặt I (A) thì ta có thể tính được thời gian của quá trình điện phân.

Hình 3.7a cho thấy thế điện cực thay đổi khi nồng độ chất phản ứng giảm theo thời gian điện phân (thế dịch về phía dương đối với quá trình oxi hóa và dịch về phía âm đối với quá trình khử). Do đó, độ chọn lọc sản phẩm và hiệu suất dòng giảm trong điện phân dòng không đổi. Tuy nhiên, phương pháp điện phân dòng không đổi có thiết bị đơn giản và dễ điều khiển nên trong tổng hợp điện hữu cơ ở mức độ sản xuất người ta thường sử dụng phương pháp dòng không đổi.



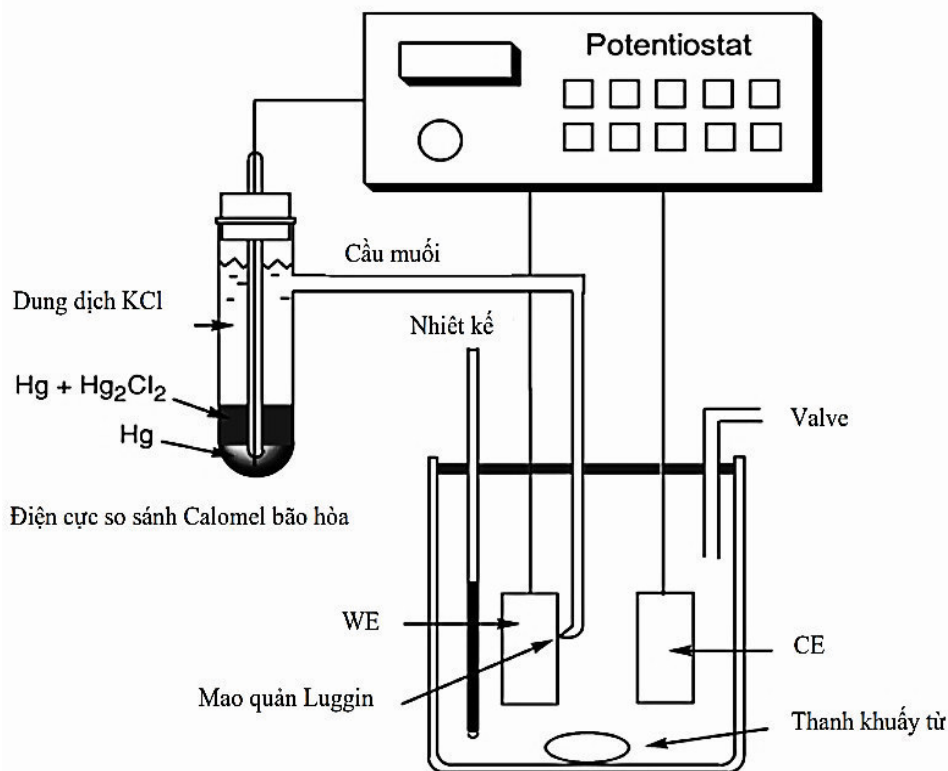
Hình 3.7. Sự thay đổi của một số thông số theo thời gian trong quá trình điện phân theo phương pháp dòng không đổi (a) và thế không đổi (b)

3.7.2. Phương pháp điện phân thế không đổi

Đối với phương pháp điện phân thế không đổi, người ta dùng thiết bị potentiostat để giữ thế của điện cực làm việc ở giá trị mong muốn so với điện cực so sánh (Hình 3.8).

Phương pháp điện phân thế không đổi cho phép thu được sản phẩm có độ chọn lọc cao tùy thuộc vào thế áp đặt ở điện cực. Trong một số trường hợp của điện phân thế không đổi, người ta còn sử dụng thiết bị điện lượng kế (coulometer) để đo điện lượng tiêu dùng trong quá trình điện phân, từ đó có thể xác định giá trị n của phản ứng điện cực và hiệu suất dòng của quá trình tổng hợp điện hóa.

Ngoài ra, một số thiết bị tự động như máy điều chỉnh pH, máy điều nhiệt cũng được sử dụng trong quá trình điện phân tổng hợp các chất hữu cơ.



Hình 3.8. Sơ đồ thiết bị hệ điện phân bằng phương pháp thế không đổi [8]

3.8. Ưu điểm của phương pháp tổng hợp điện hóa hữu cơ

Tổng hợp các chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa có một số ưu điểm so với phương pháp hoá học truyền thống như: phản ứng thực hiện trong các thiết bị đơn giản, dễ điều khiển, xảy ra ở nhiệt độ và áp suất thường. Phản ứng điện hóa có tính chọn lọc cao vì quá trình oxi hóa và khử điện hóa xảy ra ở một giá trị thế xác định; do đó người ta có thể khống chế thế trên bề mặt điện cực để phản ứng xảy ra theo hướng tạo ra sản phẩm mong muốn. Tổng hợp điện hóa hữu cơ được xem là

một phương pháp hóa học xanh vì chỉ sử dụng tác nhân phản ứng là dòng electron của nguồn điện, không cần chất oxy hóa hoặc chất khử bên ngoài nên hạn chế tối đa việc gây ô nhiễm môi trường, ít có sản phẩm phụ, sản phẩm tạo ra dễ tách chiết, giá thành thấp hơn so với phương pháp tổng hợp hoá học.

Quá trình tổng hợp điện hóa có thể được tiến hành trên thiết bị liên tục và trên dây chuyền gồm nhiều bình phản ứng mắc nối tiếp hoặc mắc song song. Đồng thời việc chuyển từ quy mô phòng thí nghiệm sang quy mô công nghiệp tương đối dễ dàng thực hiện.

Nội dung ôn tập

1. Trình bày các tính chất và yêu cầu của điện cực trong tổng hợp điện hóa hữu cơ.
2. Hãy cho biết những yêu cầu của chất điện ly thêm trong nghiên cứu động học và tổng hợp điện hóa hữu cơ.
3. Trình bày các tính chất và vai trò của màng ngăn trong tổng hợp điện hóa hữu cơ.
4. Trình bày các tính chất và vai trò của dung môi trong tổng hợp điện hóa hữu cơ.
5. Trình bày ưu và nhược điểm của hai phương pháp tổng hợp điện hóa hữu cơ:
 - Phương pháp điện phân dòng không đổi.
 - Phương pháp điện phân thế không đổi.

QUÁ TRÌNH KHỬ CATHODE CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ

MỤC TIÊU

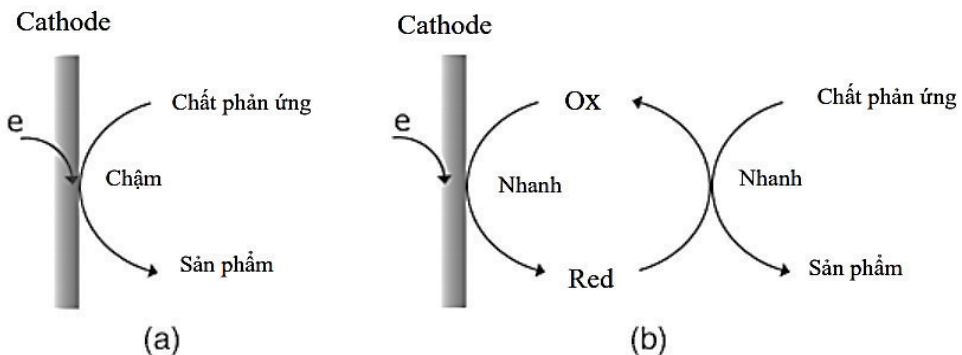
1. Trình bày cơ chế quá trình khử trực tiếp, gián tiếp trên điện cực cathode.
2. Trình bày các quá trình khử cathode trong tổng hợp điện hóa hữu cơ.
3. Ứng dụng của quá trình khử cathode trong sản xuất các hóa chất cho công nghiệp và trong xử lý môi trường.

4.1. Cơ chế quá trình khử cathode

Quá trình khử điện hóa các hợp chất hữu cơ trên cathode có quá thế hydrogen cao và thấp trong dung dịch xảy ra theo hai cơ chế chính:

- Cơ chế khử trực tiếp;
- Cơ chế khử gián tiếp.

Sơ đồ quá trình khử cathode trực tiếp và gián tiếp được trình bày ở Hình 4.1.



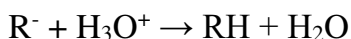
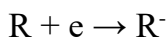
Hình 4.1. Sơ đồ quá trình khử cathode trực tiếp (a) và gián tiếp (b)

4.1.1. Cơ chế quá trình khử trực tiếp

Phản ứng khử trực tiếp các hợp chất hữu cơ ở cathode là phản ứng điện hóa dị thể, xảy ra qua hàng loạt các giai đoạn nối tiếp nhau. Tốc độ phản ứng được xác định bằng một trong các giai đoạn sau:

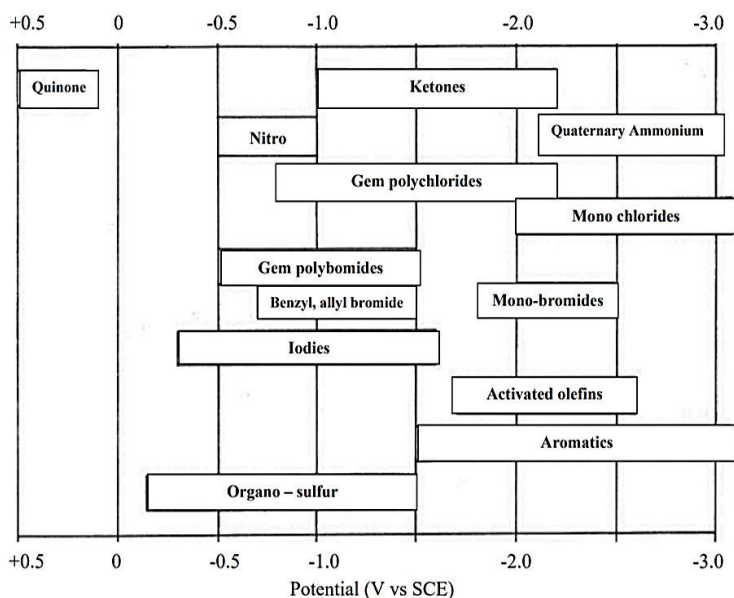
- Chuyển chất hữu cơ tới bề mặt điện cực bằng khuếch tán hoặc điện di.
- Các chất hữu cơ tham gia vào lớp điện kép.
- Các chất hữu cơ nhận electron từ điện cực để tạo anion gốc.
- Anion gốc hữu cơ kết hợp với proton để tạo thành hợp chất mới.

Cơ chế chung cho quá trình khử trực tiếp:



Ngoài ra, trong quá trình phản ứng còn có những giai đoạn trung gian của các phản ứng hóa học xảy ra trước hoặc sau phản ứng điện hóa, do đó làm thay đổi bản chất của phản ứng điện cực cũng như ảnh hưởng đến tốc độ của quá trình khử.

Vùng thế khử của một số nhóm chức được trình bày ở Hình 4.2.



Hình 4.2. Vùng thế khử của một số nhóm chức

Bảng 4.1 trình bày thế khử của một số hợp chất hữu cơ điển hình.

Bảng 4.1. Thế khử của một số hợp chất hữu cơ điển hình

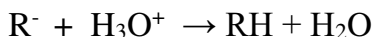
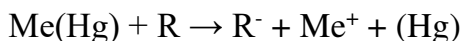
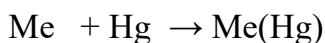
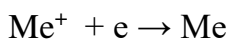
Hợp chất	Chất điện ly/dung môi	Thế (V)	Điện cực so sánh
<i>Halogen</i>			
Chloromethane	Et ₄ NClO ₄ /DMF	-2.76	SCE
t-Butyl chloride	Et ₄ NClO ₄ /DMF	-2.60	SCE
t-Butyl bromide	Et ₄ NBr/DMF	-2.19	SCE
t-Butyl iodide	Bu ₄ NBF ₄ /DMF	-1.91	SCE
<i>Carbonyl</i>			
Acetone	Et ₄ NBr/DMF	-2.84	SCE
Acetophenone	LiOH/75% Dioxane	-1.26	SCE
Formaldehyde	pH = 8	-1.22	NHE
Acetaldehyde	pH = 9.1	-1.51	NHE
Benzaldehyde	NH ₄ Cl/40% EtOH	-1.32	SCE
<i>Quinones</i>			
1,4-Benzoquinone	50% EtOH	0.71	NHE
1,4-Naphtoquinone	50% EtOH	0.49	NHE
9,10-Anthraquinone	95% EtOH	0.16	NHE
<i>Olefins</i>			
Styrene	Bu ₄ NI/DMF	-2.45	SCE
<i>trans</i> -Stilbene	Bu ₄ NI/DMF	-2.30	SCE
<i>cis</i> -Stilbene	Bu ₄ NI/DMF	-2.07	SCE
<i>Aromatic</i>			
Benzene	Bu ₄ NBr/Me ₂ NH	-3.42	Ag/Ag ⁺
Naphthalene	Bu ₄ NBr/Me ₂ NH	-2.53	Ag/Ag ⁺
Anthracene	Bu ₄ NBr/Me ₂ NH	-2.04	Ag/Ag ⁺
Pyrene	Bu ₄ NBr/Me ₂ NH	-2.29	Ag/Ag ⁺
Biphenyl	NaBPh ₄ /THF	-2.68	Ag/Ag ⁺
Furfural	Britton – Robinson/H ₂ O	-1.04	Ag/Ag ⁺
<i>Nitrogen và sulfur</i>			
Nitromethane	pH = 7/H ₂ O	-0.88	SCE
Nitrobenzene	pH = 7/80% dioxane	-0.62	SCE
Diphenyl disulfide	Bu ₄ NI/DMF	-2.75	Ag/Ag ⁺
Benzenesulfonic acid	Me ₄ NCl/dioxane	-1.50	SCE
Methyl phenyl sulfone	Bu ₄ NBr/DMF	-2.40	SCE

4.1.2. Cơ chế quá trình khử gián tiếp

Trong quá trình khử cathode gián tiếp, các chất hữu cơ không tham gia phản ứng trao đổi electron ở điện cực, mà bị khử gián tiếp thông qua một chất trung gian. Chất trung gian có thể là một cấu tử của điện cực cathode (quá trình xúc tác khử điện hóa) hoặc một cấu tử được hình thành trong dung dịch điện phân.

Quá trình khử xúc tác điện hóa là quá trình khử bởi cathode hỗn hống. Các điện cực hỗn hống được hình thành nhờ phản ứng khử của các muối kim loại hoặc muối tetraalkylamonium ở cathode thủy ngân. Hỗn hống tạo thành sẽ khử các hợp chất hữu cơ.

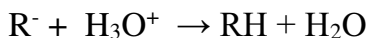
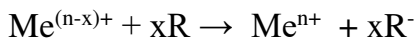
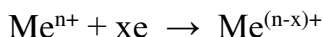
Cơ chế quá trình khử gián tiếp bằng điện cực hỗn hống như sau:



Khả năng khử của hỗn hống phụ thuộc vào bản chất kim loại, nồng độ kim loại và trạng thái bề mặt của hỗn hống.

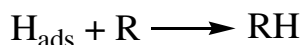
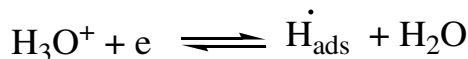
Sự có mặt của một số ion kim loại tồn tại ở hai trạng thái oxi hóa và phản ứng chuyển hai mức oxi hóa của nó ở điện cực cũng như trong dung dịch cũng là một phương pháp khử gián tiếp. Ion kim loại có mức oxi hóa cao bị khử ở cathode để tạo thành ion có mức oxi hóa thấp và ion này sẽ khử chất hữu cơ.

Cơ chế phản ứng:



Một số cặp oxi hóa/khử thường được sử dụng trong quá trình khử gián tiếp như: $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$,...

Ngoài ra, phản ứng khử của hợp chất hữu cơ R ở cathode quá thế hydrogen thấp trong môi trường proton cũng có thể xảy ra bằng con đường hydrogen hóa điện hóa như sau:



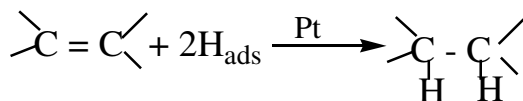
Cơ chế phản ứng điện hóa hydrogen hóa giống cơ chế hydrogen hóa xúc tác và được ứng dụng trong quá trình khử các hợp chất hữu cơ không no như liên kết bội C-C, aldehyde, ketone,... với cathode có tính xúc tác.

4.2. Quá trình hydrogen hóa

4.2.1. Hydrogen hóa các nối đôi, nối ba mạch thẳng

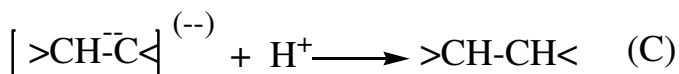
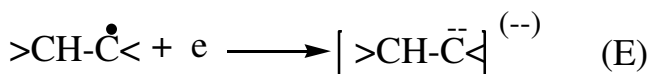
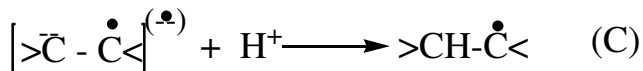
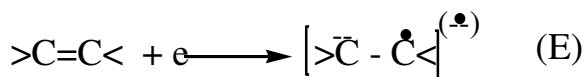
Quá trình hydrogen hóa các nối đôi, nối ba trong hệ mạch thẳng có thể xảy ra qua con đường gián tiếp (hydrogen hóa xúc tác điện hóa) hoặc bằng quá trình chuyển electron trực tiếp đến liên kết đôi $\text{C} = \text{C}$.

Trong phương pháp xúc tác điện hóa, đầu tiên hydrogen được hình thành trong môi trường acid trên điện cực Pt, Pd hoạt hóa hoặc trong môi trường kiềm trên cathode Ni – Raney. Sau đó nguyên tử hydrogen hấp phụ hydrogen hóa xúc tác liên kết đôi.

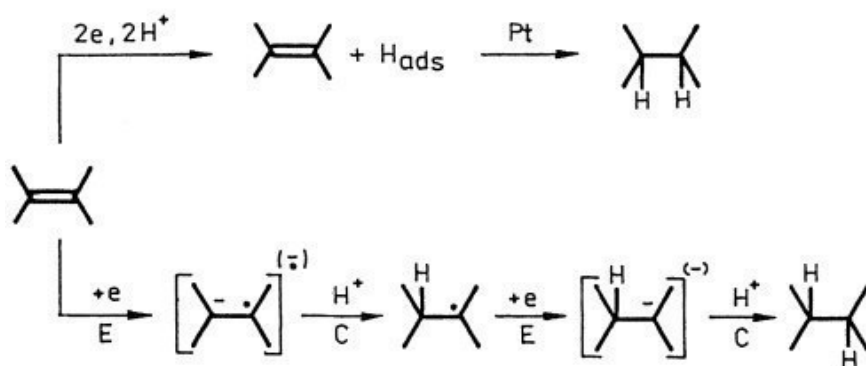


Còn trong phương pháp hydrogen hóa trực tiếp, quá trình xảy ra theo cơ chế nối tiếp điện hóa (E) – hóa học (C): E.C.E.C. Electron ở điện cực tấn công vào liên kết đôi $\text{C} = \text{C}$ để tạo thành anion gốc, anion gốc này cộng proton trong dung dịch để tạo thành gốc và bị khử sâu hơn để tạo ra anion, sau đó anion được proton hóa tiếp để cho dẫn xuất dihalogen.

Cơ chế hydrogen hóa trực tiếp liên kết đôi xảy ra như sau:



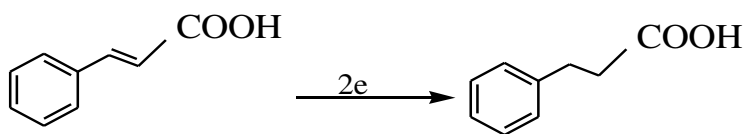
Cơ chế khác nhau ở hai phương pháp hydrogen hóa cũng được phản ánh trong hóa lập thể của sản phẩm. Quá trình hydrogen hóa xúc tác cho sản phẩm là cis-dihydrogen; còn quá trình hydrogen hóa trực tiếp theo cơ chế E.C.E.C thì sản phẩm chính là trans-dihydrogen.



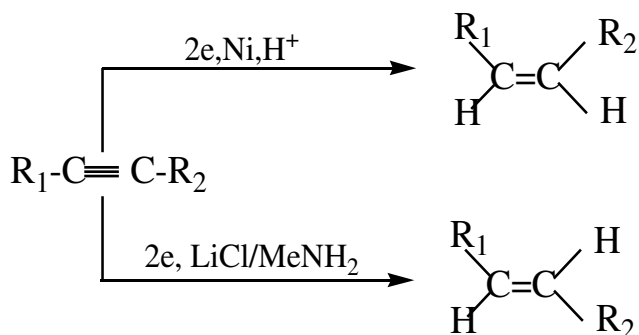
Tuy nhiên, nếu phân tử olefin không được hoạt hóa thì quá trình hydrogen hóa không thể xảy ra, bởi vì năng lượng ở orbital trống thấp nhất của phân tử olefin này rất cao, do đó thế cần thiết cho quá trình khử không thể xảy ra trước khi phản ứng khử của dung môi và chất điện ly bắt đầu.

Quá trình hydrogen hóa liên kết đôi $>C = C<$ của olefin chỉ xảy ra đối với các olefin hoạt hóa, nghĩa là các liên kết đôi phải được liên hợp với các liên kết đôi khác hoặc với các nhóm hút electron khác như: COR, CN, COOR, C_6H_5 ,...

Ví dụ phản ứng khử của acid cinamic trên cathode thủy ngân:



Quá trình khử alkyl acetylene tạo thành cis-olefin ở cathode Ni xốp trong dung môi proton và tạo thành trans-olefin trong các dung môi solvat hóa electron như LiCl trong methylamine.

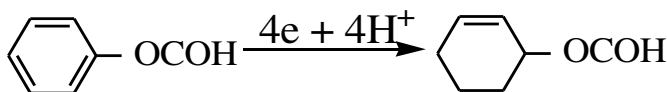


4.2.2. Hydrogen hóa mạch vòng thơm

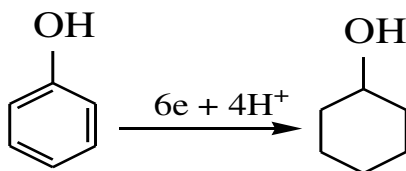
Quá trình hydrogen hóa nối đôi trong mạch vòng thơm phụ thuộc vào môi trường phản ứng. Trong dung môi proton, giai đoạn đầu tiên là sự chuyển một electron đến hydrocarbon R tạo thành anion gốc bền vững $R^{\cdot-}$. Ở thế âm hơn, anion gốc bị khử tiếp để cho một dianion với thời gian tồn tại rất ngắn và phản ứng với proton của dung môi để hình thành một dẫn xuất dihydro của hydrocarbon ban đầu. Nếu quá trình khử được tiến hành trong dung môi proton, thì lúc đó anion gốc $R^{\cdot-}$ vừa hình thành sẽ bị proton hóa nhanh để cho gốc RH. Gốc RH bị khử và proton hóa tiếp để cho dẫn xuất dihydro của vòng thơm.

Cơ chế quá trình khử mạch vòng thơm trong dung môi proton giống như cơ chế quá trình khử của liên kết đôi $C = C$, đó là cơ chế E.C.E.C. Cơ chế này đã được chứng minh bởi Santhanam và Bard khi nghiên cứu cực phổ của 9,10-diphenylanthracene trong DMF.

Hoijtink đã nghiên cứu phản ứng khử của acid benzoic trong môi trường kiềm ở cathode có quá thế hydrogen cao thu được Δ^2 tetrahydrobenzoic:

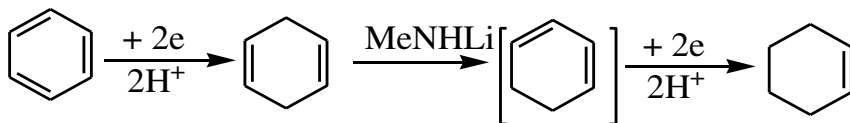


Phenol có thể bị khử ở điện cực Pt phủ muối trong dung dịch nước acid sulfuric thu được cyclohexanol:



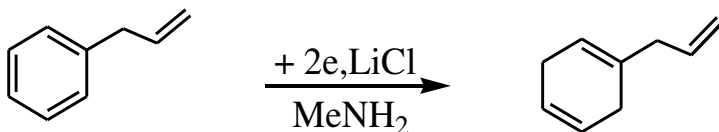
Trong các dung môi amine bậc một (ethylamine, methylamine) với sự có mặt của LiCl, quá trình khử điện hóa của benzene và các dẫn xuất của nó có thể thu được các sản phẩm giống như quá trình khử hóa học của hợp chất thơm dưới ảnh hưởng của kim loại kiềm (Na, Li) trong amine bậc một.

Benzene có thể bị khử điện hóa dưới các điều kiện trên thành 1,4-cyclohexadiene trong bình điện phân không màng ngăn hoặc thành cyclohexene trong bình có màng ngăn.

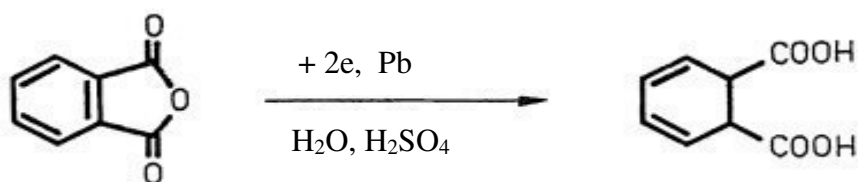


Nguyên nhân khác nhau của sản phẩm phản ứng là do sự đồng phân hóa của 1,4-hexadiene trong bình điện phân có màng ngăn dưới tác dụng của LiNHCH₃ tạo thành 1,3-cyclohexadiene liên hợp và có thể bị khử tiếp thành cyclohexene. Trong bình điện phân không màng ngăn, quá trình đồng phân hóa không xảy ra.

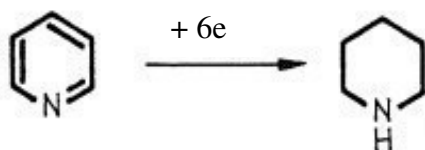
Mặt khác, khả năng phản ứng của liên kết đôi cô lập cho phép tiến hành quá trình khử điện hóa chọn lọc của các nhân thơm trong các alkenyl thơm với một liên kết đôi không liên hợp.



Ở mức độ công nghiệp, quá trình khử cathode các liên kết đôi trong hợp chất thơm được ứng dụng để sản xuất acid dihydrophtalic từ phtalanhydride:

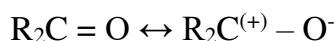


Hoặc quá trình sản xuất piperidine từ pyridine:



4.3. Quá trình khử các hợp chất carbonyl

Nhóm carbonyl của các hợp chất hữu cơ aldehyde, ketone, quinone, acid và các dẫn xuất là những nhóm có cực và có khả năng phân cực, nên dễ bị ảnh hưởng bởi điện trường.



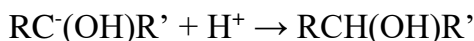
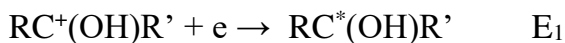
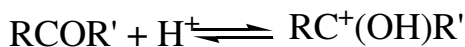
Dưới tác dụng của điện trường, nhóm carbonyl ở bề mặt điện cực có hoạt tính điện hóa và bị khử tại cathode. Sự khử điện hóa của các hợp chất carbonyl là một quá trình phức tạp, trong đó các bước điện hóa xen kẽ với các giai đoạn hóa học thuần túy, xảy ra một phần trên bề mặt điện cực và một phần trong lòng dung dịch.

Nhìn chung, phản ứng khử điện hóa của nhóm carbonyl cần một cathode có quá thế hydrogen cao như Hg, Pb. Song, tùy thuộc vào sản phẩm mong muốn đôi khi cần thiết phải thực hiện phản ứng ở điện cực có tính chất xúc tác để cho phản ứng khử hoàn toàn, mặc dù quá thế hydrogen của nó thấp hơn quá thế hydrogen của Hg hoặc Pb.

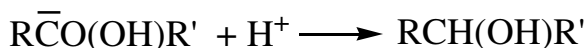
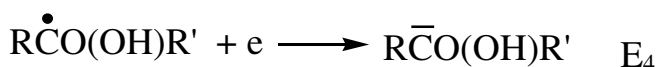
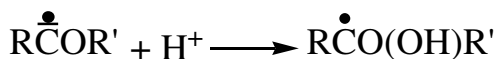
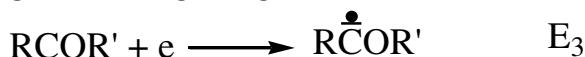
4.3.1. Quá trình khử aldehyde và ketone

Bằng các phương pháp cực phổ, cyclic voltammetry và các phương pháp khác, người ta đã đề nghị các bước khử chung cho các hợp chất carbonyl của aldehyde và ketone như sau:

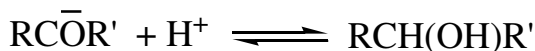
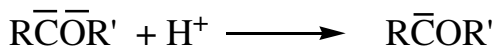
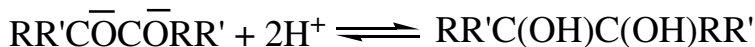
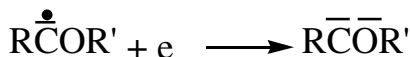
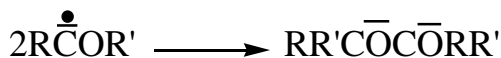
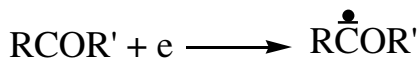
- Môi trường acid:



- Trong môi trường trung tính:

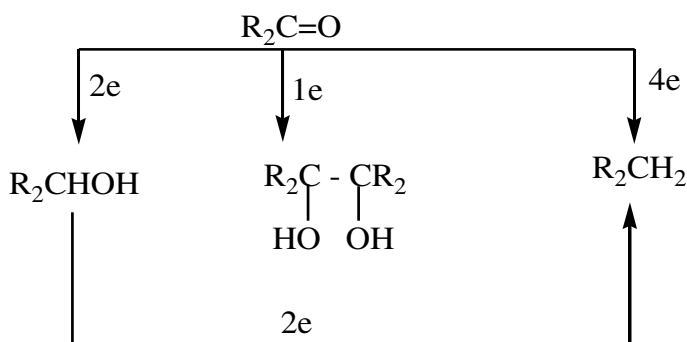


- Trong môi trường kiềm:

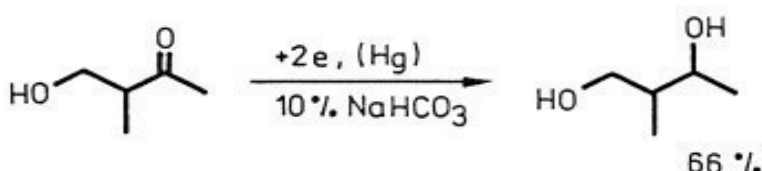


trong đó $|\text{E}_1| < |\text{E}_2|, |\text{E}_2| < |\text{E}_3|, |\text{E}_3| < |\text{E}_4|$

Quá trình khử của aldehyde xảy ra dễ dàng hơn quá trình khử của ketone và thu được sản phẩm khác nhau tùy thuộc vào điều kiện phản ứng, điện cực sử dụng và cấu trúc của chất phản ứng.

