

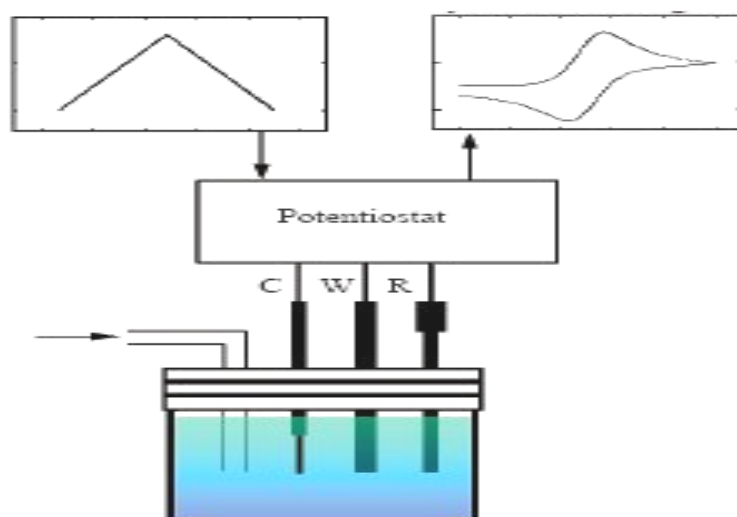
ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
&📖&

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)



Đà Nẵng - 2022

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.

Mục lục	Trang
Lời nói đầu	
Bảng chữ viết tắt	
Chương 1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN	6
1.1. Một số khái niệm cơ bản trong điện phân	6
1.1.1. Điện cực và thế điện cực	6
1.1.2. Một số loại điện cực	7
1.1.3. Lớp điện kép trên ranh giới điện cực – dung dịch	9
1.1.4. Sự phân cực và quá thế	12
1.1.5. Thế phân hủy	15
1.1.6. Sự điện phân	16
1.1.7. Thiết bị điện phân	16
1.1.8. Các giai đoạn xảy ra trong quá trình điện phân	17
1.1.9. Các phản ứng xảy ra trên điện cực cathode và anode	19
1.1.10. Các loại hệ điện phân	21
1.1.11. Định luật Faraday	22
1.2. Khái quát về tổng hợp điện hóa hữu cơ	23
1.2.1. Đặc điểm chung của phản ứng điện hóa hữu cơ	23
1.2.2. Các giai đoạn của phản ứng điện hóa hữu cơ	25
1.2.3. Orbital phân tử và sự chuyển electron trong điện hóa hữu cơ	26
1.2.4. Phân loại phản ứng điện hóa hữu cơ	28
Nội dung ôn tập	31
Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG ĐIỆN HÓA HỮU CƠ	33
2.1. Đo đường cong phân cực dòng – thế	33
2.1.1. Điện cực làm việc	34
2.1.2. Điện cực so sánh	35
2.1.3. Điện cực phụ	37
2.1.4. Kỹ thuật đo đường cong dòng – thế	37
2.2. Phương pháp cực phổ	39

2.2.1. Cơ sở của phương pháp cực phổ	39
2.2.2. Ứng dụng của phương pháp cực phổ trong nghiên cứu điện hóa hữu cơ	43
2.3. Phương pháp dòng – thế tuần hoàn	45
2.4. Phương pháp điện cực đĩa quay	51
2.5. Xác định năng lượng hoạt động hóa của phản ứng điện cực	53
Nội dung ôn tập	55
Chương 3. THIẾT BỊ TỔNG HỢP ĐIỆN HÓA CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ	56
3.1. Điện cực trong quá trình điện hóa	56
3.1.1. Tính chất chung của vật liệu điện cực	56
3.1.2. Một số loại điện cực	58
3.2. Màng ngăn	65
3.2.1. Tính chất chung của màng ngăn	65
3.2.2. Màng ngăn xốp	66
3.2.3. Màng trao đổi ion	67
3.3. Dung dịch điện ly, dung môi và chất điện ly thêm	67
3.3.1. Dung dịch điện ly	67
3.3.2. Dung môi	68
3.3.3. Chất điện ly thêm	73
3.4. Bình điện phân	76
3.4.1. Bình điện phân gián đoạn	76
3.4.2. Bình điện phân liên tục	78
3.5. Hiệu suất không gian – thời gian, hiệu suất dòng	78
3.5.1. Hiệu suất không gian – thời gian	78
3.5.2. Hiệu suất dòng phản ứng	79

