PGS. TS. ĐỖ ĐÌNH RÃNG (Chủ biên)
PGS. TS. ĐẶNG ĐÌNH BẠCH - TS. NGUYỄN THỊ THANH PHONG

Hoá học Hữu cơ

2

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

PGS.TS ĐỖ ĐÌNH RÃNG (Chủ biên)
PGS.TS ĐẶNG ĐÌNH BẠCH - *TS.* NGUYỄN THỊ THANH PHONG

HOÁ HỌC HỮU CƠ 2

(*Tái bản lần thứ hai*)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

04 – 2006/CXB/133 – 1860/GD Mã số: 7K548T6 – DAI

Lời nói đầu

Cuốn sách ***"Hoá học Hữu cơ 2"*** *được biên soạn theo "Chương trình đào tạo Cử nhân khoa học Hoá học Đại học Sư phạm" đã được Hội đồng bộ môn Hoá học các trường đại học sư phạm (theo quyết định thành lập của Bộ trưởng Bộ Giáo dục và Đào tạo số 1111/QĐ-BGD&ĐT-TCCB ngày 28/3/2000) thông qua ngày 29/3/2000 do yêu cầu mới về đào tạo giáo viên phổ thông trung học.*

Tiếp theo cuốn ***"Hoá học Hữu cơ 1"****, cuốn* ***"Hoá học Hữu cơ 2"*** *gồm 5 chương :*

Chương VIII : Dẫn xuất halogen

Chương IX : Hợp chất cơ – nguyên tố

Chương X : Ancol – phenol – ete

Chương XI : Hợp chất cacbonyl

Chương XII : Axit cacboxylic và dẫn xuất

Mỗi chương có thể chia thành nhiều bài. Trong mỗi chương hoặc mỗi bài, các tác giả trình bày theo hệ thống : Đồng phân và danh pháp, các phương pháp điều chế, tính chất vật lí, tính chất hoá học, giới thiệu một số hợp chất tiêu biểu và ứng dụng.

Nội dung các chương bao gồm các kiến thức khoa học, hiện đại, hệ thống và luôn luôn liên hệ với thực tế đời sống, sản xuất.

Danh pháp các hợp chất hữu cơ là vấn đề còn nhiều tranh cãi. Để thống nhất, danh pháp trong cuốn sách này được dùng theo danh pháp IUPAC đã được ban hành trong cuốn "Danh pháp các hợp chất hữu cơ" của tác giả Trần Quốc Sơn, Trần Thị Tửu do NXBGD ấn hành năm 2000.

Về các đơn vị đo lường, các tác giả nhận thấy là đơn vị đo lường trong các sách ở bậc Đại học trên thế giới và trong nước chưa thống

nhất theo một hệ thống. Nhưng trong cuốn sách này, các đơn vị đo lường nói chung được dùng theo hệ thống SI. Tuy nhiên, vì một số đơn vị đo lường ngoài hệ thống SI còn đang được dùng quen thuộc và rộng rãi như Å, calo, °C, ... nên vẫn được lưu dùng.

Cuốn sách này là một trong các giáo trình chính cho sinh viên khoa Hoá học trường Đại học Sư phạm Hà Nội, hi vọng được dùng rộng rãi cho sinh viên Hoá học các trường Đại học Sư phạm khác, là tài liệu tham khảo tốt cho sinh viên, nghiên cứu sinh, học viên cao học môn Hoá học ở các trường đại học và cao đẳng, các viện nghiên cứu về Hoá học cũng như những học sinh PTTH có nguyện vọng đi sâu vào Hoá học Hữu cơ.

Các tác giả chân thành cảm ơn GS.TSKH Phan Tống Sơn đã cố gắng đọc bản thảo và đóng góp các ý kiến sâu sắc, cụ thể cho các tác giả.

Các tác giả mong mỏi và cảm ơn trước bạn đọc xa gần đóng góp ý kiến cho cuốn sách để các tác giả rút kinh nghiệm và bổ khuyết với lòng mong muốn làm cho cuốn sách hoàn thiện hơn.

Các tác giả

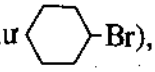
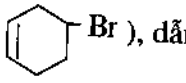
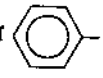
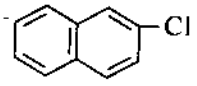
Chương VIII

DẪN XUẤT HALOGEN

I - KHÁI NIỆM CHUNG

Khi thay thế một hay nhiều nguyên tử hiđro trong phân tử hiđrocacbon bằng các nguyên tử halogen (Hal : F, Cl, Br, I) ta được các dẫn xuất halogen.

Dựa vào đặc điểm cấu tạo của phân tử, có thể chia dẫn xuất halogen thành nhiều loại khác nhau.

Theo cấu tạo của gốc hiđrocacbon, có dẫn xuất halogen no (nguyên tử halogen liên kết với gốc no mạch hở, như CH_3CH_2Cl hay gắn với gốc no mạch vòng, như ), dẫn xuất halogen không no (nguyên tử halogen liên kết với gốc không no, như $CH_2{=}CH{-}Cl$, ), dẫn xuất halogen thơm (nguyên tử halogen gắn với gốc thơm, như  , ).

Dựa vào bản chất của các nguyên tử halogen, ta có 4 loại dẫn xuất tương ứng :

flo | floro | florua, clo | cloro | clorua,

brom | bromo | bromua, iot | iodo | iođua.

Tuỳ theo số lượng nguyên tử halogen trong phân tử ta có dẫn xuất monohalogen (CH_3Br, CH_3CH_2Cl), dẫn xuất đihalogen (CH_2Cl_2, $ClCH_2CH_2Cl$), dẫn xuất trihalogen ($CHCl_3$, $ClCH_2CH(Cl)CH_2Cl$) và dẫn xuất polihalogen ($C_6H_6Cl_6$).

Dựa vào bậc của nguyên tử cacbon liên kết với nguyên tử halogen, ta có dẫn xuất halogen bậc I (CH_3Cl, $C_6H_5CH_2Br$), dẫn xuất halogen bậc II ($CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3$) và dẫn xuất halogen bậc III $(CH_3)_3C{-}Cl$.

Dẫn xuất halogen có vai trò rất quan trọng trong các hợp chất của cacbon, vì nó có nhiều ứng dụng trong thực tế như làm dung môi, làm thuốc chữa bệnh, thuốc trừ sâu, v.v... Mặt khác, dẫn xuất halogen có khả năng phản ứng rất cao nên chúng được dùng trong tổng hợp hữu cơ. Dẫn xuất halogen là cầu nối giữa nhiều loại hợp chất hữu cơ khác nhau.

Thí dụ :

$$CH_3CH_3 \rightarrow CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3COOH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 \ldots$$

Hoặc : $C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CHCl_2 \rightarrow C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5COOH \rightarrow C_6H_5CONH_2 \ldots$

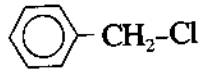
$$\searrow C_6H_5CCl_3 \rightarrow C_6H_5COOH \rightarrow C_6H_5COOC_6H_5 \ldots$$

II - ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

1. Danh pháp

Các dẫn xuất halogen được gọi theo tên gốc – chức, tên thông thường và tên thay thế.

a) Danh pháp gốc – chức : Là sự tổ hợp tên của gốc hiđrocacbon và tên của halogen tương ứng dưới dạng halogenua.

Thí dụ : CH_3CH_2Br , 

Etyl bromua Benzyl clorua

b) Tên thông thường

Một số tên thông thường khác của các dẫn xuất halogen cũng được IUPAC lưu dùng như :

$CHCl_3$: Clorofom

$CHBr_3$: Bromofom

CHI_3 : Iođofom

CHF_3 : Florofom

CCl_4 : Cacbon tetraclorua, v.v...

c) Tên thay thế

Theo danh pháp thay thế, tên của dẫn xuất halogen bao gồm tiền tố halogen (prefix) hoặc halogeno cộng với tên hiđrocacbon (hiđrua nền) và chỉ số chỉ vị trí (locant) của nguyên tử halogen.

Thí dụ : $CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3$

2-Clopropan (2-cloropropan)

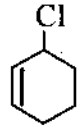
– Khi đánh số, halogen trong mạch phải có chỉ số nhỏ nhất.

Thí dụ : $CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}CH_2CH_2C(CH_3)_3$

2-Clo-5,5-đimetylhexan

– Trong ankenyl halogenua hay ankinyl halogenua, phải ưu tiên liên kết bội rồi mới đến nguyên tử halogen.

Thí dụ :



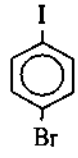
;

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{Br}{|}}{C}}-CH_2CH_2C\equiv CH$$

3-Cloxiclohex-1-en

5-Brom-5-metylhex-1-in

– Trong dẫn xuất halogen, có nhiều loại halogen khác nhau thì sắp xếp theo vần chữ cái :



CFClBrI

1-Brom-4-iotbenzen

Bromclofloiotmetan

$$CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3$$

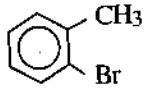
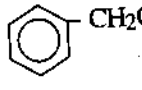
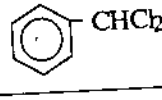
3-Brom-6-clo-2,4-đimetylheptan.

– Khi tất cả các nguyên tử hiđro trong phân tử hidrocacbon được thay thế hết bằng các nguyên tử halogen thì thêm tiếp đầu ngữ perhalogeno (perfloro, percloro, perbromo,...) vào tên của hiđrua nền mà không cần đến số chỉ vị trí của nguyên tử halogen.

Thí dụ : $CCl_3CCl_2CCl_3$

Percloropropan

Bảng VIII-1. **Tên gọi của một số dẫn xuất halogen**

Công thức	Tên gốc chức	Tên IUPAC
CH_3Cl	Metyl clorua	Clometan
CH_3CH_2Br	Etyl bromua	Brometan
$CH_3CH_2CH_2I$	n-Propyl iođua	1-Iotpropan
CH_3–CHI–CH_3	Isopropyl iođua	2-Iotpropan
$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$	n-Butyl bromua	1-Brombutan
$CH_3CH_2CHBrCH_3$	*sec*-Butyl bromua	2-Brombutan
$CH_3CH(CH_3)CH_2Br$	Isobutyl bromua	1-Brom-2-metylpropan
$(CH_3)_3CBr$	*tert*-Butyl bromua	2-Brom-2-metylpropan
CH_2=CH–I	Vinyl iođua	Iotetilen
CH_2=CH–CH_2Br	Anlyl bromua	3-Bromprop-1-en
CH_3–$CHBr_2$	Etyliđen bromua	1,1-Đibrometan
ClHC=CHCl (*cis*)	*cis*-Đicloetilen	*cis*-Đicloeten [(Z)-Đicloeten]
ClHC=CHCl (*trans*)	*trans*-Đicloetilen	*trans*-Đicloeten [(E)-Đicloeten]
C_6H_5–Br	Phenyl bromua	Brombenzen (Bromobenzen)
	*o*-Tolyl bromua	*o*-Metylbrombenzen
	Benzyl clorua	Phenyl clometan
	Benzyliđen điclorua (Benzal clorua)	Phenyl điclometan

2. Đồng phân

Dẫn xuất halogen có hai loại đồng phân là *đồng phân cấu tạo* và *đồng phân cấu hình* (đồng phân hình học và đồng phân quang học).

a) Đồng phân cấu tạo

Dẫn xuất monohalogen của ankan có hai loại đồng phân cấu tạo là đồng phân về mạch cacbon và đồng phân về vị trí nguyên tử halogen.

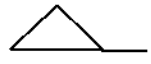
Cơ sở để xét các đồng phân cấu tạo của dẫn xuất halogen là từ mạch cacbon đến vị trí nguyên tử halogen trong mạch đó.

Nếu là mạch hở, không no thì xuất phát từ mạch cacbon đến vị trí liên kết bội rồi mới đến vị trí nguyên tử halogen.

Nếu là mạch vòng thì xét các loại vòng có thể có đến vị trí liên kết bội trong vòng rồi mới đến vị trí nguyên tử halogen.

Thí dụ : Hãy viết công thức cấu tạo của các đồng phân ứng với công thức phân tử C_4H_7Cl.

Ứng với công thức phân tử trên thì mạch cacbon có thể như sau :

C–C–C–C (m) ; C–C(–C)–C (n) ;  (p) và (q)

Chỉ có m và n mới có liên kết đôi.

Từ m : C–C–C–C → C=C–C–C (m_1)
↘ C–C=C–C (m_2)

n : C=C(–C)–C

Còn p và q chỉ có một loại mạch.

Sau đó đưa nguyên tử clo vào các vị trí để tìm các đồng phân cấu tạo.

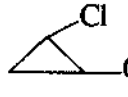
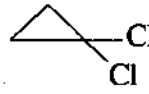
Như vậy m_1 sẽ có 4 đồng phân :

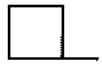
$CH_2=CH-CH_2-CH_2Cl$, $CH_2=CH-CHCl-CH_3$,

$CH_2=CCl-CH_2-CH_3$, $CHCl=CH-C_2H_5$

m_2 có 2 đồng phân : $CH_2Cl-CH=CH-CH_3$, $CH_3-CCl=CH-CH_3$

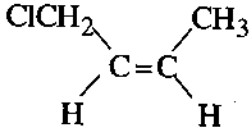
n có 2 đồng phân : $ClHC=C(CH_3)_2$; $CH_2=C(CH_2Cl)(CH_3)$

p có 3 đồng phân : CH_2Cl,  CH_3,  CH_3

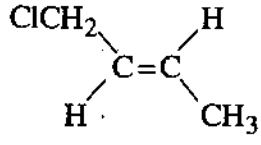
q chỉ có 1 đồng phân :  Cl

b) Đồng phân hình học và đồng phân quang học

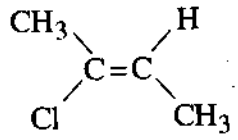
+ Đồng phân hình học. Thí dụ : hai đồng phân cấu tạo của m_2 có đồng phân hình học



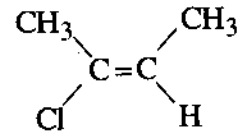
(Z) hay *cis*-1-Clobut-2-en



(E) hay *trans*-1-Clobut-2-en

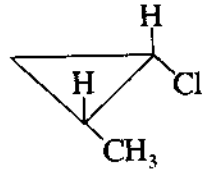


(Z) hay *cis*-2-Clobut-2-en

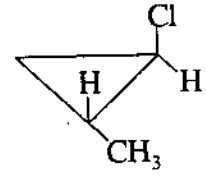


(E) hay *trans*-2-Clobut-2-en

Một đồng phân của p có đồng phân hình học :



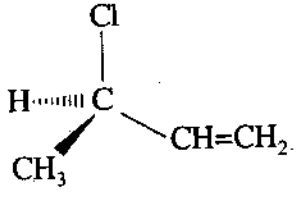
cis – 1-Clo-2-metylxiclopropan



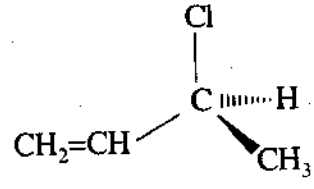
trans – 1-Clo-2-metylxiclopropan

+ Đồng phân quang học

Thí dụ trong các đồng phân của m_1 có đồng phân quang học sau :

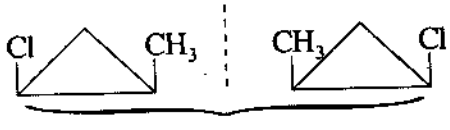


(R)-3-Clobut-1-en

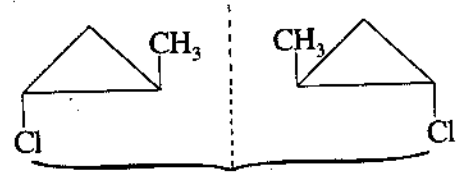


(S)-3-Clobut-1-en

Một đồng phân cấu tạo của p cũng có đồng phân quang học :

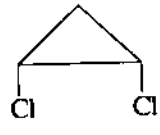


Đồng phân Z cho 1 cặp đối quang (DL)

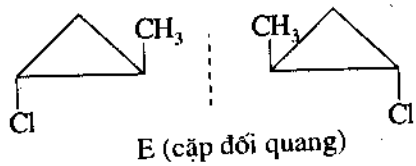


Đồng phân E cho 1 cặp đối quang (DL)

Đối với xiclopropan có 2 nhóm thế đồng nhất (như clo, v.v...) ở vị trí 1,2 thì đồng phân *cis* (Z) không hoạt động quang học. Nó là loại đồng phân meso :



còn đồng phân *trans* (E) lại cho 1 cặp đối quang :



E (cặp đối quang)

III – PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

1. Halogen hoá trực tiếp hiđrocacbon

a) Thế nguyên tử hiđro của ankan và xicloankan có vòng trung bình

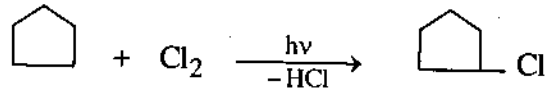
Phản ứng clo quang hoá đã được sử dụng trong công nghiệp để sản xuất một hỗn hợp các ankyl halogenua từ hiđrocacbon của dầu mỏ. Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc.

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2, h\nu} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CCl_4.$$

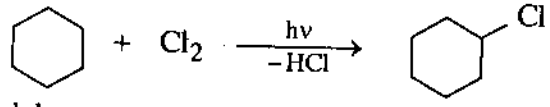
Metan — Metyl clorua — Metylenclorua — Clorofom — Cacbon tetraclorua

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow[h\nu]{+Cl_2} \begin{cases} ClCH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}CH_2CH_3 + (CH_3)_2CClCH_2CH_3 \\ + (CH_3)_2CHCHClCH_3 + (CH_3)_2CHCH_2CH_2Cl \end{cases}$$

Một số vòng loại trung bình sẽ bị thế nguyên tử hiđro bằng halogen.

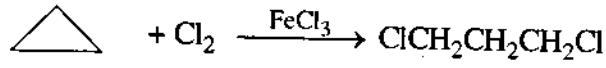


Xiclopentan — Xiclopentyl clorua

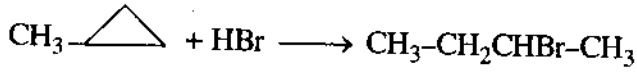


Xiclohexan — Xiclohexyl clorua

Nếu xiclopropan tác dụng với Cl_2 có xúc tác $FeCl_3$ sẽ cho sản phẩm cộng mở vòng :



Xiclopropan thế, như metylxiclopropan, tác dụng với HBr cũng cho sản phẩm cộng mở vòng :



b) Halogen hoá anken, ankin

+ Thế nguyên tử hiđro của anken.

Phản ứng chỉ xảy ra với anken thấp và với clo ở nhiệt độ cao. Phản ứng xảy ra theo cơ chế thế gốc.

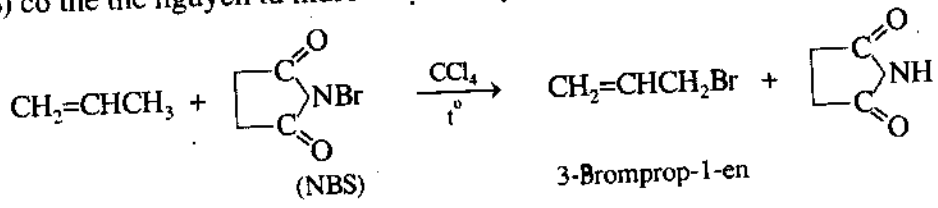
$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500^oC} CH_2{=}CH{-}Cl + HCl$$

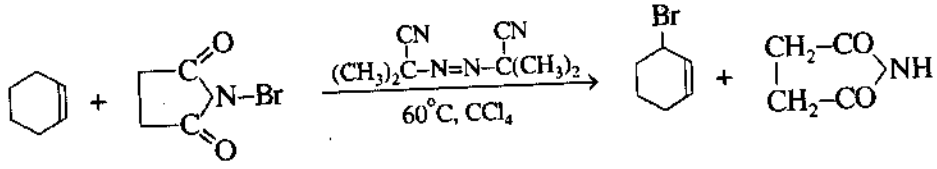
Vinyl clorua

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{400-500^oC} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

3-Cloprop-1-en (anlyl clorua)

Br_2 tác dụng với anken chỉ cho sản phẩm cộng, nhưng nếu dùng N-bromsucxinimit (NBS) có thể thế nguyên tử hiđro ở vị trí anlyl bằng nguyên tử brom.



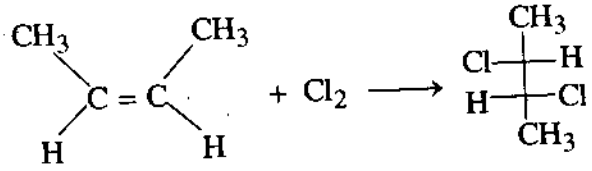


3-Bromxiclohex-1-en
(hiệu suất 70%)

+ Cộng phân tử halogen Hal_2 (Cl_2, Br_2) hay Hal–Hal' (ICl, IBr, BrCl) vào anken cho dẫn xuất đihalogen.