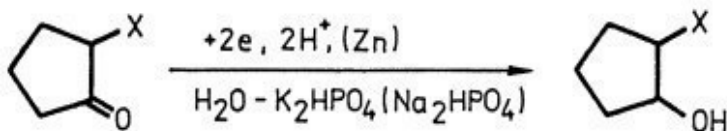


Ví dụ:

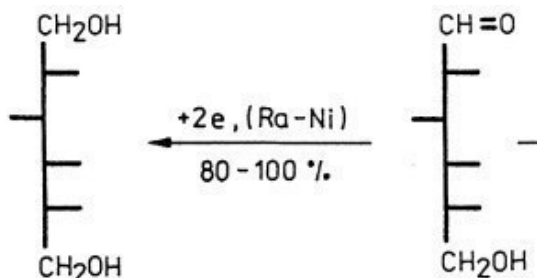


Sản phẩm hydrocarbon thu được khi quá trình khử được tiến hành trong môi trường acid mạnh, trên các điện cực xúc tác (Pt, Pd, Cd). Các glycol thường thu được trong môi trường kiềm với gốc R có kích thước không gian công kênh như gốc thơm, còn các aldehyde mạch thẳng bị khử thành rượu tương ứng.

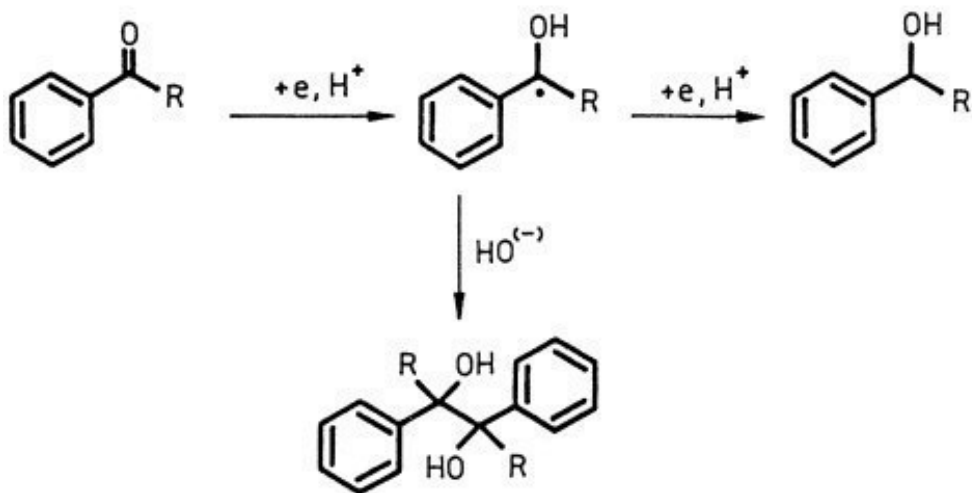
Quá trình khử các aldehyde có thể tạo thành alcohol nếu nhóm thế không tham gia phản ứng khử.



Nhóm carbonyl của các polyhydroxyl bị khử ở điện cực cathode, ví dụ như glucose thành sorbitol.



Các aldehyde thơm và alkylarylketone cũng có thể bị khử thành alcohol hoặc glycol tùy thuộc vào pH của môi trường. Trong môi trường acid, sự khử 2 electron thu được alcohol, còn trong môi trường kiềm thu được sản phẩm glycol chiếm tỷ lệ khá lớn.



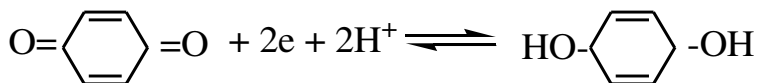
Nhóm carbonyl của các aldehyde dị vòng bị khử thành hydroxyl. Tuy nhiên, sự hóa nhựa trong môi trường acid có thể là một phản ứng phụ không mong muốn, ví dụ phản ứng khử furfural thành furfurylalcol. Các aldehyde dị vòng tồn tại ở dạng gem-diol hydrat không bị khử nhiều hơn dạng gem-diol của aldehyde mạch thẳng và thơm; do vậy trong quá trình khử trước hết chúng phải được chuyển thành dạng không hydrat hóa. Trong môi trường kiềm mạnh, aldehyde dị vòng bị khử thành glycol.

Quá trình khử điện hóa các ketone thành alcohol bậc hai xảy ra dưới các điều kiện tương tự như quá trình khử aldehyde. Sản phẩm thu được ngoài alcohol, còn có thể là pinacol hoặc hydrocarbon. Kết quả này được Stocker và Jenevein giải thích là do sự kết hợp của gốc trung tính và anion gốc của ketone.

Đối với các ketone mà trong đó nhóm thế nằm ở các vị trí khác nhau trên nhân steroid thì người ta thấy rằng khả năng khử có liên quan tới sự ảnh hưởng không gian của nhóm carbonyl.

4.3.2. Quá trình khử của các quinone

Trong môi trường proton, quinone bị khử thuận nghịch thành hydroquinone:

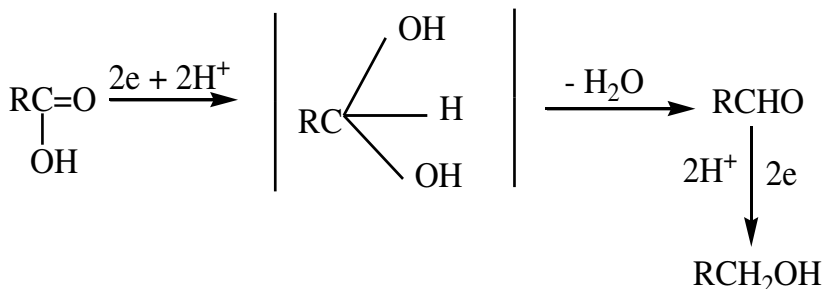


Còn trong môi trường kiềm, semiquinone trung gian được hình thành qua phản ứng khử 1 electron, gốc này có thể tham gia phản ứng đime hóa gốc tạo thành quinhydrone.

Một số dẫn xuất α , β -anthraquinone cũng bị khử ở điện cực Hg trong DMF theo cơ chế tạo anion gốc để điều chế các hợp chất khác nhau.

4.3.3. Quá trình khử của acid carboxylic

Phản ứng khử của acid carboxylic xảy ra khó hơn aldehyde và ketone. Acid carboxylic và những acid không được hoạt hóa bởi nhóm hút electron mạnh sẽ không bị khử tại cathode. Quá trình khử cathode của các acid carboxylic có thể tạo thành hai loại sản phẩm: aldehyde tương ứng trong một quá trình 2 electron hoặc alcohol tương ứng trong một quá trình 4 electron tùy thuộc vào điều kiện của phản ứng điện hóa.

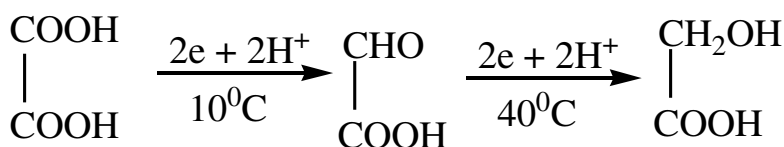


Người ta thấy rằng rất khó dùng phản ứng ở giai đoạn aldehyde, vì aldehyde dễ bị khử hơn acid carboxylic. Tuy nhiên, Iversen và Lund đã đưa ra những tính chất cần thiết cho các quá trình khử acid carboxylic thành aldehyde như sau:

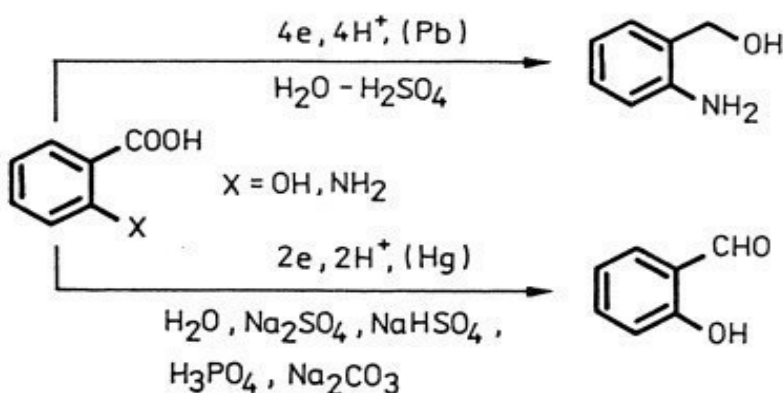
- Nhóm carboxyl phải được hoạt hóa bởi nhóm hút electron mạnh.
- Nhóm carboxyl phải là nhóm dễ bị khử nhất trong phân tử.

- Aldehyde tạo thành phải được bảo vệ chống lại sự khử sâu hơn bằng cách tạo ra một dẫn xuất không bị khử, chẳng hạn như hydrat hoặc hemiacetal hoặc những hợp chất cộng khác.

Một số acid thỏa mãn yêu cầu trên và có thể bị khử tại cathode thành aldehyde là acid oxalic, acid lactic,... Acid oxalic bị khử trong môi trường acid sulfuric ở cathode thủy ngân hoặc Pb sẽ cho acid glyoxylic khi phản ứng được tiến hành dưới 10°C và tạo thành acid glycolic ở nhiệt độ trên 40°C .



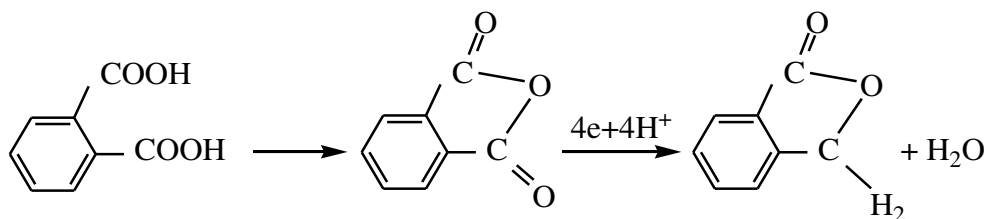
Trong môi trường acid mạnh các acid thơm dễ bị khử thành aldehyde hoặc alcohol tương ứng ở điện cực quá thế hydrogen cao như: Pb, Hg. Phương pháp này đã được áp dụng thành công để điều chế các benzyl alcohol thế, chất mà trong nhiều trường hợp rất khó được tổng hợp bằng phương pháp hóa học thuần túy.



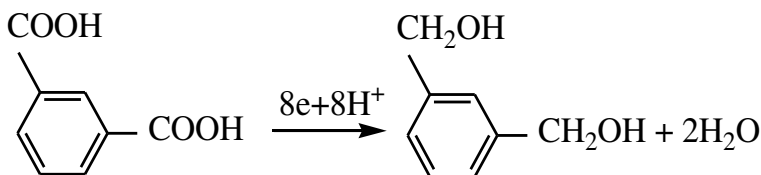
Vì các hydrat của các aldehyde thơm kém bền trong dung dịch, do vậy để thu được aldehyde thơm từ phản ứng khử acid thơm, người ta phải chuyển aldehyde thành dạng hợp chất cộng bisunfit hoặc phức borat không bị khử.

Các acid dicarboxylic thơm bị khử thành phthalite hoặc dihidric alcohol tương ứng tùy thuộc vào vị trí của các nhóm carboxyl trên vòng.

Acid phthalic bị khử ở cathode Pb trong môi trường acid yếu và trung tính tạo thành phthalide với anhydride phthalic là sản phẩm trung gian.



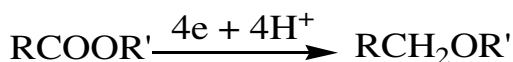
Acid isophthalic bị khử ở cathode Pb thành alcohol tương ứng:



4.3.4. Phản ứng khử của ester, lactone và anhydride

Trong một số trường hợp, các ester của acid béo có thể bị khử điện hóa. Tuy nhiên bản chất của acid trong ester có ảnh hưởng đến khả năng khử của nó. Các ester ethyl của acid acetic, phenyl acetic và acid xyanoacetic không tham gia phản ứng khử. Trái lại các ester ethyl của acid oxalic, malonic, aceto acetic, benzoic và acid phthalic bị khử dễ dàng ở điện cực quá thế cao trong môi trường acid.

Giai đoạn đầu tiên trong phản ứng khử cathode của ester trong môi trường acid tạo thành aldehyde, nếu aldehyde không được bảo vệ thì sẽ bị khử tiếp để cho cacbinol tương ứng. Tuy nhiên, một phản ứng cạnh tranh trong quá trình khử ester ở môi trường acid mạnh là sự hình thành eter.



Nhìn chung, các ester khó bị khử hơn so với acid của chúng.

Cũng như các ester vòng, lactone bị khử thành hydroxyaldehyde. Phản ứng này được áp dụng đối với một số lactone của acid đường.

Các anhydride cũng bị khử ở cathode, tuy nhiên còn phải được nghiên cứu. Cực phổ của các anhydride vòng trong dung môi không proton (DMF, acetonitrile) cho thấy một electron tham gia phản ứng điện hóa cho các anhydride dễ bị khử nhất.

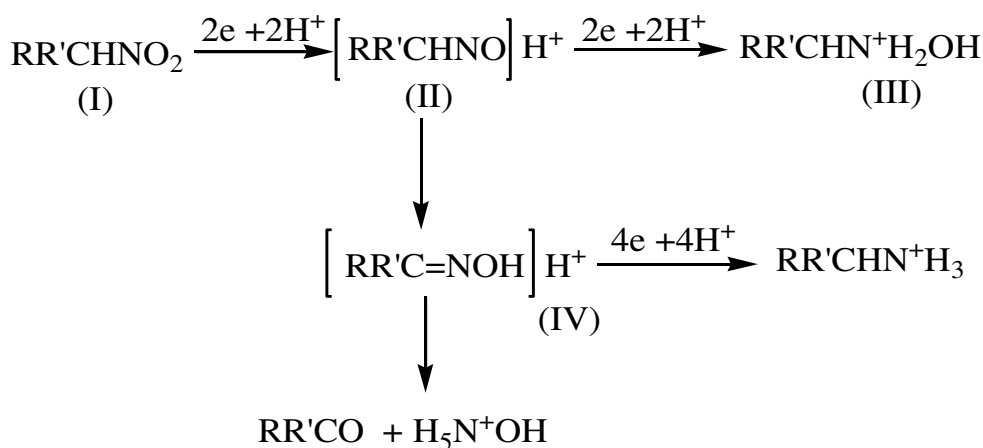
4.4. Quá trình khử các hợp chất nitrogen

4.4.1. Phản ứng khử hợp chất nitro

Quá trình khử của các hợp chất nitro đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển của điện hóa hữu cơ. Các hợp chất nitro đã được nghiên cứu rộng rãi hơn các loại chất khác.

Các hợp chất nitro alkane bậc 1 và bậc 2 bị khử trong dung dịch trung tính và acid. Quá trình khử của nitroalkane trong dung dịch acid ở nhiệt độ thấp thu được sản phẩm chính là alkylhydroxylamine tương ứng, một chất bị khử sâu hơn trong vùng pH hẹp (khoảng pH = 7). Phản ứng điện hóa của nitroalkane trong acid hydrochloric là một phương pháp tốt để điều chế alkylhydroxylamine. Sản phẩm phụ kèm theo là một lượng nhỏ của alkylamine và hợp chất carbonyl hình thành trong phản ứng. Alkylhydroxylamine không bị khử thành amine trong các điều kiện khảo sát. Iversen đã tiến hành phản ứng khử N-methylhydroxylamine ở -1,15V (SCE) trong HCl ở 20°C-30°C với thời gian 1,6 giờ, nhận thấy ở cathode chỉ có hydrogen thoát ra, không phát hiện được methylamine.

Cơ chế cho phản ứng nitro alkane như sau:

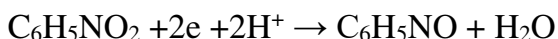


Quá trình tautome hóa của dẫn xuất (II) thành oxyme (IV) cạnh tranh với phản ứng khử sâu hơn của (II) thành alkylhydroxylamine (III). Nếu quá trình khử nitroalkane tiến hành ở nhiệt độ cao, thì tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tautome hóa, còn ở nhiệt độ thấp thì sản phẩm chủ yếu là alkylhydroxylamine.

Phản ứng của nitroalkane bậc 3 khác với nitroalkane bậc 1 và bậc 2 ở chỗ dẫn xuất nitroso trung gian (II) không bị tautome hóa thành (IV) do vậy không có sản phẩm phụ hình thành, hiệu suất của alkylhydroxylamine rất cao.

Các hợp chất của nitro thơm cũng đã được nghiên cứu nhiều và thu được các sản phẩm khác nhau. Phản ứng khử điển hình của nitro thơm là phản ứng khử của nitrobenzene.

Trong dung dịch nước, nitrobenzene đầu tiên bị khử thành nitrosobenzene. Sau đó thành phenylhydroxylamine và cuối cùng thành aniline tùy thuộc vào thế điện cực được sử dụng trong thí nghiệm.

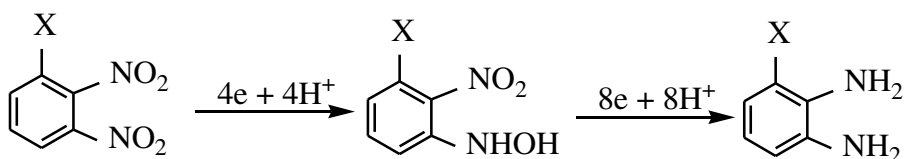


Cơ chế của phản ứng khử nitrobenzene rất phức tạp, các giai đoạn điện hóa và hóa học cạnh tranh và đan xen lẫn nhau.

Quá trình khử của nitrobenzene có gắn nhóm thế nhìn chung cũng xảy ra qua các giai đoạn giống như nitrobenzene, vì nhóm nitro thường là nhóm dễ bị khử hơn. Tuy nhiên, các halogenua nitrobenzyl bị khử ở mạch nhánh hơn nhóm nitro và sản phẩm thu được là dinitrobenzyl halogenide và nitrotoluene.

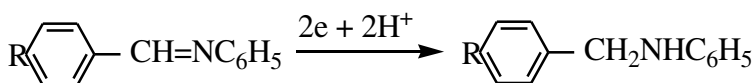
Các dinitrobenzene cũng tham gia phản ứng khử như nitrobenzene, song sản phẩm thu được còn tùy thuộc vào vị trí của nhóm nitro cũng như nhóm thế khác của phân tử.

Trong dung dịch acid loãng, o-dinitrobenzene có thể bị khử thành o-nitro phenylhydroxylamine hoặc o-phenylendiamine.

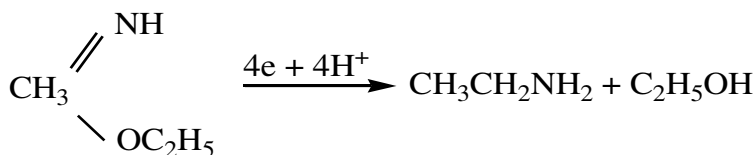


4.4.2. Phản ứng khử imine và các ester imite

Hợp chất imine và các ester imite dễ dàng bị khử thành các amine tương ứng trong môi trường acid hoặc kiềm trên các cathode có quá thế hydrogen cao như Pb, Hg. Law đã công bố quá trình khử của một số benzalanilin thế thành benzyalanilin tương ứng.



Các ester imite, như ethyl acetimidate bị khử thành ethylamine trong dung dịch H_2SO_4 2N ở nhiệt độ 0°C .



Một số tác giả cũng đã tiến hành phản ứng khử của các ethylbezimidate để điều chế các amine tương ứng với hiệu suất tương đối cao.

4.5. Quá trình khử một số hợp chất hữu cơ khác

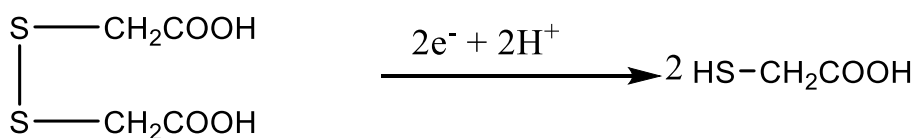
4.5.1. Phản ứng khử hợp chất chứa Sulfur, Sunfonyl chloride và Arsen

Phản ứng khử của các hợp chất chứa S còn ít được nghiên cứu và chưa có một lý thuyết tổng quan về tính chất điện hóa phản ứng khử của các phản ứng khử các hợp chất đó.

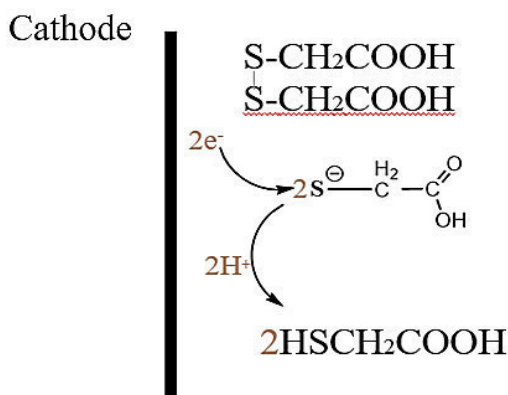
Tổng hợp acid thioglycolic

Acid thioglycolic có khả năng làm yếu cấu trúc keratin mở các cầu nối disulfide trong cấu trúc lông và tóc. Acid thioglycolic tồn tại

ở dạng chất lỏng, không màu, có mùi đặc trưng, công thức hóa học là $C_2H_4O_2S$. Nó có thể tan trong nước, dễ dàng bay hơi nên cần được bảo quản trong bình kín. Nhờ đặc tính của mình thioglycolic acid có tác dụng làm mềm cấu trúc sợi tóc, tạo điều kiện cho các hoạt chất khác ngấm sâu vào tóc nhằm dễ dàng trong việc tạo kiểu và định hình sợi tóc. Trong một số loại mỹ phẩm, acid thioglycolic là thành phần chống oxy hóa. Để tổng hợp acid thioglycolic bằng con đường điện hóa, người ta cũng đã tiến hành quá trình khử acid α, α' -dithiodiglycolic ở điện cực Pb trong môi trường H_2SO_4 2N thu được acid thioglycolic acid với hiệu suất cao:

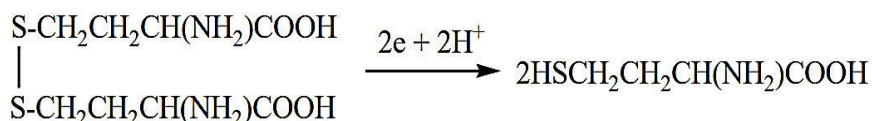


Cơ chế phản ứng xảy ra như sau:

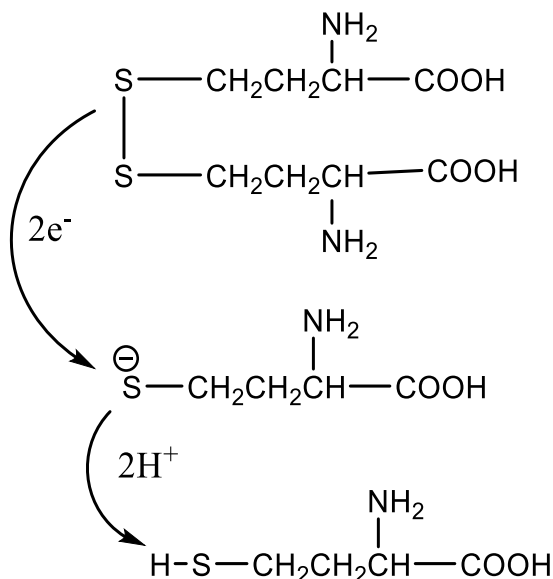


Tổng hợp homoxysteine

Sử dụng cathode Hg và môi trường kiềm, người ta có thể chuyển hóa homocystine thành homocysteine:

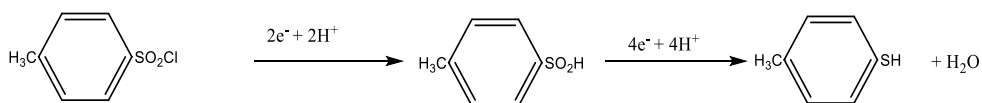


Cơ chế phản ứng như sau:

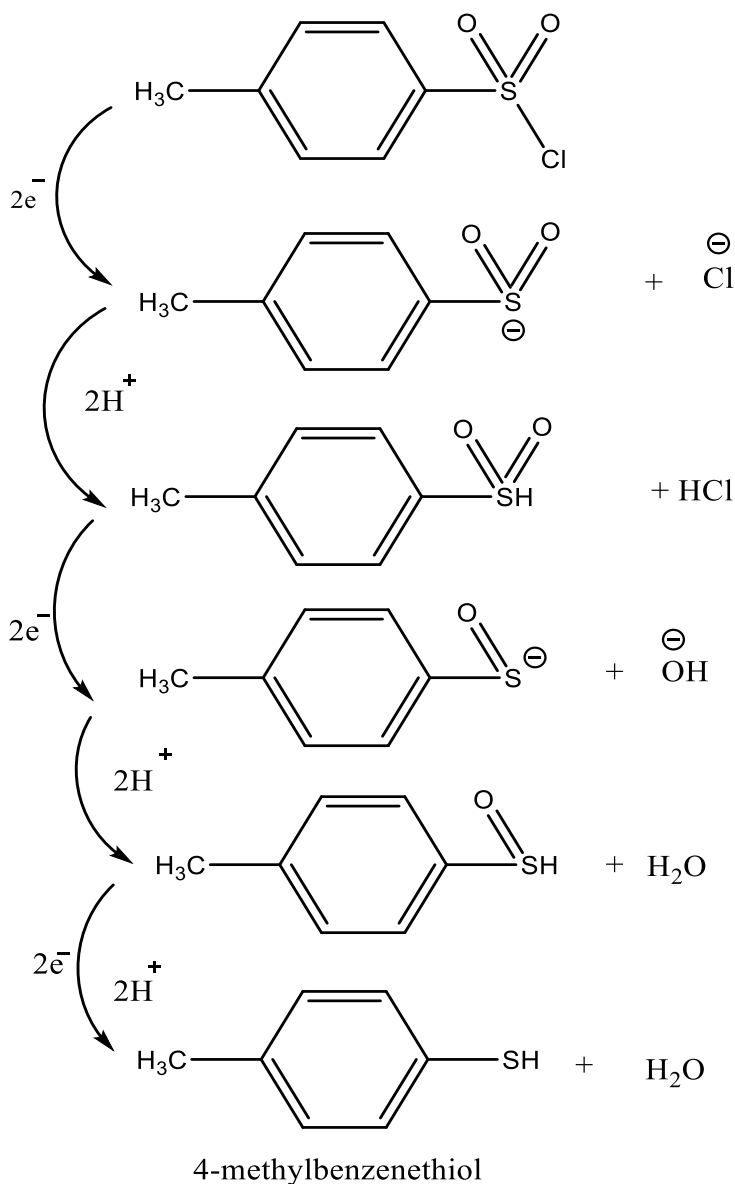


Tổng hợp mercaptan

Sulfonyl bị khử ở cathode qua nhiều giai đoạn, trước hết hình thành acid sulfinic tương ứng sau đó thành mercaptan. Ví dụ phản ứng của p-toluen sulfonylchloride ở điện cực Pb trong môi trường acid - alcohol tạo thành p.toluensulfinic acid và mercaptan như sau:

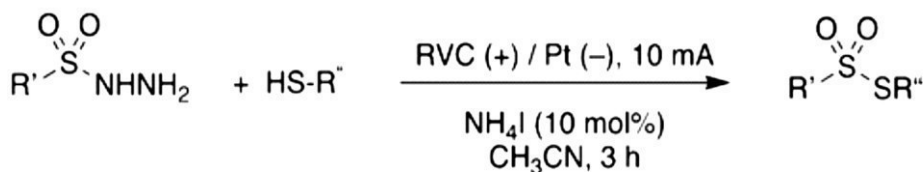


Cơ chế phản ứng:

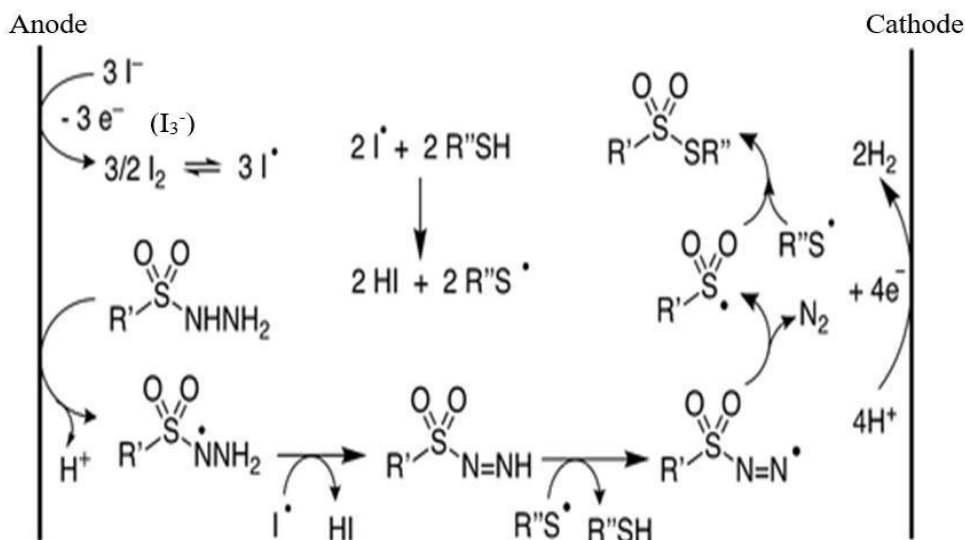


Tổng hợp thiosulfonate

Vào năm 2018, Chen và các đồng nghiệp cũng đã công bố phương pháp tổng hợp thiosulfonate thông qua quá trình sulfonyl hóa điện hóa của thiols với sulfonyl hydrazides với sự có mặt của iodua làm chất xúc tác oxy hóa khử.



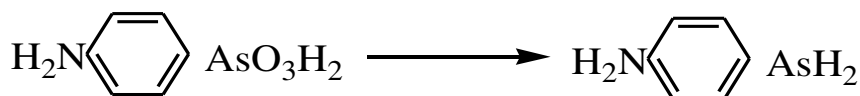
Cơ chế phản ứng:



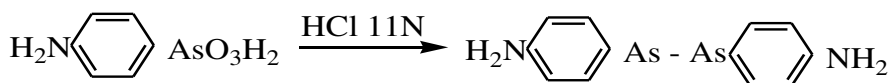
Phản ứng khử hợp chất chứa Arsen

Trong môi trường acid ở điện cực quá thế hydrogen cao như Pb, Hg, Zn(Hg) các acid arsenic bị khử thành arsine tương ứng, các arsine thu được dễ dàng chuyển sang hợp chất arseno dưới tác dụng của không khí.

Ví dụ phản ứng khử của 4-aminophenyl arsenic acid trong môi trường HCl 2N ở cathode Zn(Hg) thu được 4-aminophenyl arsine:



Với nồng độ acid cao hơn, sản phẩm thu được từ phản ứng khử trên là p-arseno aniline:



Trong môi trường acid loãng, p-arsenoanilin có thể bị khử trở lại thành 4-aminophenylasine.

4.5.2. Phản ứng dehalogen hóa

Quá trình tách các halogen từ dẫn xuất hydrocarbon no dễ dàng thực hiện trong môi trường acid ở điện cực quá thế thấp như Cu và điện cực quá thế cao như Pb, Hg.