3.6. Điều khiển điện tích điện cực	80
3.7. Phương pháp điện phân	80
<i>3.7.1. Phương pháp điện phân dòng không đổi</i>	80
<i>3.7.2. Phương pháp điện phân thế không đổi</i>	81
3.8. Ưu điểm của phương pháp tổng hợp điện hóa hữu cơ	82
Nội dung ôn tập	83
Chương 4. QUÁ TRÌNH KHỬ CATHODE CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ	85
4.1. Cơ chế quá trình khử cathode	84
<i>4.1.1. Cơ chế quá trình khử trực tiếp</i>	84
<i>4.1.2. Cơ chế quá trình khử gián tiếp</i>	87
4.2. Quá trình hydrogen hóa	88
<i>4.2.1. Hydrogen hóa các nối đôi, nối ba, mạch thẳng</i>	88
<i>4.2.2. Hydrogen hóa mạch vòng thơm</i>	90
4.3. Quá trình khử hợp chất carbonyl	92
<i>4.3.1. Quá trình khử aldehyde và ketone</i>	92
<i>4.3.2. Quá trình khử của các quinone</i>	95
<i>4.3.3. Quá trình khử của acid carboxylic</i>	96
<i>4.3.4. Phản ứng khử của ester, lactone và anhydride</i>	98
4.4. Quá trình khử các hợp chất nitrogen	99
<i>4.4.1. Phản ứng khử hợp chất nitro</i>	99
<i>4.4.2. Phản ứng khử imine và các ester imite</i>	101
4.5. Quá trình khử một số hợp chất hữu cơ khác	101
<i>4.5.1. Phản ứng khử hợp chất chứa Sulfur, sunfonyl chloride và Asenic</i>	101
<i>4.5.2. Phản ứng dehalogen hoá</i>	105
4.6. Quá trình khử cathode gián tiếp	106
4.7. Ứng dụng của quá trình khử cathode	110
<i>4.7.1. Tổng hợp các chất cho công nghiệp hoá chất, hương liệu và dược phẩm</i>	110

4.7.2. Xử lý môi trường bằng phương pháp khử điện hoá	114
Nội dung ôn tập	117
Chương 5. QUÁ TRÌNH OXI HOÁ ANODE CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ	118
5.1. Cơ chế quá trình oxi hoá anode	118
5.1.1. Cơ chế quá trình oxi hoá trực tiếp	118
5.1.2. Cơ chế quá trình oxi hoá gián tiếp	119
5.2. Quá trình oxi hoá anode hydrocarbon	124
5.2.1. Quá trình oxi hoá hydrocarbon no	124
5.2.2. Quá trình oxi hoá hydrocarbon không no	125
5.2.3. Quá trình oxi hoá hydrocarbon thơm	129
5.3. Quá trình oxi hoá acid carboxylic	131
5.4. Quá trình oxi hoá alcohol, ether, ketone và aldehyde	134
5.4.1. Oxi hoá alcohol	134
5.4.2. Oxi hoá ether	136
5.4.3. Phản ứng oxi hoá aldehyde	136
5.4.4. Oxi hoá ketone	137
5.5. Quá trình oxi hoá các hợp chất hữu cơ khác	137
5.5.1. Phản ứng oxi hoá hợp chất chứa Sulfur	137
5.5.2. Quá trình oxi hoá hợp chất Selen	138
5.5.3. Quá trình oxi hoá dẫn xuất halogen	139
5.5.4. Quá trình oxi hoá amine	140
5.6. Ứng dụng của quá trình oxi hoá các hợp chất hữu cơ	142
5.6.1. Tổng hợp các hợp chất cho công nghiệp hoá chất, dược phẩm và hương liệu	142
5.6.2. Xử lý môi trường bằng phương pháp oxi hoá điện hoá	145
Nội dung ôn tập	147
Chương 6. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP MỚI TRONG TỔNG HỢP ĐIỆN HOÁ HỮU CƠ	148
6.1. Quá trình điện phân với chất điện ly polymer rắn	148
6.1.1. Cơ sở của phương pháp điện phân SPE	148
6.1.2. Phương pháp điện hoá SPE tổng hợp các chất thông qua phản	150