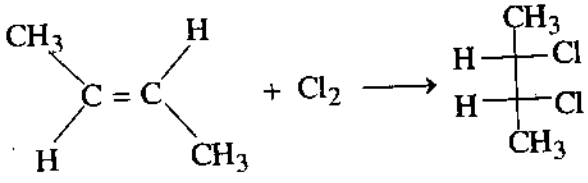
$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2CH_2Br$$

Etylen đibromua



Z-But-2-en

(±) 2,3-Điclobutan

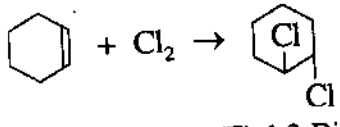


E-But-2-en

Meso-2,3-điclobutan

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + ICl \xrightarrow{HgCl_2} (CH_3)_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{-}CH_2I$$

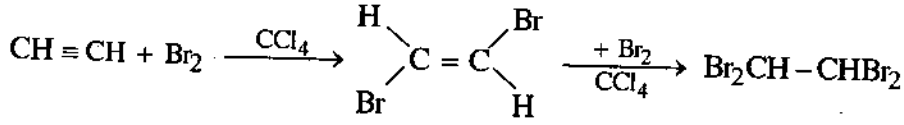
2-Clo-1-iot-2-metylpropan (67%)



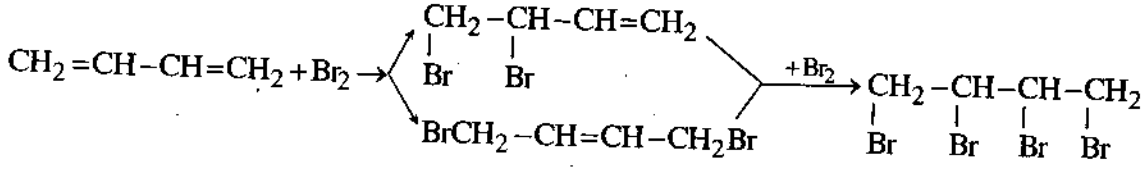
(E)-1,2-Đicloxiclohexan

+ Cộng halogen vào ankin và các ankađien liên hợp

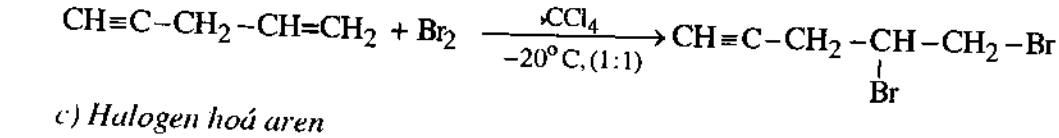
Ankin và ankađien có thể cộng 2 phân tử halogen cho dẫn xuất tetrahalogen :



Với ankađien liên hợp :



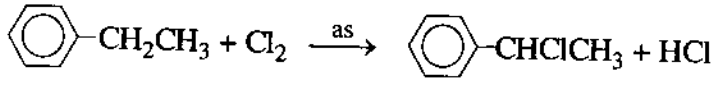
Nếu cho hexa-1,3,5-trien tác dụng với Br_2 với lượng đồng phân tử sẽ cho sản phẩm cộng 1,2, sản phẩm cộng 1,4 và sản phẩm cộng 1,6. Nếu có cả liên kết ba và liên kết đôi trong phân tử thì liên kết ba phản ứng kém liên kết đôi :

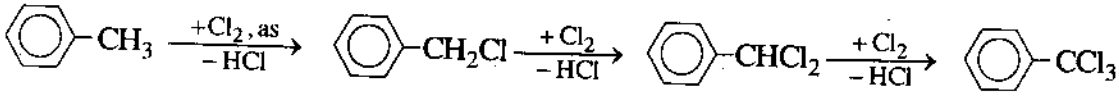


c) Halogen hoá aren

Tác nhân phản ứng có thể dùng Cl_2 hay Br_2, không dùng F_2 và I_2.

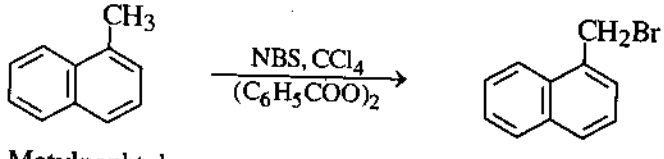
+ Nếu có ánh sáng, thì phản ứng halogen hoá aren xảy ra theo cơ chế thế gốc và ở nhánh :





Benzyl clorua — Benzal clorua (benzyliđen clorua) — Benzo clorua

Cũng có thể dùng N-Bromsucxinimit (NBS) với sự có mặt của peroxit để điều chế các dẫn xuất halogen được thế ở nhánh của aren :



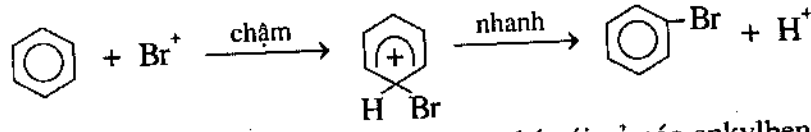
1-Metylnaphtalen — 1-Brommetylnaphtalen (hiệu suất 70%)

+ Nếu dùng các xúc tác là axit Lewis ($AlCl_3$, BF_3, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$,...) trong phản ứng halogen hoá aren, thì các halogen sẽ thế các nguyên tử hiđro ở nhân.

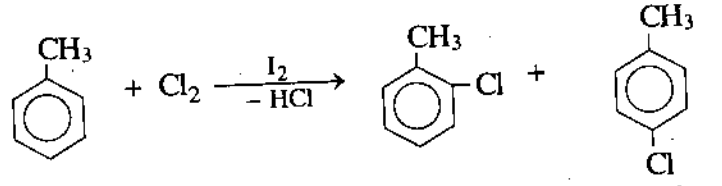
Trong phản ứng halogen hoá aren, thí dụ phản ứng brom hoá benzen, có thể dùng một số kim loại và phi kim (như sắt, I_2) làm xúc tác, thì quá trình cũng xảy ra như trên.

$$2Fe + 3Br_2 \longrightarrow 2FeBr_3$$

$$FeBr_3 + Br_2 \rightleftarrows Br^+[FeBr_4]^- \rightleftarrows Br^+ + [FeBr_4]^-$$



Axit Lewis luôn được sử dụng làm xúc tác, thậm chí với cả các ankylbenzen vì nó cho phép cạnh tranh tốt hơn giữa phản ứng thế electrophin và phản ứng thế theo cơ chế gốc tự do. Trong các phản ứng này, thường cho một hỗn hợp các sản phẩm. Như trong phản ứng clo hoá toluen, các sản phẩm tinh khiết đôi khi tách ra rất khó.



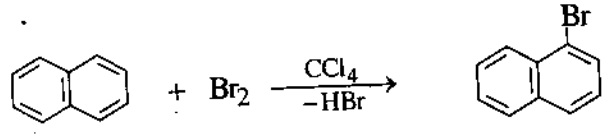
Toluen *o*-Clotoluen *p*-Clotoluen

+ Nếu đun nóng đến 50°C, hoặc cho ánh sáng mặt trời chiếu trực tiếp, hoặc có ánh sáng tử ngoại chiếu vào hỗn hợp gồm benzen và clo thì phản ứng cộng sẽ xảy ra.

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{50^oC, h\nu} C_6H_6Cl_6$$

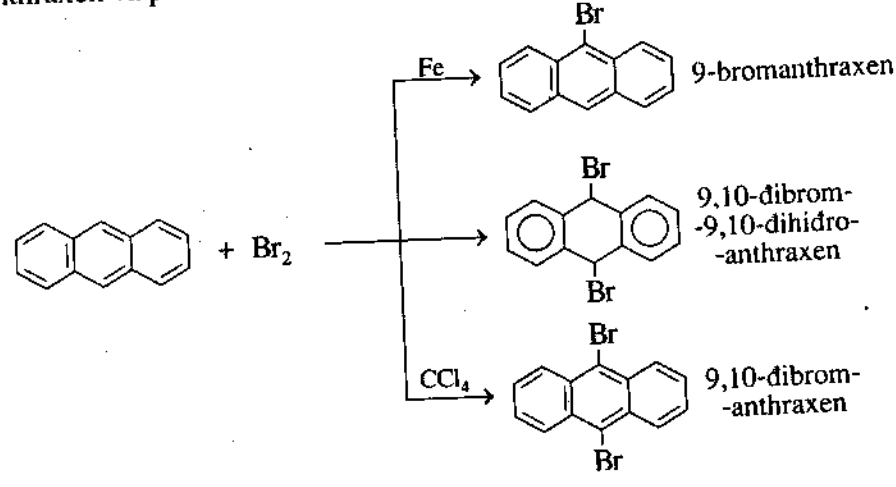
Hexacloxiclohexan

+ Naphtalen có thể bị thế ở vị trí α :



Naphtalen α-Bromnaphtalen (1-bromnaphtalen)

+ Anthraxen và phenantren dễ tham gia phản ứng cộng và thế với brom ở vị trí 9, 10.



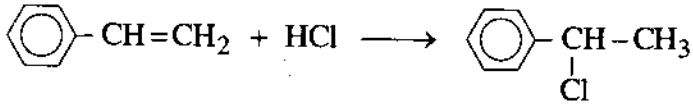
2. Cộng HHal vào các hợp chất chưa no

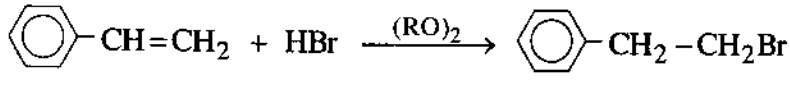
a) Với anken

Khi dùng tác nhân HHal (HCl, HBr, HI) tác dụng với anken không đồng bậc, phản ứng xảy ra theo cơ chế A_E và tuân theo quy tắc Maccopnhicop. Riêng HBr, khi có mặt oxi hay peroxit $(RO)_2$ phản ứng xảy ra ngược Maccopnhicop do hiệu ứng Kharat theo cơ chế A_R.

$$CH_3CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_3$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \begin{cases} \xrightarrow{\text{Không có } (RO)_2 \ldots} CH_3\overset{\overset{Br}{|}}{CH}CH_3 \\ \xrightarrow{(RO)_2} CH_3CH_2CH_2Br \end{cases}$$





(85%)

b) Với ankin

Phản ứng cộng hợp HHal vào ankin diễn ra qua hai giai đoạn nhưng giai đoạn 2 khó hơn giai đoạn 1.

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[ZnCl_2]{+HCl} CH_2{=}CH{-}Cl \xrightarrow[HgCl_2]{+HCl} CH_3{-}CHCl_2$$

Khi cộng HBr vào ankin không đồng bậc có mặt peroxit hay oxi, phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc, trái quy tắc Maccopnhicop.

$$HBr + CH_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[-60^oC]{(RO)_2} CH_3CH{=}CHBr$$

c) Với ankađien

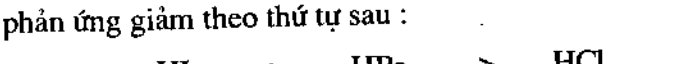
Axit hipohalogenơ, hiđro bromua và hiđro clorua tác dụng với ankađiện giống như brom, clo cho sản phẩm cộng 1,2 và 1,4.

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow \underset{\text{(sản phẩm cộng 1,4)}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Br} + \underset{\text{(sản phẩm cộng 1,2)}}{CH_2{=}CH{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}{-}CH_3}$$

3. Đi từ ancol

Muốn điều chế dẫn xuất halogen từ ancol, người ta có thể sử dụng nhiều tác nhân halogen hoá khác nhau, như : HHal (HCl, HBr, HI) ; $PHal_3$ (PCl_3, PBr_3, PI_3) ; PCl_5 ; $SOCl_2$; $SOBr_2$;$COCl_2$ và $POCl_3$.

+ Với HHal, thí dụ :



$$CH_3CH_2OH + HBr \rightleftharpoons CH_3CH_2Br + H_2O$$

Đây là phản ứng este hoá giữa ancol và axit vô cơ, muốn cân bằng chuyển dịch sang phải, người ta thường dùng axit H_2SO_4 đặc hay $ZnCl_2$ khan để làm xúc tác và hút nước.

Khả năng phản ứng giảm theo thứ tự sau :

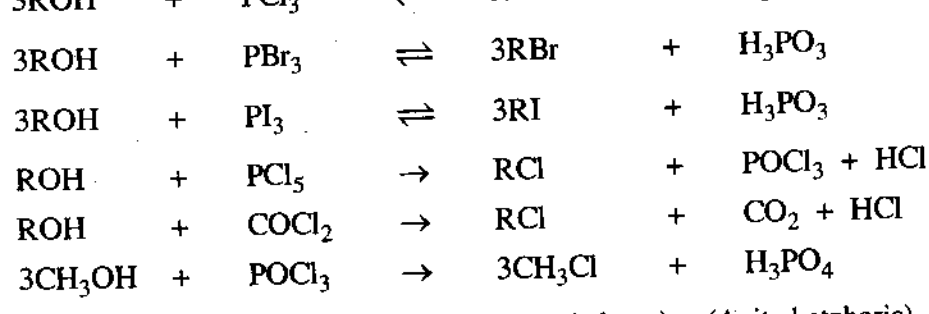
$$HI > HBr > HCl$$

$$R_3C\text{-}OH > R_2CH\text{-}OH > R\text{-}CH_2OH$$

Theo thứ tự trên thì HCl có khả năng phản ứng kém nhất khi tác dụng với ancol bậc một và bậc hai, nó chỉ phản ứng khi thêm $ZnCl_2$ khan. Hỗn hợp axit HCl đặc và $ZnCl_2$ khan gọi là thuốc thử Lucas.

Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 hay S_N2, nhưng thường ưu tiên theo cơ chế S_N1, nhất là ancol bậc III và bậc II.

Phản ứng thường dùng để nhận ra ancol các bậc (ancol bậc ba xảy ra tức thời, ancol bậc hai cần vài phút, còn ancol bậc một không phản ứng ở nhiệt độ thường). Người ta còn dùng photpho halogenua ($PHal_3$, PCl_5), thionyl halogenua ($SOHal_2$), photgen ($COCl_2$) hay $POCl_3$ để điều chế các dẫn xuất halogen.



$$3ROH + PCl_3 \rightleftharpoons 3RCl + H_3PO_3$$

$$3ROH + PBr_3 \rightleftharpoons 3RBr + H_3PO_3$$

$$3ROH + PI_3 \rightleftharpoons 3RI + H_3PO_3$$

$$ROH + PCl_5 \rightarrow RCl + POCl_3 + HCl$$

$$ROH + COCl_2 \rightarrow RCl + CO_2 + HCl$$

$$3CH_3OH + POCl_3 \rightarrow 3CH_3Cl + H_3PO_4$$

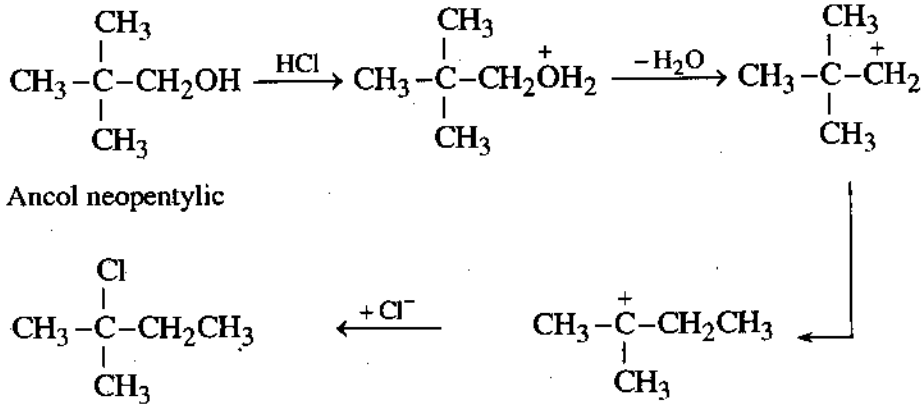
(Metanol) (Photpho oxiclorua) (Metyl clorua) (Axit photphoric)

Photgen độc nên ít được sử dụng.

Không dùng ancol bậc I tác dụng với PCl_3 để điều chế dẫn xuất halogen, vì nó cho sản phẩm chủ yếu là este của axit photphorơ.

$$3CH_3CH_2OH + PCl_3 \longrightarrow P(OCH_2CH_3)_3 + 3HCl$$

Trong các phản ứng trên, khi có điều kiện có thể xảy ra phản ứng chuyển vị :



Ancol neopentylic

tert-Amyl clorua

4. Đi từ muối điazoni thơm

Muốn có arenđiazoni ta phải đi từ amin thơm bậc một cho tác dụng với axit nitrơ HNO_2 trong môi trường axit và ở nhiệt độ thấp ($0^o - 5^oC$).

$$ArNH_2 + HNO_2 + HCl \xrightarrow{0-5^oC} Ar-\overset{+}{N}\equiv N\overset{-}{Cl} + 2H_2O$$

Khi thay thế nhóm điazo bằng các nguyên tử halogen khác nhau (F, Cl, Br, I), cần tiến hành trong những điều kiện khác nhau và các tác nhân thích hợp.

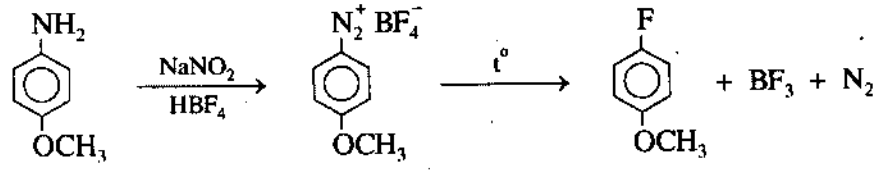
a) Điều chế các dẫn xuất flo thơm. Phản ứng Siman (Schiemann)

Khi cho thêm dung dịch đậm đặc của natri bo florua $NaBF_4$ hay kali bo florua KBF_4 vào dung dịch muối điazoni, sau đó đun nóng sẽ thu được dẫn xuất flo thơm :

$$C_6H_5N_2^+Cl^- \xrightarrow[-KCl]{+KBF_4} C_6H_5N_2^+BF_4^- \xrightarrow{t^o} C_6H_5F + BF_3 + N_2$$

Florobenzen

Cũng có thể điều chế muối điazoni trong axit floboric HBF_4 :



p-Anisiđin

p-Floroanisol

Phản ứng có thể xảy ra như sau :

$$ArN_2^+BF_4^- \longrightarrow Ar^+ + N_2 + [BF_4]^-$$

$$Ar^+[F-BF_3]^- \longrightarrow ArF + BF_3$$

b) Điều chế các dẫn xuất clorua, bromua thơm : ArHal

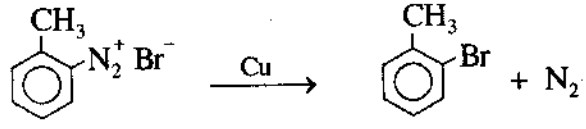
+ Phản ứng Xanmayơ (Sandmeyer)

Khi cho muối điazoni tác dụng với muối đồng (I) (CuCl hay Cu_2Cl_2, CuBr hay Cu_2Br_2) trong điều kiện đun nóng ta sẽ thu được dẫn xuất clorua hay bromua thơm :

$$ArNH_2 \xrightarrow[0-5^oC]{NaNO_2+HCl} ArN_2^+Cl^- \xrightarrow[HCl,\,t^o]{CuCl} ArCl$$

+ Phản ứng Gattecman (Gattermann)

Cũng phản ứng trên, nếu dùng đồng kim loại làm xúc tác thì phản ứng được gọi là phản ứng Gattecman.



Các phản ứng trên được ứng dụng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ.

c) Điều chế các dẫn xuất iođua thơm

Khi đun nóng dung dịch muối điazoni và KI trên nồi cách thuỷ, ta có thể điều chế được iodoaren.

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + KI \xrightarrow{t^o} C_6H_5I + N_2 + KCl$$

$$p\text{-}CH_3C_6H_4N_2^+HSO_4^- + KI \xrightarrow{t^o} p\text{-}CH_3C_6H_4I + N_2 + KHSO_4$$

5. Các phương pháp khác

a) Ankyl hoá anken

Với sự có mặt của axit Lewis, anken bị ankyl hoá bởi ankyl halogenua.

$$(CH_3)_3CCl + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[0^oC]{SnCl_4} (CH_3)_3CCH_2CH_2Cl$$

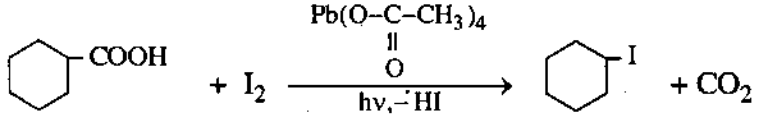
b) Phân huỷ muối của các axit cacboxylic

Phản ứng Hundickơ (Hunsdiecker)

Khi các muối bạc hay muối tali của axit cacboxylic được xử lí với brom thì nhóm cacboxyl chuyển thành cacbon đioxit (CO_2) và ankyl hay aryl bromua được tạo ra :

$$(CH_3)_3CCH_2COOAg + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} (CH_3)_3CCH_2Br + AgBr + CO_2$$

Chì tetraaxetat cũng được sử dụng trong nhiều trường hợp khác nhau để phân huỷ axit cacboxylic :



$$CH_3CH_2CH_2COOH + LiI \xrightarrow[h\nu, -LiH]{Pb(O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3)_4} CH_3CH_2CH_2I + CO_2$$

c) Đi từ hợp chất cơ – kim

$C_6H_5HgCl + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + HgClBr$

$2C_6H_5HgCl + 2I_2 \rightarrow 2C_6H_5I + HgCl_2 + HgI_2$

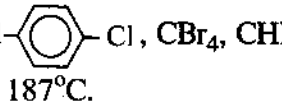
$C_2H_5MgBr + I_2 \rightarrow C_2H_5I + MgBrI$ (điều chế dẫn xuất halogen dãy béo)

IV - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Tính chất vật lí của dẫn xuất halogen phụ thuộc vào thành phần và cấu tạo của gốc hiđrocacbon cũng như bản chất và số lượng các nguyên tử halogen có mặt trong phân tử.