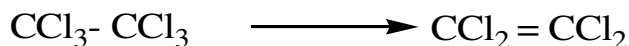
Ở điện cực quá thế thấp, phản ứng dehalogen hóa chỉ xảy ra từng phần, còn ở cathode quá thế cao phản ứng tách halogen xảy ra sâu hơn hoặc hoàn toàn. Tetrachloride carbon bị khử ở cathode Cu thu được chloroform và ở cathode Pb thu được dichloromethane.



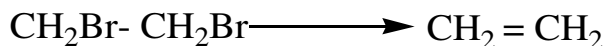
Tương tự cho phản ứng khử của acid trichloroacetic.



Trong nhiều trường hợp đặc biệt khi nguyên tử gắn lên các nguyên tử C cạnh nhau, sản phẩm của phản ứng dehalogen hóa sẽ là hợp chất không no. Như vậy, hexachloroethane bị khử thành tetrachloroethylene:



Và dibromoethylen bị khử thành ethylen ở cathode Pb:

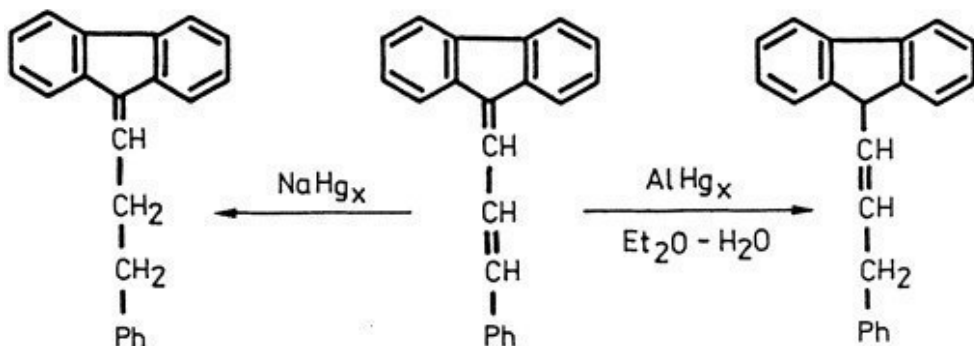


Quá trình tách các halogen trong dẫn xuất của hydrocarbon thơm bằng phương pháp điện hóa là rất phức tạp và thu được nhiều loại sản phẩm khác nhau.

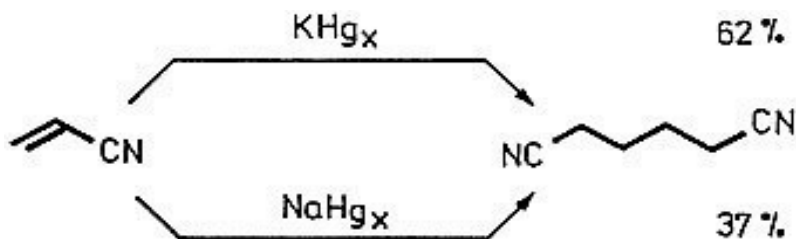
4.6. Quá trình khử cathode gián tiếp

Trong quá trình khử cathode gián tiếp, chất trung gian có thể là một thành phần của điện cực cathode (khử xúc tác điện hóa) hoặc là một thành phần của dung dịch điện ly.

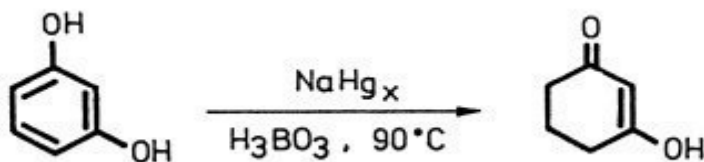
Các quá trình khử xúc tác điện hóa bao gồm tất cả các quá trình khử trên cathode hỗn hống. Các điện cực hỗn hống được hình thành bằng sự khử các muối kim loại hoặc muối tetraalkylammoni ở cathode thủy ngân. Sự khử bằng điện cực hỗn hống có thể được thực hiện theo phương pháp trong bình điện hóa (in cell) hoặc có thể ở bên ngoài bình điện hóa (ex-cell). Khả năng khử của các hỗn hống kim loại giảm theo thứ tự sau: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$. Khả năng khử của các hỗn hống có thể thay đổi ở mức độ nào đó tùy thuộc vào bản chất kim loại, nồng độ của kim loại trong hỗn hống và trạng thái bề mặt của hỗn hống như ví dụ ở phản ứng sau:



Các hỗn hống được điều chế bằng phương pháp điện hóa có thể được sử dụng trong phản ứng hydrodime hóa các hợp chất có liên kết đôi hoạt hóa.

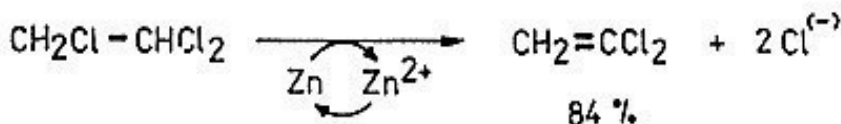


Hoặc sử dụng trong phản ứng khử không hoàn toàn hợp chất thơm:

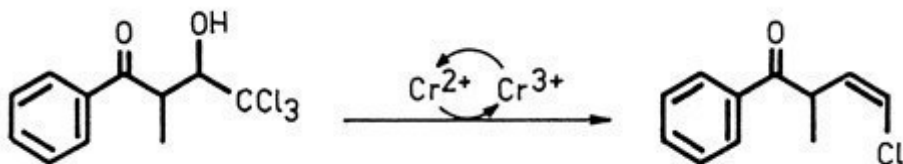
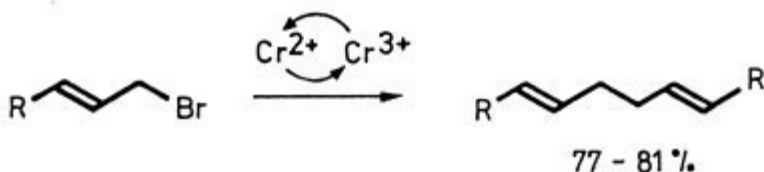


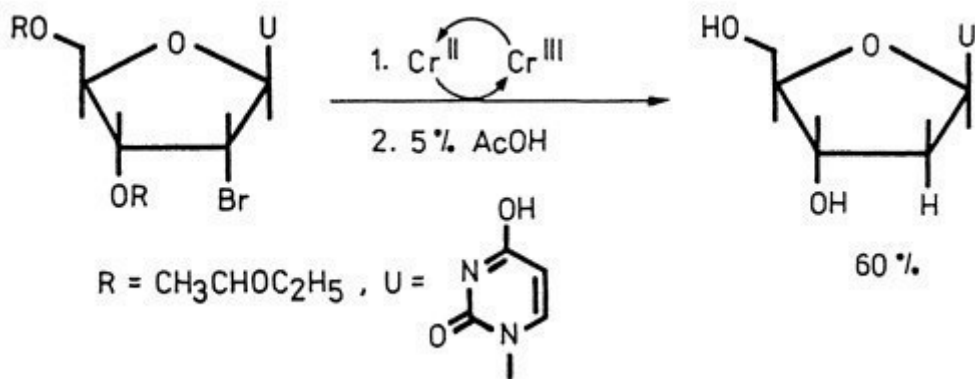
Trong phản ứng khử điện hóa theo cơ chế gián tiếp, một số kim loại (Zn, Sn) hoặc các ion kim loại có trạng thái oxi hóa thấp như Ti(III), V(III), Sn(II), Cr(III), Ce(III) đóng vai trò là chất khử.

Trong một số hệ điện hóa hai pha, các kim loại (Zn, Cu, Fe, Sn) ở dạng bột có thể được tổng hợp bằng con đường điện hóa với hiệu suất dòng cao ở mật độ dòng lớn ($\geq 0,5 \text{ Acm}^{-2}$). Các kim loại thu được bằng phương pháp này có khả năng phản ứng rất cao và được sử dụng trong quá trình khử cathode các hợp chất nitro và phản ứng dehalogen hóa của các dẫn xuất vis-dihalogeno.

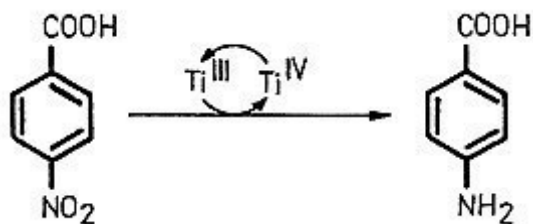


Muối Cr(II) là tác nhân khử chọn lọc được sử dụng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ. Trong phản ứng khử điện hóa gián tiếp, cặp Cr(II)/Cr(III) được sử dụng cho một số quá trình khử như sau:

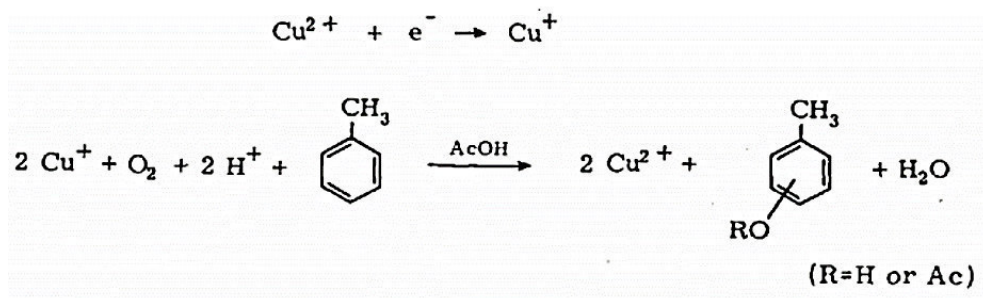




Muối Ti(III) được tạo ra bằng con đường điện hóa cũng được sử dụng làm chất khử trong phản ứng khử hợp chất nitro thơm.

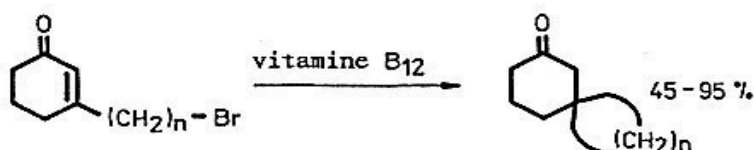
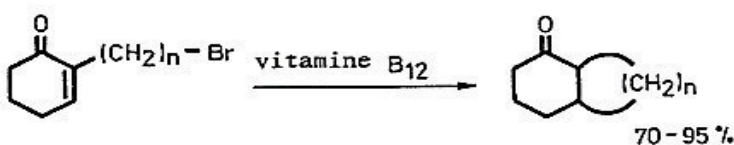
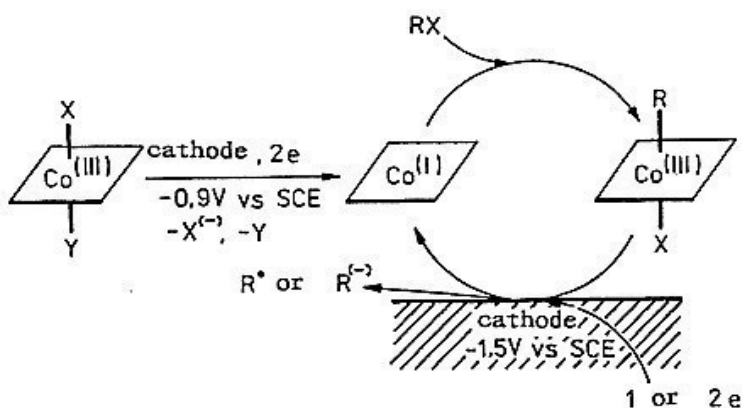


Cặp $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ được sử dụng trong phản ứng khử điện hóa gián tiếp hydroxyl hóa hydrocarbon thơm của toluene với hiệu suất dòng 36%.

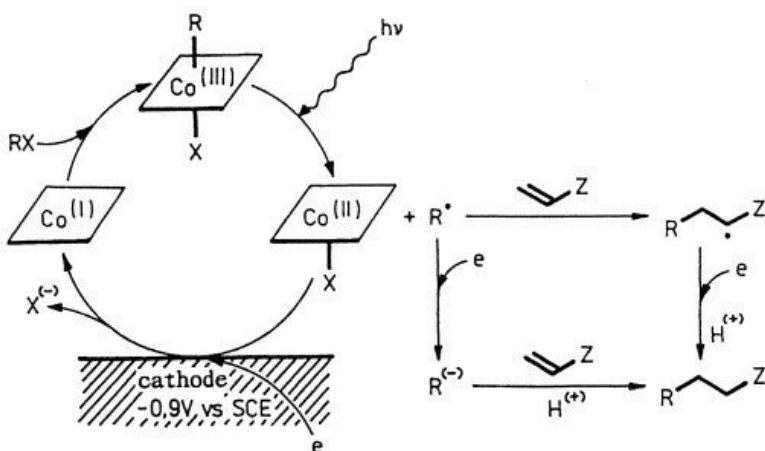


Một số phức chất của các cation kim loại có nhiều trạng thái oxi hóa cũng tham gia trong phản ứng khử cathode gián tiếp.

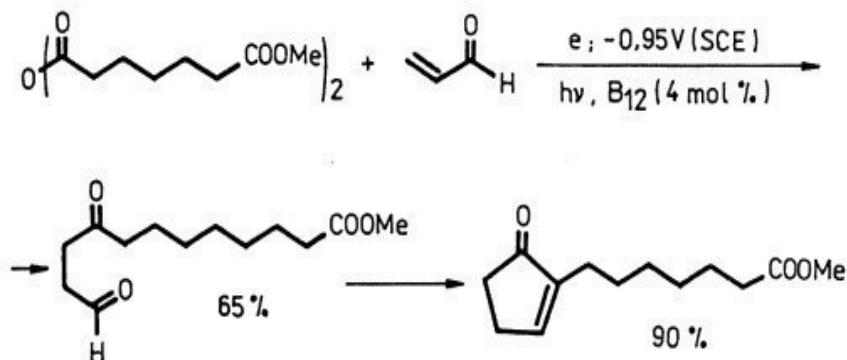
Ví dụ phức chất của cobalt (cyanocobalamine – vitamin B12) trong các phản ứng sau:



Quá trình khử cathode gián tiếp với cặp phức chất của Co(III)/Co(I) sẽ được thuận lợi khi phức chất của Co(III) với phối tử alkyl hoặc acyl được hoạt hóa bởi ánh sáng (gọi là phản ứng xúc tác quang điện hóa – photoelectrocatalysis). Vai trò của xác tác tuần hoàn trong phản ứng acylhalogenide bởi vitamin B12 được trình bày trong sơ đồ sau:



Phản ứng khử cathode gián tiếp thông qua vitamin B12 cũng được sử dụng trong tổng hợp các hợp chất tự nhiên như các pheromone, steroid:



4.7. Ứng dụng của quá trình khử cathode

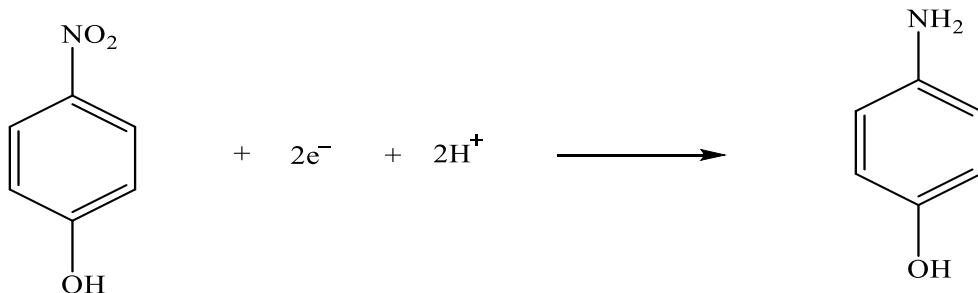
Quá trình khử cathode các hợp chất hữu cơ đã có ứng dụng trong thực tiễn như tổng hợp một số hợp chất cho công nghiệp, hương liệu, dược phẩm và ứng dụng trong xử lý môi trường.

4.7.1. Tổng hợp các chất cho công nghiệp hóa chất, hương liệu và dược phẩm

Quá trình tổng hợp các hợp chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa đã được ứng dụng rộng rãi như quá trình khử axetilen thành etylen, khử acid phtalic thành hydrophthalic. Một số hợp chất cơ kim đã được điều chế khi tiến hành phản ứng khử các aldehyde, ketone và một số hợp chất chưa no trên cathode kim loại. Ví dụ: isopropyl thủy ngân được tạo thành khi khử acetone trên cathode thủy ngân.

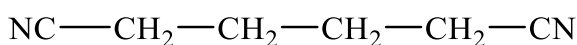
4.7.1.1. Tổng hợp p-aminophenol

p-aminophenol là hợp chất hữu cơ có công thức phân tử là $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$, là một hợp chất quan trọng để sản xuất paracetamol. p-aminophenol có thể được điều chế bằng phản ứng cathode của p-nitrophenol trong dung dịch acid sulfuric mạnh trên cathode Pt. Người ta chỉ ra rằng hiệu suất của p-aminophenol và mật độ dòng điện cực đại cho phản ứng phụ thuộc vào dung môi, kim loại làm cathode, thế điện cực, nồng độ acid và tốc độ khuấy của cathode.



4.7.1.2. Tổng hợp adiponitrile

Adiponitrile là một hợp chất hữu cơ dinitrile có công thức cấu tạo:



Adiponitrile được sử dụng chủ yếu để sản xuất hexamethylenediamine, một monome được sử dụng trong sản xuất nylon-6,6. Ngoài ứng dụng trên, gần đây adiponitrile còn được sử dụng để tổng hợp adipoguanamin trong sản xuất nhựa amino.

Từ năm 1940, quá trình khử điện hóa acrylonitrile để tạo thành adiponitrile đã được ứng dụng ở quy mô công nghiệp. Phương pháp sản xuất adiponitrile từ acrylonitrile sử dụng công nghệ điện phân để dimer hóa phân tử acrylonitrile tạo ra sản phẩm adiponitrile.



Năm 1960, Baizer ở công ty Monsanto đã tăng hiệu suất dòng phản ứng bằng việc sử dụng muối amoni bậc bốn làm chất điện ly thêm và từ đó làm giảm giá thành quá trình sản xuất. Điện cực cathode được sử dụng trong quá trình khử điện hóa acrylonitrile là Hg, Pb hoặc Cd. Đây là những cathode có quá thế hydrogen cao nhằm hạn chế quá trình phụ thoát hydrogen trong quá trình khử điện hóa.

Điều kiện cho quá trình tổng hợp adiponitrile như sau:

- Cathode: Pb
- Anode: Fe (Ni 9%)
- Chất điện ly thêm: $(\text{EtBu}_3\text{N})_2\text{HPO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$
- Mật độ dòng: 2 kA/m²

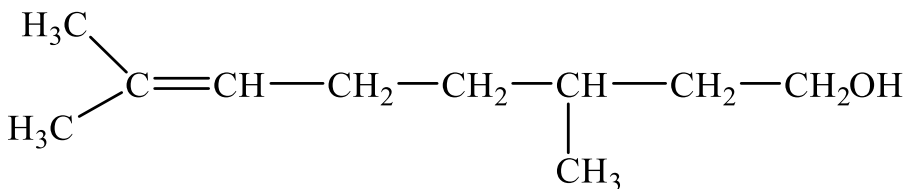
- Hiệu suất dòng: 90,7%

Hiện nay, hơn 300.000 tấn adiponitrile được sản xuất hằng năm trên thế giới bằng phương pháp khử điện hóa acrylonitrile.

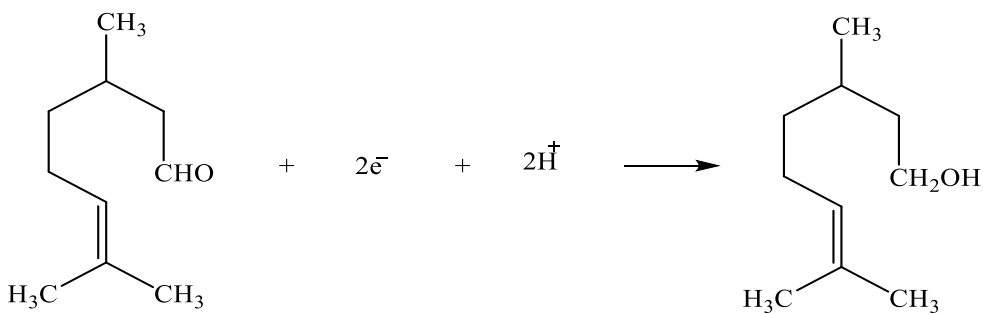
4.7.1.3. Tổng hợp citronellol

Citronellol là hợp chất terpenoid, có trong tinh dầu của một số loài thực vật.

Citronellol có công thức cấu tạo:



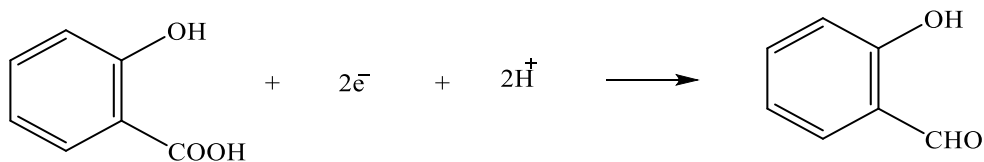
Trong công nghiệp, citronellol là sản phẩm của quá trình khử citronellal, một thành phần chính trong tinh dầu sả. Citronellal bị khử trực tiếp trên cathode trong khoảng thế từ -1,62V đến -2,00V. Citronellal không tan trong nước nên quá trình điện phân được tiến hành trong hệ nhũ tương hữu cơ - nước với chất điện ly là muối tetraalkylamoni.



4.7.1.4. Tổng hợp aldehyde salixylic

Aldehyde salixylic là chất đầu trong tổng hợp các chất quan trọng như cumarin (I) dùng trong hương liệu thuốc lá, phụ gia, làm bóng, trong công nghiệp mạ,...

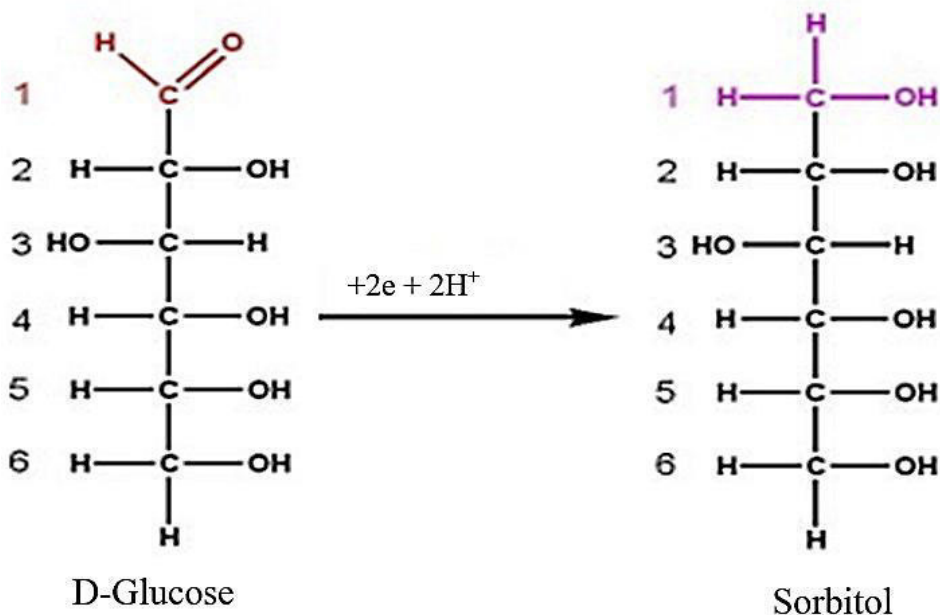
Aldehyde salixylic được tổng hợp bằng phản ứng khử trực tiếp acid salixylic trên điện cực cathode Pb.



4.7.1.5. Tổng hợp sorbitol

Ngoài là một loại thuốc nhuận tràng thẩm thấu, sorbitol còn là một hợp chất có rất nhiều ứng dụng trong thực tế như sản xuất vitamin, mỹ phẩm, kem đánh răng, chất hoạt động bề mặt, keo dán, dược phẩm, giày da, dệt và nhiều ngành khác,...

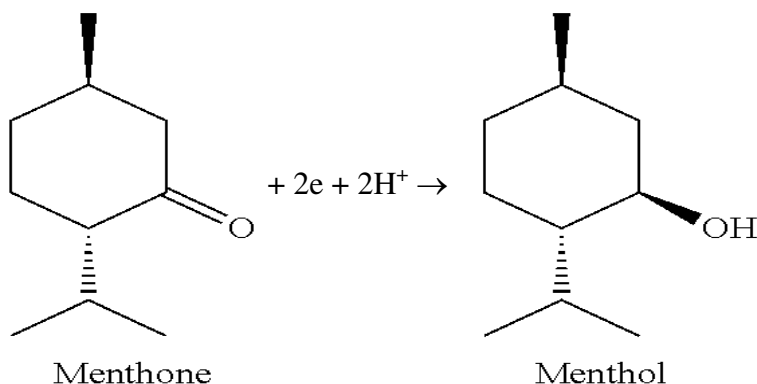
Trong công nghiệp, sorbitol được điều chế từ quá trình điện hóa D-glucose. Quá trình tổng hợp sorbitol từ D-glucose với điện cực Pb ở nhiệt độ 40°C và trong quá trình điện phân có màng ngăn xốp:



4.7.1.6. Tổng hợp menthol

Menthol là một hợp chất được tìm thấy rất nhiều trong cây bạc hà và những loại thực vật thuộc họ bạc hà khác. Menthol có rất nhiều các

đặc tính khác nhau, tùy thuộc vào mục đích sử dụng. Tuy nhiên, về cơ bản, hợp chất này có một số các tác dụng như: tính kháng khuẩn, hỗ trợ làm thông thoáng đường hô hấp, phụ trợ giảm đau và góp phần tạo nên mùi hương thơm bạc hà thơm mát, giúp thư giãn. Menthol thu được bằng phương pháp kết tinh từ tinh dầu bạc hà. Ngoài ra menthol còn được tổng hợp bằng phương pháp khử điện hóa methone.



Ngoài các quá trình tổng hợp trên thì trong công nghiệp hóa chất còn có nhiều ứng dụng của quá trình khử cathode như điện phân ethyliodide trong môi trường kiềm trên cathode Pb thì thu được tetraethyl chì, một chất được sử dụng nhiều trong công nghiệp sản xuất nhiên liệu cho động cơ đốt trong, phản ứng khử pyridine trong H₂SO₄ là phương pháp để tổng hợp piperidine.

4.7.2. Xử lý môi trường bằng phương pháp khử điện hóa

Sự nhiễm bẩn của nước thải gia đình và công nghiệp với các chất hữu cơ có ảnh hưởng đến vấn đề môi trường sinh thái. Các hợp chất hữu cơ halogen của các hydrocarbon gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng, vì chúng rất độc, bền hóa học và được sản xuất trong công nghiệp.

Một số phương pháp được ứng dụng để phá hủy chúng như phương pháp thoái hóa sinh học, phương pháp oxi hóa bằng ozone. Tuy nhiên, các dẫn xuất chloro của hydrocarbon không bị phá hủy bằng các phương pháp nêu trên. Do đó phương pháp khử điện hóa được xem là phương pháp có hiệu quả và khử độc hoàn toàn. Các dẫn xuất chloro của hydrocarbon bị khử thành Cl⁻ không gây độc và hợp chất carbon có thể bị tiêu hủy bằng con đường sinh học.

Một số dẫn xuất chloro trong nước thải được xử lý bằng phương pháp khử điện hóa như pentachlorophenol, tetrachloroethylene, trichloroethane, dichlorophenyl, dichloroethane (DDT), chlorobenzene,...

4.7.2.1. Xử lý chlorofluorocarbons (CFCs) bằng phương pháp khử điện hóa

Năm 1974, Rowland và Molina cho rằng CFCs là nguyên nhân phá hủy ozone ở tầng bình lưu. Các nghiên cứu cho thấy rằng, mỗi gốc chloro tạo ra từ một phân tử CFCs có thể phá hủy 100.000 phân tử ozone và gây nên hiện tượng thủng tầng ozone. Năm 2009, trữ lượng CFCs trên thế giới khoảng 2,5 megaton và đây là nguồn nguyên liệu đe dọa đến an toàn của trái đất. CFCs có thể được xử lý bằng phương pháp đốt ở nhiệt độ cao, nhưng phương pháp này tốn năng lượng. Các nhà khoa học đã nghiên cứu xử lý CFCs bằng phương pháp điện hóa. Phản ứng xảy ra trong điều kiện êm dịu (nhiệt độ, áp suất bình thường), ít tốn năng lượng và có chi phí thấp. Nhiều nghiên cứu trong đó CFC được chuyển đổi điện hóa thành hydrofluorocarbon (HFCs) và fluorocarbons (FC) đã được báo cáo; các hợp chất flo hóa này vô hại đối với ozone ở tầng bình lưu và đóng vai trò là vật liệu có giá trị cho tổng hợp polyme và các chất hoạt tính sinh học như cũng như các hợp chất thay thế cho ngành công nghiệp chất làm lạnh.