ứng pin nhiên liệu

6.2. Tổng hợp điện hoá sử dụng acid và base rắn	151
6.3. Tổng hợp điện với chất trung gian gắn trên pha rắn	153
6.4. Tổng hợp điện hoá trong hệ hai pha	154
6.4.1. Hệ điện phân nhũ tương	154
6.4.2. Hệ điện phân huyền phù	155
6.4.3. Tổng hợp điện hoá với hệ xúc tác chuyển pha	156
6.5. Phương pháp “hồ bơi cation”	156
6.6. Phương pháp điện phân trong chất lỏng siêu tới hạn	158
6.7. Điện phân trong chất lỏng ion	161
6.8. Bình điện phân lớp mỏng	162
6.9. Điện phân với sự hỗ trợ của siêu âm	164
6.10. Hệ điện phân quang điện hoá	164
Nội dung ôn tập	168
TÀI LIỆU THAM KHẢO	169

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 hoá (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 là thế điện cực tiêu chuẩn, a_{Ox} , a_{Red} là 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.

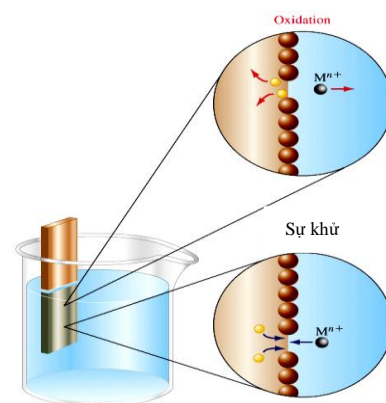
Phản ứng điện cực:



Phương trình Nernst đối với điện cực kim loại:

$$\varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = \varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{M}}} \quad (1.4)$$

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



Hình 1.1. Điện cực kim loại.

$$\text{lại: } \varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^o + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (1.5)$$

1.1.2.2. Điện cực kim loại – hợp chất khó tan: Là hệ điện hoá 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⁻.



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

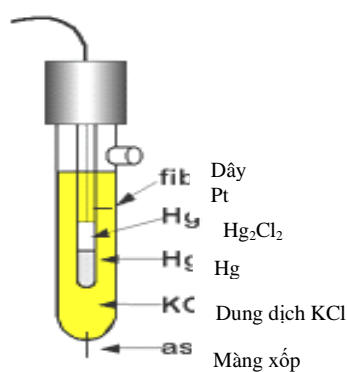
$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{A^{n-}}} \quad (1.6)$$

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 lập 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 hoá như: điện cực calomel, điện cực bạc – bạc chloride.

a. Điện cực calomel: Điện cực calomel gồm điện cực Hg có phủ bột calomel Hg₂Cl₂ và nhúng vào dung dịch KCl: Hg, Hg₂Cl₂/ Cl⁻.

KCl đóng vai trò chất điện li, làm tăng độ dẫn điện của dung dịch, làm cho nồng độ anion Cl⁻ và Hg₂²⁺ ổn định.



Hình 1.2. Điện cực calomel.

Phản ứng điện cực: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

Phương trình Nernst:

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

Ở 25°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 hoà hoặc 1N hoặc 0,1N.

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

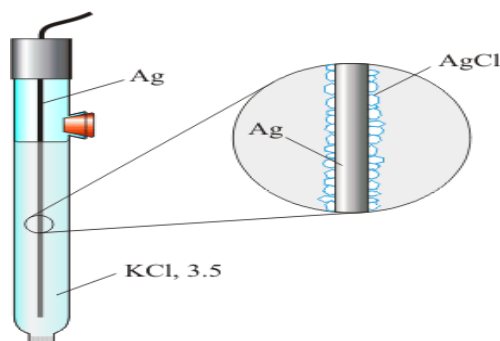
Phản ứng điện cực: $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

Phương trình Nernst:

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

Ở 25°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