1. Trạng thái

Các ankyl halogen thấp (CH_3Cl, CH_3Br, C_2H_5Cl...) là các chất khí. Metyl iođua, etyl bromua và phần lớn các ankyl halogenua khác là những chất lỏng. Các dẫn xuất halogen thơm, các dẫn xuất đi và polihalogen là những chất lỏng. Một số *p*-đihalogen thơm và các dẫn xuất thế halogen nhiều lần là những chất rắn.

Thí dụ : 

, CBr_4, CHI_3, C_2Cl_6 có nhiệt độ nóng chảy tương ứng là 53°C, 92°C, 119°C và 187°C.

2. Nhiệt độ sôi

So với hiđrocacbon có cùng bộ khung cacbon, các dẫn xuất halogen có phân tử khối lớn hơn và có độ phân cực cũng lớn hơn, nên các dẫn xuất halogen có nhiệt độ sôi cao hơn hiđrocacbon tương ứng.

Thí dụ : Nhiệt độ sôi của pentan là 36°C nhưng của bromopentan là 129,7°C.

Ở các dẫn xuất halogen có cùng khung cacbon thì điểm sôi và khối lượng riêng (D) tăng dần từ dẫn xuất flo đến dẫn xuất iot.

floro < cloro < bromo < iodo

Các dẫn xuất halogen có cùng số nguyên tử cacbon và chứa cùng một halogen thì điểm sôi giảm dần từ bậc I đến bậc III do lực hút Van đe Van giảm.

3. Độ tan

Các dẫn xuất halogen có liên kết cộng hoá trị nên hầu như không tan hay ít tan trong nước nhưng lại tan dễ dàng trong các dung môi hữu cơ, như C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$, $(CH_3)_2O$. Một số dẫn xuất halogen cũng là những dung môi hữu cơ rất thông dụng ($CHCl_3$, CCl_4...).

4. Tính chất phổ

a) Phổ hồng ngoại (IR)

Quang phổ hồng ngoại (IR) của các dẫn xuất halogen có cực đại hấp thụ mạnh, đặc trưng cho liên kết C–Hal. Dao động hoá trị ν của các dẫn xuất halogen như sau :

ν_{C-F} : 1400 – 1000 cm^{-1}

n_{C-Cl} : 800 – 600 cm^{-1}

ν_{C-Br} : 750 – 500 cm^{-1}

ν_{C-I} : ~ 500 cm^{-1}

b) Phổ tử ngoại (UV)

Tương tự như các hiđrocacbon tương ứng, các dẫn xuất halogen hấp thụ ở vùng tử ngoại xa, ngoài ra còn có các cực đại hấp thụ rất yếu ở vùng bước sóng dài hơn.

Thí dụ : Benzen và các halogenobenzen.

Benzen trong dung môi hexan có các dải hấp thụ sau : 180 nm (ε 60000) ; 203,5 nm (ε 7400) và 254 nm (ε 204). Trong khi đó, với dung môi là nước hay metanol các halogenoaren có các dải hấp thụ tử ngoại sau :

–I : 207 nm (ε 7000) và 257 nm (ε 700)

–Cl : 209,5 nm (ε 7400) và 263,5 nm (ε 190)

–Br : 210 nm (ε 7900) và 261 nm (ε 192)

c) Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR

+ Phổ H-NMR : Độ chuyển dịch hoá học của proton gắn với C lai hoá sp^3, sp^2, sp (xem bảng III.10, III.12, trang 179–182, Hoá học hữu cơ 1).

Bảng VIII-2. **Độ chuyển dịch hoá học ^1H của halogenometan và các dẫn xuất halogen của etan**
(δ đơn vị ppm, chất chuẩn là TMS)

Hợp chất	F	Cl	Br	I
CH_3Hal	4,27	3,06	2,69	2,16
CH_2Hal_2	5,45	5,33	4,94	3,90
$CHHal_3$	6,49	7,24	6,82	4,91
CH_3CH_2Hal	4,36 1,24	3,47 1,33	3,37 1,66	3,16 1,88
CH_3CHHal_2	–	5,80 2,10	5,86 2,47	–
$Hal-CH_2CH_2-Hal$	–	3,70	3,63	3,70

+ Phổ ^{13}C-NMR

Bảng VIII-3. **Độ chuyển dịch hoá học ^{13}C của các halogenometan**
(δ đơn vị ppm, chất chuẩn TMS)

	F	Cl	Br	I
CH_3Hal	75,20	24,90	10,20	– 20,70
CH_2Hal_2	109,00	54,00	21,40	– 54,00
$CHHal_3$	116,40	77,20	12,10	– 139,90
$CHal_4$	118,50	96,10	– 28,70	– 292,50

Bảng VIII-4. **Độ chuyển dịch hoá học ^{13}C của các hợp chất vinyl thế**
(δ đơn vị ppm, chất chuẩn TMS)

Dạng hợp chất : $\underset{(1)}{X\diagdown CH} = \underset{(2)}{CH_2}$. Công thức tính $\delta C_i = 123,3 + Z_i$ với Z_i là số gia.

Nhóm thế X	Số gia Z_1	Số gia Z_2
$-CH_2Cl$	10,20	– 6,00
$-CH_2Br$	10,90	– 4,50
$-CH_2I$	14,20	– 4,00
$-CH=CH_2$	13,60	– 7,00
– phenyl	12,50	– 11,00
– F	24,90	– 34,30
– Cl	2,60	– 6,10
– Br	– 7,90	– 1,40
– I	– 38,10	7,00

Giá trị chỉ ra ở bảng VIII-4 có thể được sử dụng để tính toán độ chuyển dịch hoá học của C ở liên kết đôi C=C với hơn 1 nhóm thế.

Thí dụ : $Br-CH=CH-CH_3$

(a) (b)

a) Giá trị cơ bản :	123,30	
z_1 (Br)	– 7,90	
z_2 (CH_3)	– 7,90	
Tính được	107,50	
Đo được	108,90	(dạng *cis*)
	104,70	(dạng *trans*)
b) Giá trị cơ bản :	123,30	
z_2 (Br)	– 1,40	
z_1 (CH_3)	10,60	
Tính được	132,50	
Đo được	129,40	(dạng *cis*)
	132,70	(dạng *trans*)

Nhóm thế X	Số gia Z_1	Số gia Z_2
$-CH_2Cl$	10,20	– 6,00
$-CH_2Br$	10,90	– 4,50
$-CH_2I$	14,20	– 4,00
$-CH=CH_2$	13,60	– 7,00
– phenyl	12,50	– 11,00
– F	24,90	– 34,30
– Cl	2,60	– 6,10
– Br	– 7,90	– 1,40
– I	– 38,10	7,00

Giá trị chỉ ra ở bảng VIII-4 có thể được sử dụng để tính toán độ chuyển dịch hoá học của C ở liên kết đôi C=C với hơn 1 nhóm thế.

Thí dụ : $Br\text{-}\underset{(a)}{CH}=\underset{(b)}{CH}\text{-}CH_3$

a) Giá trị cơ bản : 123,30

z_1 (Br) – 7,90

z_2 (CH_3) – 7,90

Tính được 107,50

Đo được 108,90 (dạng *cis*)

104,70 (dạng *trans*)

b) Giá trị cơ bản : 123,30

z_2 (Br) – 1,40

z_1 (CH_3) 10,60

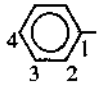
Tính được 132,50

Đo được 129,40 (dạng *cis*)

132,70 (dạng *trans*)

Bảng VIII-5. **Độ chuyển dịch hoá học – ^{13}C trong benzen có 1 nhóm thế là halogen**
(δ đơn vị ppm, chất chuẩn TMS)

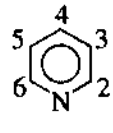
Nhóm thế \ Số gia	z_1	z_2	z_3	z_4
F	35,10	– 14,30	0,90	– 4,40
Cl	6,40	0,20	1,00	– 2,00
Br	– 5,40	3,30	2,20	– 1,00
I	–32,30	9,90	2,60	– 0,40

với 

; $\delta_{c_i} = 128{,}50 + z_i$

Bảng VIII-6. **Độ chuyển dịch hoá học – ^{13}C của piridin có 1 nhóm thế là halogen**
(δ đơn vị ppm, chất chuẩn TMS)

Số gia ở các vị trí thế \ Halogen		F	Cl	Br	I
Thế ở vị trí số 2 hoặc 6 (i = 2 hoặc 6)	$z_{22} = z_{66}$	14,40	2,30	– 6,70	–
	$z_{23} = z_{65}$	– 13,10	0,70	4,80	–
	$z_{24} = z_{64}$	6,10	3,30	3,30	–
	$z_{25} = z_{63}$	– 1,50	– 1,20	– 0,50	–
	$z_{26} = z_{62}$	– 1,50	0,60	1,40	–
Thế ở vị trí số 3 hoặc 5 (i = 3 hoặc 5)	$z_{32} = z_{56}$	– 11,50	– 0,30	2,10	7,10
	$z_{33} = z_{55}$	36,20	8,20	– 2,60	– 28,40
	$z_{34} = z_{54}$	– 13,00	– 0,20	2,90	9,10
	$z_{35} = z_{53}$	0,90	0,70	1,20	2,40
	$z_{36} = z_{52}$	– 3,90	– 1,40	– 0,90	0,30
Thế ở vị trí số 4 (i = 4)	$z_{42} = z_{46}$	2,70	–	3,00	–
	$z_{43} = {}_{45}$	– 11,80	–	3,40	–
	z_{44}	33,00	–	– 3,00	–

với 

; $\delta_{C-2} = 149{,}80 + z_{i2}$ $\delta_{C-5} = 123{,}60 + z_{i5}$

$\delta_{C-3} = 123{,}60 + z_{i3}$ $\delta_{C-6} = 149{,}80 + z_{i6}$

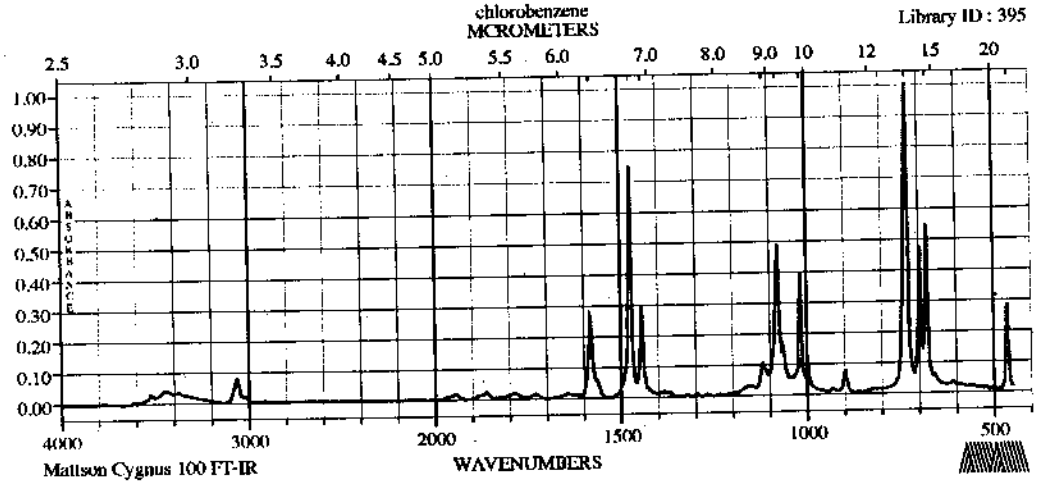
$\delta_{C-4} = 135{,}70 + z_{i4}$

Hình VIII.1 : Phổ IR của một số dẫn xuất halogen :

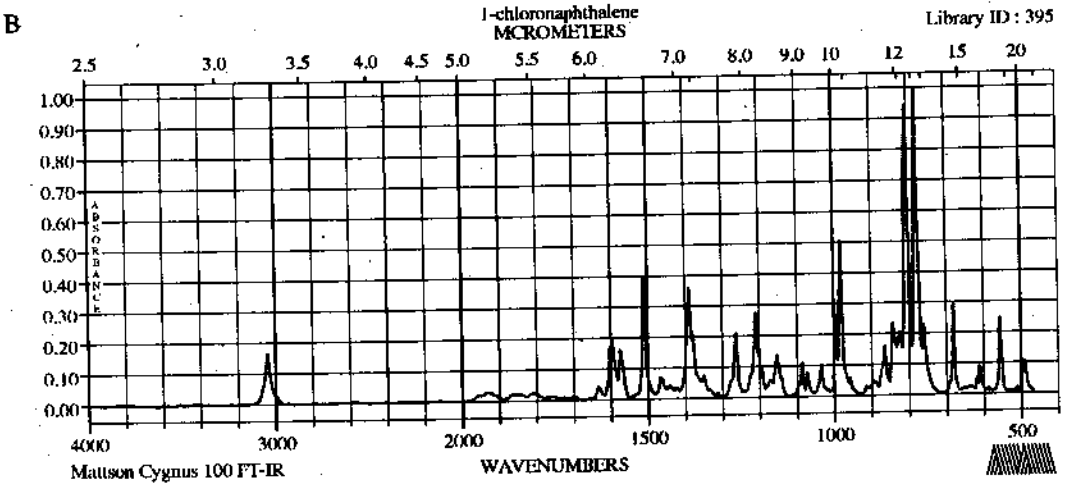
A : Clorobenzen ; B : 1-Cloronaphtalen ; C : 1,1,2-Tricloroetan

D : 3-Cloroprop-1-en ; E : 2,3-đicloroprop-1-en ; F : Tetracloroetilen

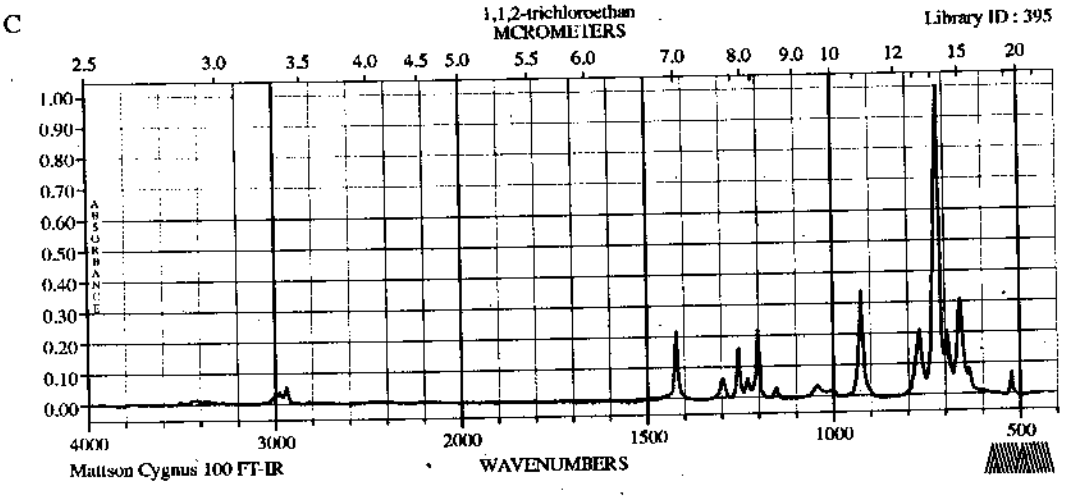
A



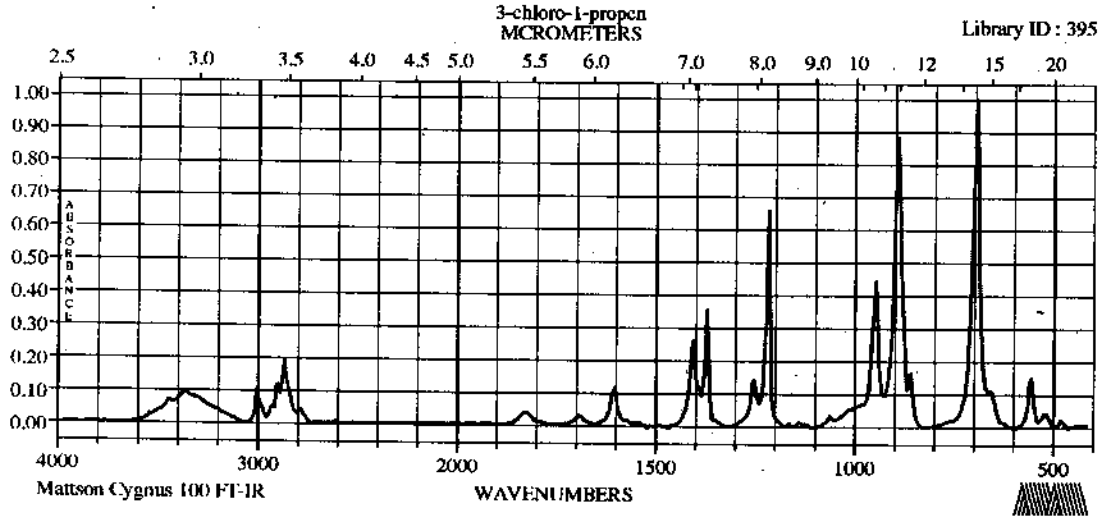
B



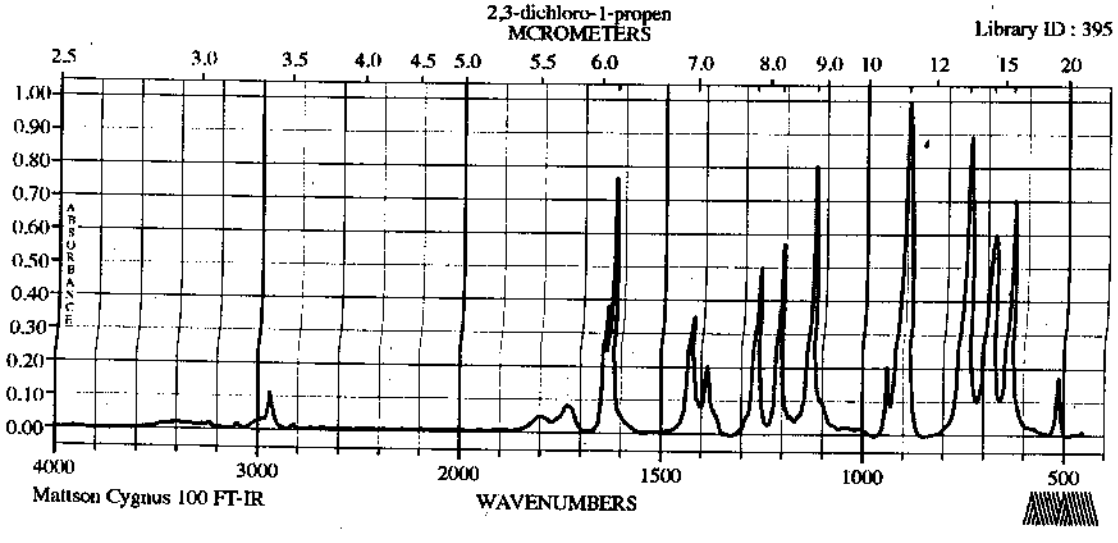
C



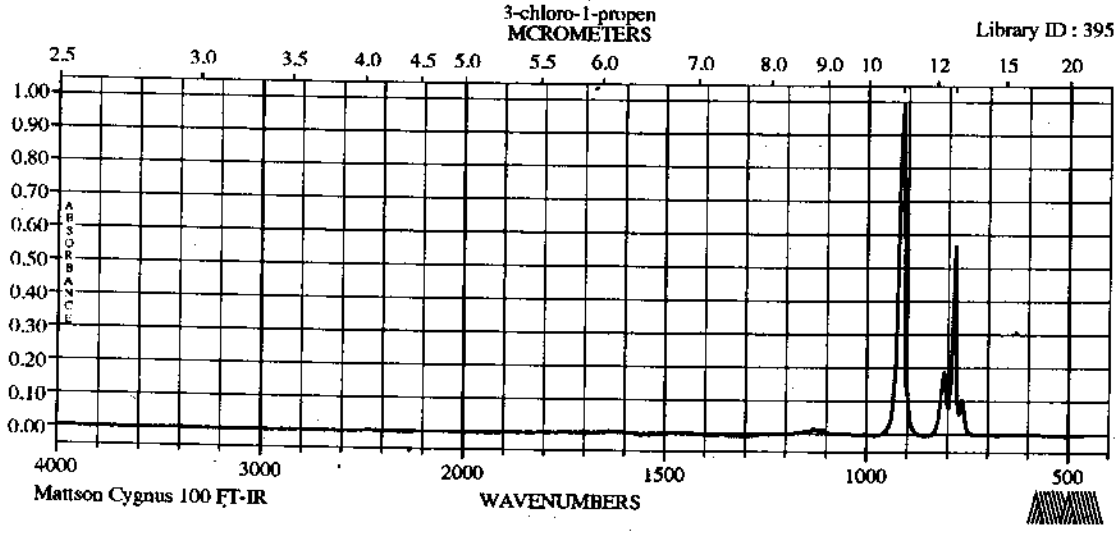
D


3-chloro-1-propen
MCROMETERS
Library ID : 395
2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 7.0 8.0 9.0 10 12 15 20
1.00 0.90 0.80 0.70 0.60 0.50 0.40 0.30 0.20 0.10 0.00
ABSORBANCE
4000 3000 2000 1500 1000 500
Mattson Cygnus 100 FT-IR
WAVENUMBERS