Công thức cấu tạo và các ký hiệu viết tắt của một số CFCs và sản phẩm phân hủy bằng phương pháp khử điện hóa được trình bày như sau:

CCl ₃ F (CFC-11) trichlorofluoro- methane	CCl ₂ F ₂ (CFC-12) dichlorodifluoro- methane	CClF ₃ (CFC-13) chlorotrifluoro- methane	CH ₂ F ₂ (HFC-32) difluoro- methane	CH ₃ F (HFC-41) fluoro- methane
FCl ₂ C–CCl ₂ F (CFC-112) 1,1,2,2- tetrachloro- 1,2- difluoroethane	CCl ₃ C–CClF ₂ (CFC-112a) 1,1,1,2- tetrachloro - 2,2- difluoroethane	FCl ₂ C - CClF ₂ (CFC-113) 1,1,2-trichloro- 1,2,2- trifluoroethane	Cl ₃ C – CF ₃ (CFC-113a) 1,1,1-trichloro- 2,2,2- trifluoroethane	F ₂ CIC – CClF ₂ (CFC-114) 1,2-dichloro- tetrafluoroethane

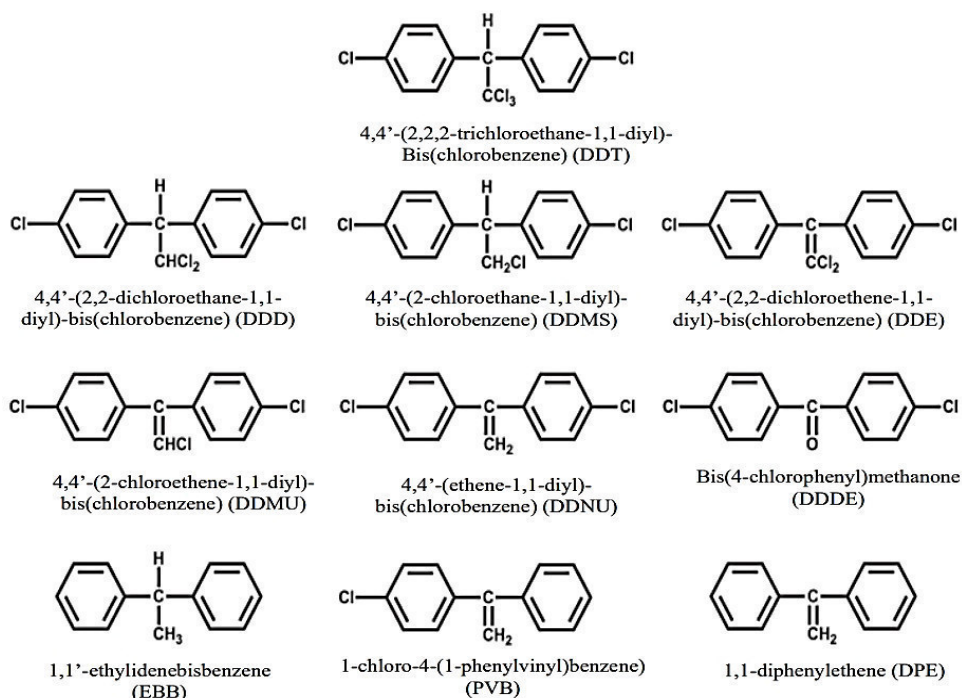
FCIC = CF ₂ (CFC-1113) Chloro- trifluoroethane	FCIC = CF ₂ (CFC-1113) Chloro- trifluoroethene	CHCl ₂ F (HCFC-21) dichlorofluoro- methane	CH ₂ ClF (HCFC-31) Chlorofluoro- methane	F ₂ C = CF ₂ (HFC-114) Tetrafluoroethene
F ₂ C = CHF (HFC-1123) Trifluoroethene	FHC = CHF (HFC-1132) 1,2- difluoroethene	F ₂ C = CHF (HFC-1132a) 1,1- difluoroethene	F ₃ C – CHCl ₂ (HCFC-123) 2,2-dichloro- 1,1,1- trifluoroethane	F ₂ ClC – CHClF (HCFC-123a) 1,2-dichloro- 1,1,2- trifluoroethane

CFCs có thể được xử lý bằng phản ứng khử điện hóa trực tiếp trên các điện cực cathode như Hg, Pb, Zn, Ni, Ag, Pt, C,... trong các môi trường điện ly khác nhau. Ngoài ra, CFCs còn có thể được xử lý bằng phản ứng khử điện hóa gián tiếp thông qua các chất trung gian là các cation kim loại nhiều trạng thái oxi hóa tạo ra trên bề mặt điện cực.

4.7.2.2. Xử lý thuốc trừ sâu, thuốc diệt nấm bằng phương pháp khử điện hóa

Nhiều loại thuốc trừ sâu nhóm photpho hữu cơ (Organophosphate), nhóm chloro hữu cơ như DDT có thể bị khử điện hóa ở điện cực cathode khác nhau như Hg, Pb, Ni, graphite,... Sản phẩm của quá trình xử lý phụ thuộc vào vật liệu điện cực, môi trường phản ứng, mật độ dòng điện phân,...

Công thức cấu tạo và các ký hiệu viết tắt của DDT và sản phẩm phân hủy bằng phương pháp khử điện hóa được trình bày như sau:



Nội dung ôn tập

1. Trình bày cơ chế phản ứng khử trực tiếp và gián tiếp hợp chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa.
2. Trình bày cơ chế chung của phản ứng hydro hóa hydrocarbon không no bằng phương pháp điện hóa.
3. Trình bày khả năng tham gia phản ứng khử của alken và ảnh hưởng của cơ chế phản ứng đến đồng phân lập thể của sản phẩm.
4. So sánh khả năng tham gia phản ứng khử điện hóa nhóm carbonyl của aldehyde, ketone và acid carboxylic.
5. So sánh khả năng khử điện hóa của nhóm amin bậc 1, 2, 3.
6. Hãy cho biết các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình khử điện hóa hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh.

7. Trình bày một số ứng dụng của quá trình khử điện hóa trong công nghiệp.
8. Trình bày một số ứng dụng của quá trình khử điện hóa trong xử lý môi trường.
9. Citronellal là thành phần chính có trong một số loại tinh dầu sả. Từ citronellal, người ta có thể tiến hành phản ứng khử để tổng hợp citronellol, một hợp chất có trong tinh dầu hoa hồng, từ đó nâng cao giá trị của sản phẩm. Hãy đề xuất các cơ chế của phản ứng và phương pháp để nâng cao hiệu suất quá trình. Biết rằng citronellal không tan trong nước.
10. Sorbitol có thể được tổng hợp từ phản ứng điện hóa glucose.
 - a) Trình bày phản ứng khử điện hóa glucose thành sorbitol trên các loại điện cực cathode có quá thế hydro cao và thấp.
 - b) Tính lượng sorbitol tạo thành trong quá trình điện phân có màng ngăn dung dịch chứa 1 kg glucose trên cathode Pb có diện tích 50 dm^2 , mật độ dòng 2 A/dm^2 , thời gian điện phân 8 giờ. Giả sử hiệu suất dòng của phản ứng là 75%.

QUÁ TRÌNH OXI HÓA ANODE CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ

MỤC TIÊU

1. Trình bày cơ chế quá trình oxi hóa trực tiếp, gián tiếp trên điện cực anode.
2. Trình bày các quá trình oxi hóa anode trong tổng hợp điện hóa hữu cơ.
3. Ứng dụng của quá trình oxi hóa anode trong sản xuất các hóa chất cho công nghiệp và trong xử lý môi trường.

5.1. Cơ chế quá trình oxi hóa anode

Quá trình oxi hóa anode các hợp chất hữu cơ trong dung dịch xảy ra theo 2 cơ chế chính:

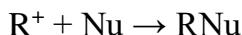
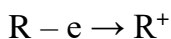
- Oxi hóa anode trực tiếp;
- Oxi hóa anode gián tiếp.

5.1.1. Cơ chế quá trình oxi hóa anode trực tiếp

Phản ứng oxi hóa trực tiếp các hợp chất hữu cơ ở điện cực anode là phản ứng oxi hóa dị thể, xảy ra qua nhiều giai đoạn nối tiếp nhau. Tốc độ phản ứng được xác định bằng một trong các giai đoạn sau:

- Chuyển chất hữu cơ tới điện cực bằng khuếch tán hoặc điện di.
- Các chất hữu cơ tham gia vào lớp điện kép.
- Các chất hữu cơ nhường electron ở bề mặt điện cực để tạo thành carbocation.
- Carbocation tham gia vào các phản ứng kế tiếp như chuyển vị, tách proton hoặc cộng nucleophile để tạo thành sản phẩm.

Cơ chế chung cho quá trình oxi hóa trực tiếp:



(Nu: Nucleophile)

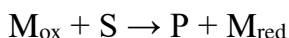
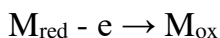
Cơ chế của quá trình oxi hóa trực tiếp phụ thuộc vào cấu trúc chất phản ứng, môi trường, vật liệu điện cực,... để tạo thành các sản phẩm khác nhau.

5.1.2. Cơ chế quá trình oxi hóa anode gián tiếp

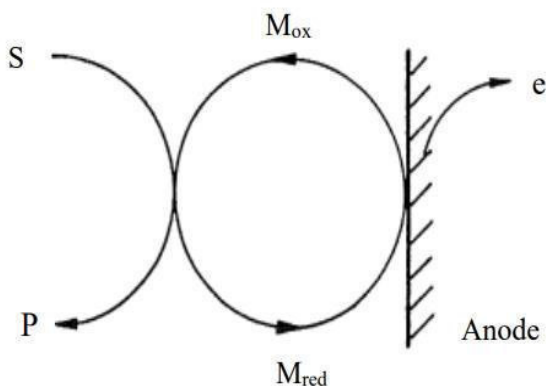
Phản ứng oxi hóa anode gián tiếp được thực hiện bởi một chất trung gian. Chất trung gian có thể là một cấu tử của điện cực (quá trình oxi hóa xúc tác) hoặc một cấu tử được hình thành trong dung dịch điện phân.

Trong quá trình oxi hóa xúc tác, tác nhân oxi hóa (M_{ox}) được tạo ra trên bề mặt điện cực như phản ứng điện kết tinh kim loại, sau đó M_{ox} phản ứng với các chất phản ứng (S) để tạo thành sản phẩm (P), và bản thân nó được chuyển lại thành tác nhân khử ban đầu (M_{red}) tan trong dung dịch.

Cơ chế phản ứng oxi hóa xúc tác:



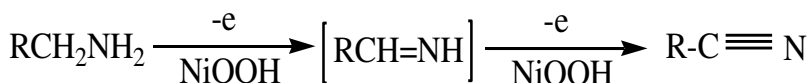
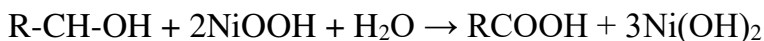
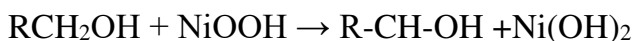
Sơ đồ của quá trình oxi hóa anode gián tiếp được trình bày ở Hình 5.1.



Hình 5.1. Sơ đồ quá trình oxi hóa anode gián tiếp

Loại điện cực thường được sử dụng trong quá trình oxi hóa xúc tác là điện cực nickel oxide hydroxide. Loại điện cực này được điều chế bằng phương pháp điện kết tinh hydroxide oxide - nickel (III) (NiOOH) trên bề mặt anode Pt hoặc Ni trong dung dịch kiềm của muối Ni^{2+} .

Điện cực nickel oxide hydroxide được sử dụng thích hợp cho quá trình oxi hóa alcohol bậc 1 thành acid alkaloid và amine bậc 1 thành nitrile:



Quá trình oxi hóa anode gián tiếp cũng có thể xảy ra bằng cách sử dụng các chất oxi hóa trung gian hòa tan trong dung dịch điện ly. Cơ chế của phản ứng này là sự chuyển hai trạng thái oxi hóa của các ion từ mức thấp M_{red} về mức cao M_{ox} và M_{ox} tham gia phản ứng oxi hóa các hợp chất hữu cơ.

Để cho hiệu suất phản ứng oxi hóa gián tiếp đạt kết quả tốt thì các chất trung gian M_{ox} và M_{red} phải thỏa mãn một số điều kiện sau:

- Cả hai trạng thái oxi hóa (M_{ox}) và khử (M_{red}) phải bền oxi hóa.
- Sự trao đổi electron giữa M_{red} và anode, cũng như phản ứng giữa M_{ox} và chất phản ứng phải đủ nhanh để hạn chế sản phẩm phụ.
- Các chất trung gian không tham gia phản ứng với chất sản phẩm hoặc dung môi.
- Cả hai trạng thái oxi hóa, khử của chất trung gian phải tan trong dung dịch điện ly, ngoại trừ trong phản ứng oxi hóa của hệ hai pha.
- Chất trung gian phải dễ tách hoặc tinh chế trước và sau khi điện phân.

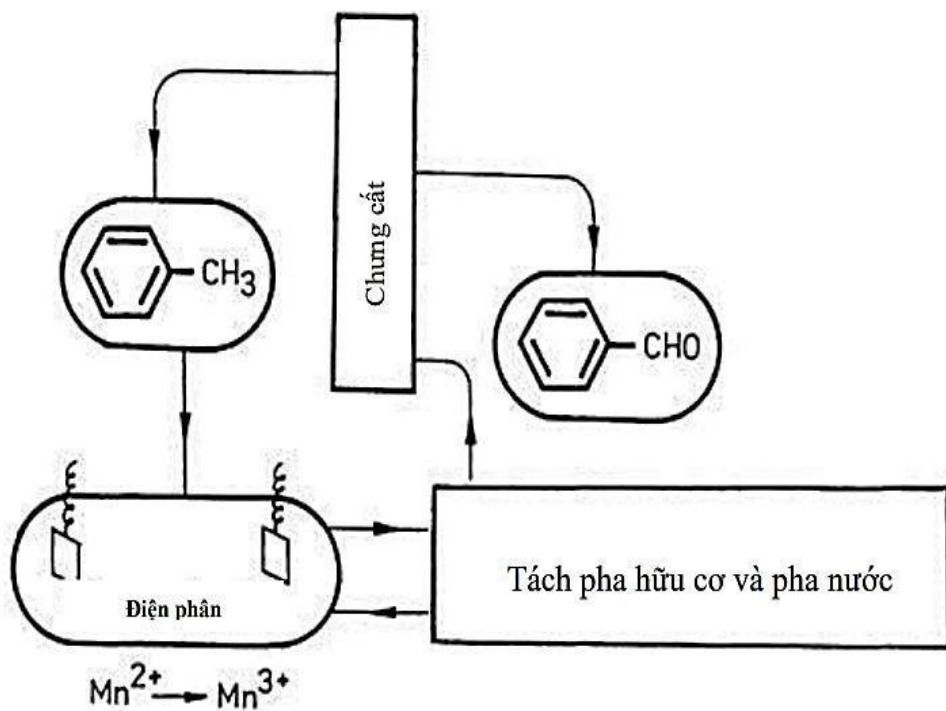
Một số cặp oxi hóa - khử được sử dụng trong quá trình oxi hóa gián tiếp như: $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, $\text{V}^{3+}/\text{V}^{5+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, Br^-/Br^+ , $\text{Cl}^-/\text{ClO}_4^-$, I^-/I^+ ,...

Phản ứng oxy hóa anode gián tiếp với cặp ion Br^-/BrO^- được ứng dụng để oxy hóa glucose thành acid gluconic.

Bằng việc lựa chọn các chất trung gian thích hợp và điều kiện tối ưu của phản ứng, người ta có thể tiến hành phản ứng oxy hóa anode gián tiếp có độ chọn lọc cao và thu được nhiều loại sản phẩm khác nhau.

Kỹ thuật thích hợp để thực hiện quá trình oxy hóa anode gián tiếp được xác định bởi loại phân tách của cả hai quá trình: sự điện hóa của chất trung gian từ M_{red} đến M_{ox} và quá trình oxy hóa hóa học của chất phản ứng hữu cơ bởi tác nhân trung gian M_{ox} .

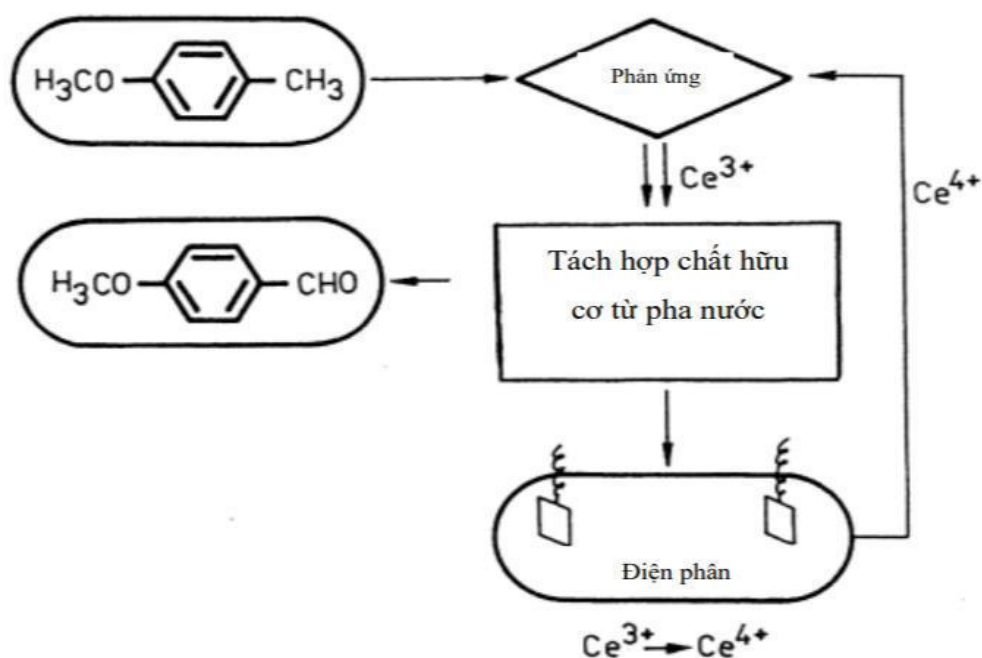
Cả hai quá trình có thể tiến hành cùng nhau trong một hệ điện phân đơn giản, gọi là phương pháp “in-cell”.



Hình 5.2. Sơ đồ quá trình oxy hóa anode gián tiếp bằng phương pháp “in-cell” [12]

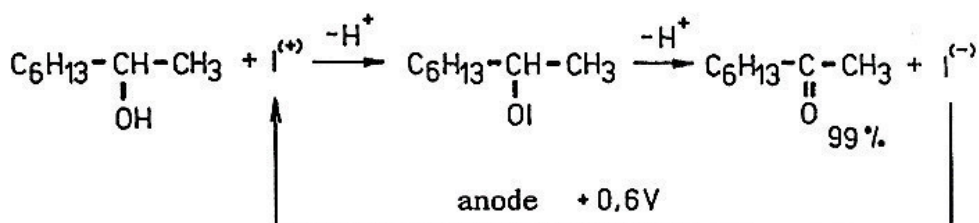
Hoặc là phương pháp “ex-cell” như Hình 5.3.

Chất trung gian đặc biệt thú vị cho quá trình oxy hóa gián tiếp là các ion phi kim. Thông thường nhất là các cặp Br^-/Br^+ , I^-/I^+ , $\text{IO}^-/\text{IO}_4^+$, Cl^-/ClO^- ,... được sử dụng. Các thể oxy hóa - khử của các cặp có thể thay đổi trong môi trường kiềm từ + 1,09 V lên đến + 1,64 V. Các cặp oxy hóa khử của các chất trung gian như vậy có thể là được tạo bằng phương pháp in-cell. Chúng được áp dụng trong quá trình oxy hóa anode gián tiếp. Ví dụ, quá trình oxy hóa anode trực tiếp của alcohol bậc hai xảy ra ở thế 2,8 V (so với SCE).

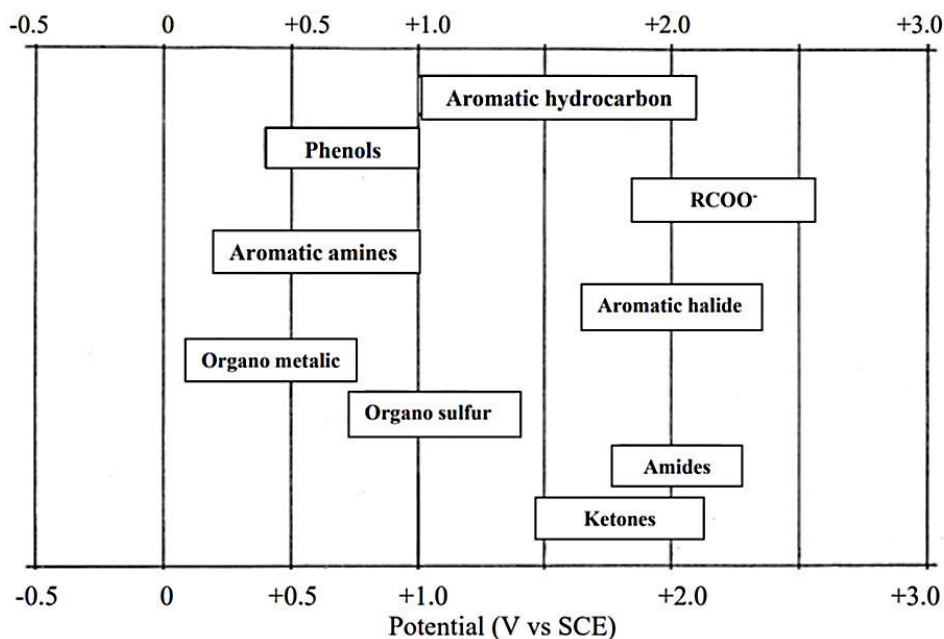


Hình 5.3. Sơ đồ quá trình oxy hóa anode gián tiếp bằng phương pháp “ex-cell” [12]

Tuy nhiên, chúng có thể bị oxy hóa gián tiếp thành ketone trong dung dịch nước của alcohol tert-butyl với kali iodide bằng cách tạo ra ion I^+ trên điện cực anode ở thế 0,6 đến 0,8 V (so với SCE).



Vùng thế oxy hóa của các nhóm chức được trình bày ở Hình 5.4 và bảng thế oxy hóa của một số hợp chất hữu cơ được trình bày ở Bảng 5.1.



Hình 5.4. Vùng thế oxy hóa của các nhóm chức

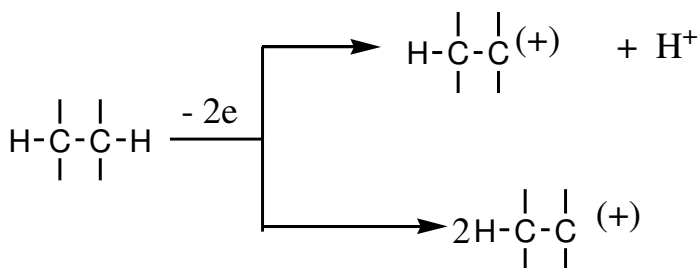
Bảng 5.1. Thế oxy hóa của một số hợp chất hữu cơ

Hợp chất	Chất điện ly/dung môi	Thế (V)	Điện cực so sánh
<i>Aromatics</i>			
Benzene	NaClO ₄ /MeCN	2.00	Ag ⁺ /Ag
Toluene	NaClO ₄ /MeCN	1.93	Ag ⁺ /Ag
Anisole	Pr ₄ NClO ₄ /MeCN	1.76	SCE
Biphenyl	NaClO ₄ /MeCN	1.48	Ag ⁺ /Ag
Fluorene	NaClO ₄ /MeCN	1.25	Ag ⁺ /Ag
Naphthalene	NaClO ₄ /MeCN	1.31	SCE
Pyridine	NaClO ₄ /MeCN	2.2	SCE
Thiophene	NaClO ₄ /MeCN	2.10	SCE
Pyrrole	NaClO ₄ /MeCN	0.46	SCE
<i>Olefins</i>			
Ethylene	Bu ₄ NBF ₄ /MeCN	2.90	Ag ⁺ /Ag
Cyclohexene	NaClO ₄ /MeCN	1.95	Ag ⁺ /Ag
Styrene	NaClO ₄ /MeCN	1.90	SCE
<i>Nitrogen và sulfur</i>			
Acetamide	Et ₄ NClO ₄ /MeCN	2.00	SCE
Aniline	Buffer/H ₂ O	1.04	SCE
N-Methylaniline	Na ₂ SO ₄ /H ₂ O	0.70	SCE
Nitrobenzene	0.1M HCl/50% acetone/H ₂ O	0.58	NHE
Thiophenol	CF ₃ CO ₂ H/CH ₂ Cl ₂	1.65	Ag/Ag ⁺
Diphenyl sulfide	0.1 M HCl/MeOH	0.86	Ag/Ag ⁺
Diphenyl disulfide	LiClO ₄ /MeCN/CH ₂ Cl ₂	1.75	Ag/Ag ⁺
<i>Alcohols</i>			
Methanol	Bu ₄ NBF ₄ /MeCN	2.73	Fc/Fc ⁺
Ethanol	Bu ₄ NBF ₄ /MeCN	2.61	Fc/Fc ⁺
Isopropyl alcohol	Bu ₄ NBF ₄ /MeCN	2.50	Fc/Fc ⁺
t-Butyl alcohol	Bu ₄ NBF ₄ /MeCN	2.60	Fc/Fc ⁺
Allyl alcohol	Bu ₄ NBF ₄ /MeCN	2.65	Fc/Fc ⁺
Benzyl alcohol	NaClO ₄ /MeCN	>2.00	Ag/Ag ⁺
Phenol	NaClO ₄ /MeCN	1.04	Ag/Ag ⁺

5.2. Quá trình oxi hóa anode hydrocarbon

5.2.1. Quá trình oxi hóa hydrocarbon no

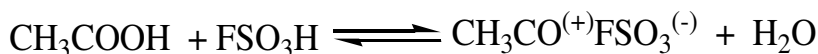
Trong phân tử của các hydrocarbon no, cả hai liên kết C – H và C – C đều có thể bị oxi hóa và hình thành carbocation. Carbocation này tham gia các phản ứng tiếp theo như phản ứng chuyển vị, tách proton và phản ứng nucleophile.

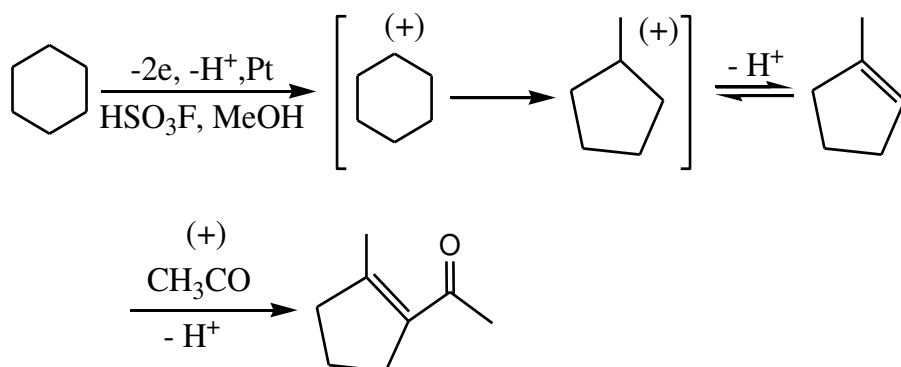


Quá trình oxi hóa anode trực tiếp của các alkane xảy ra ở thế rất dương. Vì lý do này, phản ứng oxi hóa anode của alkane được tiến hành trong các dung môi bền oxi hóa như acetonitrile, sulfolane, methylene chloride, propylene carbonate,... với các muối tetraalkylammoni của các ion F^- , ClO_4^- , BF_4^- làm chất điện ly. Phản ứng oxi hóa của các nhóm CH_3 và CH_2 xảy ra ở thế lớn hơn 3,4 V (so với SCE) và phản ứng oxi hóa của nhóm CH xảy ra ở khoảng thế từ 3,0 – 3,4 V (SCE).

Sự có mặt của các acid vô cơ mạnh như acid florosulfonic (HSO_3F) có tác dụng ổn định carbocation tạo thành và do vậy giảm thế oxi hóa của các hydrocarbon no từ 3,00 V; 3,01 V và 3,04 V đến 1,8 V; 1,68 V và 1,64 V cho 2-methylbutane, 2-methylpentane và octane tương ứng.

Xyclohexane bị oxi hóa trong hỗn hợp acid acetic và acid florosulfonic ở thế anode 1,85 V (SCE) để chuyển thành 1-axetyl-2-metylxyclopentan với hiệu suất 35%:



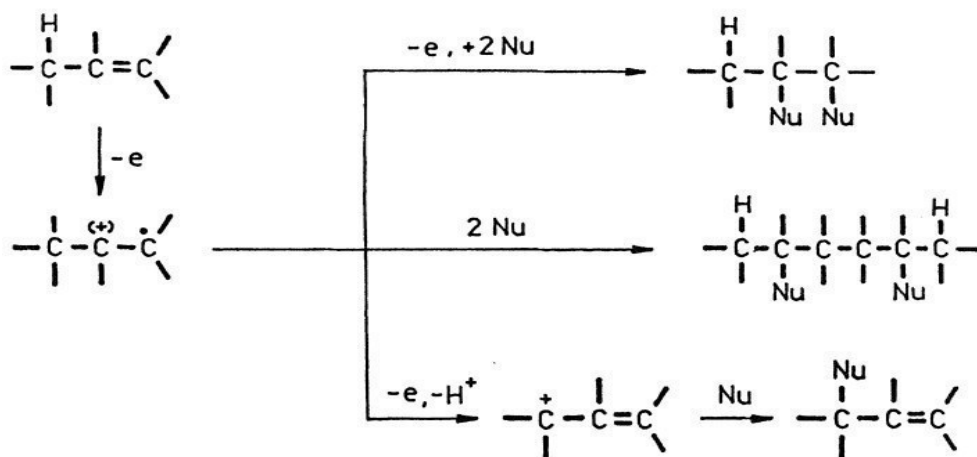


Trong các hydrocarbon no thì khả năng phản ứng oxi hóa của liên kết C – H bậc ba cao hơn so với CH₂.

5.2.2. Quá trình oxi hóa hydrocarbon không no

Thế oxi hóa của alkene và các dẫn xuất của nó âm hơn so với thế của alkane và phụ thuộc vào cấu trúc của hợp chất không no. Nhìn chung các nhóm thế đẩy electron (phenyl, alkyl, amino, alkoxy) làm giảm giá trị thế oxi hóa; còn các nhóm thế hút electron (COR, COOR, CN, NO₂, CF₃, F) làm tăng giá trị thế và có thể làm thay đổi khả năng oxi hóa anode của các hydrocarbon không no.

Phản ứng oxi hóa anode trực tiếp của liên kết đôi tạo thành cation gốc, cation gốc này sẽ tham gia các phản ứng kế tiếp tùy thuộc vào cấu trúc của hợp chất không no và chất điện ly để hình thành các sản phẩm cộng nucleofil, dime hóa, sản phẩm chuyển vị và thế allyl.

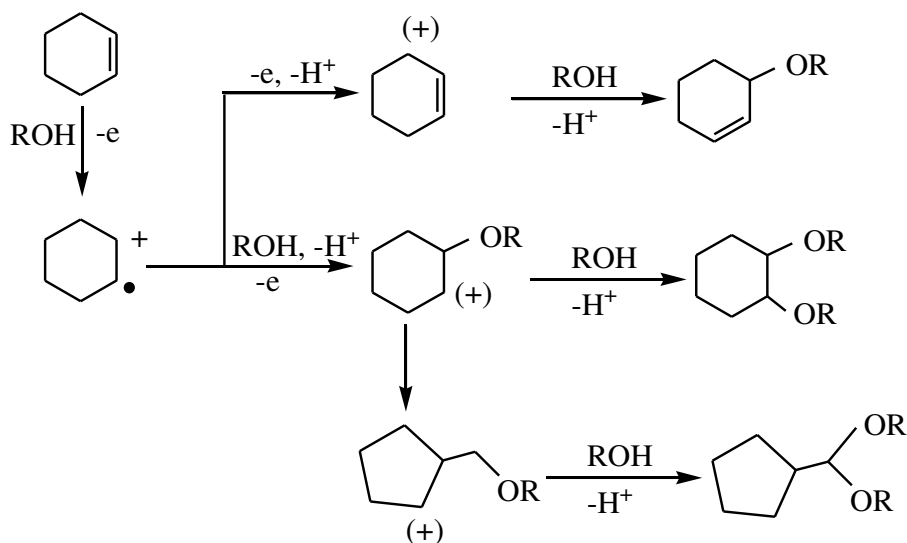


Thế oxy hóa của các hợp chất không no được trình bày ở Bảng 5.2.

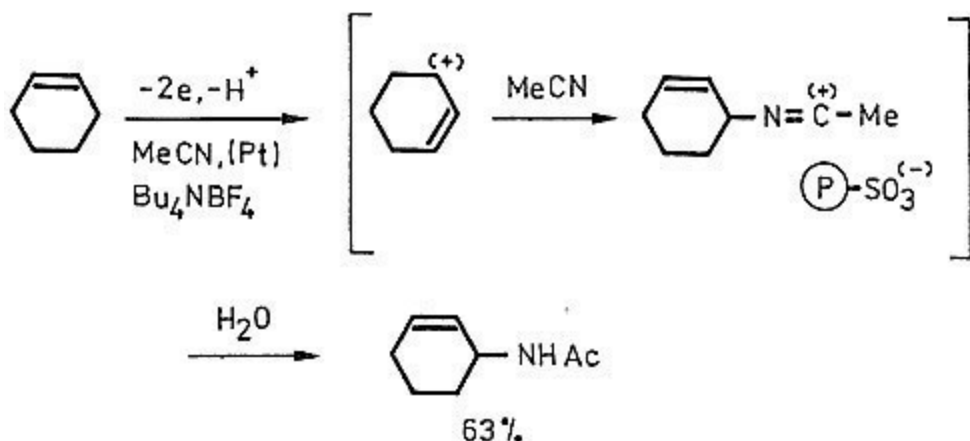
Bảng 5.2. Thế oxy hóa của một số hợp chất không no

Hợp chất	$E_{1/2}$	Điện cực so sánh	Chất điện ly	Dung môi	Điện cực
$C_6H_{13}-CH=CH_2$	2.8	SCE	$LiClO_4$	CH_3CN	Pt
$C_5H_{11}-CH=CH-CH_3$	2.3	SCE	$LiClO_4$	CH_3CN	Pt
$(C_2H_5)_2C=CH_2$	2.17	SCE	$LiClO_4$	CH_3CN	Pt
	2.14	SCE	$LiClO_4$	CH_3CN	Pt
	2.02	SCE	$LiClO_4$	CH_3CN	Pt
	1.54	SCE	$LiClO_4$	CH_3CN	Pt
	1.36	SCE	$LiClO_4$	CH_3CN	Pt

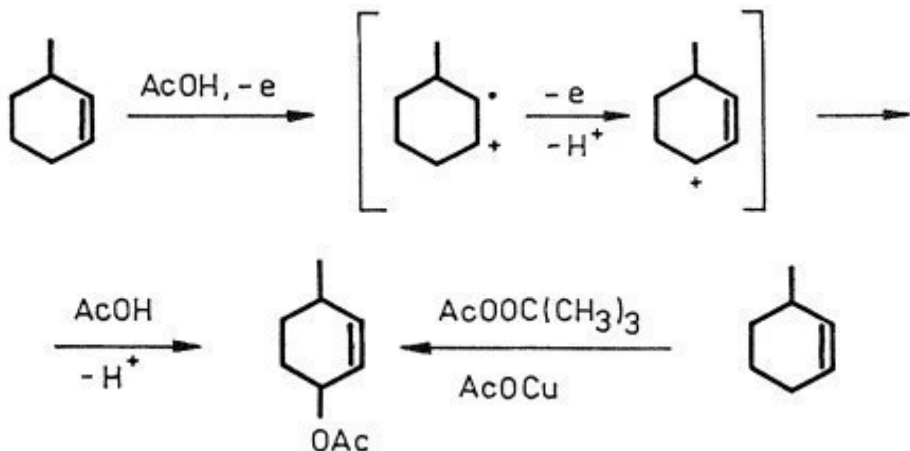
Quá trình oxy hóa anode của cyclohexen trong môi trường methanol sẽ thu được các dẫn xuất thế allyl cùng với các sản phẩm cộng nucleophile:



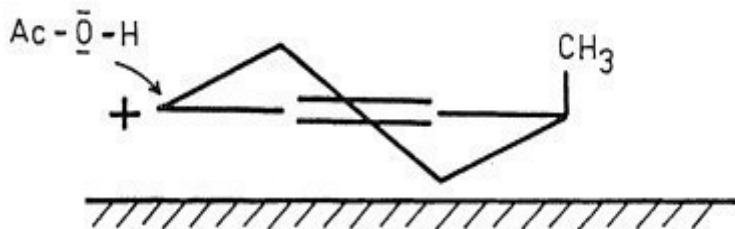
Quá trình oxi hóa cyclohexene trong dung môi acetonitrile và có mặt polyme trao đổi ion (polyvinylbenzenesulfonic acid), chất làm bền vững carbocation tạo thành, sẽ thu được 3-acetamidocyclohexene với hiệu suất 63%; trong trường hợp không có mặt polyme trao đổi ion thì hiệu suất là 17%.



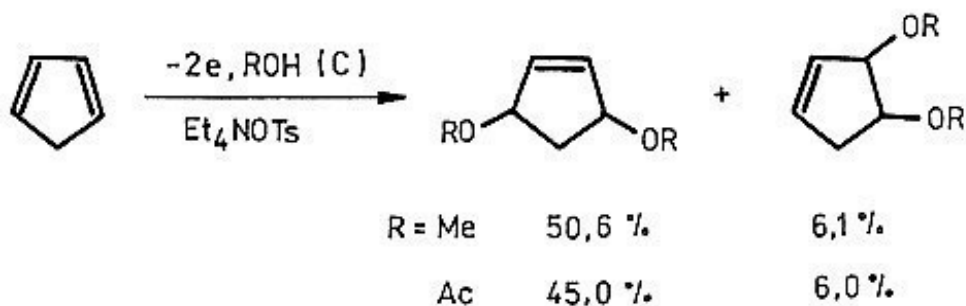
Quá trình oxi hóa anode của hydrocarbon không no có ảnh hưởng đến hóa lập thể của sản phẩm tạo thành. Ví dụ trong phản ứng acetoxy hóa của 3-methylcyclohexene trên anode thì đồng phân cis thu được chiếm tỷ lệ lớn so với đồng phân trans; trong khi đó bằng phương pháp oxi hóa thì đồng phân trans chiếm ưu thế.



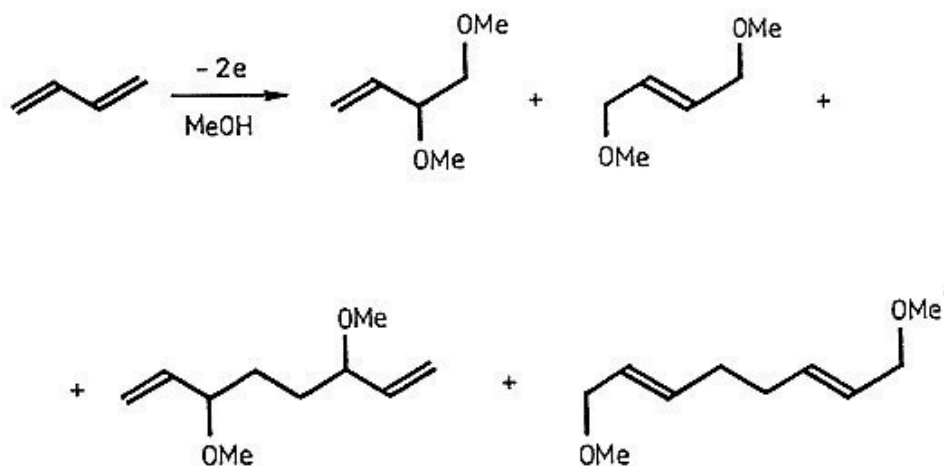
Sự khác nhau về hóa lập thể được giải thích bằng sự hấp phụ chọn lọc hóa lập thể của carbocation cyclohexene trên bề mặt điện cực anode.



Các arylalkene cũng tham gia phản ứng cộng oxi hóa nucleophile. Dien liên hợp dễ bị oxi hóa hơn rất nhiều so với alkene, tuy nhiên thế oxi hóa của các dien với liên kết đôi tách rời tương đương với thế của các alkene. Trong dung môi methanol hoặc acid acetic các sản phẩm oxi hóa 1, 4 và sản phẩm cộng nucleophile được hình thành:

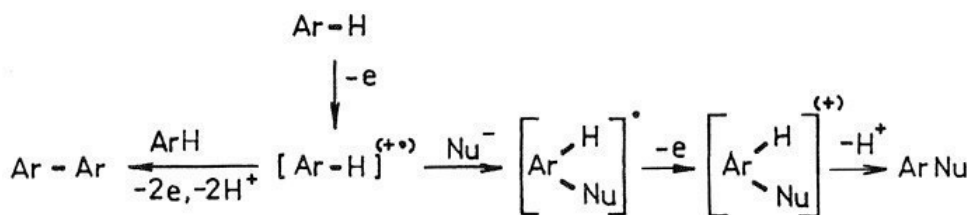


Quá trình oxi hóa các dien mạch hở thường kèm theo phản ứng dime hóa:



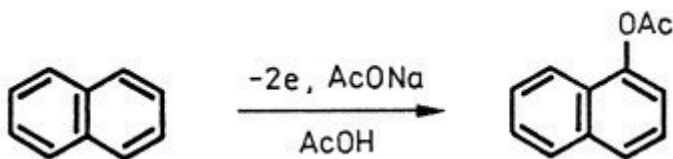
5.2.3. Quá trình oxi hóa hydrocarbon thơm

Một số hydrocarbon thơm đơn giản như benzene, toluene, xylene, naphtalene có thể oxi hóa rất cao, do đó chỉ thích hợp cho các quá trình oxi hóa điện hóa gián tiếp hơn. Trong quá trình oxi hóa điện hóa trực tiếp của hydrocarbon thơm, sự chuyển electron xảy ra từ hệ electron pi đến điện cực anode tạo thành một gốc cation, gốc cation này có thể tham gia phản ứng dime hóa hoặc phản ứng với một nucleophile để tạo thành sản phẩm.

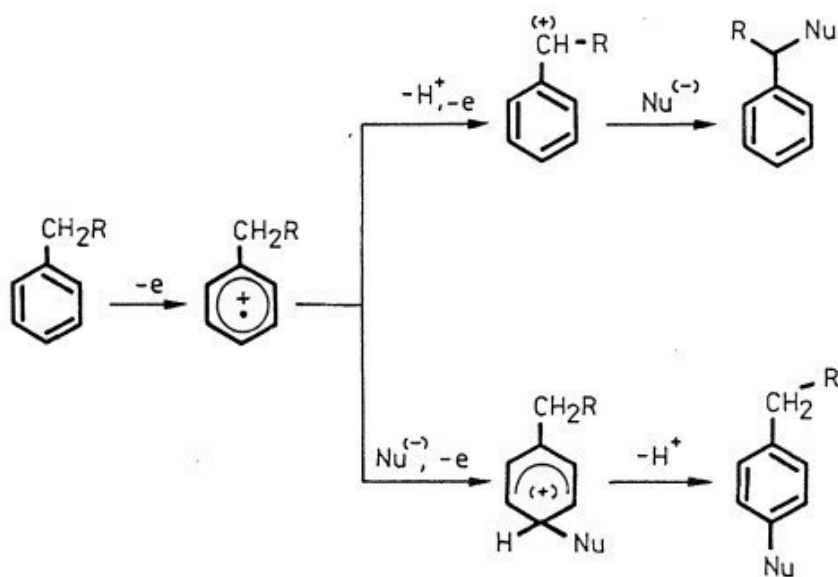


Quá trình thế anode nucleophile của nhân thơm (acetoxylation, acetamidation, methoxylation, v.v.) thường được giải thích bằng cơ chế ECEC. Sự thay thế chọn lọc hóa học trên nhân diễn ra chỉ với hydrocarbon thơm và những dẫn xuất của chúng mà nhóm thế của chúng không chứa nguyên tử hydrogen ở vị trí benzylic.

Quá trình acetoxy hóa anode của hydrocarbon thơm chỉ tạo thành các dẫn xuất acetoxy tương ứng với hiệu suất vượt quá 50%:

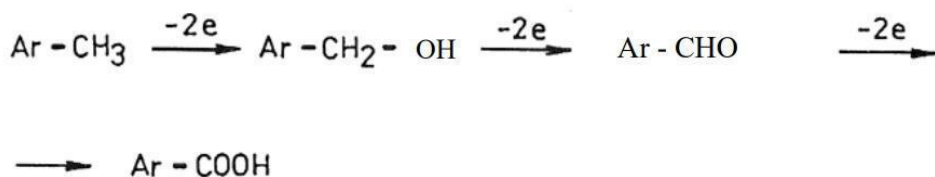


Phản ứng oxi hóa của alkylhydrocarbon thơm có chứa các nguyên tử hydro ở vị trí benzylic có thể xảy ra theo hai hướng cạnh tranh nhau, đó là sự thế nucleophile ở nhân thơm hoặc sự thế nucleophile ở vị trí benzylic của nhóm alkyl.



Sự ưu tiên của sản phẩm tạo thành phụ thuộc vào điều kiện tiến hành phản ứng.

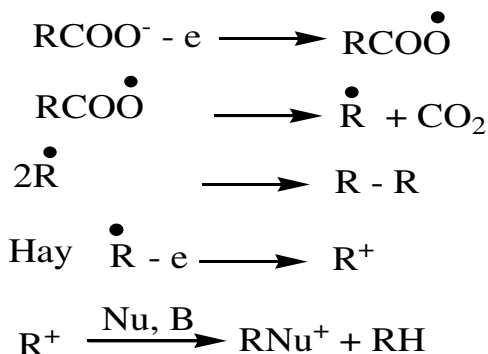
Nhóm methyl trong hydrocarbon thơm có thể bị oxi hóa trực tiếp ở điện cực anode. Tùy thuộc vào thế của điện cực làm việc, thành phần dung dịch điện ly, lượng điện đi qua hệ điện phân mà sản phẩm của phản ứng có thể là benzyl alcohol, aldehyde hoặc acid.



5.3. Quá trình oxi hóa acid carboxylic

Phản ứng oxi hóa anode của acid carboxylic dưới dạng muối kim loại kiềm trong các dung môi thích hợp đã được nghiên cứu từ lâu và có ý nghĩa trong tổng hợp điện hóa hữu cơ. Phản ứng oxi hóa ion carboxylate tạo thành 2 sản phẩm trung gian: các gốc và gốc sau đó kết hợp với nhau tạo ra các dime (phản ứng Kolbe); các carbocation, sau đó carbocation đồng phân hóa và phản ứng với các nucleophile (gọi là phản ứng Hofer – Moest).

Cơ chế của phản ứng được mô tả như sau:

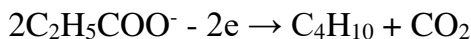
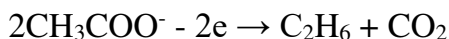


Nu là nucleophile và B là một base.

Quá trình oxi hóa 1 electron hay 2 electron của ion carboxylate bị ảnh hưởng bởi một số yếu tố như: vật liệu điện cực anode, thế điện cực, mật độ dòng, dung môi, nhiệt độ phản ứng, chất điện ly thêm và cấu trúc của acid carboxylic.

Phản ứng Kolbe thường xảy ra ở mật độ dòng cao, nhiệt độ thấp và nồng độ acid carboxylic cao. Sản phẩm chính trong phản ứng Kolbe là R-R, do vậy phản ứng Kolbe là phương pháp để điều chế hydrocarbon R-R từ RCOO^- . Ngoài ra, tùy thuộc vào môi trường phản ứng người ta còn có thể thu được một số sản phẩm ROH, RCOOR, RH, RNU^+ ,...

Một số phản ứng oxi hóa acid carboxylic:



Phản ứng oxi hóa các acid hữu cơ xảy ra ở thế rất dương. Hiệu suất của sản phẩm R-R ở phản ứng Kolbe thu được cao khi phản ứng được tiến hành ở mật độ dòng lớn hơn $0,25\text{A/cm}^2$.

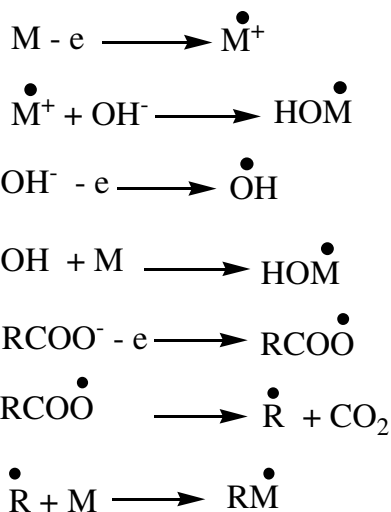
Khi hỗn hợp hai acid carboxylic bị oxi hóa sẽ tạo thành ba loại sản phẩm chính:



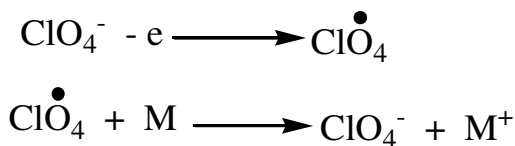
Hàm lượng của mỗi loại đime tạo thành phụ thuộc vào hàm lượng của mỗi acid có mặt trong môi trường phản ứng.

Phương pháp oxi hóa anode bằng cơ chế phản ứng Kolbe cũng được ứng dụng để tổng hợp các polymer, đặc biệt trong công nghệ mạ polymer hay sơn điện hóa hoặc sơn điện di. Cơ chế quá trình điện phân xảy ra trên anode theo Bongenschutz như sau:

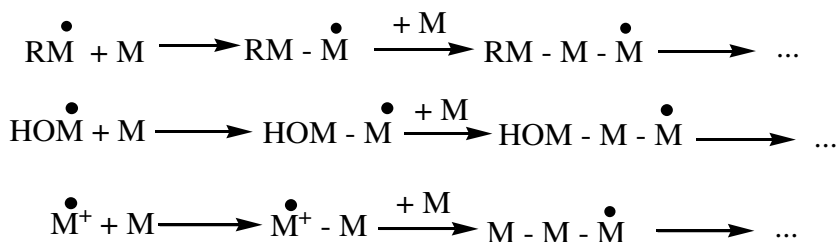
- Phản ứng khơi mào gốc tự do:



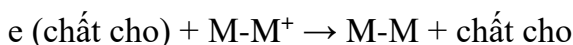
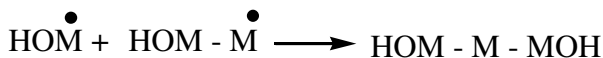
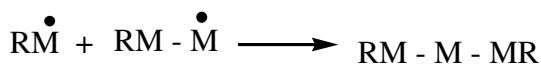
- Quá trình polymer hóa các ion:



- Quá trình phát triển mạch:



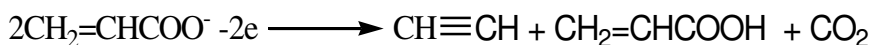
- Quá trình cắt mạch phản ứng:



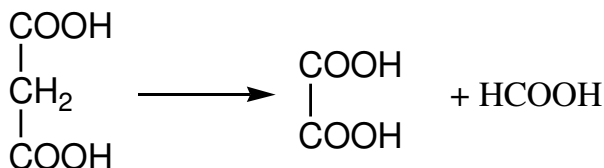
Trong đó M là $\text{CH}_2=\text{CH-X}$, hợp chất vinyl,...

Các acid carboxylic không no ở vị trí α , β và β , γ cũng như các muối của acid thơm khi bị oxi hóa anode không tuân theo cơ chế của phản ứng Kolbe. Sản phẩm thu được không phải là dime mà là các hợp chất hữu cơ khác.

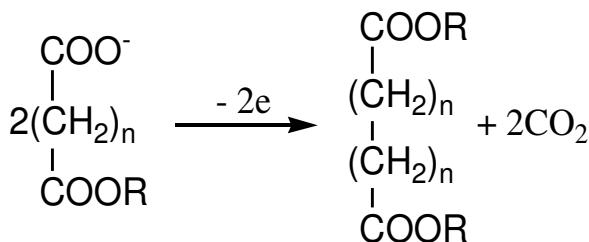
Ví dụ:



Acid dicarboxylic cũng không tham gia phản ứng Kolbe, nhưng bị oxi hóa ở anode để tạo thành các sản phẩm giảm mạch. Ví dụ quá trình oxi hóa acid malonic ở điện cực Pt trong môi trường kiềm thu được acid oxalic và acid fomic:



Muối của acid dicarboxylic monoester tham gia phản ứng Kolbe với sản phẩm là các ester acid dicarboxylic có mạch lớn hơn:



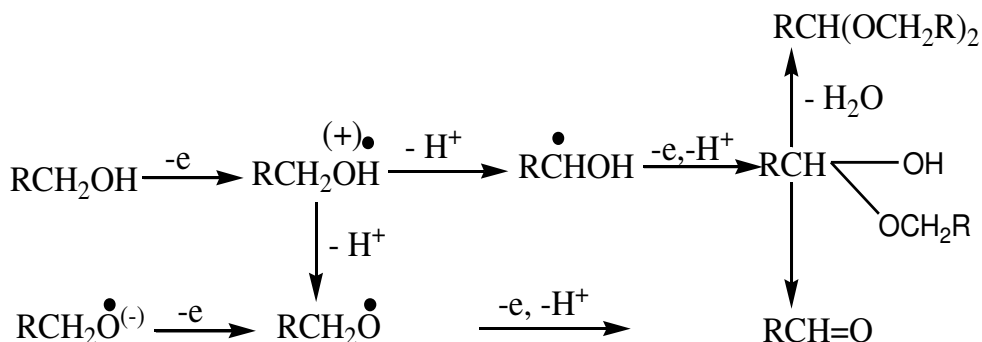
Phản ứng này giống phản ứng tổng hợp oxi hóa của Brown-Walker.

5.4. Quá trình oxi hóa alcohol, ether, ketone và aldehyde

5.4.1. Oxi hóa alcohol

Phản ứng oxi hóa anode của alcohol bậc một trong môi trường acid thường thu được aldehyde và aldehyde này bị oxi hóa sâu hơn tạo thành acid. Tuy nhiên, tùy thuộc vào cấu trúc của alcohol và dung dịch điện ly, quá trình oxi hóa alcohol có thể thành aldehyde, acid, ester và acetal.

Cơ chế của phản ứng oxi hóa xảy ra như sau:

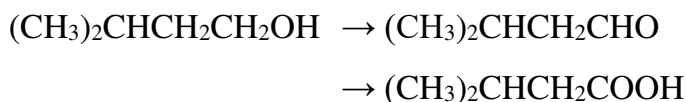


Để thu được aldehyde từ quá trình oxi hóa của alcohol, người ta cần tiến hành ở mật độ dòng thấp ở nhiệt độ cao để đuổi aldehyde tạo thành ra khỏi môi trường phản ứng. Nếu ta mong muốn thu được acid thì aldehyde mới hình thành phải được giữ lại trong dung dịch phản ứng để tham gia phản ứng oxi hóa tiếp.

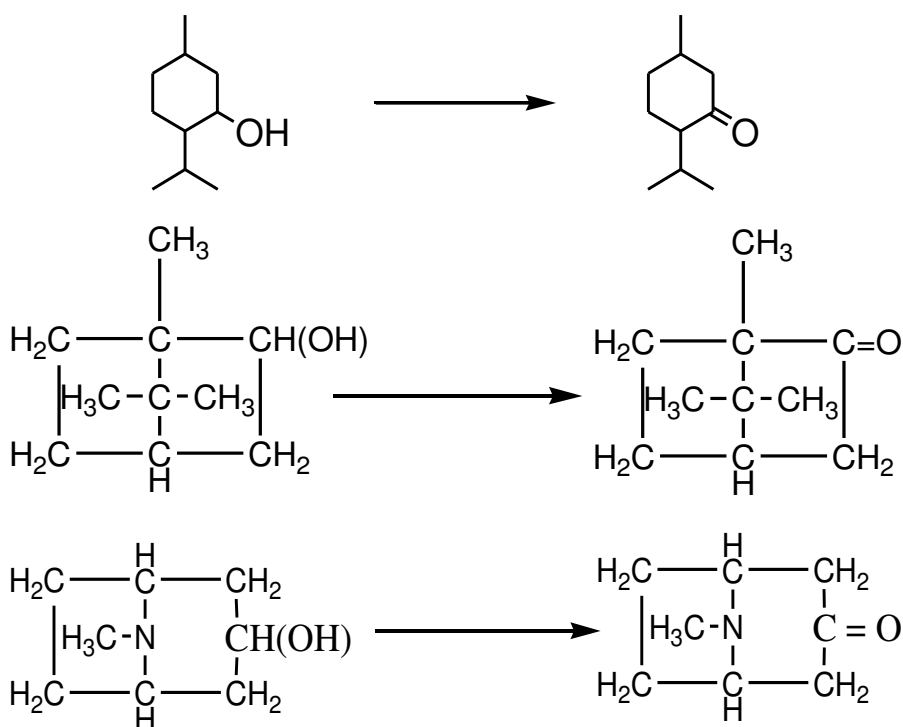
Như vậy, ethanol bị oxi hóa trong H_2SO_4 loãng ở anode Pt sẽ cho acid acetic với mật độ dòng $0,2\text{A}/\text{cm}^2$ và nhiệt độ phản ứng gần 30°C . Hiệu suất dòng của phản ứng là 78%. Phản ứng oxi hóa anode của isopropyl alcohol dưới điều kiện tương tự thu được acetone.

Khi phản ứng oxi hóa alcohol được tiến hành trong môi trường kiềm mạnh thì sản phẩm thu được là polymer và sản phẩm ngưng tụ của aldehyde. Các alcohol có mạch hydrocarbon lớn thường bị oxi hóa thành acid carboxylic tương ứng trong môi trường acid. Ví dụ, propyl alcohol bị oxi hóa ở anode PbO_2 hoặc Pt trong môi trường acid sulfuric loãng cho acid propionic với hiệu suất 90% và một lượng nhỏ của aldehyde propionic. Alcohol isoamyl bị oxi hóa trong môi trường H^+ ở

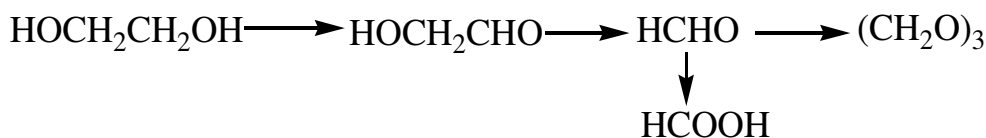
anode PbO_2 hoặc Ni với mật độ dòng thấp thu được aldehyde isovaleric, tuy nhiên nếu phản ứng thực hiện ở mật độ dòng cao thì sản phẩm chính là acid isovaleric.



Các alcohol bậc hai như menthol, borneol và tropin bị oxi hóa trong môi trường acid tạo thành các ketone: menthone, campho và tropinol tương ứng.

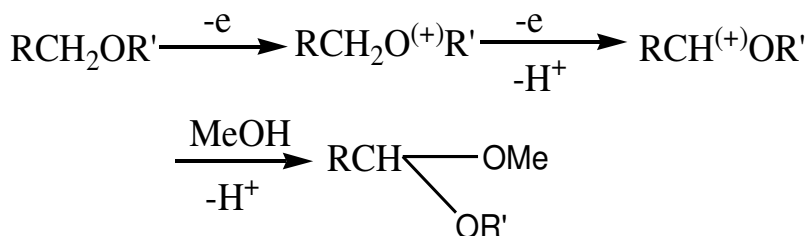


Trong dung dịch acid ở điện cực PbO_2 , glycol bị oxi hóa cho glycolaldehyde, acid glycolic, formaldehyde, trioxymethylene, acid formic tùy thuộc vào điều kiện điện phân:

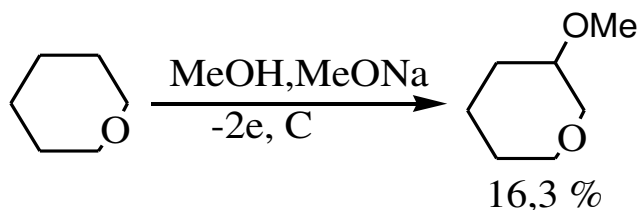


5.4.2. Oxi hóa ether

Các ether gốc hydrocarbon no bị oxi hóa ở anode theo cơ chế giống như alcohol. Quá trình oxi hóa trực tiếp các ether trong dung dịch methanol với sự có mặt của các chất điện ly như natrimethoxy, $(C_2H_5)_4NTsO$, amonitrate thu được α -methoxylate với hiệu suất thấp:

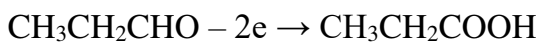
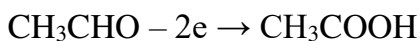


Theo cơ chế trên, tetrahydrofuran được chuyển thành 2-methoxytetrahydrofuran ở anode carbon trong môi trường MeOH:



5.4.3. Phản ứng oxi hóa aldehyde

Trong môi trường acid, nhìn chung các aldehyde bị oxi hóa thành acid tương ứng, cùng với sản phẩm phụ là CO_2 và CO . Như vậy, từ aldehyde acetic và aldehyde propionic bằng phương pháp oxi hóa điện hóa người ta thu được sản phẩm chính là acid acetic và acid propionic.



Trong môi trường kiềm, aldehyde acetic bị oxi hóa thành acid formic, còn các aldehyde cao hơn sẽ tạo thành hydrocarbon no.