E

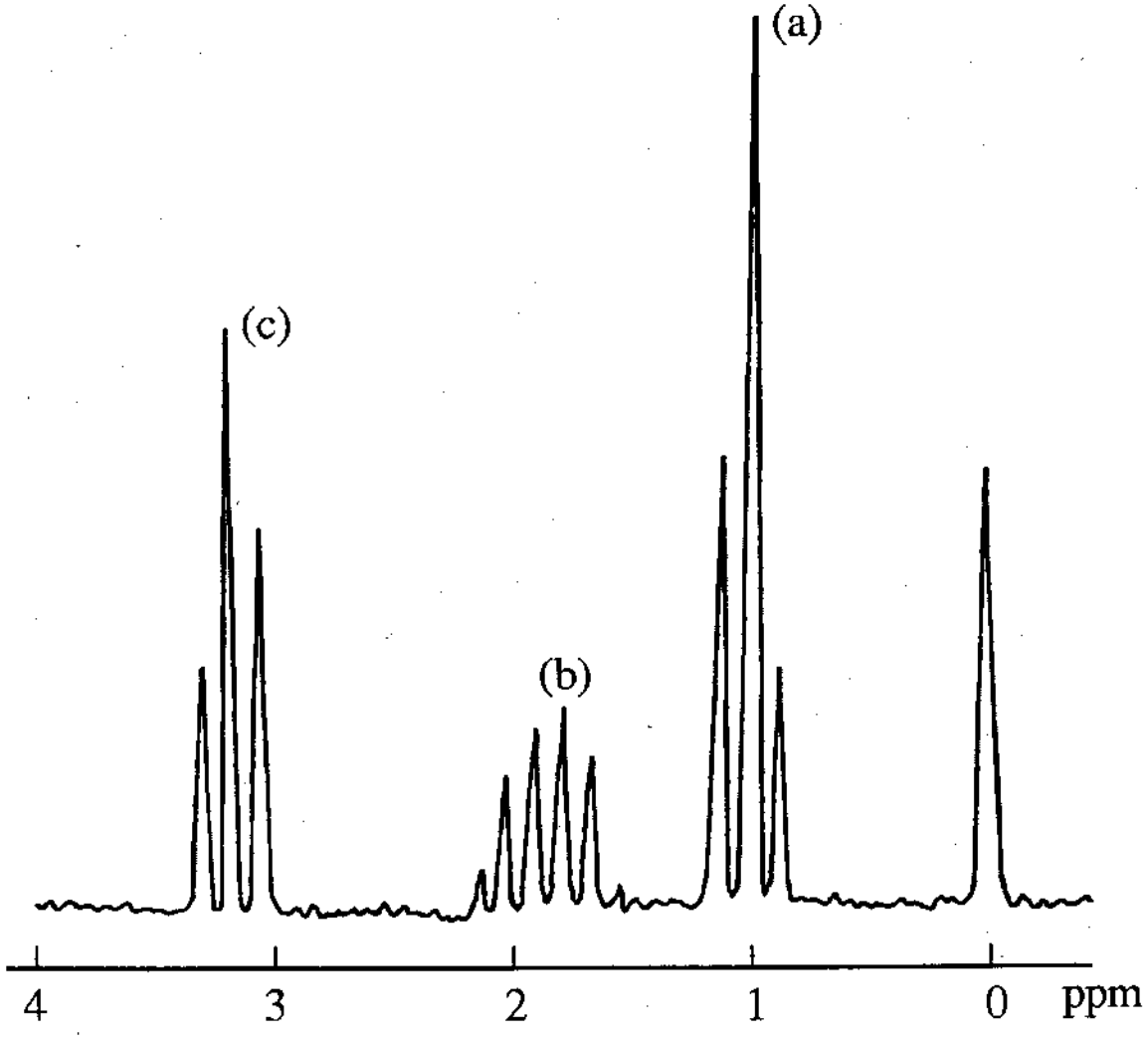

2,3-dichloro-1-propen
MCROMETERS
Library ID : 395
2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 7.0 8.0 9.0 10 12 15 20
1.00 0.90 0.80 0.70 0.60 0.50 0.40 0.30 0.20 0.10 0.00
ABSORBANCE
4000 3000 2000 1500 1000 500
Mattson Cygnus 100 FT-IR
WAVENUMBERS

F


3-chloro-1-propen
MCROMETERS
Library ID : 395
2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 7.0 8.0 9.0 10 12 15 20
1.00 0.90 0.80 0.70 0.60 0.50 0.40 0.30 0.20 0.10 0.00
ABSORBANCE
4000 3000 2000 1500 1000 500
Mattson Cygnus 100 FT-IR
WAVENUMBERS

Trong phổ NMR của 1-iotpropan : $\overset{(a)}{CH_3}\overset{(b)}{CH_2}\overset{(c)}{CH_2}I$

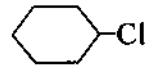
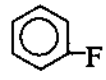
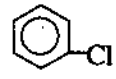
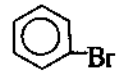
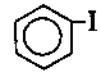
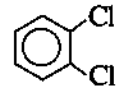
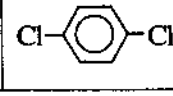
- Nhóm metyl (a) cho vân triplet ở vùng 1,02 ppm
- Nhóm metylen (b) cho vân multiplet ở vùng 1,86 ppm
- Nhóm CH_2I (c) cho vân triplet ở vùng 3,17 ppm.



Hình VIII.2. Phổ NMR của 1-iotpropan

Bảng VIII-7. **Hằng số vật lí của một số dẫn xuất halogen**

Tên gọi (1)	Công thức (2)	Nhiệt độ nóng chảy, °C (3)	Nhiệt độ sôi, °C (4)	Tỉ khối, d_4^{20} (5)
Metyl florua	CH_3F	– 141,8	– 78,6	0,877
Metyl clorua	CH_3Cl	– 97,0	– 24,0	0,920
Metyl bromua	CH_3Br	– 93,0	4,0	1,419
Metyl iođua	CH_3I	– 66,0	42,0	2,279
Metylen clorua	CH_2Cl_2	– 96,0	40,0	1,326
Metylen bromua	CH_2Br_2	– 52,8	98,2	2,495
Metylen iođua	CH_2I_2	5 – 6	180,0	3,325
Clorofom	$CHCl_3$	– 64,0	62,0	1,489
Bromofom	$CHBr_3$	8,3	149,5	2,890
Iođofom	CHI_3	119,0	–	4,008
Cacbon tetraclorua	CCl_4	– 23,0	77,0	1,594
Cacbon tetrabromua	CBr_4	90,1	189,5	3,420
Etyl florua	C_2H_5F	– 143,2	– 37,7	0,816
Etyl clorua	C_2H_5Cl	– 139,0	12,0	0,898
Etyl bromua	C_2H_5Br	– 119,0	38,0	1,461
Etyl iođua	C_2H_5I	– 111,0	72,0	1,936
n-Propyl florua	$CH_3CH_2CH_2F$	– 159,0	–3,2	0,890
n-Propyl clorua	$CH_3CH_2CH_2Cl$	– 123,0	47,0	0,89
n-Propyl bromua	$CH_3CH_2CH_2Br$	– 110,0	70,9	1,353
n-Propyl iođua	$CH_3CH_2CH_2I$	– 101,0	102,0	1,747
Isopropyl florua	$(CH_3)_2CHF$	– 133,4	–10,1	0,768
Isopropyl clorua	$(CH_3)_2CHCl$	– 117,0	36,0	0,860
Isopropyl bromua	$(CH_3)_2CHBr$	– 89,0	59,5	1,310
Isopropyl iođua	$(CH_3)_2CHI$	– 91,0	89,5	1,700
n-Butyl florua	$CH_3(CH_2)_2CH_2F$	–	31,9	0,776
n-Butyl clorua	$CH_3(CH_2)_2CH_2Cl$	– 123,0	78,0	0,884
n-Butyl bromua	$CH_3(CH_2)_2CH_2Br$	– 112,0	101,6	1,275
n-Butyl iođua	$CH_3(CH_2)_2CH_2I$	– 103,5	131,0	1,617
Isobutyl florua	$(CH_3)_2CHCH_2F$	–	16,0	–
Isobutyl clorua	$(CH_3)_2CHCH_2Cl$	– 131,0	68,9	0,866

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Isobutyl bromua	$(CH_3)_2CHCH_2Br$	– 120,4	91,3	1,250
Isobutyl iođua	$(CH_3)_2CHCH_2I$	–	119,0	1,602
sec-Butyl clorua	$CH_3CH_2–CHCl–CH_3$	–	68,0	0,874
tert-Butyl clorua	$(CH_3)_3CCl$	– 28,5	51,0	0,851
Anlyl bromua	$CH_2=CH–CH_2–Br$	– 119,0	70,0	1,432
Vinyl clorua	$CH_2=CH–Cl$	– 154	– 14	0,911
Etylen điclorua	$ClCH_2CH_2Cl$	35,3	83,5	1,253
Xiclohexyl clorua		– 43,9	142,0	1,000
Benzyl clorua	$C_6H_5CH_2Cl$	– 43,0	179,0	1,103
Benzyl bromua	$C_6H_5CH_2Br$	– 3,9	210,0	1,438
Benzyl iođua	$C_6H_5CH_2I$	24,0	93,0	1,733
Florobenzen		– 45,0	84,8	1,024
Clorobenzen		– 45,2	132,0	1,107
Bromobenzen		– 30,6	156,1	1,499
Iodobenzen		– 31,3	188,4	1,832
o-Điclorobenzen		– 17,0	180,0	1,305
p-Điclorobenzen		53,0	174,0	1,247

V - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Trước khi xét tính chất hoá học của dẫn xuất halogen, chúng ta hãy khảo sát bản chất của liên kết C–Hal. Liên kết C–Hal là liên kết cộng hoá trị phân cực vì có sự chênh lệch về độ âm điện giữa nguyên tử cacbon và nguyên tử halogen.

Bảng VIII-8. **Độ âm điện của các nguyên tố**
(Thang độ âm điện theo Pauling thiết lập năm 1932)

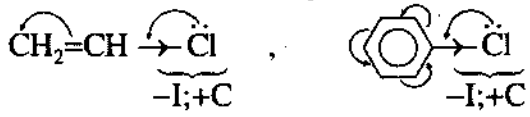
Điện tích hạt nhân :	+1	+4	+5	+6	+7
Các nguyên tố :	H	C	N	O	F
Độ âm điện :	(2,2)	(2,5)	(3,0)	(3,5)	(4,0)
		Si	P	S	Cl
		(1,9)	(2,2)	(2,5)	(3,0)
					Br
					(2,8)
					I
					(2,5)

Độ âm điện của cacbon ở các trạng thái lai hoá khác nhau.

$$C_{sp} > C_{sp^2} > C_{sp^3}$$
$$(3,5) \qquad (2,8) \qquad (2,5)$$

Riêng iot có độ âm điện bằng $C_{sp^3} \approx 2,5$ nhưng độ phân cực hoá cao nên có hiệu ứng cảm ứng động và dễ tách ra I^-.

Khi nguyên tử halogen liên kết với C_{sp^2} sẽ có sự liên hợp p–π.



Kết quả là sự phân cực giữa =C–Hal giảm đi và độ dài liên kết =C–Hal ngắn lại, khó bị đứt dị li trong các phản ứng hoá học.

Bảng VIII-9. **Độ phân cực và độ dài liên kết của một số dẫn xuất halogen**

	CH_3CH_2–Cl	C_6H_5–Cl	CH_2=CH–Cl
Độ phân cực μ (đơn vị D [Debye])	2,02	1,58	1,44
Độ dài liên kết C–Hal (Å)	1,78	1,69	1,69

Năng lượng liên kết cacbon – halogen giảm theo thứ tự :

C–F >> C–Cl > C–Br > C–I

với dẫn xuất halogen no : 486 > 327 > 285 > 214 (kJ/mol)

Từ phân tích đặc điểm cấu tạo ở trên, ta thấy khả năng phản ứng của dẫn xuất halogen phụ thuộc vào bản chất của các halogen và gốc hiđrocacbon liên kết với nguyên tử halogen đó. Khả năng phản ứng của dẫn xuất halogen trước hết phụ thuộc vào bản chất của các halogen như sau : nếu gốc hoạt động như nhau, khả năng phản ứng xảy ra theo thứ tự sau :

$$R\text{–}I > R\text{–}Br > R\text{–}Cl > R\text{–}F$$

Như vậy, dẫn xuất iot có khả năng phản ứng lớn nhất, và khả năng phản ứng kém nhất là dẫn xuất flo. Để giải thích điều đó không thể chỉ dựa vào độ âm điện và độ phân cực của liên kết C – Halogen mà phải dựa vào độ phân cực hoá của chúng. Độ phân cực hoá của dẫn xuất halogen phụ thuộc vào độ âm điện và bán kính nguyên tử halogen. Độ âm điện của nguyên tử halogen càng nhỏ, đồng thời bán kính nguyên tử halogen càng lớn thì liên kết C–Halogen càng dễ bị phân cực hoá.

Bảng VIII-10. **Độ âm điện, bán kính nguyên tử và bán kính anion của các halogen**

	F	Cl	Br	I
Độ âm điện (eV)	4,00	3,00	2,80	2,50
Bán kính nguyên tử (Å)	0,72	0,99	1,14	1,33
Bán kính anion (Å)	1,36	1,81	1,95	2,16

Bán kính anion lớn hơn bán kính nguyên tử, vì nguyên tử đã nhận thêm electron để trở thành anion. Thí dụ : bán kính nguyên tử flo là 0,72 Å, nhưng bán kính anion flo là 1,36 Å.

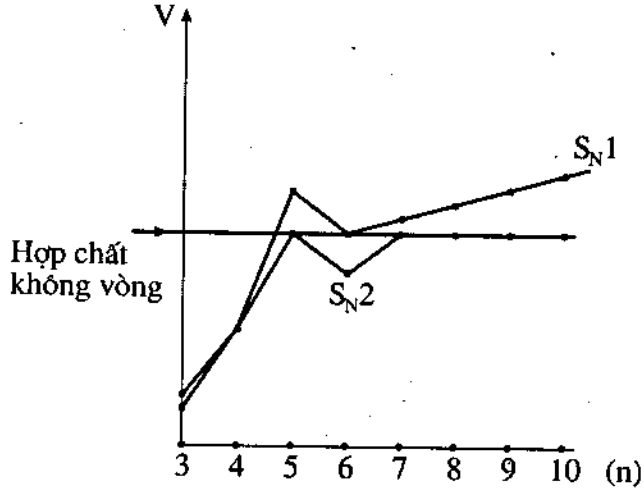
Ngược lại, bán kính cation lại nhỏ hơn bán kính nguyên tử vì khi đó electron đã tách ra khỏi nguyên tử. Thí dụ : Bán kính nguyên tử của kali là 2,35 Å nhưng bán kính cation kali (K^+) là 1,33 Å.

Khả năng phản ứng của dẫn xuất halogen còn phụ thuộc vào cấu tạo của gốc hiđrocacbon liên kết với nguyên tử halogen. Về mặt này, người ta chia dẫn xuất halogen thành ba nhóm :

+ Nhóm có khả năng phản ứng bình thường là ankyl halogenua và xicloankyl halogenua.

Tốc độ thế ở xicloankyl (dựa vào số cạnh trong vòng) như sau :

$$3 < 4 < 5 > 6 < 7 \div 10$$

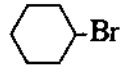


Hình VIII-3. Tốc độ thế của các dẫn xuất xicloankyl

Hợp chất vòng có những tính chất đặc thù riêng. Trong các phản ứng S_N1 và S_N2, các góc của nguyên tử cacbon phản ứng bị mở rộng đến 120° (nguyên tử cacbon từ lai hoá sp^3 chuyển sang lai hoá sp^2). Quá trình này sẽ gây ra sức căng góc rất lớn và tốc độ thế của chúng nhỏ đi theo kích thước (số cạnh) của vòng : 5 > 4 > 3. Theo hình trên, xiclopentyl tham gia phản ứng S_N2 tương tự dẫn xuất không vòng, nhưng phản ứng theo S_N1 lại nhanh hơn hợp chất không vòng từ 5 – 50 lần.

Xiclohexyl, do sự cản trở của các hiđro axial, nên phản ứng S_N1 xảy ra tương tự các dẫn xuất không vòng, nhưng phản ứng S_N2 xảy ra chậm hơn 100 lần.

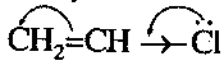
Với các vòng lớn hơn (7 – 10 cạnh), do sức căng vòng giảm nên phản ứng S_N2 xảy ra tương tự dẫn xuất không vòng, trong khi đó phản ứng S_N1 lại xảy ra nhanh hơn đến 500 lần.

Thí dụ : CH_3CH_2-Cl ; 

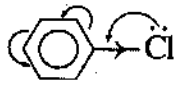
Etyl clorua — Xiclohexyl bromua

– Nhóm có khả năng phản ứng thấp là vinyl halogenua và aryl halogenua.

Thí dụ :



;



Vinyl clorua — Clobenzen

Ở hai thí dụ nêu trên, nguyên tử clo gắn trực tiếp với nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^2. Do đó độ dài liên kết giữa nhóm vinyl và nhóm aryl với nguyên tử clo ngắn lại so với ở ankyl halogenua, đồng thời độ phân cực cũng nhỏ hơn (xem bảng VI-3). Nguyên nhân chủ yếu là do hiệu ứng liên hợp giữa cặp electron tự do của halogen với electron π của liên kết đôi trong nhóm vinyl hay hệ thống electron π của nhân thơm.

+ Nhóm có khả năng phản ứng cao là các anlyl halogenua và benzyl halogenua.

Anlyl clorua Benzyl clorua

Ở đây, nguyên tử halogen đính với nguyên tử cacbon bên cạnh nguyên tử cacbon có trạng thái lai hoá sp^2.

Những phản ứng đặc trưng và quan trọng của dẫn xuất halogen là phản ứng thế nucleophin (ái nhân), phản ứng tách hiđro halogenua và phản ứng với kim loại. Ngoài ra các dẫn xuất halogen còn có thể tham gia phản ứng ở gốc hiđrocacbon (thế ở nhân thơm, cộng vào gốc chưa no v.v...).

1. Phản ứng thế

a) Khái quát

Phản ứng thế là phản ứng trong đó một nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử được thay thế bởi một nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác. Phản ứng thế nguyên tử halogen (Cl, Br, I) trong các dẫn xuất halogen (RCl, RBr, RI) với tác nhân nucleophin Y^- xảy ra theo sơ đồ phản ứng sau :

$$R\text{–}Hal + Y^- \xrightarrow{\text{dung môi}} RY + Hal^-$$

(Hal : Cl, Br, I)

Tác nhân phản ứng Y^- có thể là các anion như : HO^-, $C_2H_5O^-$, CN^-, $RCOO^-$, SH^-, RS^-, NO_2^-, N_3^-, NH_2^-, I^-, $R'\text{–}C{\equiv}C^-$, $R_3^-C^-$, SCN^-.

Y^- cũng có thể là các phân tử trung hoà có cặp electron tự do chưa sử dụng và có thể nhường cặp electron đó, như $H_2\ddot{O}$, $CH_3CH_2\ddot{O}H$, $\ddot{N}H_3$, $R\ddot{N}H_2$.

Tác nhân nucleophin Y^- tham gia phản ứng thế halogen như sau :

	Y^-	+ RHal $\longrightarrow$	$RY + Hal^-$
Y^- chứa oxi :	OH^-, H_2O}	+ RHal $\longrightarrow$	ROH (ancol)
	$R'O^-, R'OH$ }	+ RHal $\longrightarrow$	ROR' (ete)
	$\left.\begin{matrix} R'COO^- \\ R'COOH \end{matrix}\right\}$	+ RHal $\longrightarrow$	R'COOR (este)
	$\left.\begin{matrix} NO_3^- \\ HO-NO_2 \end{matrix}\right\}$	+ RHal $\longrightarrow$	$R-O-NO_2$ (ankyl nitrat)
Y^- chứa lưu huỳnh :	$\left.\begin{matrix} H_2S \\ HS^- \end{matrix}\right\}$	+ RHal $\longrightarrow$	R–SH (thiol hay thioancol)
	$\left.\begin{matrix} R'S^- \\ R'SH \end{matrix}\right\}$	+ RHal $\longrightarrow$	R'SR (thioete)
	NaSCN	+ RHal $\longrightarrow$	RSCN (ankyl thioxianat)
Y^- chứa nitơ :	NH_3	+ RHal $\longrightarrow$	RNH_2 (amin bậc I)
	$R'NH_2$	+ RHal $\longrightarrow$	RR'NH (amin bậc II)
	R'_2NH	+ RHal $\longrightarrow$	R'_2RN (amin bậc III)
	R'_3N	+ RHal $\longrightarrow$	$R'_3\overset{+}{N}R$ (ion amoni bậc IV)
	NO_2^-	+ RHal $\longrightarrow$	RNO_2 (nitroankan)
	N_3^-	+ RHal $\longrightarrow$	RN_3 (ankyl azit)

Y^- chứa photpho :

$$R'_3\ddot{P} + RHal \xrightarrow{-Hal^-} R'_3\overset{+}{P}R \text{ (ion ankyl photphoni)}$$

Y^- chứa cacbon :

$$R'_3C^- + RHal \xrightarrow{-Hal^-} R'_3CR \text{ (hiđrocacbon)}$$

$$R'C{\equiv}C^- + RHal \xrightarrow{-Hal^-} R'-C{\equiv}C-R \text{ (ankin)}$$

$$CN^- + RHal \xrightarrow{-Hal^-} RCN \text{ (hợp chất nitrin)}$$

Sau đây là một số thí dụ về phản ứng thế của dẫn xuất halogen.