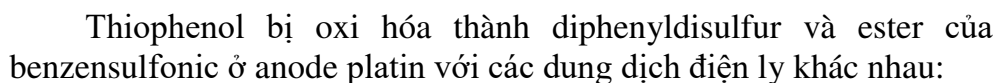
Tuy nhiên, aldehyde formic bị oxi hóa trong môi trường kiềm trên cathode Cu tạo thành CO_2 và H_2 . Cơ chế phản ứng như sau:



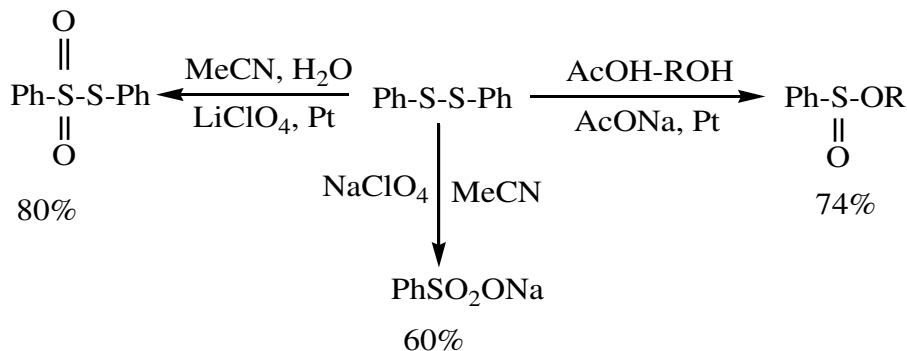
5.5. Quá trình oxi hóa các hợp chất hữu cơ khác

5.5.1. Phản ứng oxi hóa hợp chất chứa Sulfur

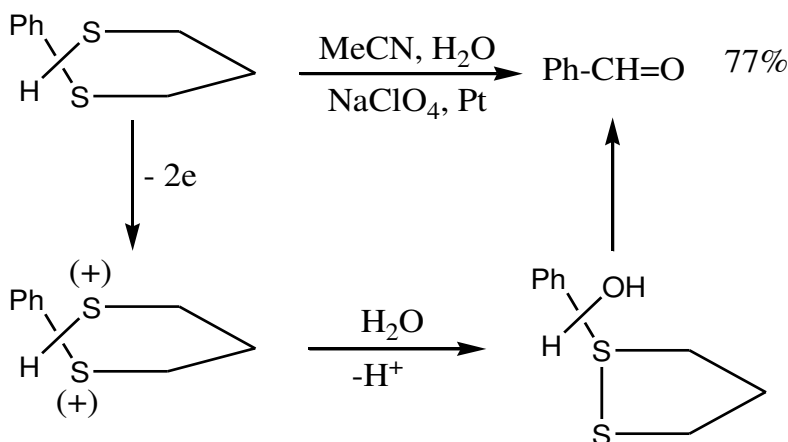
Cơ chế phản ứng:



Diphenyldisulfur cũng bị oxi hóa tạo thành ester của acid benzenesulfonic, phenyl benzenethiosulfonat và natribenzenesulfonat:

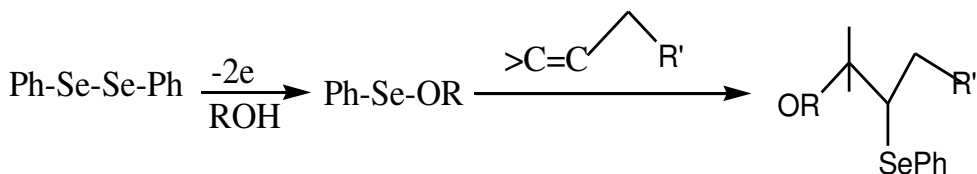


Phản ứng ngắt mạch của liên kết C-S được áp dụng trong các dẫn xuất dithian để điều chế aldehyde:



5.5.2. Quá trình oxi hóa hợp chất Selen

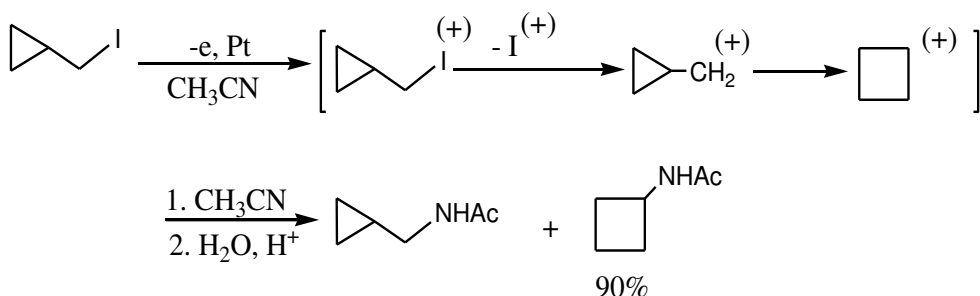
Trong những năm gần đây, các dẫn xuất của benzeneselenic (Ph-Se-X, X: Cl, Br, OCOCH₃, NR₂) đóng vai trò quan trọng trong phản ứng với alkene. Các hợp chất này được tổng hợp bằng phương pháp oxi hóa anode diphenyldiselen:



5.5.3. Quá trình oxi hóa dẫn xuất halogen

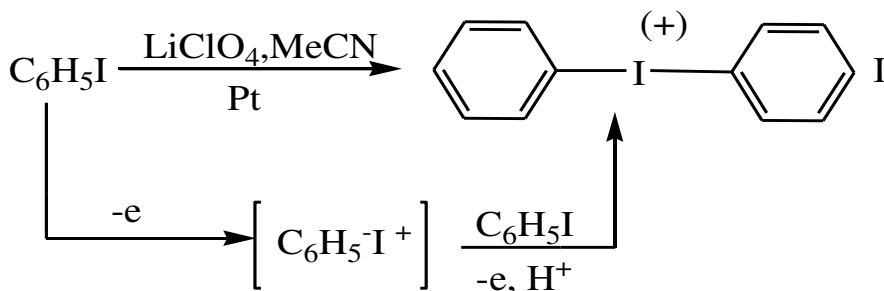
Dẫn xuất halogen của hydrocarbon ($R-X$; $X: Cl, Br$) bị oxi hóa trực tiếp ở anode. Cơ chế phản ứng là sự chuyển trực tiếp electron từ orbital không liên kết của halogen đến anode và sự bẻ gãy liên kết $C-X$ hình thành carbocation để tham gia phản ứng với nucleophile có mặt trong dung dịch.

Ví dụ cho cơ chế của phản ứng sau:



Phản ứng trên gọi là phản ứng acetamite hóa, phản ứng này không xảy ra với dẫn xuất flo và chloro của hydrocarbon.

Trong phản ứng oxi hóa anode của aryl iodide, nguyên tử iode không bị tách ra khỏi liên kết $C-I$ và gốc cation hình thành tham gia phản ứng thế electrophile tạo thành 4-iodo phenyl iodonium:

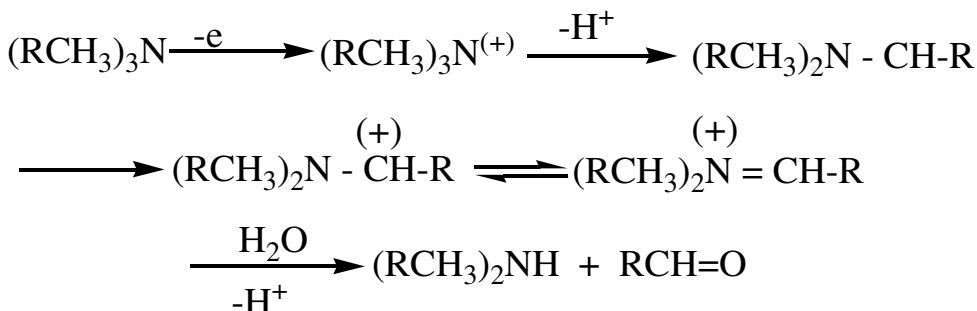


5.5.4. Quá trình oxi hóa amine

Các amine no mạch ngắn có thể oxi hóa thấp và do đó dễ bị oxi hóa ở anode. Quá trình oxi hóa phụ thuộc vào cấu trúc của amine, vật liệu điện cực và thành phần của dung dịch điện ly.

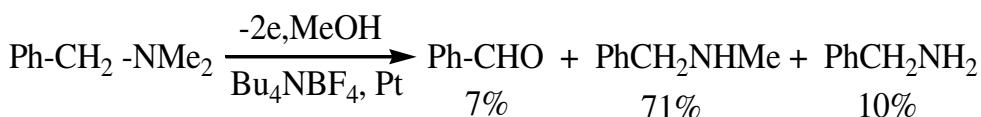
Phản ứng oxi hóa anode của amine no bậc 3 trên điện cực carbon hoặc platinum với sự có mặt của nước dẫn đến sự bẻ gãy liên kết C-N thu được amine bậc 2 và aldehyde.

Cơ chế phản ứng oxi hóa cho một số amine bậc 3 như sau:

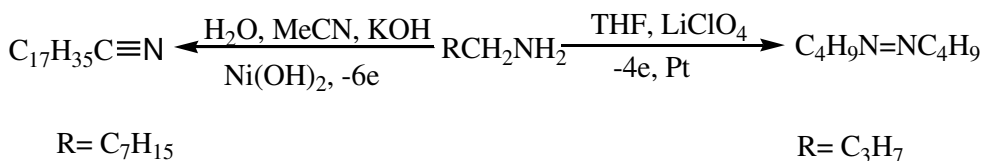


Tốc độ của phản ứng và hiệu suất của aldehyde thu được giảm khi độ bền của carbanion giảm theo thứ tự: $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_3\text{H}_7 \gg \text{cyclohexyl} > \text{isopropyl}$.

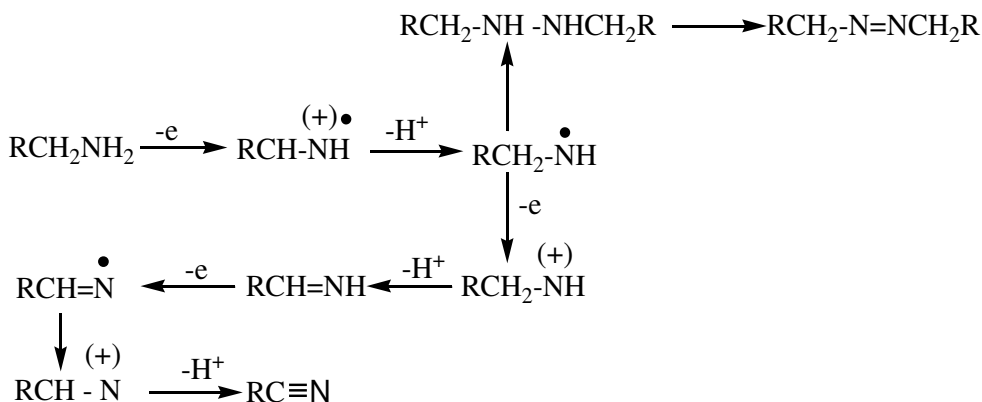
Phản ứng oxi hóa benzyl dimethylamine ở Pt tạo thành sản phẩm chính là bezylmethyllamine và một số sản phẩm phụ.



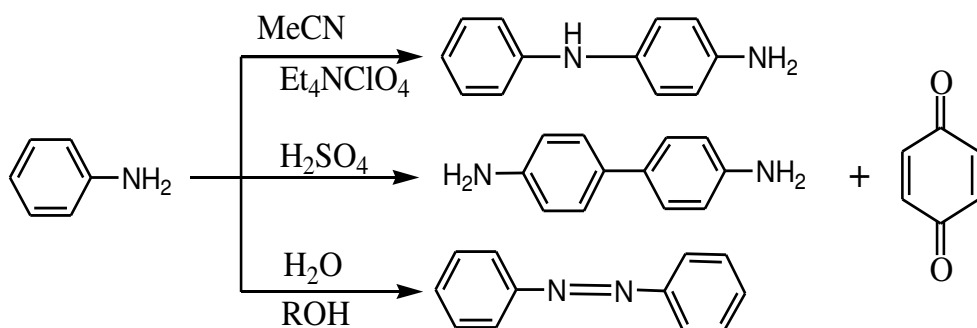
Các amine bậc 1 cũng tham gia phản ứng oxi hóa anode tạo thành dẫn xuất azo và nitrile tùy thuộc vào điều kiện tiến hành phản ứng:



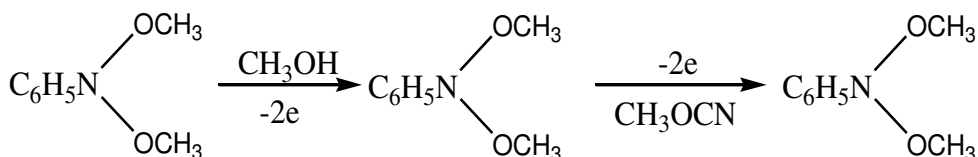
Cơ chế của quá trình oxi hóa amine bậc 1 là do sự chuyển electron tự do của nguyên tử nitrogen đến anode.



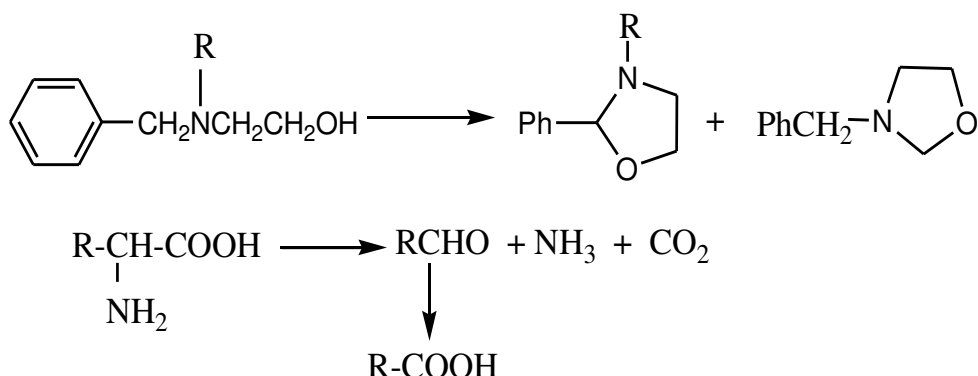
Quá trình oxi hóa của các amine thơm phụ thuộc đáng kể vào điều kiện phản ứng. Ví dụ phản ứng oxi hóa aniline trong môi trường acid mạnh tạo thành hỗn hợp của 1,4-benzoquinone và benzidine, trong môi trường trung tính thu được p-Aminodiphenylamine và trong dung dịch alcohol cho azobenzene.



Phản ứng oxi hóa của các alkyl-aryl amine có ý nghĩa quan trọng trong tổng hợp hữu cơ. N-N- dimethylamine có thể bị oxi hóa để điều chế N-metoxymethyl N-methylaniline hay N-N-bis-metoxymethylaniline:



Các hợp chất aminoalcohol và amino acid cũng tham gia phản ứng oxi hóa anode tạo thành các hợp chất khác nhau phụ thuộc vào điện cực anode và điều kiện môi trường phản ứng.



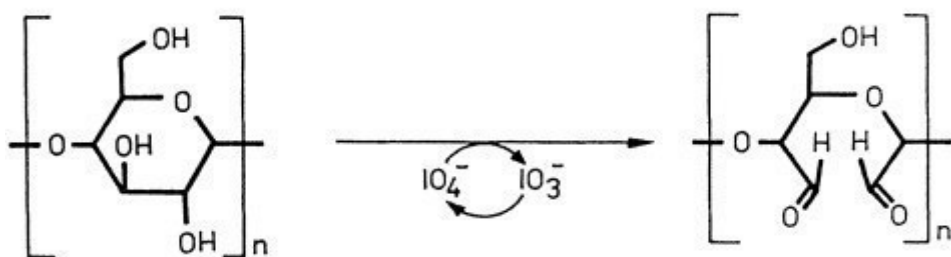
5.6. Ứng dụng của quá trình oxi hóa các hợp chất hữu cơ

Quá trình oxi hóa anode các hợp chất hữu cơ có ứng dụng to lớn trong thực tiễn như tổng hợp các hợp chất cho công nghiệp, dược liệu, hương liệu và ứng dụng trong xử lý môi trường.

5.6.1. Tổng hợp các hợp chất cho công nghiệp hóa chất, dược phẩm và hương liệu

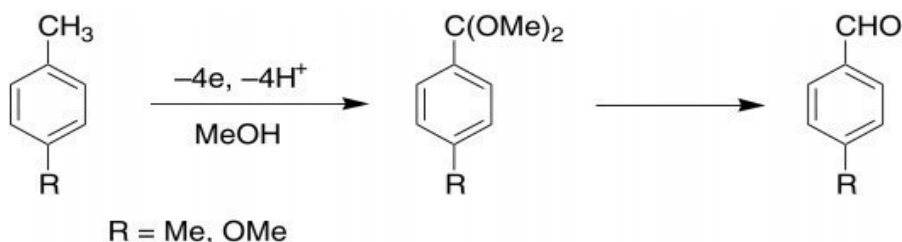
Một số quá trình oxi hóa anode được ứng dụng trong tổng hợp các hợp chất hữu cơ như quá trình oxi hóa propylene điều chế propylene oxide với anode carbon và cathode thép không gỉ, hiệu suất phản ứng đạt 80 - 88%. Phản ứng brom hóa hydroxylanua ở anode C trong bình điện phân màng ngăn được ứng dụng trong công nghiệp sản xuất cyanogen bromide đạt hiệu suất 98%.

Các nhà khoa học Anh đã tiến hành oxi hóa tinh bột thu được dialdehyde với hiệu suất cao.



Phương pháp oxi hóa anode được sử dụng để thay thế phương pháp oxi hóa trong sản xuất các aldehyde thơm như anisaldehyde và

p-tolualdehyde. Quá trình oxi hóa nhóm methyl trên vòng thơm để điều chế aldehyde thơm như benzaldehyde từ toluene tỏ ra có ưu thế hơn so với phương pháp oxi hóa vì không tạo ra sản phẩm phụ là acid thơm.



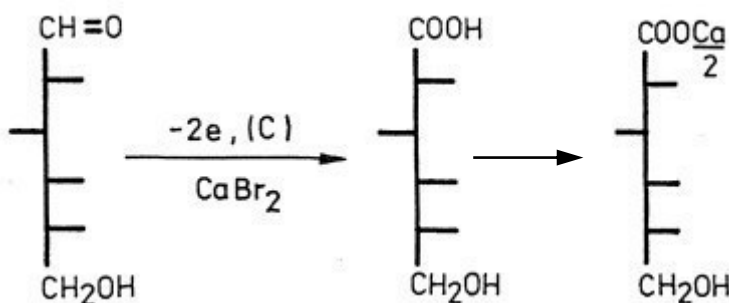
Acid phthalic và α -naphthal có thể thu được khi oxi hóa naphthalene. Acid nicotic, một chất dùng để tổng hợp vitamin PP, có thể được điều chế bằng phản ứng oxi hóa nicotin hoặc β -nicolin trên anode Pt hoặc Pb.

Thực hiện phản ứng Kolbe đồng tụ anode A. Brow và J. Walker đã tổng hợp dimethyl sebacinate từ mono metyladipat với anode Pt/Ti đạt hiệu suất 75%.

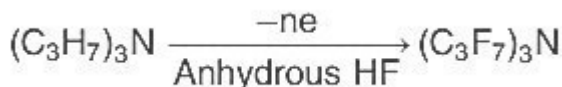
Acid sebacic và dẫn xuất của nó rất cần cho công nghiệp nhựa cao cấp và công nghiệp chất thơm. Ở các nước phát triển, công nghiệp sản xuất các hợp chất sebatinic bằng phương pháp điện hóa đã được sử dụng để thay thế phương pháp oxi hóa hiệu suất thấp dùng nguyên liệu là dầu thầu dầu.

Quá trình oxi hóa các rượu có mạch cacbon từ $C_3 - C_5$ như propylalcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol để điều chế các acid tương ứng có ý nghĩa quan trọng trong tổng hợp dược phẩm, thuốc trừ sâu và nhất là để điều chế các ester làm dung môi và làm nguyên liệu cho thực phẩm, mỹ phẩm.

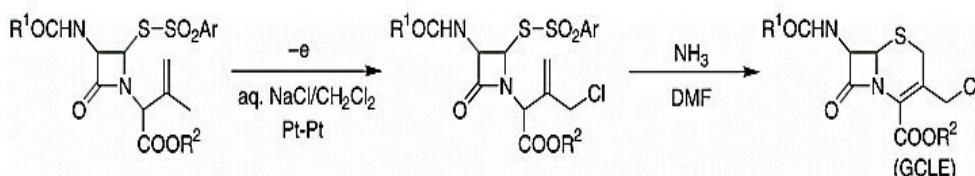
Một số dược phẩm cũng được tổng hợp bằng phương pháp oxi hóa điện hóa như calcium gluconate từ glucose, calcium lactobionate từ lactose,...



Quá trình fluor hóa điện hóa là quá trình mà trong đó các nguyên tử hydrogen của chất ban đầu được thay thế bằng nguyên tử F mà không tạo thành F_2 . Phương pháp này đã được J. H. Simon nghiên cứu năm 1941 và được gọi là phương pháp Simon để tổng hợp các hợp chất fluor có nhiều ứng dụng trong công nghiệp hóa chất.

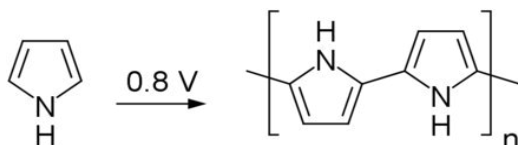


Công ty hóa chất Otsuka đã thương mại hóa quá trình tổng hợp dẫn xuất β -lactam làm thuốc kháng sinh bằng phương pháp oxi hóa anode hệ hai pha sau:



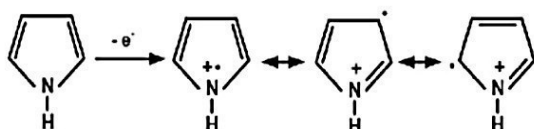
Ngày nay, trong công nghiệp polymer người ta đã sử dụng phương pháp oxi hóa anode để tổng hợp một số polymer như polypyrrole, polyaniline, polythiol,... có tính chất dẫn điện, làm vật liệu tạo màng và sensor điện hóa có giá trị ứng dụng cao.

Phản ứng oxi hóa điện hóa pyrrole tổng hợp polypyrrole:

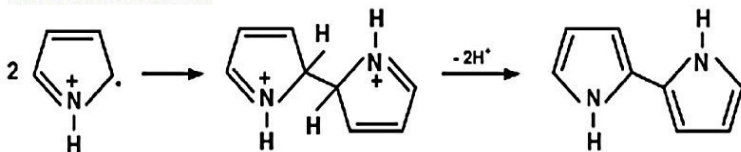


Cơ chế phản ứng xảy ra qua các giai đoạn sau:

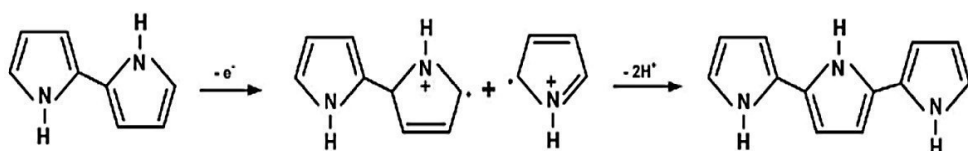
Oxi hóa pyrrole



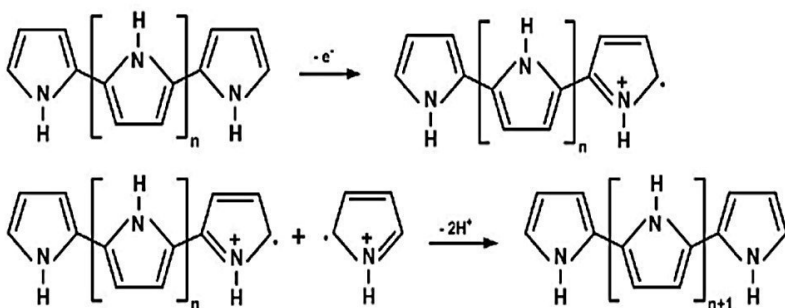
Hình thành dimer



Oxi hóa, kết hợp và sắp xếp vòng:



Phát triển mạch:



5.6.2. Xử lý môi trường bằng phương pháp oxi hóa điện hóa

Bên cạnh những hợp chất vô cơ như kim loại nặng, acid, base,... trong nước thải công nghiệp và gia đình còn chứa những hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường.

Phương pháp sinh học tỏ ra có hiệu quả trong xử lý một số chất ô nhiễm. Tuy nhiên có một số hợp chất hữu cơ không bị phá hủy bằng

phương pháp sinh học, do đó một số phương pháp khác được sử dụng như hấp thụ bằng than hoạt tính, oxi hóa với tác nhân H_2O_2 có mặt Fe^{2+} , ozon hoặc chloro.

Phương pháp oxi hóa điện hóa cũng được ứng dụng để xử lý các chất ô nhiễm và thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học nhờ tính hiệu quả cao, dễ điều khiển và khử độc triệt để.

Hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm được xử lý bằng phương pháp oxi hóa anode là các dẫn xuất của benzene với nhóm thế $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COO}^-$, SO_3^{2-} , $-\text{NO}_2$, thuốc nhuộm azo, sunfide và thiol. Các quá trình oxy hóa điện hóa dẫn đến sự phân hủy hoàn toàn các hợp chất có trong nước thải thành CO_2 , NH_3 và nước hoặc hình thành các chất không độc hại đơn giản hơn, có thể được loại bỏ bằng các cách khác. Các điện cực được làm bằng vật liệu dẫn điện không hòa tan khác nhau như than chì hoặc hỗn hợp oxit kim loại (chì dioxide, manganese, ruthenium, iridium... được áp dụng cho chất nền titan) được sử dụng làm cực dương. Cực âm thường được làm bằng molybden, hợp kim vonfram với sắt hoặc niken, than chì, thép không gỉ, và các kim loại và hợp kim kim loại khác.

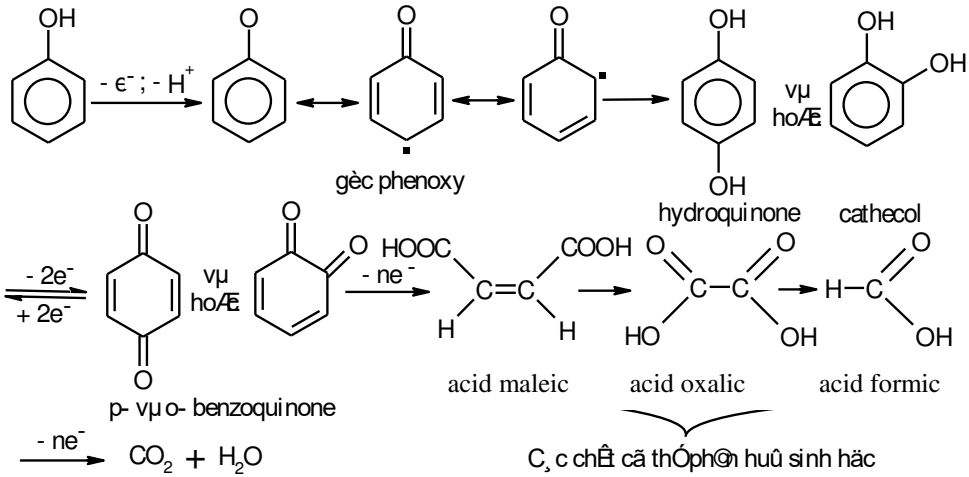
Ví dụ quá trình xử lý phenol trong nước

Phenol và hợp chất của phenol được dùng như một chất tẩy uế thông thường, thuốc thử trong oxi hóa phân tích và dùng trong công nghiệp tổng hợp nhựa nhân tạo, dược phẩm, các hợp chất hữu cơ dùng trong công nghiệp và thuốc nhuộm. Phenol và nhiều hợp chất của phenol, đặc biệt là các hợp chất chứa clo rất bền trong môi trường. Vì vậy, việc đánh giá, xử lý phenol và các hợp chất của phenol trong nước thải là rất quan trọng. Phenol và các hợp chất của phenol có khả năng phân hủy sinh học thấp (khó phân hủy sinh học), gây thiệt hại cho môi trường sống dưới nước. Việc xử lý nước chứa một hàm lượng phenol $> 200 \text{ mg/l}$ bằng kỹ thuật sinh học là rất khó.

Phenol có thể được xử lý bằng phương pháp oxi hóa nâng cao. Đây là quá trình oxi hóa phân hủy các hợp chất hữu cơ dựa vào gốc tự do hoạt động hydroxyl ($\text{HO}^\bullet$) được tạo ra ngay trong quá trình xử lý (in-situ). Tuy nhiên, các phương pháp oxy hóa nâng cao này gặp phải một số mặt hạn chế như hiệu quả xử lý thấp, giá thành cao.

Để giải quyết các hạn chế trên, phương pháp điện hóa đã được sử dụng để xử lý phenol và các hợp chất của phenol trên anode PbO_2 ở mật độ dòng 75 mA/cm^2 độ chuyển hóa của phenol đạt gần như hoàn toàn (trên 98%) và khả năng khoáng hóa thành $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ đạt trên 80%.

Cơ chế phản ứng oxi hóa phenol trên anode PbO_2 như sau:

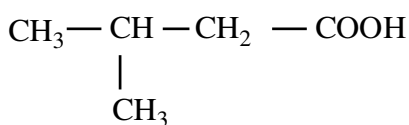


Nội dung ôn tập

1. Trình bày cơ chế phản ứng oxi hóa trực tiếp và gián tiếp hợp chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa.
2. Trình bày cơ chế chung của phản ứng oxi hóa hydrocarbon no, không no bằng phương pháp điện hóa.
3. Trình bày phản ứng oxi hóa điện hóa alcohol.
4. Trình bày phản ứng oxi hóa điện hóa acid carboxylic.
5. Trình bày phản ứng oxi hóa điện hóa aldehyde và keton.
6. Trình bày phản ứng oxi hóa điện hóa hợp chất hữu cơ chứa S.
7. Trình bày phản ứng oxi hóa điện hóa hợp chất halogen.

8. Trình bày phản ứng oxi hóa điện hóa hợp chất hữu cơ chứa N.
9. Trình bày một số ứng dụng của quá trình oxi hóa điện hóa trong công nghiệp.
10. Trình bày một số ứng dụng của quá trình oxi hóa điện hóa trong xử lý môi trường.
11. Acid izovaleric được sử dụng để tổng hợp este izoamyl izovalerat, một hợp chất có mùi hương táo. Acid izovaleric được điều chế từ quá trình oxi hóa rượu izoamylic bằng phương pháp điện hóa. Hãy trình bày phương pháp tổng hợp điện hóa trên, viết phương trình phản ứng và nêu các yếu tố nhằm nâng cao hiệu suất dòng phản ứng. Biết rằng rượu izoamylic ít tan trong nước.

Công thức cấu tạo của acid izovaleric:



12. Gluconat canxi là một trong những hợp chất được sử dụng trong y học nhằm tăng lượng canxi cho cơ thể động vật. Từ glucose và muối canxi có thể điều chế gluconate canxi bằng phương pháp điện hóa.
 - a) Trình bày phản ứng điện hóa điều chế gluconate canxi từ glucose và muối canxi.
 - b) Tính lượng gluconate canxi tạo thành trong quá trình điện phân có màng ngăn dung dịch chứa 1 kg glucose trên anode Pt có diện tích 50 cm², mật độ dòng 2A/dm², thời gian điện phân 8 giờ. Giả sử hiệu suất dòng của phản ứng là 75%.

MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP MỚI TRONG TỔNG HỢP ĐIỆN HÓA HỮU CƠ

MỤC TIÊU

Trong thế kỷ 21, các quá trình sản xuất thân thiện với môi trường trở nên cực kỳ quan trọng và được quan tâm rất nhiều. Khái niệm và tầm quan trọng của Hóa học bền vững xanh (Green Sustainable Chemistry: GSC) đã được thừa nhận trên thế giới. Ngày nay, nhiều quá trình tổng hợp mới không thể phát triển nếu không quan tâm đến GSC.

Chương này trình bày một số phương pháp mới trong tổng hợp điện hóa hữu cơ thỏa mãn điều kiện GSC như:

- Điện phân với chất điện ly rắn.
- Điện phân trong hệ hai pha.
- Điện phân trong chất lỏng ion.
- Điện phân trong chất lỏng siêu tới hạn.
- Điện phân trong hệ quang điện hóa.

6.1. Quá trình điện phân với chất điện ly polymer rắn

Trong tổng hợp điện hóa hữu cơ thường sử dụng chất điện ly thêm để tăng độ dẫn điện của dung dịch điện phân. Tuy nhiên, việc sử dụng chất điện ly thêm cũng dẫn đến một số vấn đề như khó khăn trong tách sản phẩm ra khỏi dung dịch điện phân với nồng độ chất điện ly lớn; hơn nữa các chất điện ly thường không có khả năng thu hồi và tái sử dụng và trở thành chất thải sau khi điện phân. Do vậy, điện phân tổng hợp chất hữu cơ với chất điện ly polymer rắn (Solid polymer electrolytes: SPE) đang được các nhà khoa học quan tâm.

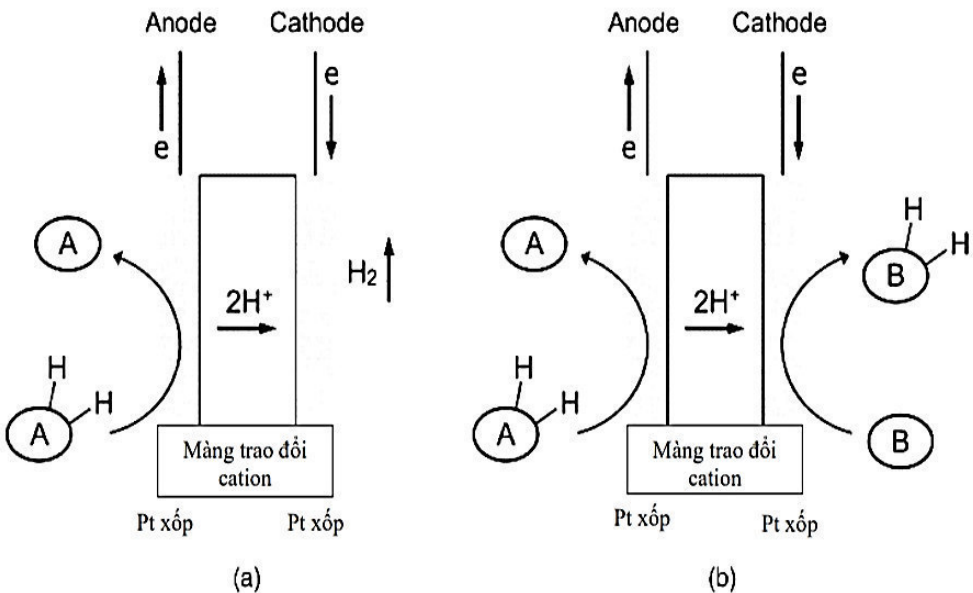
6.1.1. Cơ sở của phương pháp điện phân SPE

Điện cực cho phương pháp điện phân SPE được chế tạo bằng cách mạ các hạt kim loại lên bề mặt của màng trao đổi ion như Nafion, sau đó là một điện cực lưới hoặc điện cực xốp làm bằng kim loại tương tự được ép trên bề mặt đối diện của màng để tạo ra một điện cực composite SPE có chức năng đóng vai trò kép của điện cực và muối điện ly.

Phương pháp điện phân SPE có một số ưu điểm sau:

- Thuận lợi cho quá trình tách sản phẩm sau phản ứng và tái sử dụng chất điện ly thêm.
- Không có sự nhiễm bẩn và không có phản ứng phụ gây ra bởi chất điện ly thêm.

Có hai loại hệ điện phân SPE: Hệ điện phân gồm điện cực được ép vào một mặt của màng trao đổi ion và hệ điện phân gồm điện cực được ép vào hai mặt của màng trao đổi ion. Hình 6.1 mô tả hệ điện phân SPE với điện cực được ép vào hai mặt của màng trao đổi ion.



Hình 6.1. Sơ đồ hệ điện phân SPE với điện cực Pt [11]

Chất phản ứng AH_2 bị oxi hóa ở điện cực anode, proton thu được di chuyển qua màng trao đổi ion đến điện cực cathode. Như vậy, sự di chuyển của H^+ đóng vai trò dẫn điện ion trong hệ điện phân. Tại điện cực cathode, ion H^+ bị khử tạo thành H_2 trong trường hợp không có chất phản ứng tại cathode (Hình 6.1a). Nếu tại cathode có chất phản ứng B thì B sẽ tham gia phản ứng tạo thành sản phẩm BH_2 như Hình 6.1b. Trong trường hợp này, hai sản phẩm A và BH_2 được tạo thành từ hai chất tham gia phản ứng AH_2 và B tương ứng. Do đó, phương pháp điện phân này được xem như phương pháp tổng hợp điện hóa kép (Paired electrosynthesis).

Trong hệ điện phân SPE mà chỉ có một điện cực được ép lên một mặt của màng trao đổi ion thì điện cực đối được đặt trong bình chứa dung môi điện phân. Trong hệ SPE này thì chất hữu cơ không phân cực cũng có thể được sử dụng dùng làm dung môi điện phân, ví dụ như hexane.

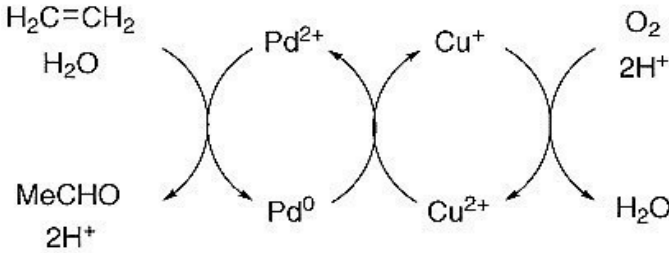
Ngoài ra, khi chất tham gia phản ứng điện phân ở trạng thái khí hay lỏng thì quá trình điện phân SPE có thể được thực hiện mà không cần có dung môi. Hơn nữa, quá trình điện phân SPE với chất trung gian oxi hóa - khử điện hóa có thể được thực hiện với một lượng nhỏ hơn so với quá trình điện hóa bình thường bằng cách cố định các chất oxi hóa - khử trung gian lên bề mặt điện cực SPE.

Một số quá trình điện phân sử dụng hệ SPE đã được nghiên cứu như hydrogen hóa olefin, khử nitrobenzene, tổng hợp Kolbe, dimethoxyl hóa furfural, tổng hợp ketone,...

Quá trình tổng hợp điện hóa SPE là một phương pháp tiết kiệm năng lượng so với tổng hợp điện hóa bình thường vì khoảng cách điện cực được giảm tối đa. Tuy nhiên, độ bền của điện cực composite SPE không cao, sự nhiễm bẩn của màng trao đổi ion cũng làm giảm hiệu suất dòng phản ứng. Vì các vấn đề này vẫn chưa được giải quyết triệt để, nên phương pháp tổng hợp điện hóa SPE chưa được thương mại hóa rộng rãi. Cơ sở ban đầu của phương pháp tổng hợp điện hóa SPE dựa trên pin nhiên liệu với chất điện ly polymer. Như vậy, việc phát triển các vật liệu mới như màng trao đổi ion và các nghiên cứu về pin nhiên liệu sẽ tạo điều kiện cho sự phát triển ứng dụng của phương pháp tổng hợp điện hóa SPE.

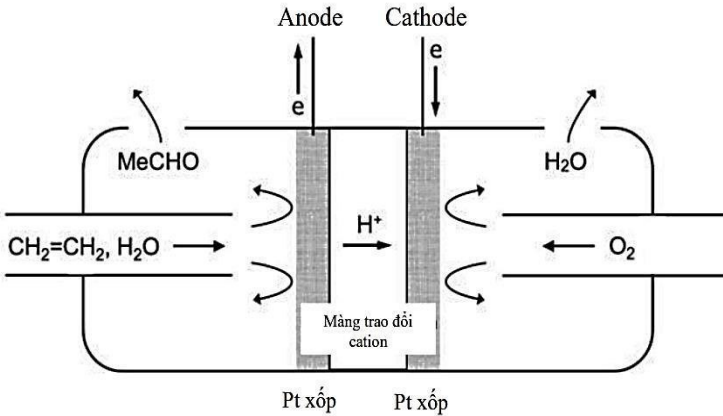
6.1.2. Phương pháp điện hóa SPE tổng hợp các chất thông qua phản ứng pin nhiên liệu

Hệ điện phân SPE đã được áp dụng để điện phân nước và pin nhiên liệu ở mức độ thương mại hóa. Pin nhiên liệu là hệ chuyển hóa năng lượng tự do Gibbs trong phản ứng hóa học thành năng lượng điện thông qua phản ứng điện hóa. Trong pin nhiên liệu $H_2 - O_2$, dòng điện thu được thông qua phản ứng tạo thành nước từ H_2 và O_2 . Trên cơ sở lý thuyết này, người ta cho rằng các phản ứng oxi hóa, khử xúc tác trong các phản ứng hóa học có thể được chuyển thành các phản ứng pin nhiên liệu tại điện cực cathode và anode. Ví dụ quá trình oxi hóa Wacker của ethylene được xúc tác bởi các cặp oxi hóa-khử như Pd^{2+}/Pd và Cu^{2+}/Cu^+ như trình bày trong Hình 6.2.



Hình 6.2. Sơ đồ cơ chế phản ứng oxi hóa Wacker

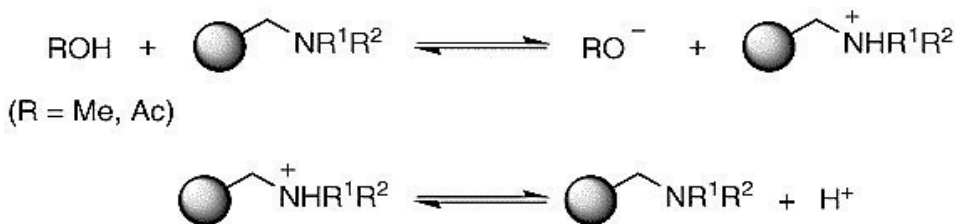
Dựa trên sự di chuyển của electron và proton trong sơ đồ phản ứng, người ta cho rằng phản ứng oxi hóa ethylene thành acetaldehyde có thể sử dụng pin nhiên liệu như trình bày ở Hình 6.3.



Hình 6.3. Sơ đồ phản ứng trong pin nhiên liệu [13]

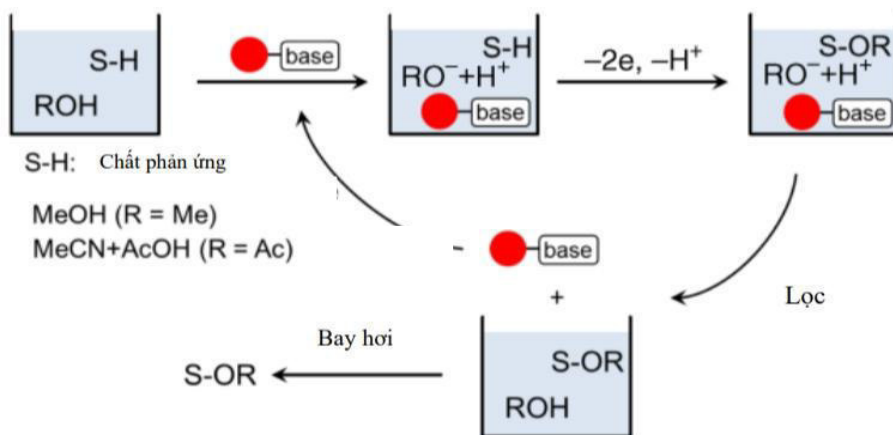
6.2. Tổng hợp điện hóa sử dụng acid và base rắn

Thông thường thì các base tan dễ bị oxi hóa ở điện cực anode, nhưng các base rắn thì không bị oxi hóa ở điện cực anode. Dựa trên tính chất này, các hệ điện phân mới sử dụng các acid, base rắn có khả năng tái tạo và tái sử dụng trong tổng hợp điện hóa hữu cơ. Ví dụ, base rắn piperidin (được gắn lên silicagel hoặc polystyrene xốp) phân ly các dung môi proton hữu cơ như methanol và acid acetic tạo thành proton và anion; proton tạo thành đóng vai trò như chất mang điện trong hệ điện phân (Hình 6.4).



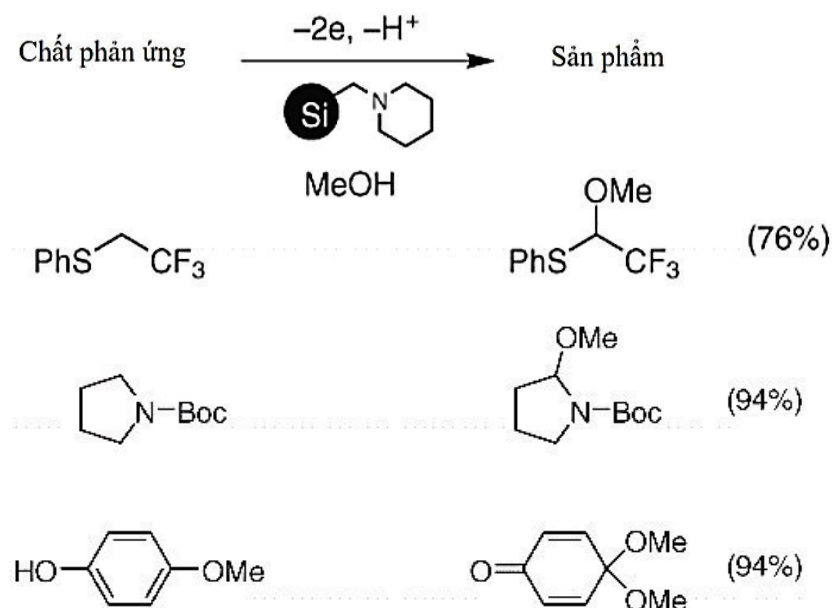
Hình 6.4. Sự phân ly dung môi proton bởi base rắn

Hệ điện phân với base rắn được áp dụng rộng rãi trong các phản ứng thế nucleophile ở anode như methoxyl hoá, acetoxyl hoá các hợp chất hữu cơ. Ngoài ra, sau phản ứng thì các base rắn và sản phẩm dễ được tách ra bằng phương pháp lọc và các base rắn có thể được tái sử dụng nhiều lần (Hình 6.5).



Hình 6.5. Sơ đồ quá trình tái thu hồi và sử dụng của base rắn trong phản ứng methoxyl hóa và acetoxyl hóa anode hợp chất hữu cơ [13]

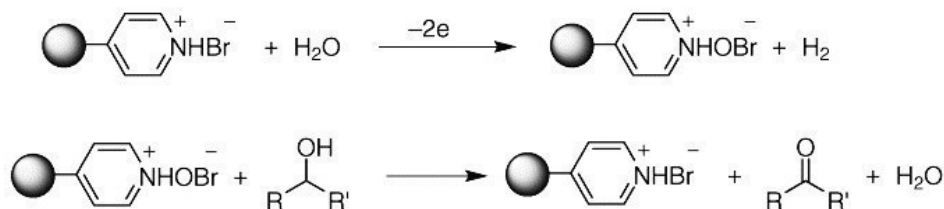
Một số phản ứng sử dụng base rắn:



6.3. Tổng hợp điện hóa với chất trung gian gắn trên pha rắn

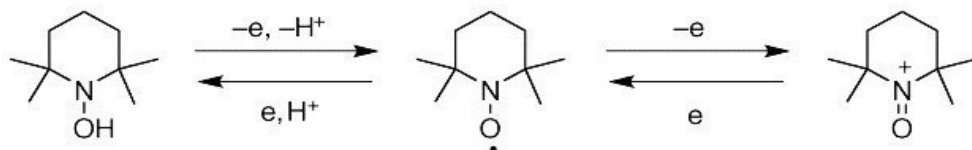
Mặc dù các chất trung gian với các trạng thái oxi hóa - khử đã được sử dụng trong các quá trình oxi hóa và khử điện hóa gián tiếp. Tuy nhiên, các chất trung gian này thường không được tách ra khỏi dung dịch điện phân để tái sử dụng sau khi tổng hợp. Điều này đã ảnh hưởng đến quá trình sản xuất sạch hơn và xanh hơn theo tiêu chí GSC. Để vượt qua vấn đề này, các nhà khoa học đã nghiên cứu sử dụng các chất trung gian gắn vào pha rắn để dễ tách ra sau phản ứng và có khả năng tái sử dụng.

Một trong các chất trung gian loại này là poly-4-vinylpyridine hydrobromide đã được nghiên cứu sử dụng trong phản ứng oxi hóa anode gián tiếp alcohol bậc hai thành ketone.

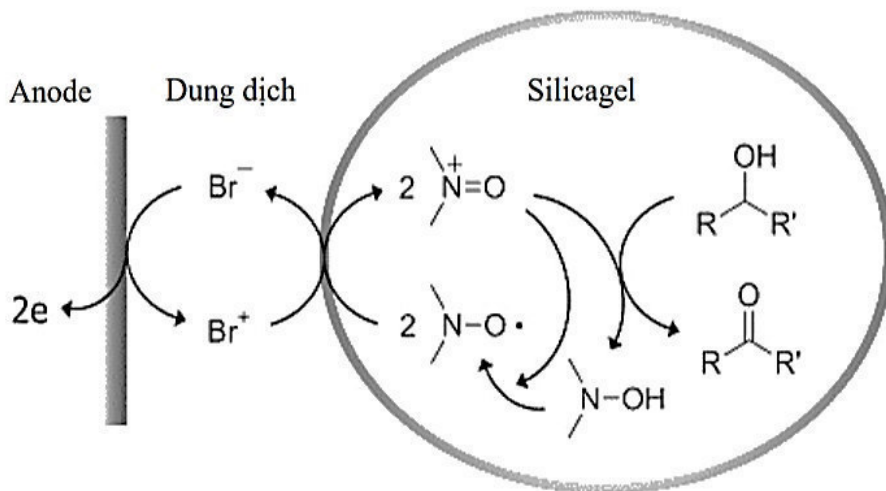


Phản ứng trên cho thấy, Br^- từ base rắn bị oxi hóa ở anode trong dung dịch điện ly nước thành BrO^- . BrO^- oxi hóa alcohol thành ketone và tạo lại Br^- . Như vậy, chất trung gian có thể dễ dàng được tách như muối HBr của base rắn.

Tính chất oxi hóa - khử thuận nghịch của gốc N-Oxyl cũng là một trong những chất trung gian cho quá trình oxi hóa alcohol thành ketone.



N-Oxyl được gắn trên silicagel và sử dụng làm chất trung gian cho quá trình oxi hóa alcohol thành ketone trong hệ phân tán. Trong hệ này, đầu tiên Br^- bị oxi hóa ở anode thành Br^+ . Br^+ oxi hóa N-Oxyl trên silicagel thành ion oxoammonium ($\text{N}=\text{O}^+$), sau đó $\text{N}=\text{O}^+$ oxi hóa alcohol thành ketone (Hình 6.6). Trong trường hợp này quá trình oxi hóa xảy ra mà không cần dung môi hữu cơ.



Hình 6.6. Oxi hóa gián tiếp alcohol với N-Oxyl gắn trên silicagel

6.4. Tổng hợp điện hóa trong hệ hai pha

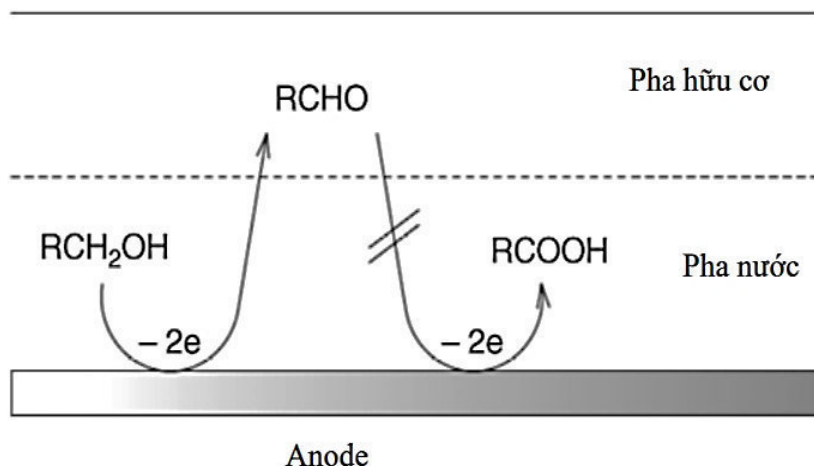
Nhìn chung các phản ứng tổng hợp điện hóa thường được tiến hành trong hệ điện ly đồng thể. Tuy nhiên, quá trình tổng hợp điện hóa

cũng có thể được tiến hành trong hệ điện ly dị thể hay là hệ điện phân hai pha như điện phân hệ nhũ tương, điện phân hệ huyền phù, điện phân sử dụng chuyển pha xúc tác.

6.4.1. Hệ điện phân nhũ tương

Hầu hết các hợp chất hữu cơ thường rất ít tan trong nước, nên để tiến hành điện phân với dung dịch điện ly nước thì người ta thường tạo hệ nhũ tương hữu cơ - nước. Trong trường hợp này các giọt nhũ tương phải có kích thước nhỏ và bền bằng cách sử dụng các chất hoạt động bề mặt hoặc siêu âm. Các giọt nhũ tương nhỏ có thể tham gia phản ứng ở điện cực cathode hoặc anode.

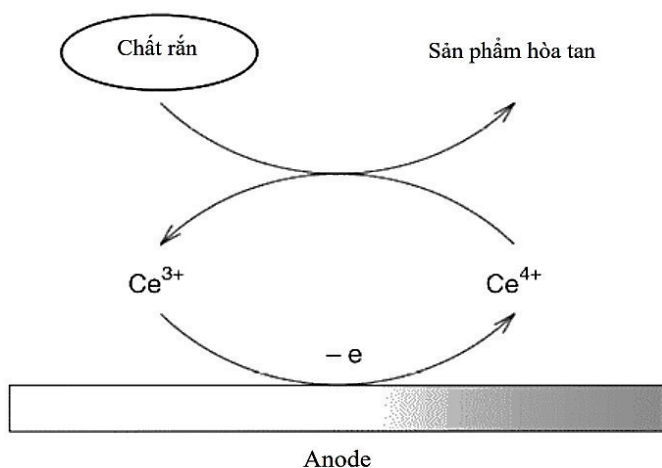
Ví dụ cho phản ứng điện phân hệ nhũ tương như Hình 6.7.



Hình 6.7. Sơ đồ phản ứng trong hệ điện phân nhũ tương

6.4.2. Hệ điện phân huyền phù

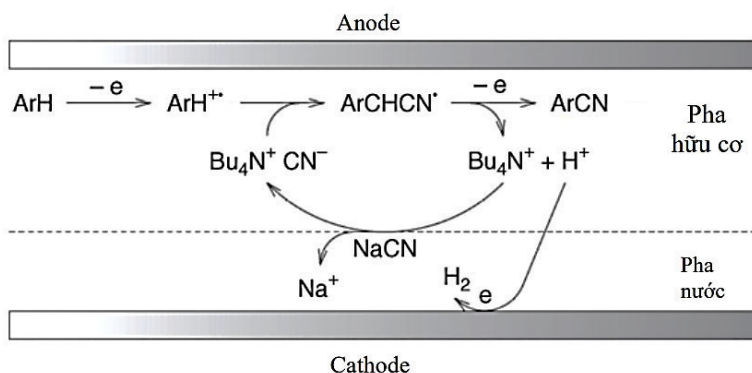
Quá trình điện phân trực tiếp hệ huyền phù của các chất hữu cơ không dẫn điện rất khó xảy ra, vì quá trình chuyển electron giữa điện cực và các hạt huyền phù không dẫn điện là rất khó. Tuy nhiên, trong điện phân gián tiếp các hạt huyền phù sử dụng chất oxy hóa - khử trung gian hoà tan có thể xảy ra, vì quá trình này bao gồm các giai đoạn điện hóa - hóa học nối tiếp nhau giữa các pha rắn và lỏng (điện cực: pha rắn - chất trung gian: pha lỏng - hạt huyền phù: pha rắn) như Hình 6.8.



Hình 6.8. Sơ đồ phản ứng trong hệ điện phân huyền phù

6.4.3. Tổng hợp điện hóa với hệ xúc tác chuyển pha

Phản ứng thế hydrocarbon thơm ở điện cực anode đã được thực hiện bằng cách sử dụng sự phân tán của một dung môi hữu cơ (thường là methylen chloride) trong môi trường nước. Dòng điện lưu thông trong hệ diễn ra chủ yếu qua pha nước với độ dẫn điện tương đối cao (do đó giảm chi phí điện năng); còn phản ứng tổng hợp xảy ra trong pha hữu cơ. Chức năng của chất xúc tác chuyển pha là chuyển các anion vào pha hữu cơ để cung cấp độ dẫn điện thích hợp cho giai đoạn này và để cung cấp các tác nhân tham gia phản ứng (ví dụ: CN^- hoặc CH_3COO) cho các chất trung gian được tạo ra từ chất nền hydrocarbon thơm (Hình 6.9).

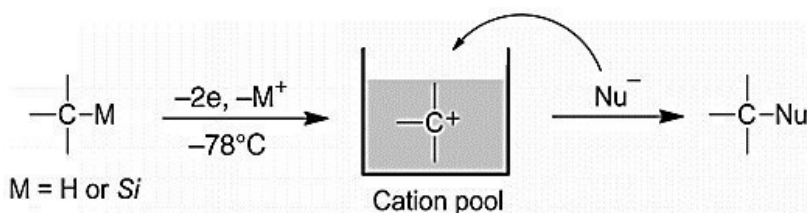


Hình 6.9. Sơ đồ phản ứng trong hệ điện phân sử dụng xúc tác chuyển pha

6.5. Phương pháp “hồ bơi cation” (cation pool)

Trong quá trình oxi hóa điện hóa, các carbocation tạo thành phản ứng với nucleophile để tạo thành liên kết cộng hoá trị của sản phẩm. Vì thời gian sống của carbocation ngắn nên carbocation phải được tạo ra trong môi trường có sẵn nucleophile và phản ứng giữa carbocation với nucleophile xảy ra ngay tức thì. Do vậy, trong các hệ phản ứng này nucleophile phải có thế oxi hóa cao hơn so với chất tham gia phản ứng. Vì carbon nucleophile dễ bị oxi hóa, nên sự hình thành liên kết C - C từ các carbocation được tạo thành qua phản ứng oxi hóa anode là khó xảy ra.

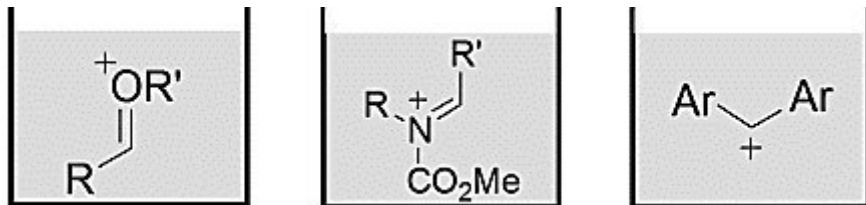
Trong phương pháp “hồ bơi cation”, các carbocation tạo thành được ổn định bền vững mà không bị phân huỷ nhờ liên kết với các dị nguyên tố hoặc với nhân thơm ở nhiệt độ thấp (-78°C). Sự thêm nucleophile vào “hồ bơi cation” sẽ thu được phản ứng nucleophile mong muốn (Hình 6.10).



Hình 6.10. Phản ứng thế nucleophile bằng phương pháp cation pool

Ở nhiệt độ thấp, độ nhớt của dung dịch điện ly tăng dẫn đến làm giảm khả năng dẫn điện ion của dung dịch. Dichloromethane là một dung môi thích hợp cho phương pháp “hồ bơi cation” với độ dẫn điện phù hợp cho quá trình điện phân.

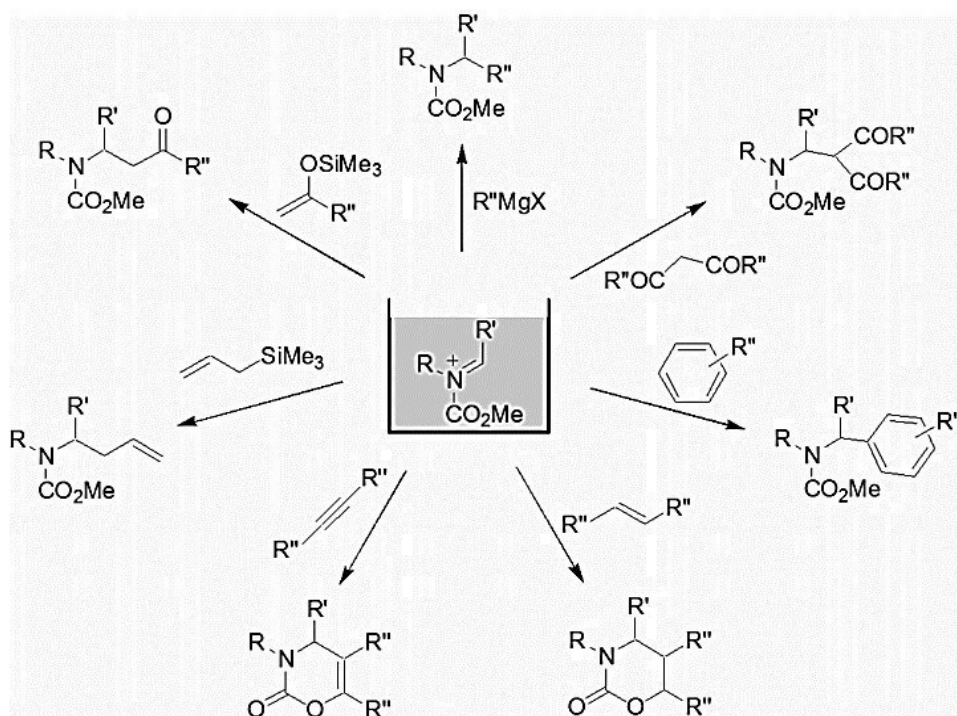
Một số “hồ bơi cation” được tạo thành như Hình 6.11.



Hình 6.11. Một số cation pool

Hồ bơi cation của ion alkoxy-carbenium thu được bằng phản ứng oxi hóa anode của α -silyl ether ở nhiệt độ thấp và việc thêm allylsilane như carbon nucleophile sẽ thu được sản phẩm mong muốn với hiệu suất cao.

Hình 6.12 cho thấy một số phản ứng nucleophile của “hồ bơi cation” của ion N-acylcarbenium.

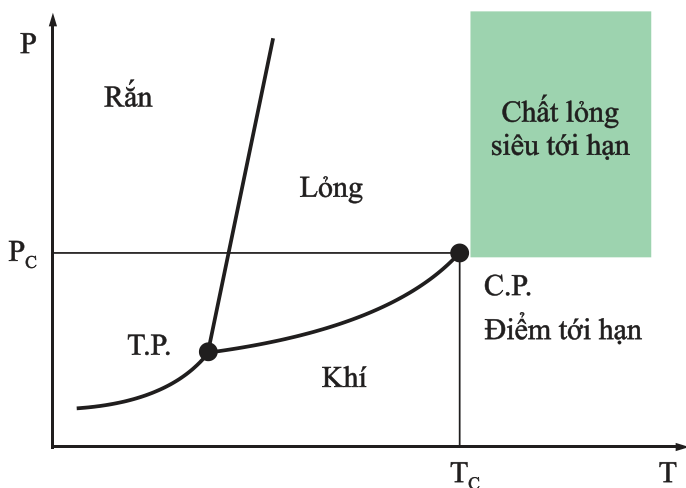


Hình 6.12. Một số phản ứng của cation pool N-acyliminium

6.6. Phương pháp điện phân trong chất lỏng siêu tới hạn

Bên cạnh những ưu điểm thì phương pháp tổng hợp điện hóa cũng còn một số nhược điểm như khả năng hòa tan hạn chế của chất tham gia phản ứng và sản phẩm trong dung dịch điện phân thông thường; khả năng chuyển chất giữa các pha kém liên quan đến hệ điện hóa hai pha, trong đó phản ứng xảy ra ở ranh giới pha: điện cực - dung dịch điện ly, và quá trình thu hồi sản phẩm cũng không đơn giản.

Việc sử dụng các dung môi lỏng siêu tới hạn có thể khắc phục các nhược điểm của dung môi điện hóa thông thường như nước và các dung môi hữu cơ. Các chất lỏng siêu tới hạn đã được áp dụng rộng rãi trong sắc ký, chiết tách, dung môi làm sạch,... Ngoài ra, chất lỏng siêu tới hạn đã được sử dụng trong tổng hợp hữu cơ ở mức độ phòng thí nghiệm và trong công nghiệp do chúng có độ độc thấp, dễ tách dung môi và có khả năng tái sử dụng. Chất lỏng siêu tới hạn là chất ở trên nhiệt độ tới hạn (T_C), áp suất tới hạn (P_C) của nó, trong đó các pha lỏng và khí khác biệt không tồn tại mà chỉ tồn tại ở trạng thái đơn pha (Hình 6.13).