1. Phản ứng thuỷ phân

$$RHal + H_2O \xrightarrow{OH^-} ROH + HHal$$

2. Phản ứng điều chế ete, phản ứng Uyliêmxơn (Williamson)

$$RHal + R'O^- \longrightarrow ROR' + Hal^-$$

3. Phản ứng điều chế este

$$CH_3CH_2Br + R'COO^-Ag^+ \longrightarrow R'COOC_2H_5 + AgBr$$

4. Phản ứng điều chế hợp chất nitrin (tổng hợp Konbe – Kolbe)

$$RHal + CN^- \longrightarrow R\text{-}CN + Hal^-$$

5. Phản ứng trao đổi halogen

$$CH_3CH_2Br + KI \xrightarrow{\text{axeton}} CH_3CH_2I + KBr$$

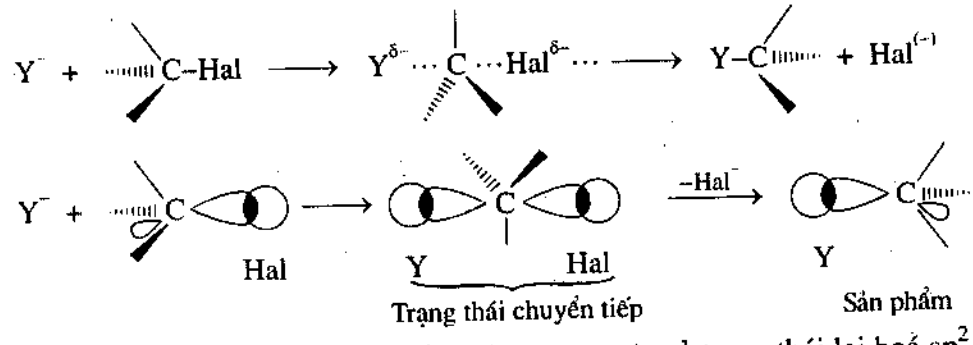
6. Phản ứng ankyl hoá theo Hôpman (Hofmann)

$$RHal + NH_3 \xrightarrow[-NH_4Hal]{} RNH_2 \xrightarrow{RHal} R_2NH \xrightarrow{RHal} R_3N \xrightarrow{RHal} R_4NHal$$

b) Cơ chế phản ứng

Phản ứng thế các nguyên tử halogen trong dẫn xuất halogen có thể xảy ra theo cơ chế thế nucleophin (ái nhân) đơn phân tử hay lưỡng phân tử, phụ thuộc vào cấu tạo của gốc hiđrocacbon, tác nhân nucleophin, dung môi và các yếu tố khác.

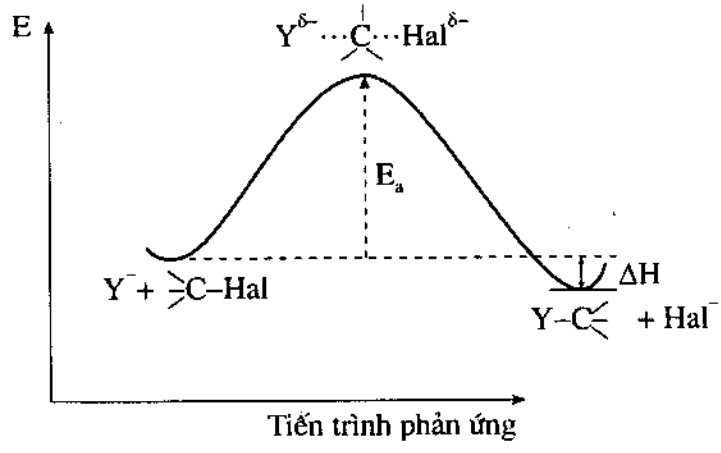
• *Phản ứng thế nucleophin lưỡng phân tử,* S_N2



Ở trạng thái chuyển tiếp, nguyên tử cacbon trung tâm ở trạng thái lai hoá sp^2 và có 1 obitan p tự do ; liên kết C–Y đang được hình thành đồng thời liên kết C–Hal đang đứt ra, hai liên kết này đều là những liên kết dở dang và yếu.

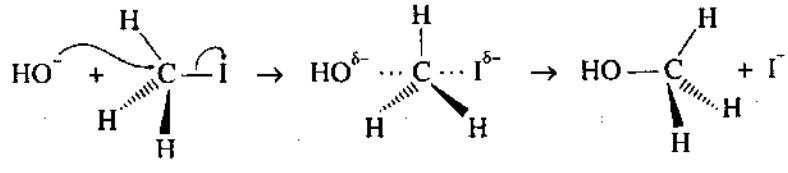
Để tạo liên kết Y–C, Y^- sẽ đi vào phía đối diện với Hal đi ra, vì Y^- và Hal^- đều mang điện tích cùng dấu. Kết quả là sản phẩm sinh ra quay cấu hình, tác nhận phản ứng Y^- và chất phản ứng RHal đều tham gia vào giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng nên phản ứng S_N2 tuân theo phương trình tốc độ phản ứng bậc 2.

$$v = k\,[Y^-][RHal]$$



Hình VIII-4. Giản đồ năng lượng của phản ứng S_N2

Thí dụ :

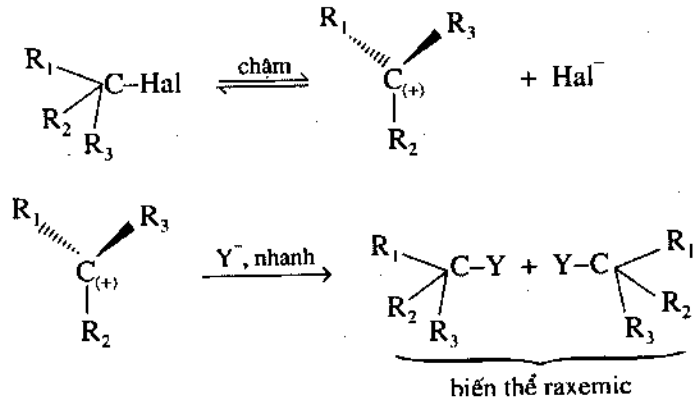


***Bảng VIII-11.* Tốc độ thế tương đối của các halogen trong phản ứng S_N2**

Gốc hiđrocacbon	v
CH_3-	30
CH_3CH_2-	1
R-CH_2CH_2-	0,4
$(CH_3)_2CH$-	0,02
$(CH_3)_3C$-	~ 0
$(CH_3)_3C$-CH_2-	0,00001
CH_2=CH-CH_2-	40
-CH_2-	120
CH_3COOCH_2-	100
CH_3OCH_2-	400

• *Phản ứng thế nucleophin đơn phân tử,* S_N1

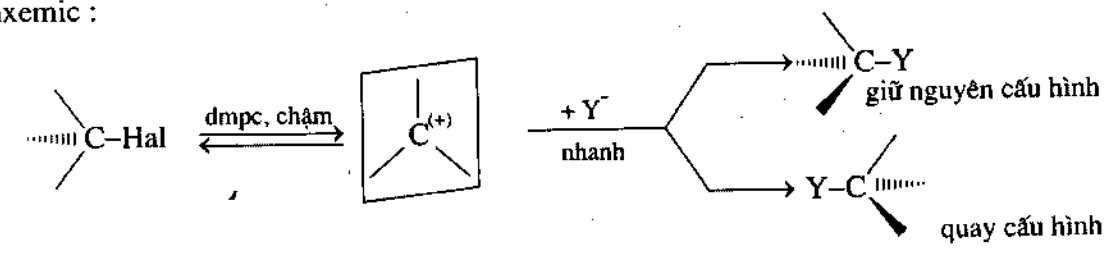
Cơ chế S_N1 xảy ra qua 2 giai đoạn :



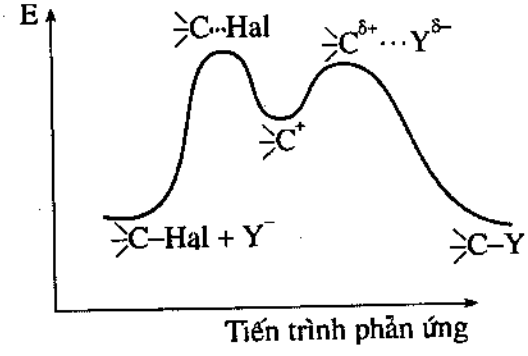
Giai đoạn đầu là giai đoạn chậm, tạo ra sản phẩm trung gian là một cacbocation có cấu trúc phẳng (hoặc gần phẳng). Tốc độ phản ứng $v = k[RHal]$, với k là hằng số tốc độ phản ứng. Phản ứng là bậc một hay đơn phân tử vì tốc độ phản ứng chỉ phụ thuộc vào nồng độ của dẫn xuất halogen [RHal] mà không phụ thuộc vào tác nhân nucleophin Y^-.

Giai đoạn đầu xảy ra chậm vì chỉ có sự thay đổi liên kết cộng hoá trị σ trong phân tử. Cacbocation ở trạng thái lai hoá sp^2 có cấu trúc phẳng, do đó trong giai đoạn sau tác nhân nucleophin Y^- có thể tấn công vào hai phía của cacbocation với khả năng như nhau.

Nếu dẫn xuất halogen đầu là một chất quang hoạt thì giai đoạn 2 phải tạo ra biến thể raxemic :

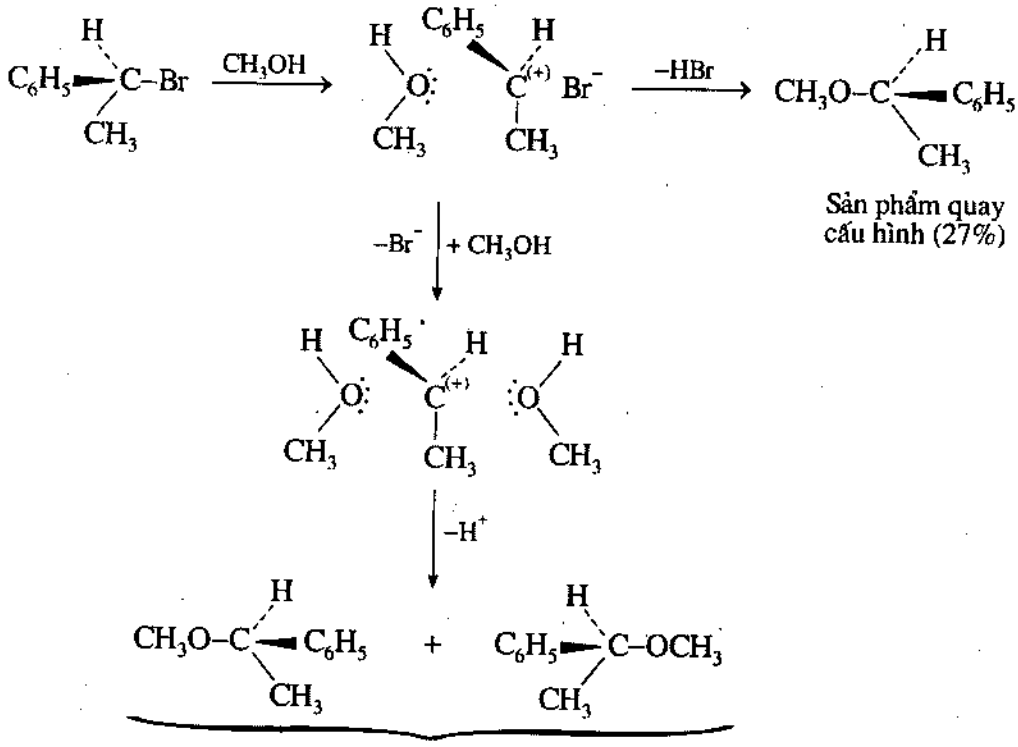


Thực tế, phản ứng S_N1 gây ra bởi sự raxemic hoá và quay cấu hình một phần. Điều đó phụ thuộc vào độ bền của ion cacboni trung gian : nếu ion cacboni trung gian càng bền thì tỉ lệ hỗn hợp raxemic càng cao. Nếu ion cacboni kém bền, tức Hal^- chưa kịp đứt ra, Y^- đã tấn công vào cacbocation thì sẽ dễ dàng hơn khi Y^- tấn công ở phía đối diện của Hal, vì Y^- và Hal^- đứt ra mang điện tích cùng dấu.

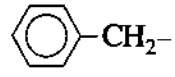
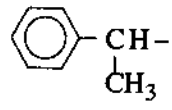
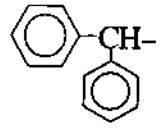
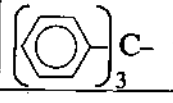


Hình VIII.5. Giản đồ năng lượng của phản ứng S_N1

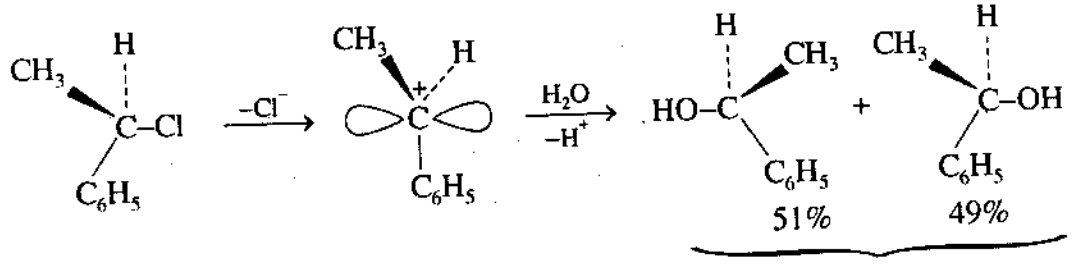
Thí dụ 1 : Phản ứng metanol phân 1-phenyl etyl bromua :



Bảng VIII-12. **Tốc độ dung môi phân với các tác nhân khác nhau**
(Trong phản ứng S_N1)

R–Cl + H_2O/Đioxan	v	R–Br + H_2O	v	R–Cl + CH_3CH_2OH	v
$CH_3CH_2CH_2CH_2$–	1	CH_3–	1	CH_2=CH–CH_2–	0,04
CH_3CH_2–O–CH_2–	10^9	CH_3CH_2–	1		0,08
$CH_3OCH_2CH_2$–	0,2	$(CH_3)_2CH$–	12		1
		$(CH_3)_3C$–	$1,2 \times 10^6$	$(CH_3)_3C$ –	1
					300
					3×10^6

Thí dụ 2 :



98% raxemic hoá + 2% quay cấu hình

c) Giải thích tiến trình lập thể

Các phản ứng thế nucleophin xảy ra theo các cơ chế khác nhau cũng khác nhau về tiến trình lập thể và hoá lập thể.

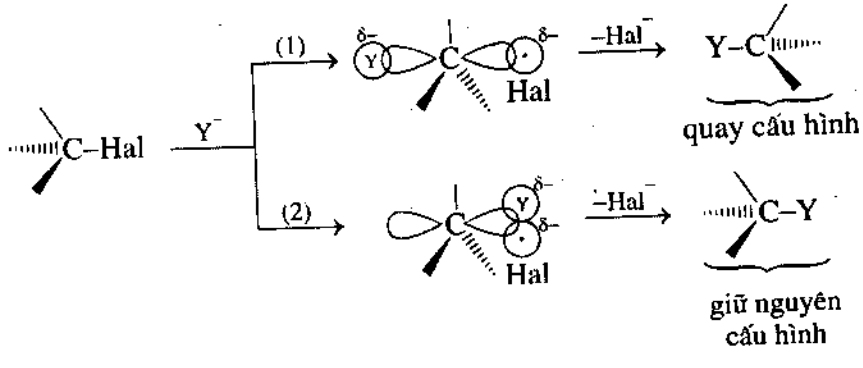
Cơ chế S_N1 :

Trong phản ứng thế nucleophin đơn phân tử, sự đứt liên kết C–Hal và sự tạo thành liên mới C–Y xảy ra không đồng thời và sản phẩm trung gian là ion cacboni được hình thành. Cacbocation có cấu trúc phẳng và ở trạng thái lai hoá sp^2. Chính vì vậy mà tác nhân nucleophin hay dung môi tấn công vào cacbocation từ hai phía là như nhau. Nếu đi từ dẫn xuất halogen quang hoạt thì sau phản ứng ta thu được biến thể raxemic.

Phản ứng này thường cho kết quả raxemic hoá và quay cấu hình một phần vì cacbocation kém bền, anion halogen Hal^- chưa kịp đứt ra, vẫn án ngữ phần không gian, nên Y^- tấn công về phía đối diện của halogen.

Cơ chế S_N2 :

Trong trường hợp các dẫn xuất halogen quang hoạt phản ứng theo cơ chế S_N2 thì xảy ra sự quay cấu hình ở nguyên tử cacbon trung tâm. Liên kết C–Hal (cũ) bị đứt ra và liên kết C–Y (mới) được hình thành đồng thời. Phản ứng đi qua trạng thái chuyển tiếp (giả định có thể có 2 trạng thái chuyển tiếp) :



Theo (1) sản phẩm có cấu hình bị thay đổi và trạng thái chuyển tiếp ổn định hơn, vì Y^- tấn công ở phía đối diện với nhóm Hal cũng mang một phần điện tích âm đi ra. Còn (2) cho sản phẩm giữ nguyên cấu hình nhưng có trạng thái chuyển tiếp kém bền, vì tác nhân nucleophin $Y^{\delta-}$ và nguyên tử halogen cũng mang điện tích âm (δ^-) ở gần nhau.

d) Những yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng thế nucleophin

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng thế nucleophin, như cấu tạo của gốc hiđrocacbon trong dẫn xuất halogen, bản chất của nguyên tử halogen, bản chất và nồng độ tác nhân nucleophin, dung môi và nhiều yếu tố khác.

+ Cấu tạo của gốc hiđrocacbon có ảnh hưởng quan trọng nhất đến cơ chế phản ứng thế nucleophin.

– Ankyl bậc 1 : Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2.

– Ankyl bậc 2 : Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 và S_N2.

– Ankyl bậc 3 : Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1.

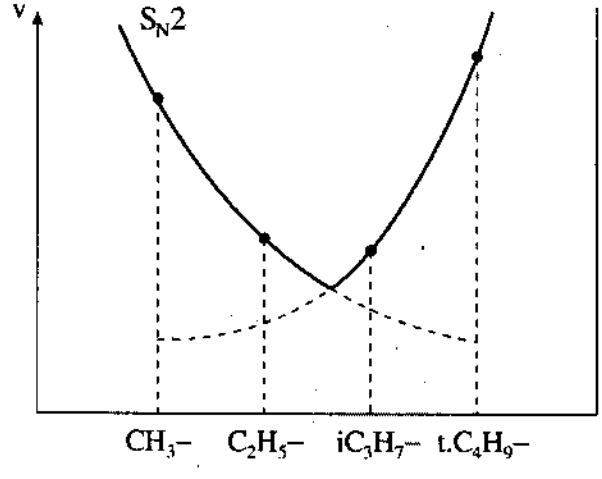
– Anlyl và aryl metyl : Thuận lợi cho cả hai cơ chế S_N1 và S_N2.

– Vinyl, phenyl : Khó khăn cho cả hai cơ chế S_N1 và S_N2.

– Các gốc xicloankyl có vòng 3 và 4 cạnh vì có sức căng góc lớn nên khó khăn cho cả 2 cơ chế S_N1 và S_N2.

$$S_N1 : R_{bậc\ III} > R_{bậc\ II} > R_{bậc\ I}$$

$$S_N2 : R_{bậc\ I} > R_{bậc\ II} > R_{bậc\ III}$$



Hình VIII-6. Ảnh hưởng của cấu tạo gốc R đến cơ chế và tốc độ phản ứng RHal + Y^-

Gốc hiđrocacbon có ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng thế nucleophin. Thí dụ đối với các gốc no, tốc độ các phản ứng thế nucleophin như sau :

S_N2 : $CH_3- > CH_3CH_2- > (CH_3)_2CH- > (CH_3)_3C-$

S_N1 : $CH_3- < CH_3CH_2- < (CH_3)_2CH- < (CH_3)_3C-$

Như vậy, nếu bậc của gốc hiđrocacbon càng cao thì khả năng phản ứng thế theo cơ chế S_N2 càng giảm và theo S_N1 càng tăng. Trường hợp thứ nhất là do hiệu ứng không gian của các gốc hiđrocacbon gây khó khăn cho sự tấn công của Y^- vào cacbon trung tâm, còn trường hợp thứ hai là do cacbocation càng bền càng dễ sinh ra.

+ Ảnh hưởng của bản chất nguyên tử halogen.