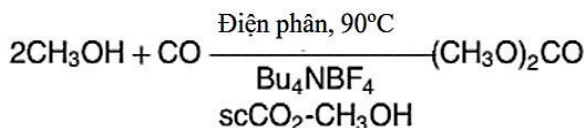


Hình 6.13. Giản đồ pha áp suất - nhiệt độ

Tính chất hóa lý của chất lỏng siêu tới hạn nằm giữa chất lỏng và chất khí, chúng có thể thay đổi từ tính chất của chất lỏng đến tính chất của chất khí khi có sự thay đổi nhỏ về áp suất và nhiệt độ. Chất lỏng siêu tới hạn thể hiện khả năng khuếch tán lớn hơn và độ nhớt thấp hơn so với chất lỏng thông thường. Do đó, sự chuyển chất trong chất lỏng siêu tới hạn tốt hơn so với các dung môi thường. Ngoài ra, các chất hữu cơ khó tan trong dung môi thường thì có khả năng hòa tan tốt trong chất lỏng siêu tới hạn. Do vậy, chất lỏng siêu tới hạn là một dung môi tốt cho một số quá trình điện hóa tổng hợp hữu cơ.

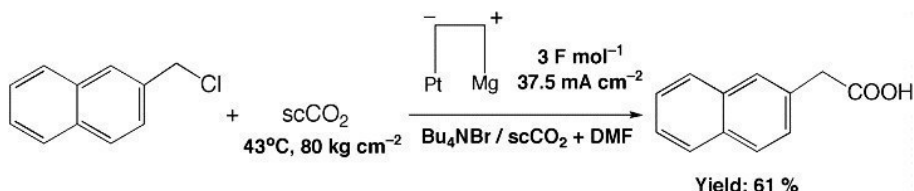
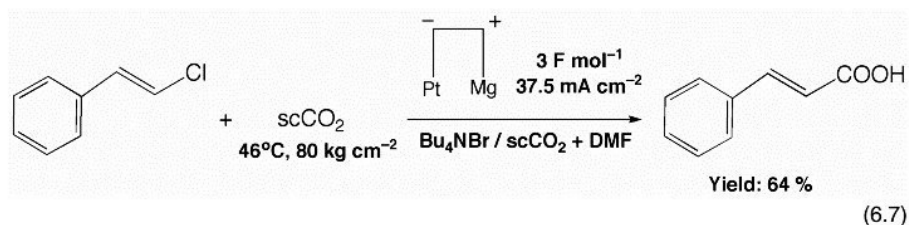
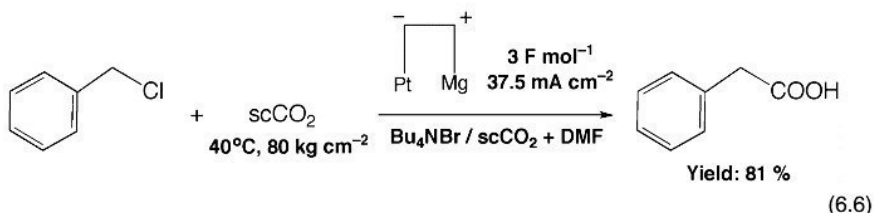
Một số chất lỏng siêu tới hạn được sử dụng trong tổng hợp điện hóa hữu cơ như CO_2 , ethane, methanol, ethanol, acetone, acetonitrile và DMF hoặc hỗn hợp của các chất trên để tạo ra dung dịch điện ly thích hợp.

Drombo và cộng sự đã tổng hợp dimethyl carbonate từ CO và CH₃OH trong môi trường điện ly của CO₂ – CH₃OH siêu tới hạn.



Tokuda và cộng sự đã tiến hành quá trình carboxyl hoá điện hóa của benzyl chloride, cinnamyl chloride và 2-chloronaphthalene trong môi trường CO₂ - DMF siêu tới hạn. Trong các phản ứng này vì CO₂ đóng vai trò chất tham gia phản ứng nên việc sử dụng hệ CO₂ –DMF siêu tới hạn còn đóng vai trò cung cấp chất phản ứng CO₂ để từ đó nâng cao hiệu suất phản ứng.

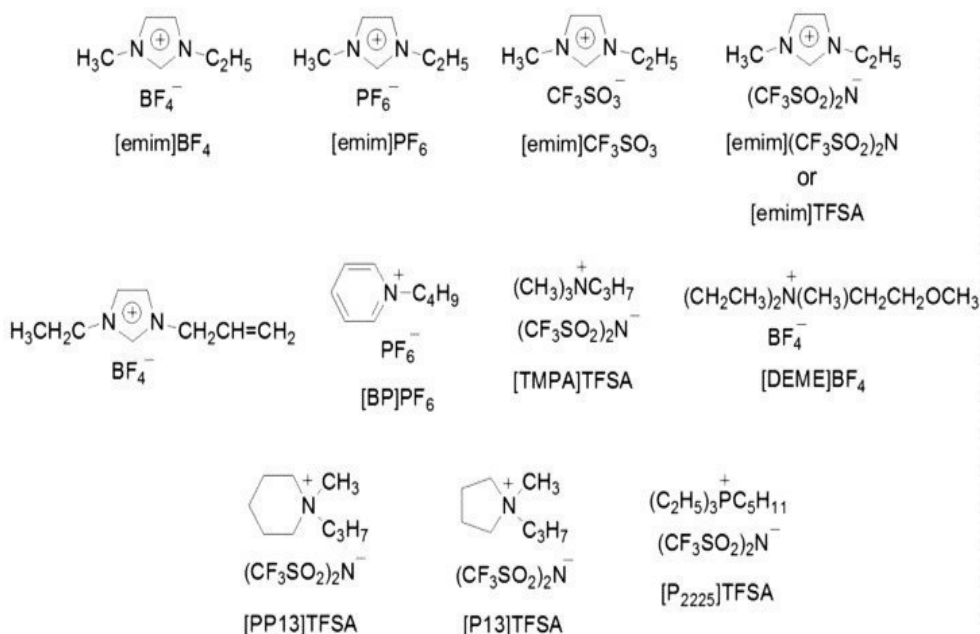
Tuy nhiên, các chất lỏng siêu tới hạn thông thường như CO₂ có hằng số điện môi thấp nên rất khó hoà tan các chất điện ly thêm. Do đó, người ta thường thêm các dung môi hữu cơ phân cực vào chất lỏng siêu tới hạn để tạo dung dịch điện ly thích hợp. Song việc thêm các dung môi hữu cơ cũng dẫn đến một số vấn đề về khoảng thế điện hóa của dung môi,... cần phải được xem xét.



Ngày nay, việc sử dụng fluoroform (CHF_3) làm chất lỏng siêu tới hạn có một số ưu điểm như khả năng hòa tan cao, hằng số điện môi lớn; do vậy không cần phải thêm các dung môi hữu cơ phân cực. Fluoroform siêu tới hạn đã được sử dụng trong quá trình tổng hợp các polymer dẫn điện như polypyrrole, polythiophene,...

6.7. Điện phân trong chất lỏng ion

Chất lỏng ion là một dạng muối nóng chảy ở nhiệt độ thấp, trong khoảng $25\text{--}100^\circ\text{C}$, hợp chất được cấu tạo chủ yếu bởi anion hữu cơ kết hợp với cation hữu cơ/vô cơ hoặc ngược lại. Vì chất lỏng ion có một số tính chất như không cháy, bền nhiệt, không bay hơi, có khả năng tái sử dụng nên chúng thường được làm dung môi xanh trong các quá trình tổng hợp các chất. Chất lỏng ion có thể sử dụng như dung môi để hòa tan, tách chiết, sử dụng như xúc tác, phụ gia hay chất điện ly trong nguồn điện hóa học (pin nhiên liệu, pin sạc lithi). Chất lỏng ion chủ yếu gồm các ion nên ngoài khả năng có thể hòa tan các hợp chất phân cực thì có thể dẫn điện được dưới tác động của điện trường. Do vậy, chất lỏng ion có thể ứng dụng làm chất điện ly trong tổng hợp điện hóa hữu cơ.

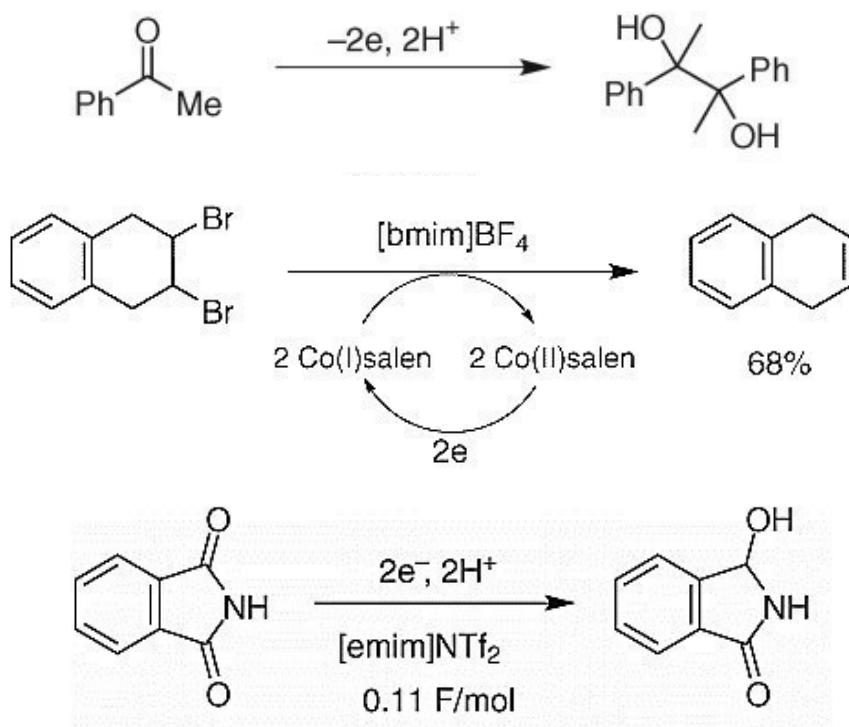


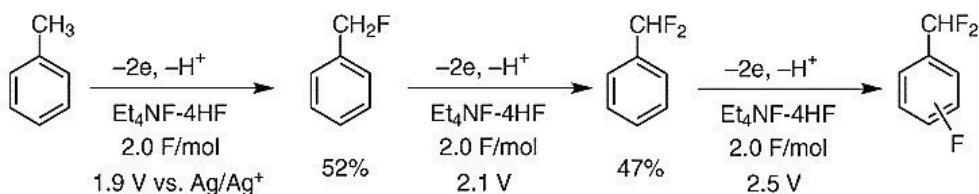
Hình 6.14. Cấu trúc của một số chất lỏng ion và ký hiệu của chúng

Chất lỏng ion được phân thành hai loại dựa trên cấu tạo của cation. Một loại bao gồm các cation dị thơm chứa nitrogen và loại còn lại bao gồm các cation amoni béo. Chất lỏng ion béo được chia thành loại mạch thẳng và mạch vòng. Dựa trên các loại anion, chất lỏng ion được chia thành năm loại: chloroalminat, fluoro vô cơ, fluoro hữu cơ, poly(hydrogen fluoride) và ion không fluoro. Ngoài ra, gần đây các chất lỏng ion có chứa photphine như muối photphonium đã được điều chế, và nhiều loại chất lỏng ion với các anion mới liên tục được phát triển (Hình 6.14).

Chất lỏng ion có thể được chia thành hai loại: chất lỏng ion ưa nước và chất lỏng ion kỵ nước. Tất cả các chất lỏng ion với anion là BF_4^- và CF_3SO_3^- là chất lỏng ion ưa nước; còn chất lỏng ion với anion là PF_6^- và $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ là chất lỏng ion kỵ nước.

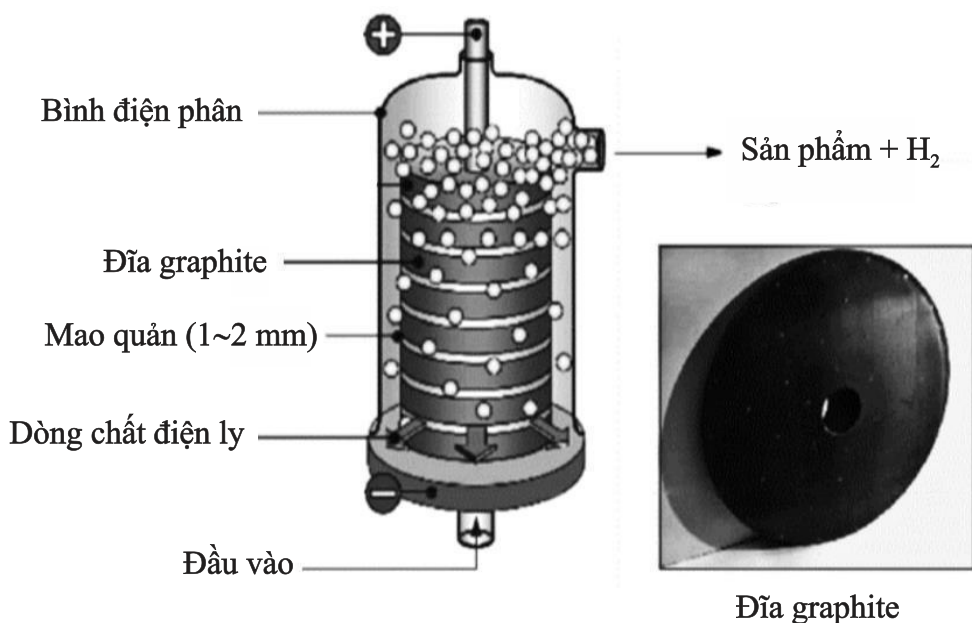
Các chất lỏng ion thường có vùng thể rộng nên có thể được sử dụng cả trong quá trình oxi hóa và khử điện hóa hữu cơ. Một số quá trình tổng hợp điện hóa hữu cơ được nghiên cứu trong chất lỏng ion như sau:





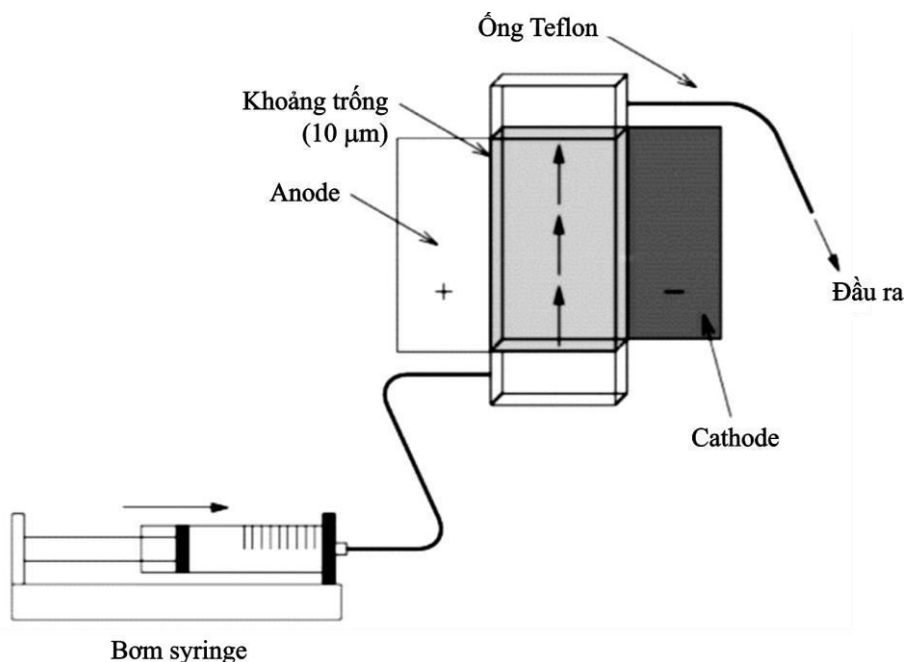
6.8. Bình điện phân lớp mỏng

Mặc dù tổng hợp điện hóa hữu cơ được xem là một phương pháp có nhiều ưu điểm so với tổng hợp hóa học hữu cơ. Tuy nhiên, ngày nay việc nghiên cứu cải tiến các thiết bị trong tổng hợp điện hóa hữu cơ vẫn đang tiếp tục phát triển nhằm đáp ứng yêu cầu của phương pháp tổng hợp xanh theo tiêu chuẩn GSC. Trong quá trình tổng hợp điện hóa hữu cơ thông thường thì người ta phải sử dụng một lượng lớn chất điện ly để đảm bảo tính chất dẫn điện của hệ điện phân và việc sử dụng lượng lớn chất điện ly cũng có một số nhược điểm như đã nói trên. Do vậy, ngày nay người ta phát triển các bình điện hóa dưới dạng các mao quản nhằm làm giảm khoảng cách tối đa giữa các điện cực và hạn chế việc sử dụng chất điện ly thêm. Bình điện phân loại này gồm các điện cực đĩa tròn cách nhau khoảng 1-2 mm để giảm thể tích giữa hai điện cực.



Hình 6.15. Sơ đồ bình điện phân mao quản [13]

Ngoài ra, ở mức độ phòng thí nghiệm người ta còn sử dụng bình điện phân dòng chảy lớp mỏng (thin-layer flow-cell) trong đó điện cực làm việc và điện cực phụ đối mặt trực tiếp với nhau (cách nhau khoảng $10\text{ }\mu\text{m}$) cho phép quá trình điện phân tiến hành trong mô hình dòng chảy mà không cần sự có mặt của chất điện ly thêm (Hình 6.16).



Hình 6.16. Sơ đồ bình điện phân dòng chảy lớp mỏng [13]

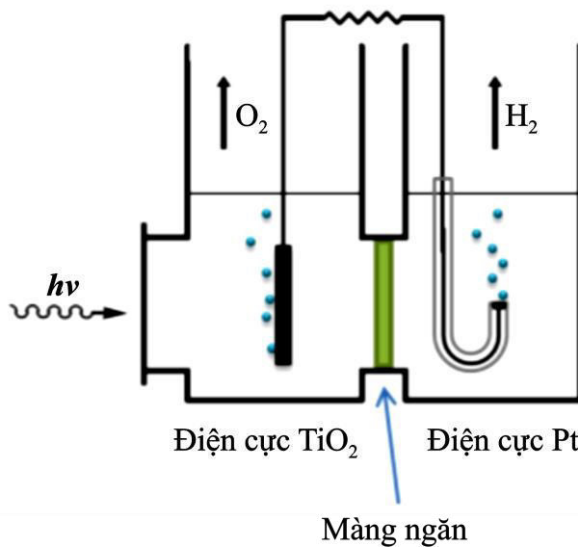
Sử dụng bình điện phân loại này, người ta đã tiến hành phản ứng methoxyl hóa furane ở điện cực anode trong dung dịch methanol mà không cần chất điện ly thêm.

6.9. Điện phân với sự hỗ trợ của siêu âm

Vì các quá trình điện hóa xảy ra trên ranh giới pha điện cực - dung dịch điện ly; đặc biệt đối với hệ điện hóa nhũ tương thì siêu âm có vai trò quan trọng trong việc phân tán hạt nhũ tương, cũng như hỗ trợ quá trình chuyển chất đến bề mặt điện cực và tạo điều kiện cho quá trình điện hóa xảy ra dễ dàng, từ đó làm tăng hiệu suất dòng của phản ứng.

6.10. Hệ điện phân quang điện hóa

Hệ điện phân quang điện hóa (photoelectrochemical: PEC) gồm một điện cực làm bằng vật liệu bán dẫn và một điện cực thường. Khi điện cực bán dẫn được kích thích bởi nguồn sáng thì sẽ tạo ra cặp electron và lỗ trống quang sinh ($e - h^+$). Các electron tạo thành đóng vai trò như chất khử, còn lỗ trống quang sinh đóng vai trò như chất oxy hóa để tham gia vào các quá trình oxy hóa - khử trong hệ điện phân. Honda và Fujishima lần đầu tiên sử dụng TiO_2 và Pt làm điện cực trong hệ điện phân quang hóa để tách O_2 và H_2 từ nước (Hình 6.17).



Hình 6.17. Bình điện phân quang hóa với điện cực TiO_2 [13]

Khi bề mặt điện cực TiO_2 được chiếu bởi ánh sáng tử ngoại thì tạo ra cặp electron và lỗ trống quang sinh. Các lỗ trống quang sinh ở điện cực TiO_2 sẽ tham gia phản ứng với H_2O tạo khí O_2 . Electron từ vùng hoá trị ở điện cực TiO_2 sẽ chuyển lên vùng dẫn và theo dây dẫn bên ngoài chuyển đến điện cực Pt. Tại điện cực Pt, electron tham gia phản ứng với H^+ để tạo khí H_2 .

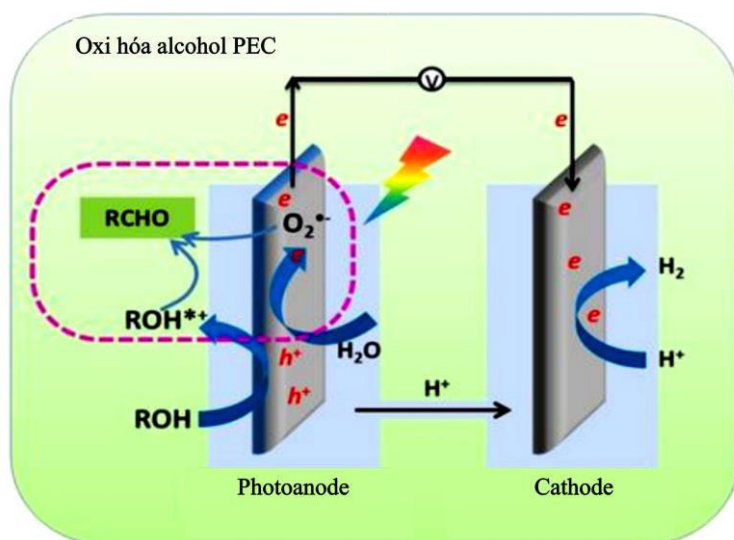


Total:



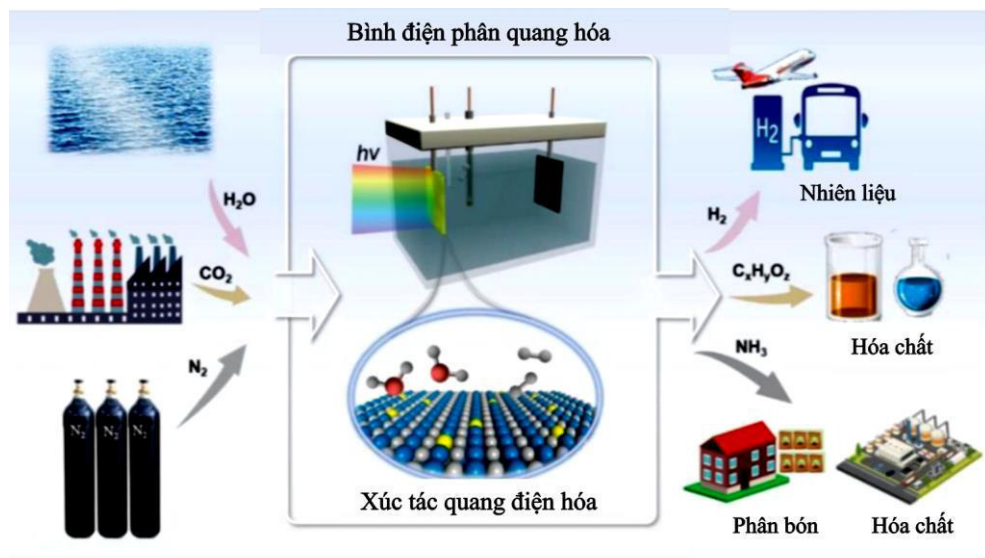
Phương pháp quang điện hóa (PEC) được sử dụng để oxy hóa có chọn lọc rượu thành aldehyde đóng một vai trò quan trọng trong ngành sản xuất nước hoa, dược phẩm và hóa chất nông nghiệp. Bằng cách sử dụng các dây nano TiO_2 được biến đổi với lớp cacbon graphit làm điện cực quang hóa, benzyl alcohol (BA) đã được oxy hóa thành benzaldehyde với hiệu suất và độ chọn lọc cao (> 99%) trong môi trường nước ở nhiệt độ phòng, vượt trội so với các quá trình xúc tác điện hóa hoặc quang xúc tác riêng lẻ.

Hơn nữa, phương pháp tổng hợp PEC này có thể được mở rộng một cách hiệu quả đến quá trình oxy hóa một số aryl alcohol khác thành các aldehyde tương ứng của chúng trong điều kiện êm dịu.



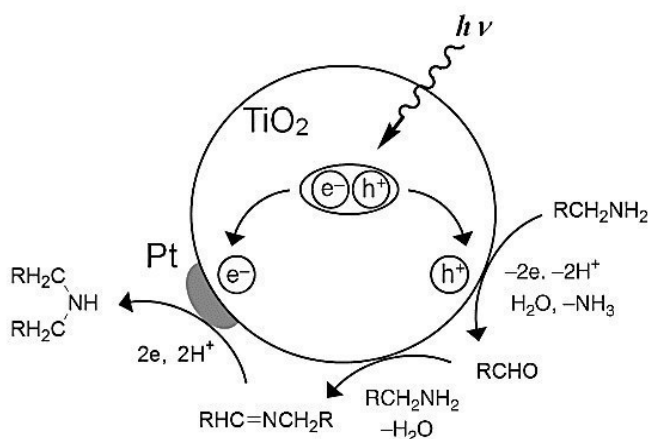
Hình 6.18. Sơ đồ hệ điện phân quang điện hóa oxy hóa alcohol [7]

Hệ điện phân quang điện hóa được sử dụng trong sản xuất hydrogen, điều chế NH_3 và khử CO_2 (một khí thải gây hiệu ứng nhà kính) thành các hợp chất hữu cơ cho nhiên liệu và ngành công nghiệp hóa chất.



Hình 6.19. Hệ điện phân quang điện hóa sản xuất H_2 , NH_3 và khử CO_2 [7]

Ngoài ra, hệ điện phân quang điện hóa có thể được thực hiện trên một vật liệu bán dẫn có doping một số kim loại, ví dụ như TiO_2 có doping Pt. Khi đó các hạt TiO_2 có gắn Pt giống như một pin điện hóa. Phản ứng oxi hóa - khử xảy ra đồng thời ở hai vị trí gần nhau trên bề mặt hạt TiO_2 (Hình 6.20). Trong đó amine bậc nhất bị oxi hóa bởi các lỗ trống quang sinh (h^+) trên TiO_2 khi có sự chiếu sáng để tạo thành aldehyde, aldehyde phản ứng với amine ban đầu tạo thành sản phẩm trung gian imine. Imine ngay lập tức bị khử trên kim loại Pt để tạo thành amine bậc hai.



Hình 6.20. Phản ứng quang điện hóa trên TiO_2 doping Pt [13]

Gần đây, các vật liệu photoanode và photocathode đã được quan tâm nghiên cứu để làm điện cực cho quá trình oxy hóa và khử quang điện hóa hợp chất hữu cơ để tổng hợp các hợp chất có giá trị. Quá trình quang điện hóa còn được ứng dụng trong xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại mà không cần sử dụng hoá chất; cũng như hạn chế sử dụng năng lượng điện mà chỉ sử dụng quang năng nên giảm giá thành và hoàn toàn thân thiện với môi trường.

Nội dung ôn tập

1. Trình bày cơ sở của phương pháp điện phân SPE.
2. Trình bày một số phản ứng tổng hợp điện hóa với chất trung gian gắn trên pha rắn.
3. Trình bày cơ sở của phản ứng tổng hợp điện hóa trong hệ hai pha và phương pháp để nâng cao hiệu suất phản ứng trong loại hệ này.
4. Trình bày cơ sở của phương pháp điện phân tổng hợp hữu cơ sử dụng xúc tác chuyển pha.
5. Trình bày cơ sở của phương pháp “hồ bơi cation” trong tổng hợp điện hóa hữu cơ.
6. Trình bày một số ưu điểm của phương pháp điện phân trong chất lỏng siêu tới hạn và nêu số ví dụ.
7. Trình bày cơ sở của phương pháp điện phân trong chất lỏng ion.
8. Trình bày cơ sở của phương pháp điện phân lớp mỏng.
9. Trình bày cơ sở của phương pháp điện phân quang hóa, vai trò và ý nghĩa của nó trong các quá trình điện hóa hữu cơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Tự Hải (2020), *Giáo trình Điện hóa học*, NXB Đà Nẵng.
2. Trương Ngọc Liên (2000), *Điện hóa lý thuyết*, NXB KH & KT Hà Nội.
3. A. J. Bard, L. R. Faulkner (2001), *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications - 2nd ed.*, Wiley: New York.
4. Anonimo (2004), *Direct and indirect electrochemical oxidation of organic pollutants*, University of Ferrara.
5. Carl H. Hamann (1998), *Electrochemistry*, New York - Weinheim - Toronto.
6. Cuiju Zhu (2021), *Organic Electrochemistry: Molecular syntheses with potential*, Published by American Chemical Society.
7. Erling Zhao et al., (2022), *Advancing Photoelectrochemical Energy Conversion through Atomic Design of Catalysts*, Advanced Science.
8. H. Lund, O. Hammerich (2001), *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker: New York.
9. James Grimshaw (2000), *Electrochemical reactions and mechanisms in organic chemistry*, Elsevier.
10. J. Volke et al. (1994), *Electrochemistry in Organic Synthesis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
11. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy (1998), *Modern Electrochemistry*, 2nd ed., Plenum Press: New York.
12. Ole Hammerich and Bernd Speiser (2016), *Organic Electrochemistry: Revised and Expanded*, CRC Press.
13. Toshio Fuchigami, Mahito Atobe and Shinsuke Inagi (2015), *Fundamentals and Applications of Organic Electrochemistry: Synthesis, Materials, Devices*, John Wiley & Sons, Ltd.
14. Zachery Matesich (2013), *Organic Electrochemistry*, New York.

Giáo trình Tổng hợp các hợp chất hữu cơ bằng phương pháp điện hóa

Lê Tự Hải
Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH

Phòng 501, Nhà Điều hành ĐHQG-HCM, P. Linh Trung, TP Thủ Đức, TP.HCM.

ĐT: 028 62726361

E-mail: vnuhp@vnuhcm.edu.vn

Website: vnuhcmpress.edu.vn

Chịu trách nhiệm xuất bản và nội dung
PGS.TS NGUYỄN MINH TÂM

Biên tập
TRẦN THỊ ĐỨC LINH

Sửa bản in
ÁI NHẬT

Trình bày bìa
NGỌC TRẦN

Đối tác liên kết
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM - ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

Xuất bản lần thứ 1. Dung lượng: 8.94 MB, khổ 16 x 24 cm. Số XNĐKXB: 2009-2024/CXBIPH/6-20/ĐHQGTPHCM. QĐXB số: 102/QĐ-NXB-ĐT cấp ngày 17/6/2024. Đăng tải tại: www.vnuhcmpress.edu.vn. Nộp lưu chiểu: Năm 2024. ISBN: **978-604-479-649-9**.

Bản quyền tác phẩm đã được bảo hộ bởi Luật Xuất bản và Luật Sở hữu trí tuệ Việt Nam. Nghiêm cấm mọi hình thức xuất bản, sao chụp, phát tán nội dung khi chưa có sự đồng ý của tác giả và Nhà xuất bản.

ĐỂ CÓ SÁCH HAY, CẦN CHUNG TAY BẢO VỆ TÁC QUYỀN!



ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