Phản ứng thế nucleophin của dẫn xuất halogen dù xảy ra theo cơ chế S_N1 hay S_N2 cũng đều phụ thuộc vào bản chất của nguyên tử halogen.

Trong dãy halogen, ảnh hưởng đó như sau : $I^- > Br^- > Cl^- >> F^-$. Nguyên nhân chủ yếu là do sự phân cực hoá của liên kết C-Hal (đã đề cập ở trên).

Nếu gốc hiđrocacbon trong dẫn xuất halogen có cấu tạo như nhau thì khả năng phản ứng thế nucleophin giảm theo thứ tự sau :

Hal	I >	Br >	Cl >	F
K_{td}	3	1	0,02	10^{-4}

+ Ảnh hưởng của tác nhân nucleophin Y^-

Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 thì tốc độ phản ứng hầu như không phụ thuộc vào nồng độ và bản chất của Y^- vì v = k[RHal], nhưng nếu theo cơ chế S_N2 thì tốc độ phản ứng lại phụ thuộc vào nồng độ và lực nucleophin của tác nhân Y^-.

$$Y = k[RHal][Y^-]$$

Các tác nhân nucleophin mạnh như OH^-, OR^- làm thuận lợi cho cơ chế S_N2. Những dung môi có tính nucleophin yếu nhưng có khả năng solvat hoá các ion mạnh, như $C_2H_5OH < CH_3OH < H_2O << HCOOH$, lại thúc đẩy phản ứng theo cơ chế S_N1.

Ảnh hưởng của lực nucleophin đến phản ứng S_N : Trong hai cơ chế S_N1 và S_N2, tốc độ phản ứng thế lưỡng phân tử S_N2 giảm theo sự giảm lực nucleophin.

Sự thay đổi lực nucleophin của Y^- có thể làm thay đổi cơ chế phản ứng thế nucleophin, tức là từ $S_N2 \rightarrow S_N1$ hoặc ngược lại.

Tốc độ phản ứng S_N2 tăng theo nồng độ và lực nucleophin của Y^-. Lực nucleophin của tác nhân Y^- phụ thuộc vào cấu trúc của Y^- theo quy luật sau :

– Anion có lực nucleophin cao hơn phân tử trung hoà tương ứng :

$RO^- > ROH$

$OH^- > H_2O$

$NH_2^- > NH_3$

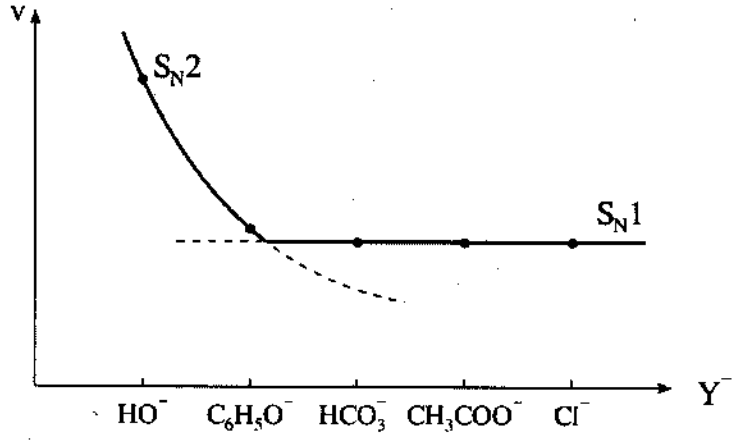
– Lực nucleophin tăng khi độ âm điện giảm

$NH_2^- > RO^- > HO^- > R_2NH > ArO^- > NH_3 > F^- > H_2O$

$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

$HS^- > HO^-$

$C_2H_5S^- > C_2H_5O^-$



Hình VIII-7: Sự biến thiên tốc độ thế halogen trong RHal bởi các tác nhân nucleophin khác nhau.

+ Ảnh hưởng của dung môi :

Ảnh hưởng của dung môi đến phản ứng thế nucleophin rất phức tạp. Có thể khái quát hoá như sau.

– Không có dung môi thì phản ứng thế nucleophin không xảy ra.

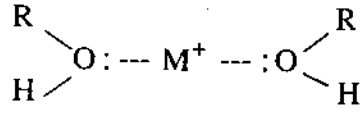
– Khi chuyển từ dung môi này sang dung môi khác, tốc độ phản ứng thay đổi và có khi thay đổi cả cơ chế phản ứng.

Bảng VIII-13. **Bảng tổng hợp và so sánh hai cơ chế S_N1 và S_N2**

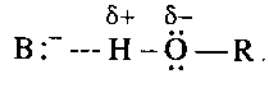
	S_N1	S_N2
Cơ chế	Hai giai đoạn $R-X \xrightarrow{-X^-} R^+ \xrightarrow{Y^-} RY$	Một giai đoạn $Y^- + R-X \longrightarrow YR + X^-$
Động học	$v = k[RX]$	$v = k[RX][Y^-]$
Hoá lập thể	Raxemic hoá + quay cấu hình một phần	Quay cấu hình
Vị trí cacbon trong gốc hiđrocacbon R (lai hoá sp^3)	Sự ổn định cộng hưởng thích hợp cho phản ứng R_{no} : *tert* >> *sec* > bậc I Vòng : 3 < 4 < 5 > 6 < 7 ÷ 10	Ảnh hưởng không gian CH_3 > bậc I > *sec* (*tert* = 0) Như bên
Điều kiện của phản ứng thông thường	*Axit*	*Bazơ*
Tác nhân nucleophin Y^- : Halogen Oxi Nitơ Cacbon Hiđro	 $I^- > Br^- > Cl^- >> F^-$ H_2O, ROH, RCOOH $NO_2^- \rightarrow RO-NO$ N_3^- Amin ít dùng (R_3N : $\xrightarrow{H^+} R_3\overset{+}{N}H$ kém hoạt tính) Không Không	 Như bên $RO^- > HO^- > ArO^- > RCOO^-$ $NO_2^- \rightarrow RNO_2$ N_3^- Amin : có sự ankyl hoá liên kết bội. Bazơ yếu tốt nhất là để tránh phản ứng tách $LiAlH_4$
Nhóm đi ra : Halogen	I > Br > Cl >> F	Như bên
Ảnh hưởng của dung môi	Dung môi phân cực thích hợp	Dung môi phân cực ít ảnh hưởng ; Dung môi dễ tạo liên kết hiđro không thích hợp.
Phản ứng cạnh tranh	– Phản ứng tách – Phản ứng chuyển vị	Phản ứng tách bởi tác nhân nucleophin mạnh
Xúc tác	H^+ (hoặc BF_3) : ROH, ROR Ag^+ : R–Hal	Không

Thí dụ : Phản ứng thuỷ phân dẫn xuất halogen bậc I trong H_2O/axeton xảy ra theo cơ chế S_N2, nhưng trong axit HCOOH lại theo cơ chế S_N1.

Trong cơ chế S_N1, sản phẩm trung gian là ion cacboni. Ion cacboni là tiểu phân có năng lượng rất cao và chỉ được tạo ra nếu năng lượng của nó được giải toả bởi dung môi, nghĩa là tạo phức với phân tử dung môi.



Sự solvat hoá cation



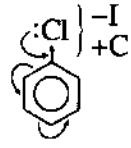
Sự solvat hoá anion

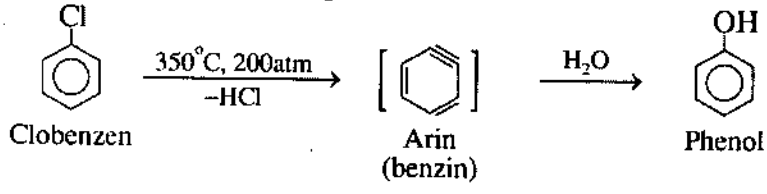
Có hai loại dung môi. Loại thứ nhất là dung môi có khả năng cho proton và có khả năng tạo liên kết hiđro, như H_2O, axit HCOOH, ancol ROH, v.v... gọi là "protic solvents". Loại này có lợi cho phản ứng S_N1.

Loại thứ hai là dung môi không cho proton hay dung môi aproton "aprotic solvents". Dung môi này không có khả năng tạo liên kết hiđro và có hằng số điện môi cao, như : đimetyl fomamit $(CH_3)_2N–CHO$, đimetyl sunfoxit $(CH_3)_2SO$. Loại này có lợi cho phản ứng S_N2.

e) Phản ứng thế nguyên tử halogen ở vòng thơm

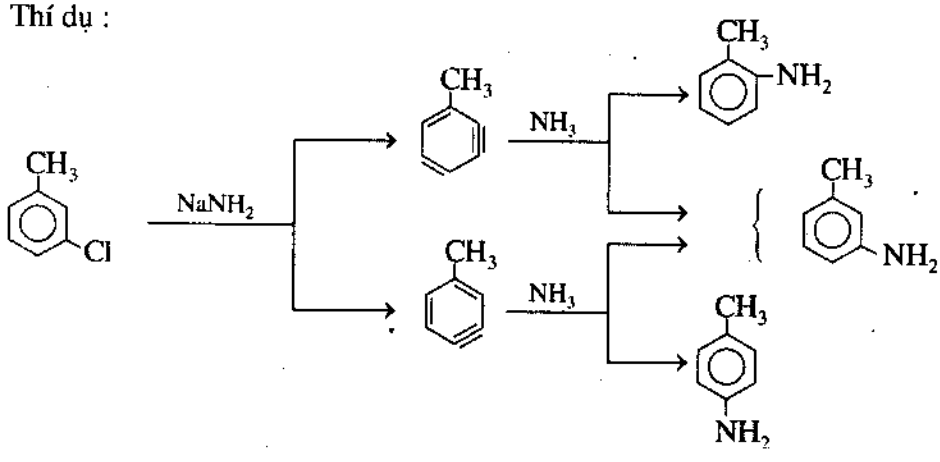
Các aryl halogenua tham gia cả hai cơ chế S_N1 và S_N2 đều khó khăn vì nguyên tử halogen gắn chặt chẽ với nhân thơm bởi hiệu ứng +C và –I của nguyên tử halogen. Loại hợp chất này chỉ phản ứng trong điều kiện rất khắc nghiệt (nhiệt độ, áp suất cao) theo một cơ chế khác với S_N ở trên. Đó là cơ chế arin (tách, cộng).





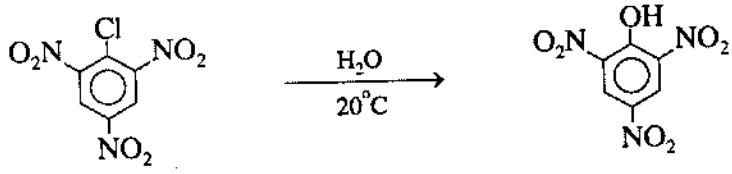
Clobenzen — Arin (benzin) — Phenol

Thí dụ :

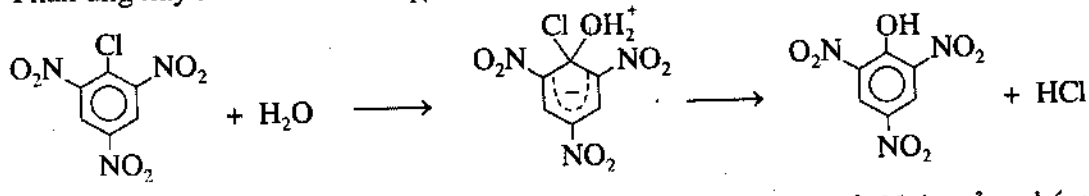


Nếu các aryl halogenua có thêm những nhóm hút electron mạnh như NO_2, CN, COOH, CHO... thì phản ứng xảy ra dễ dàng hơn nhiều.

Thí dụ, phản ứng sau xảy ra ngay ở điều kiện thường :



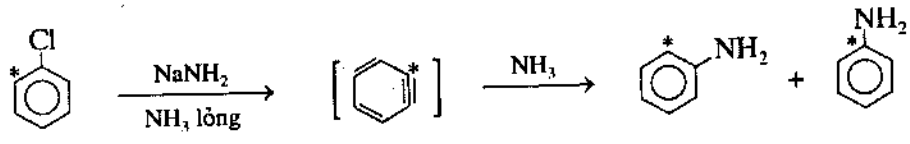
Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2 (Ar) :



Nếu thay nguyên tử clo ở hợp chất trên bằng các nguyên tử khác của nhóm halogen thì khả năng phản ứng của chúng giống như đối với hợp chất mạch không vòng :

$$I > Br > Cl > F$$

Cơ chế arin đã được chứng minh bằng nguyên tử đánh dấu :



2. Phản ứng tách

Khi đun nóng dẫn xuất halogen với bazơ trong dung môi etanol xảy ra phản ứng tách hiđro halogenua để tạo thành hiđrocacbon không no.

Thí dụ : $CH_3CH_2Br + NaOH \xrightarrow[t^o]{etanol} CH_2=CH_2 + NaBr + H_2O$

Bazơ được sử dụng trong phản ứng tách bao gồm :

$$HO^-,\ RO^-,\ CH_3COO^-,\ NH_2^-,\ R_2N^-,\ R_3N$$

Các phản ứng tách thường kèm theo các phản ứng thế.

Thí dụ :

$$CH_3CH_2Br \xrightarrow{C_2H_5ONa,\ C_2H_5OH,\ 55^oC} \underset{(90\%)}{\overset{\text{sản phẩm thế}}{CH_3CH_2OCH_2CH_3}} + \underset{(10\%)}{\overset{\text{sản phẩm tách}}{CH_2=CH_2}}$$

$$CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3 \xrightarrow{C_2H_5ONa,\ C_2H_5OH,\ 55^oC} (CH_3)_2CHOC_2H_5 + CH_3-CH=CH_2$$

(21%) (79%)

$$(CH_3)_3CBr \xrightarrow{C_2H_5ONa,\ C_2H_5OH,\ 55^oC} (CH_3)_2C=CH_2$$

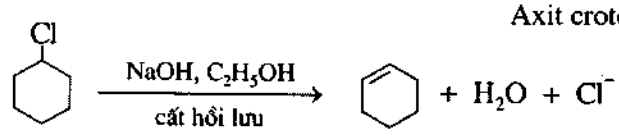
(100%)

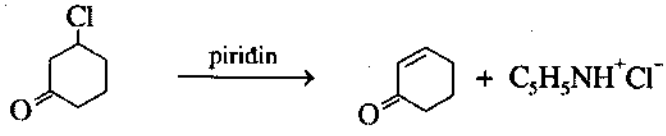
$$ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow[\text{cất hồi lưu}]{NaOH,\ C_2H_5OH} CH_2=CH-Cl$$

Vinyl clorua

$$CH_3CH_2Br-COOH \xrightarrow[\text{cất hồi lưu}]{\text{piriđin}} CH_3-CH=CH-COOH$$

Axit crotonic

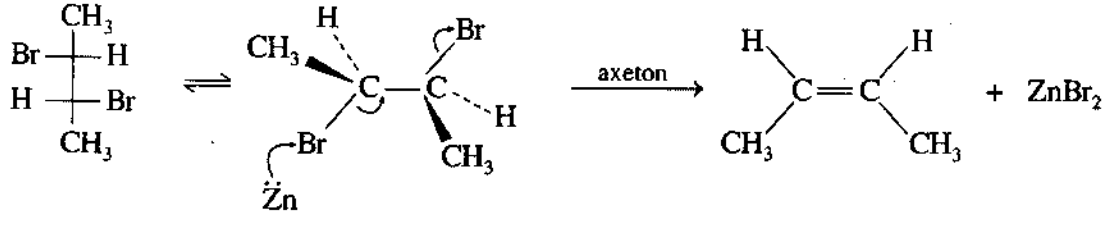




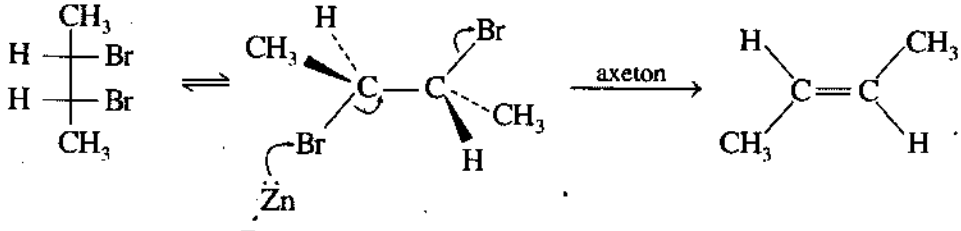
Tiến hành phản ứng tách có thể đi từ nguyên liệu đầu là vic-đihalogen :

$$\underset{Hal}{CH_2}-\underset{Hal}{CH_2} + Zn \longrightarrow CH_2=CH_2 + ZnHal_2$$

Thí dụ :



Threo-2,3-đibrombutan Z-(*cis*)but-2-en



Erythro-2,3-đibrombutan E-(*trans*)but-2-en

Có thể dùng kim loại Mg thay Zn :

$$Mg + Br\text{-}CH_2CH_2Br \xrightarrow{ete} CH_2{=}CH_2 + MgBr_2$$

Phản ứng tách cũng có thể đi từ gem-đihalogen :

$$RCH_2CHBr_2 \xrightarrow{2KOH/ancol} R\text{-}C{\equiv}CH + 2HBr$$

hoặc có thể đi từ tetrahalogen :

$$R-\underset{\underset{Hal}{|}}{\overset{\overset{Hal}{|}}{C}}-\underset{\underset{Hal}{|}}{\overset{\overset{Hal}{|}}{C}}-R' + 2Zn \longrightarrow R-C{\equiv}C-R' + 2ZnHal_2$$

a) Cơ chế tách

Phản ứng tách của các dẫn xuất halogen có thể xảy ra theo cơ chế tách nucleophin lưỡng phân tử E2 hoặc cơ chế tách nucleophin đơn phân tử E1.

+ Cơ chế E2

Sơ đồ chung :

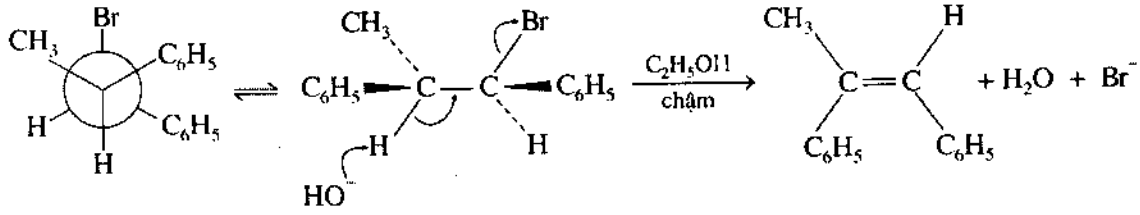
$$Y^- + H-\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}-Hal \rightarrow \overset{\delta^-}{Y}...H...\overset{|}{C}...\overset{|}{C}...Hal^{\delta^-} \xrightarrow[-YH]{} >C{=}C< + Hal^-$$

Bazơ Dẫn xuất halogen Trạng thái chuyển tiếp

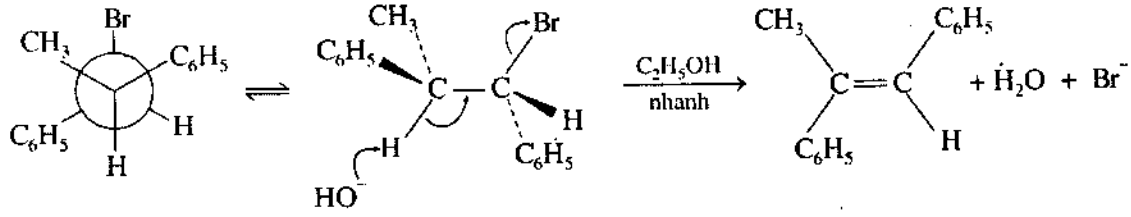
Tốc độ phản ứng tách xảy ra tương tự phản ứng thế nucleophin : $v = k[RHal][Y^-]$.

Hướng không gian : Halogen và H_β bị tách ra ở vị trí anti.

Thí dụ :



1-Brom-1,2-điphenylpropan (một đồng phân quang học thường) Z-α-Metylstinben

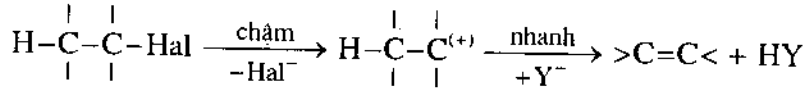


1-Brom-1,2-điphenylpropan (một đồng phân quang học thường khác) E-α-Metylstinben

Như các thí dụ đã nêu ở trên, ngoài sản phẩm E2 còn có sản phẩm S_N2 nữa.

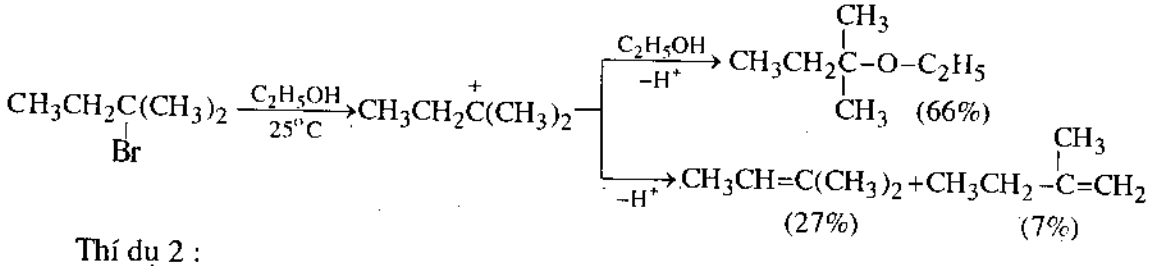
+ Cơ chế E1

Sơ đồ chung :

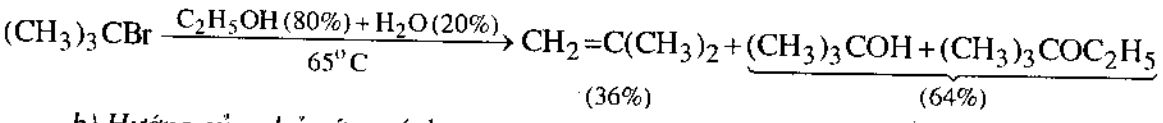


Tốc độ phản ứng của E1 giống S_N1 : $v = k[RHal]$

Thí dụ 1 :



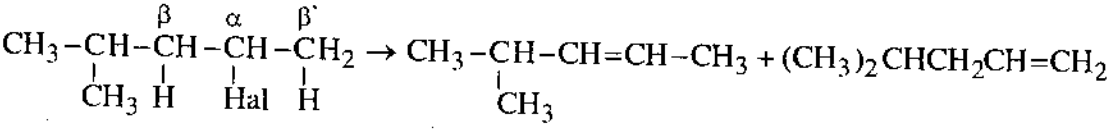
Thí dụ 2 :



b) Hướng của phản ứng tách

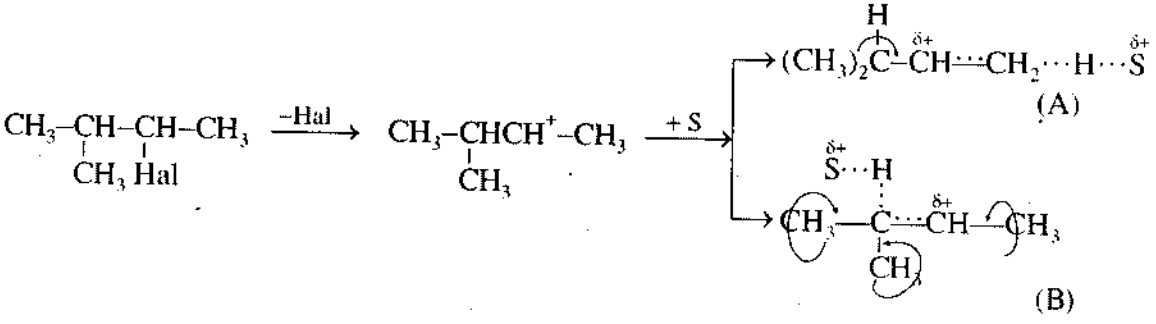
Hướng chính của phản ứng tách tuân theo quy tắc Zaixep (Zaitsev), nội dung như sau :

Trong phản ứng tách nucleophin, halogen bị tách ra cùng với hiđro ở cacbon-β có bậc tương đối cao hơn, tạo ra anken có nhiều nhóm thế hơn. Thí dụ :



(Sản phẩm chính) (Sản phẩm phụ)

+ ***E1*** : Trong phản ứng E1, mọi dẫn xuất halogen đều cho cacbocation. Vậy hướng tách không phụ thuộc vào sự tạo ra cacbocation đó mà phụ thuộc vào trạng thái chuyển tiếp (TTCT) của cacbocation với dung môi (kí hiệu S) để thành sản phẩm.

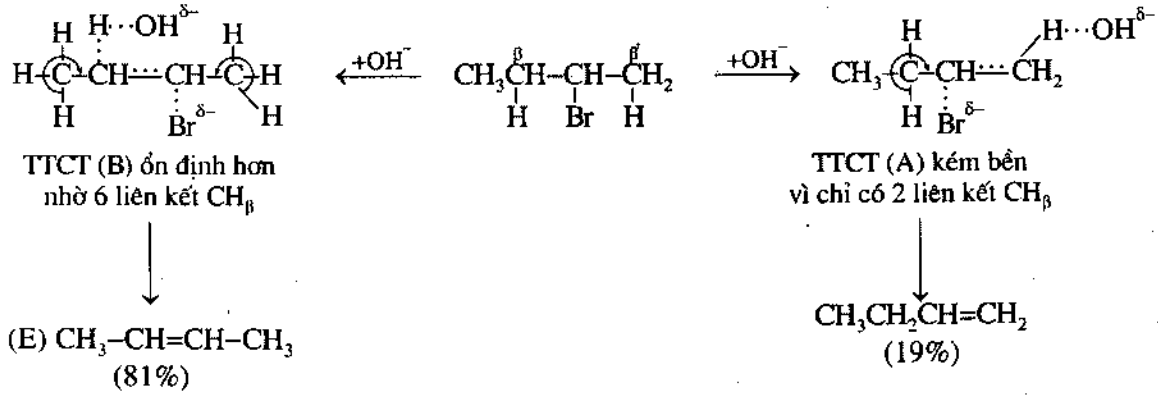


TTCT (B) được ổn định bởi 9 liên kết CH_α.

TTCT (B) bền hơn TTCT (A).

+ *E2* : Trong cơ chế E2, TTCT càng ổn định, năng lượng hoạt hoá càng nhỏ thì tốc độ phản ứng càng tăng lên.

Thí dụ :



Ở TTCT của E2, điện tích được phân tán giữa 5 nguyên tử hay nhóm nguyên tử.

Sản phẩm tách là anken nếu có cấu hình (*cis/trans* hay Z/E) phụ thuộc vào bản chất của nhóm đi ra (halogen) và cấu trúc của dẫn xuất halogen.

– Các dẫn xuất halogen tách cho *trans*-anken (còn các nhóm đi ra lớn như aryl sunfonat : $Ar-SO_3^-$ sẽ ưu tiên cho *cis*-anken).

– Phản ứng tách vic-đihalogen phụ thuộc vào cấu trúc của dẫn xuất halogen. Theo các thí dụ đã dẫn ở trên, ta thấy :

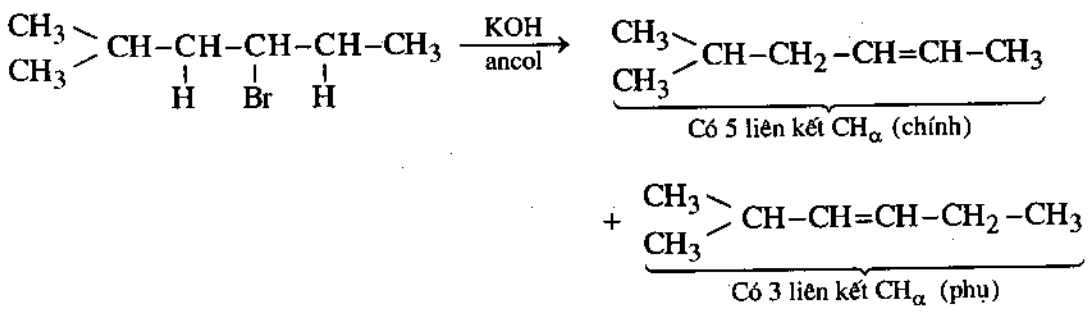
Threo-2,3-đibrombutan tách cho *cis*-but-2-en.

Erythro-2,3-đibrombutan tách cho *trans*-but-2-en.

Quy tắc Zaixep–Vanhe (Zaitsev–Wagner) :

Khi tách HHal, nếu hai nguyên tử cacbon-β đều cùng bậc, phản ứng tách HHal sẽ ưu tiên tách H_β nào gắn với cacbon chứa nhiều hiđro nhất.

Khái quát hai quy tắc Zaixep và Zaixep-Vanhe : *Khi tách HHal ra khỏi dẫn xuất halogen, sẽ ưu tiên tạo ra anken có nhiều nguyên tử H_α nhất đối với nối đôi.*



Khi xử lí các vinyl halogenua hay gem- hoặc vic-đihalogen với bazơ mạnh, sẽ xảy ra phản ứng tách và tạo ra liên kết ba. Trong môi trường bazơ mạnh, liên kết ba được tạo ra không nằm ở cuối mạch sẽ bị đồng phân hoá thành liên kết ba ở cuối mạch qua anlen :

$$CH_3CH_2CH_2CCl_2CH_3 + 3NaNH_2 \xrightarrow[\substack{-2NaCl \\ -3NH_3}]{Toluen} CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CNa \xrightarrow[-Na^+]{H_3O^+} CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH$$

Pent-1-in

Quan hệ giữa phản ứng thế và tách

Hai loại phản ứng thế nucleophin và tách luôn xảy ra song song với nhau và cạnh tranh nhau. Các yếu tố ảnh hưởng đến hai loại phản ứng này là cấu trúc của gốc hiđrocacbon, tác nhân nucleophin Y^-, dung môi, nhiệt độ tiến hành phản ứng và bản chất của nhóm đi ra là nguyên tử halogen.

+ Ảnh hưởng của cấu trúc gốc hiđrocacbon :

– Khi tăng độ phân nhánh mạch cacbon của gốc ankyl trong dẫn xuất halogen thì tốc độ phản ứng tách E2 tăng lên trong khi S_N2 lại giảm đi :

E2 : $(CH_3)_3CHal > (CH_3)_2CHHal > CH_3CH_2Hal$

S_N2 : $(CH_3)_3CHal < (CH_3)_2CHHal < CH_3CH_2Hal$

Thí dụ : $RBr + CH_3CH_2ONa \xrightarrow{CH_2CH_2OH}$ anken + ete

Nếu R là gốc etyl thì thu được 1% etilen, còn $(CH_3CH_2)_2O$ là 99%. Ngược lại nếu R là *tert*-butyl thì isobutilen thu được là 99%, còn ete chỉ có 1%.

– Khi tăng độ phân nhánh thì làm tăng hiệu suất E1 và tỉ lệ $E1/S_N1$ cũng tăng lên vì sản phẩm thế có sự ép góc R^+ từ $120^o \rightarrow 109^o5$, còn sản phẩm tách ít bị thay đổi.

+ Ảnh hưởng của tác nhân nucleophin Y^- :

– Các phản ứng lưỡng phân tử đều phụ thuộc vào nồng độ Y^- và bản chất của Y^-, các bazơ mạnh làm tăng khả năng tách, E2 > S_N2.

– Phản ứng đơn phân tử (E1, S_N1) nói chung không phụ thuộc vào Y^- vì $v = k[RHal]$, nhưng lực bazơ của Y^- càng tăng, khả năng tách H^+ càng lớn nên tỉ lệ $E1/S_N1$ tăng.

Khả năng phản ứng tách càng tăng nếu bazơ càng mạnh (như OH^-, RO^-, H_2N^-) và nồng độ bazơ càng cao. Phản ứng thế xảy ra ưu tiên với tác nhân có tính nucleophin mạnh như I^-, RS^- và $S_2O_3^-$.

+ Ảnh hưởng của dung môi :

– Trong phản ứng lưỡng phân tử (E2, S_N2), nếu dung môi càng phân cực thì phản ứng E2, S_N2 đều khó xảy ra, nhất là E2. Do đó tỉ lệ $E2/S_N2$ giảm.

Muốn E2 tăng thì dùng dung môi ít phân cực.

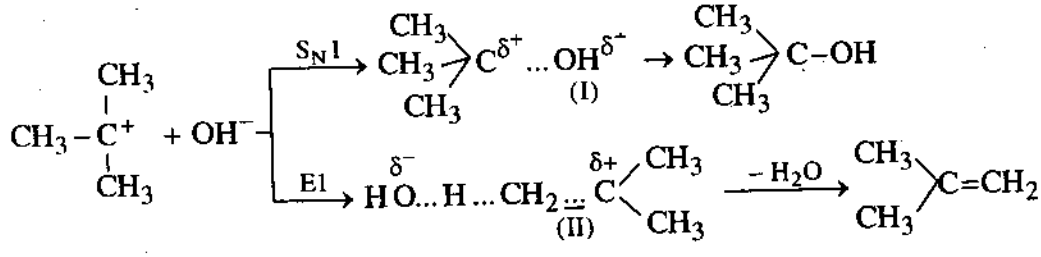
Dung môi càng phân cực thì càng làm ổn định trạng thái chuyển tiếp của S_N2 hơn E2.

S_N2 : $Y^{\delta-} \ldots \overset{|}{\underset{|}{C}} \ldots Hal^-$: Điện tích âm được giải toả ở 3 trung tâm.

E2 : $Y^- \ldots H \ldots \overset{|}{C} \ldots \overset{|}{C} \ldots Hal^{\delta-}$: Điện tích âm được giải toả ở 5 trung tâm.

– Trong phản ứng đơn phân tử (E1 và S_N1), khi tăng độ phân cực của dung môi sẽ làm tăng giai đoạn chậm là tạo ra cacbocation R^+ (cả E1 và S_N1).

Ảnh hưởng của giai đoạn sau ở E1 khác ở S_N1.



Ở trạng thái chuyển tiếp (I), điện tích được tập trung hơn, chỉ giải toả ở hai trung tâm $\rangle C^{\delta+} \ldots OH^{\delta-}$.

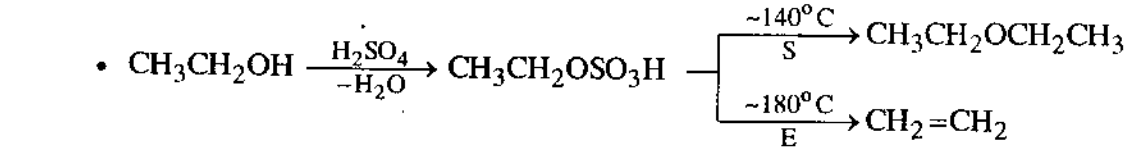
Ở trạng thái chuyển tiếp (II), sự solvat hoá kém, điện tích nhỏ, giải toả ở 4 trung tâm nên tỉ lệ E/S giảm.

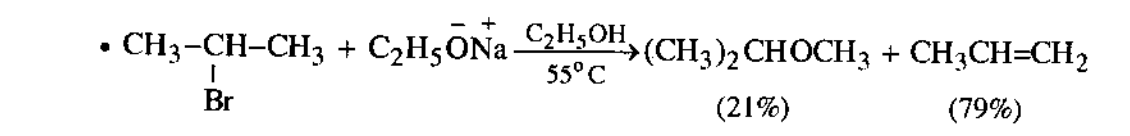
+ Ảnh hưởng của nhiệt độ :

Hai phản ứng tách và thế thường xảy ra song song và cạnh tranh nhau, và chúng thường khác nhau về năng lượng hoạt hoá.

Năng lượng hoạt hoá của phản ứng tách lớn hơn phản ứng thế, nên khi tăng nhiệt độ tốc độ phản ứng tách lớn hơn tốc độ phản ứng thế, tức tỉ lệ E/S tăng.

Thí dụ :





3. Phản ứng với kim loại

Dẫn xuất halogen phản ứng với kim loại trong môi trường ete khan sẽ cho hợp chất cơ – nguyên tố (xem chương IX).

+ Với Mg : Phản ứng có ý nghĩa quan trọng nhất của dẫn xuất halogen là tác dụng với magie kim loại cho hợp chất cơ – magie hỗn tạp, RMgHal.

– Dùng magie kim loại dạng bột hay vỏ bào.

– Dẫn xuất halogen có thể mạch hở hay vòng thơm.

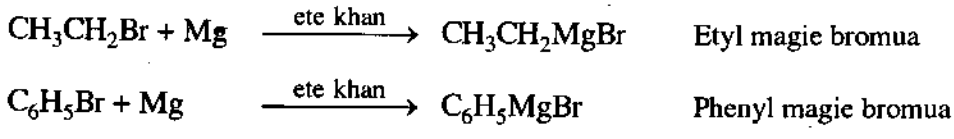
Khả năng phản ứng của dẫn xuất halogen giảm theo thứ tự sau :

$$RI > RBr > RCl$$

– Dung môi là ete khan $(CH_3CH_2)_2O$,), vì sản phẩm không bền khi có nước :

– Sản phẩm là hợp chất cơ–magie hỗn tạp. Phản ứng mang tên Grignard và sản phẩm được gọi là dẫn xuất Grignard.

Thí dụ :



Các dẫn xuất đihalogen tác dụng với magie cho nhiều sản phẩm khác nhau :

$$Br\text{-}CH_2CH_2\text{-}Br + Mg \xrightarrow{\text{ete khan}} CH_2{=}CH_2 + MgBr_2 \quad (a)$$

$$Br\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}Br + Mg \xrightarrow{\text{ete khan}} \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{array} + MgBr_2 \quad (b)$$

$$Br\text{-}CH_2CH_2CH_2CH_2\text{-}Br + Mg \xrightarrow{\text{ete khan}} Br\text{-}Mg(CH_2)_4MgBr \quad (c)$$

Các dẫn xuất $Hal(CH_2)_nHal$ với $n \geq 4$ đều cho các sản phẩm tương tự (c).

+ Với Zn, Li :

$$2CH_3CH_2Br + 2Zn \xrightarrow{\text{ete khan}} \underset{\text{Đietyl kẽm}}{(CH_3CH_2)_2Zn} + ZnBr_2$$

$$CH_3CH_2Br + 2Li \xrightarrow[N_2]{\text{ete khan}} \underset{\text{Etyl liti}}{CH_3CH_2Li} + LiBr$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + 2Li \xrightarrow{(CH_3CH_2)_2O} \underset{\text{n-Butyl liti}}{CH_3CH_2CH_2CH_2Li} + LiCl$$

+ Với Na :

Dẫn xuất halogen phản ứng với natri theo phản ứng Vuyêc (Wurtz).

$$2CH_3CH_2Br + 2Na \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + 2NaBr$$

VI - MỘT SỐ DẪN XUẤT HALOGEN TIÊU BIỂU

1. Dẫn xuất monohalogen

a) Metyl bromua, CH_3Br

Metyl bromua là một chất khí độc, không tan trong nước, tan nhiều trong metanol và etanol. Metyl bromua được sử dụng làm thuốc sát trùng như dùng làm thuốc xông hơi để trừ mọt trong các kho chứa lương thực hay dùng làm chất khử trùng cho các kho chứa hàng của tàu biển.

Trong tổng hợp hữu cơ, metyl bromua được dùng làm tác nhân metyl hoá.

b) Metyl clorua, CH_3Cl

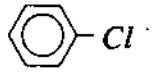
Metyl clorua là chất khí không màu. Metyl clorua được điều chế bằng cách clo hoá trực tiếp metan, phản ứng thường cho một hỗn hợp sản phẩm.

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2, h\nu} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} HCCl_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CCl_4$$

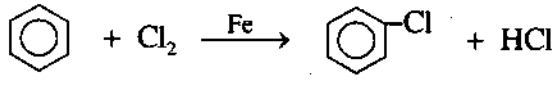
Metyl clorua tinh khiết có thể được điều chế bằng cách cho metanol tác dụng với hiđro clorua ở áp suất cao.

$$CH_3OH + HCl \xrightarrow{p_{cao}} CH_3Cl + H_2O$$

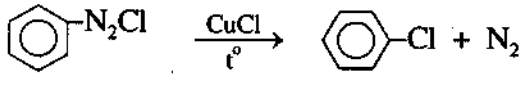
Metyl clorua được dùng làm chất sinh hàn trong công nghiệp đông lạnh, làm dung môi và tác nhân metyl hoá.

c) Clobenzen hay clorobenzen,  *Cl*

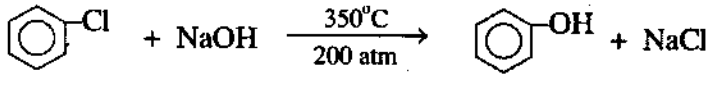
Clobenzen là một chất lỏng có nhiệt độ sôi 132°C. Clobenzen có thể được điều chế trực tiếp khi clo hoá benzen với xúc tác Fe hay $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $AlCl_3$.



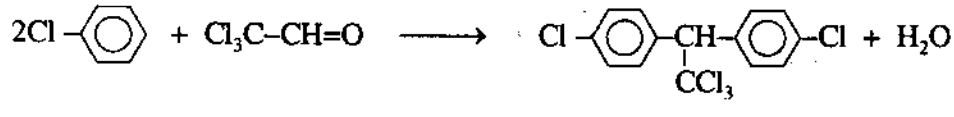
Cũng có thể điều chế clobenzen từ muối điazoni thơm :



Clobenzen bị thuỷ phân trong điều kiện khắc nghiệt.



Clobenzen dùng để điều chế phenol, anilin, *p*-điclobenzen, đặc biệt còn được dùng để điều chế thuốc trừ sâu DDT.



Clobenzen Cloral *p,p'*-Điclođiphenyltricloetan (DDT) hay 1,1,1-triclo-2,2-bis(*p*-clophenyl)etan

DDT là một loại thuốc trừ sâu được sử dụng rộng rãi trong nông nghiệp từ Đại chiến thế giới lần thứ hai. Nhà hoá học Thụy Sĩ Paul Miller là người đầu tiên phát minh ra DDT. Hiện nay, nhiều nước trên thế giới đã cấm sử dụng DDT vì DDT rất bền và lưu trữ trong môi trường rất lâu. DDT tích luỹ trong dây chuyền thực phẩm, do đó có hại lâu dài đối với sức khoẻ con người.

d) Vinyl clorua (viết tắt là VC), CH_2=CH-Cl

Vinyl clorua là một chất khí và là một monome rất quan trọng trong tổng hợp polime :

$$nCH_2=CH-Cl \xrightarrow{(RO)_2} \left[-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\right]_n$$

Poli(vinyl clorua) (PVC)

Ngoài ra, VC còn đồng trùng hợp với vinyl axetat hoặc vinyl xianua (acrylonitrin) cho các polime khác nhau.

Vinyl clorua có thể được điều chế bằng nhiều cách khác nhau.

+ Từ axetilen :

$$CH\equiv CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2} CH_2=CH-Cl$$

+ Từ etilen. Tiến hành tổng hợp qua hai giai đoạn :

– Giai đoạn 1 : cho etilen tác dụng với Cl_2 với xúc tác Cu.

$$CH_2=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{Cu} ClCH_2-CH_2Cl$$

1,2-Đicloetan

– Giai đoạn 2, tách HCl.

$$ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{500^oC} CH_2=CH-Cl$$

+ Từ etan. Tiến hành qua 2 giai đoạn :

– Giai đoạn 1 : điều chế 1,2-dicloetan

$$CH_3CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3CH_2Cl + HCl$$

$$CH_3CH_2Cl \xrightarrow{KOH/C_2H_5OH} CH_2=CH_2 + HCl$$

$$2HCl + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Cl_2 + H_2O$$

$$CH_2=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{Cu} ClCH_2CH_2Cl$$

– Giai đoạn 2 : tách HCl

$$ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{500^oC} CH_2=CH-Cl + HCl$$

2. Dẫn xuất polihalogen

Các polihalogen có cấu trúc khác nhau và nhiều tính chất khác nhau phụ thuộc vào bản chất, số lượng và vị trí của các nguyên tử halogen trong phân tử.

Sau đây sẽ giới thiệu một số polihalogen có ứng dụng thực tế quan trọng.

a) Các halofom

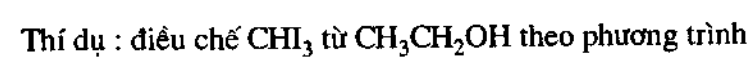
– $CHCl_3$: Clorofom là chất lỏng, không màu, có nhiệt độ sôi là 62°C.

– $CHBr_3$: Bromofom là chất lỏng có nhiệt độ nóng chảy 8,3°C và nhiệt độ sôi 148 – 149°5.

– CHI_3 : Là một chất rắn kết tinh màu vàng, không tan trong nước, nhưng tan trong ancol và ete. Iodofom có tính sát trùng mạnh.

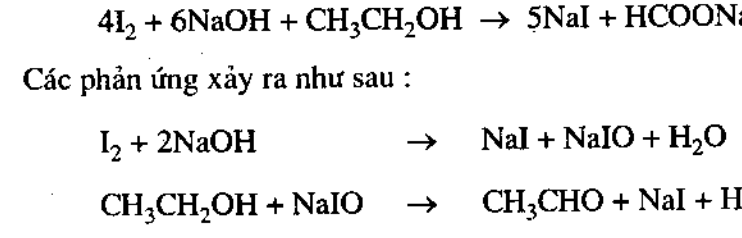
Các halofom được điều chế từ etanol hoặc axetanđehit hoặc axeton... nhờ tác dụng với halogen tương ứng trong môi trường kiềm.

Thí dụ : điều chế CHI_3 từ CH_3CH_2OH theo phương trình tổng quát



$$4I_2 + 6NaOH + CH_3CH_2OH \rightarrow 5NaI + HCOONa + 5H_2O + CHI_3\downarrow$$

Các phản ứng xảy ra như sau :



$$I_2 + 2NaOH \rightarrow NaI + NaIO + H_2O \quad (1)$$

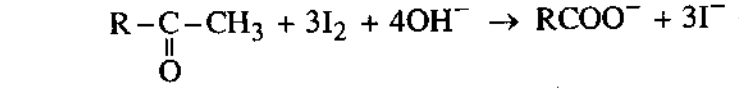
$$CH_3CH_2OH + NaIO \rightarrow CH_3CHO + NaI + H_2O \quad (2)$$

$$CH_3CHO + 3I_2 \rightarrow CI_3\text{–}CHO + 3HI \quad (3)$$

$$CI_3\text{–}CHO + NaOH \rightarrow HCOONa + CHI_3\downarrow \quad (4)$$

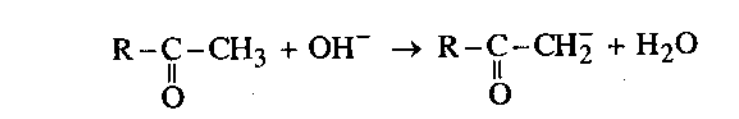
Nếu đi từ axetanđehit CH_3CHO thì chỉ cần phương trình (3) và (4).

Nếu đi từ axeton hay khái quát hoá là metylxeton, chúng ta có phương trình sau :

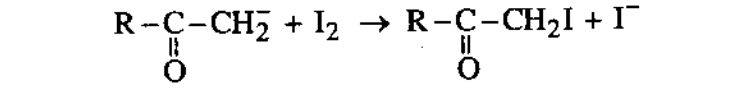


$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3I_2 + 4OH^- \rightarrow RCOO^- + 3I^- + 3H_2O + CHI_3$$

Các phản ứng xảy ra như sau :



$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + OH^- \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2^- + H_2O$$



$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2^- + I_2 \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2I + I^-$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2I + OH^- \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overline{C}HI + H_2O$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overline{C}HI + I_2 \rightarrow R-COCHI_2 + I^-$$

$$RCOCHI_2 + HO^- \rightarrow RCO\overline{C}I_2 + H_2O$$

$$RCOCI_2^- + I_2 \rightarrow RCOCI_3 + I^-$$

$$RCOCI_3 + HO^- \rightarrow R-\overset{\overset{O^-}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CI_3 \rightarrow RCOOH + CI_3^- \rightarrow RCOO^- + CHI_3\downarrow$$

Nếu đi từ axeton thì $RCOO^-$ sẽ là CH_3COO^-.

Các hợp chất có thể sử dụng để điều chế halofom là : etanol, axetanđehit, axeton, axit lactic $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}H-COOH$, axit piruvic $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOH$, axit levulinic $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_2COOH$, trừ etyl axetoaxetat $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOC_2H_5$.

Clorofom cũng được điều chế theo nguyên tắc trên nhưng tác nhân phản ứng có thể thay đổi, thí dụ :

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[Ca(OH)_2]{CaOCl_2} (HCOO)_2Ca + CHCl_3$$

$$CH_3CHO \xrightarrow[KOH]{Cl_2} Cl_3C\text{-}CHO \xrightarrow{KOH} HCOOK + CHCl_3$$

b) Cacbon tetraclorua, CCl_4

Cacbon tetraclorua là một chất lỏng, được điều chế như sau :

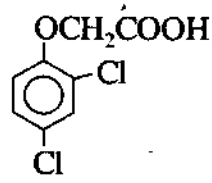
$$CH_4 + 4Cl_2 \xrightarrow{as} CCl_4 + 4HCl$$

$$CS_2 + 3Cl_2 \xrightarrow{SbCl_5} CCl_4 + S_2Cl_2$$

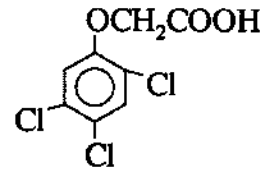
Cacbon tetraclorua là chất không cháy khi tiếp xúc với lửa, bền với không khí và ánh sáng. Nó được sử dụng làm dung môi và chất chống cháy.

c) Một số dẫn xuất điclo, triclo và tetraclo

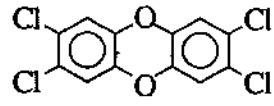
Đó là 2,4-D ; 2,4,5-T và đioxin.



Axit 2,4-điclophenoxyaxetic
(2,4-D)



Axit 2,4,5-triclophenoxyaxetic
(2,4,5-T)



2,3,7,8-Tetraclođibenzo-*p*-đioxin

(Đioxin hay TCDD)

2,4-D và 2,4,5-T là những chất diệt cỏ mạnh. Chất độc màu da cam là hỗn hợp 50/50 của hai chất 2,4-D và 2,4,5-T có tạp chất đioxin được hoà tan trong các dung môi hữu cơ. Trước kia, khi rải xuống đồng ruộng và rừng núi miền Nam nước ta, quân đội Mĩ đã dùng hỗn hợp trên (không pha loãng) với lượng trung bình là 28,06 lít/ha, tương đương với khoảng 107 mg đioxin.

Chất độc màu da cam có tác dụng diệt cỏ và làm rụng lá cây. Đó là một loại chất độc hoá học chiến tranh. Đioxin được tạo ra khi sản xuất PVC, sơn, giấy, đốt rác củi, rơm, rạ, thuốc trừ sâu, cháy rừng. Đioxin cũng được tạo ra khi sản xuất 2,4,5-T ở nhiệt độ cao quá 280°C. Đioxin bắt đầu phân huỷ ở 700°C và ở trên 1200°C thì bị phân huỷ hoàn toàn. Thời gian bán huỷ là 10 – 12 năm. Đioxin là hoá chất có tính độc cao nhất hiện nay.

d) Hexacloxiclohexan, $C_6H_6Cl_6$

Khi có ánh sáng mặt trời chiếu trực tiếp hoặc ánh sáng tử ngoại và đun nóng ở nhiệt độ khoảng 50°C, benzen sẽ có phản ứng cộng 6 nguyên tử clo vào vòng cho sản phẩm $C_6H_6Cl_6$.

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow[50^oC]{as} C_6H_6Cl_6$$

Sản phẩm cộng tạo thành là hỗn hợp của 8 đồng phân lập thể. Nhà bác học Thụy Điển Hassel đã đưa ra cấu dạng của 8 đồng phân lập thể của $C_6H_6Cl_6$, các đồng phân này có sự sắp xếp khác nhau về vị trí không gian của các nguyên tử clo trong phân tử. Đó là liên kết trục axial, kí hiệu a, và liên kết biên hay liên kết vành equatorial, kí hiệu e.

Đồng phân α : a a e e e e

Đồng phân β : e e e e e e

Đồng phân γ : a a a e e e

Đồng phân δ : a e e e e e

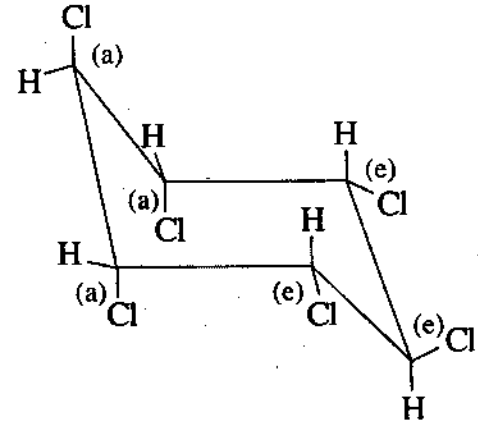
Đồng phân ε : a e e a e e

Đồng phân η : a a e a e e

Đồng phân θ : a e a e e e

Đồng phân ξ : a e a e a e

Trong các đồng phân đó chỉ có đồng phân γ (Gammexane hay Lindan) có tác dụng trừ sâu mạnh và chiếm 10 – 12% hỗn hợp. Hiện nay, thuốc trừ sâu $C_6H_6Cl_6$ đã bị cấm sử dụng vì độc hại và bền trong môi trường đất.



Hình VIII-8. Cấu dạng của đồng phân γ (aaaeee)

3. Dẫn xuất của flo

Trước kia, các dẫn xuất flo của hiđrocacbon kể cả mono- và poliflo ít được nghiên cứu vì khó điều chế. Những năm gần đây, hoá học về các hợp chất cơ flo đã được phát triển mạnh.

a) Phương pháp điều chế

Phản ứng của F_2 với hiđrocacbon toả năng lượng lớn và còn làm phân huỷ hợp chất hữu cơ, làm đứt cả liên kết C–C và C–H.

Thí dụ : $CH_4 + 2F_2 \rightarrow C + 4HF$

$CH_4 + 4F_2 \rightarrow CF_4 + 4HF$

Để khắc phục hiện tượng này, người ta đã chọn các điều kiện phản ứng êm dịu hơn :

– Pha loãng flo trong khí trơ nitơ và cho thoát nhiệt nhanh bằng lưới kim loại (bạc hay đồng...), đồng thời lưới kim loại này cũng làm xúc tác cho phản ứng :

$$C_6H_6 + 9F_2 \xrightarrow[26,5^oC]{Cu} C_6F_{12} + 6HF$$

– Cho phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thấp (–187°C) vì metan rắn nóng chảy ở –184°C, còn flo lỏng sôi ở –188°C. Tuy nhiên phản ứng vẫn nổ mạnh.

– Dùng hợp chất của flo (flo hoá gián tiếp) : người ta thường dùng florua kim loại ở trạng thái hoá trị cao, như CoF_3, CeF_4, MnF_4...

$$2CoF_2 + F_2 \rightarrow 2CoF_3$$

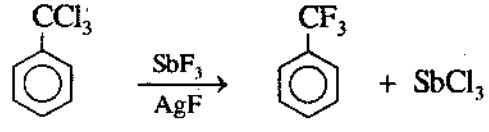
$$CH_4 + 8CoF_3 \rightarrow CF_4 + 8CoF_2 + 4HF$$

$$C_7H_{16} + 32CoF_3 \rightarrow C_7F_{16} + 32CoF_2 + 16HF$$

Có thể dùng hiđro florua HF để thay thế các halogen khác trong phân tử. HF khan là một hoá chất rẻ, dễ kiếm và trong phản ứng này cần dùng xúc tác như $SbCl_5$, CrF_4, SbF_5,...

$$2CCl_4 + 3HF \xrightarrow{SbCl_5} CCl_2F_2 + CCl_3F + 3HCl$$

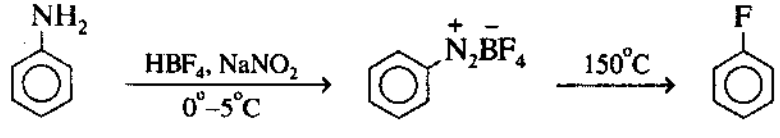
$$2CHCl_3 + 3HF \xrightarrow{SbCl_5} CHClF_2 + CHCl_2F + 3HCl$$



$$CH_3(CH_2)_4CH_2Br + HF \xrightarrow{\text{etylen glicol}} CH_3(CH_2)_4CH_2F + HBr$$

n-Hexyl bromua n-Hexyl florua

Phản ứng thế H trong aren bằng nguyên tử flo gián tiếp qua hợp chất điazoni :



Anilin Florobenzen

b) Tính chất

+ Độ bền : các dẫn xuất flo mà mỗi nguyên tử cacbon chỉ liên kết với 1 nguyên tử flo ($C_5H_{11}F$, $C_6H_5CH_2F$, $FCH_2–CH_2F$) rất không bền, dễ tách ra HF.

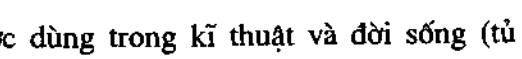
Các dẫn xuất flo có từ 2–3 nguyên tử flo liên kết với 1 nguyên tử cacbon thì đặc biệt trơ và lại không độc, như $C_6H_5CHF_2$, $C_6H_5CF_3$, CF_2Cl_2, CH_3CHF_2...

+ Tính chất sinh hàn : Các hợp chất chỉ chứa nguyên tử flo, clo và cacbon gọi là cloroflorocacbon, viết tắt là CFC, dùng làm chất sinh hàn cho công nghiệp đông lạnh và tác nhân tạo bọt trong sản xuất polime xốp. Chúng còn được gọi là freon.

Freon–11 ($CFCl_3$), freon–12 (CF_2Cl_2), freon–13 (CF_3Cl), freon–21 ($CHCl_2F$), freon–22 ($CHClF_2$), freon–123 ($CHCl_2$–CF_3), freon–114 (F_2ClC–$CClF_2$)

Freon–12 thường được dùng làm tác nhân tạo bọt trong sản xuất polime xốp. Freon–12 dùng làm tác nhân sinh hàn trong máy lạnh. Người ta thay freon–11 bằng freon–123 dùng trong sản xuất chất dẻp xốp và thay freon–12 bằng freon–22 dùng trong tủ lạnh hay công nghiệp lạnh.

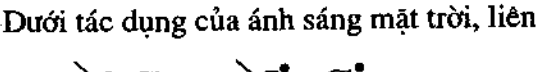
Điều chế freon–12 :



$$3CCl_4 + 2SbF_3 \rightarrow 3CF_2Cl_2 + 2SbCl_3$$

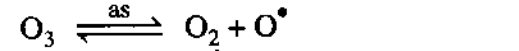
Freon được dùng trong kĩ thuật và đời sống (tủ lạnh, mĩ phẩm, sơn, tẩy, rửa). Chúng rất trơ với tác nhân hoá học và lí học.

Nếu freon khuếch tán vào tầng đối lưu, chúng sẽ gây ra hàng loạt phản ứng phá huỷ tầng ozon. Dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời, liên kết cacbon–clo bị đứt ra :

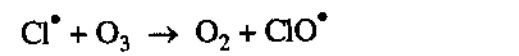


$$\rangle C\text{–}Cl \rightarrow \rangle C^{\bullet} + Cl^{\bullet}.$$

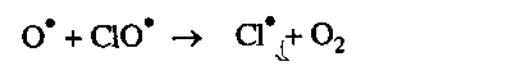
Gốc clo này phân huỷ tầng ozon bằng phương pháp dây chuyền :



$$O_3 \overset{as}{\rightleftharpoons} O_2 + O^{\bullet}$$

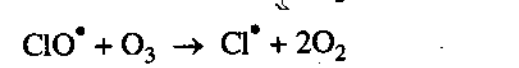


$$Cl^{\bullet} + O_3 \rightarrow O_2 + ClO^{\bullet}$$



$$O^{\bullet} + ClO^{\bullet} \rightarrow Cl^{\bullet} + O_2$$

Hoặc

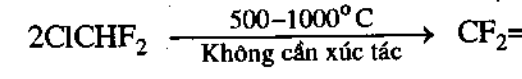


$$ClO^{\bullet} + O_3 \rightarrow Cl^{\bullet} + 2O_2$$

c) Chất tiêu biểu

CF_2=CF_2 : Tetrafloetilen

Là một chất khí ở điều kiện thường, có nhiệt độ nóng chảy –142,5°C và nhiệt độ sôi –76,3°C. Tetrafloetilen được điều chế trong công nghiệp bằng cách nhiệt phân clođiflometan $ClCHF_2$.



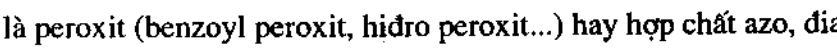
$$2ClCHF_2 \xrightarrow[\text{Không cần xúc tác}]{500-1000^{\circ}C} CF_2=CF_2 + 2HCl$$

Tetrafloetilen là một monome, có thể được trùng hợp bằng nhiệt hoặc trùng hợp huyền phù hay nhũ tương cho polime là politetrafloetilen, còn gọi là teflon.

$$nCF_2{=}CF_2 \longrightarrow [-CF_2-CF_2-]_n$$

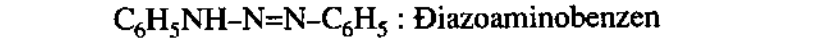
Phản ứng trùng hợp khối phát nhiệt mạnh nên ít được sử dụng. Người ta hay trùng hợp trong nhũ tương ở nhiệt độ 70 – 80°C, áp suất 40 – 100 atm với chất xúc tác tạo gốc là peroxit (benzoyl peroxit, hiđro peroxit...) hay hợp chất azo, điazo.

Thí dụ :



$C_6H_5NH{-}N{=}N{-}C_6H_5$: Điazoaminobenzen

$NC{-}C(CH_3)_2N{=}N(CH_3)_2CN$: AIBN ; α,α'-Azobisisobutironitrin



$C_2H_5OOCC(CH_3)_2N{=}N(CH_3)_2CCOOC_2H_5$: Đietyl este của axit azođiisobutiric

Trùng hợp nhũ tương thì nhiệt phản ứng được giải phóng nhanh, tránh được quá trình phân tích sản phẩm polime.

Cũng có thể trùng hợp huyền phù trong nước ở nhiệt độ 55°C, áp suất 7,5 – 25atm với chất kích thích là peroxit.

Teflon là polime nhiệt dẻo, có tính bền cao với các dung môi và các chất hoá học có tính ăn mòn. Teflon mềm dẻo trong giới hạn nhiệt độ rộng (từ –190°C đến +300°C) và có tỉ khối lớn nhất trong các polime : 2,2 – 2,3 kg/cm^3. Teflon có độ bền kéo là 245 – 315 kg/cm^2, bền nhiệt ở 130°C, hấp thụ nước rất ít. Teflon là polime nhiệt dẻo nhưng lại có nhiệt độ mềm hoá cao đến 327°C. Ở nhiệt độ cao hơn 300°C, teflon bắt đầu thăng hoa, không nóng chảy, phân tích chậm cho monome và một lượng nhỏ dẫn xuất flo ở thể khí. Teflon bền với các tác nhân hoá học vượt tất cả các vật liệu polime (tự nhiên và tổng hợp), có tính bền với môi trường cao hơn cả vàng và platin. Teflon được phủ lên các đồ gia dụng như chảo, nồi, xoong để chống dính và làm lớp lót trong các điện trở.

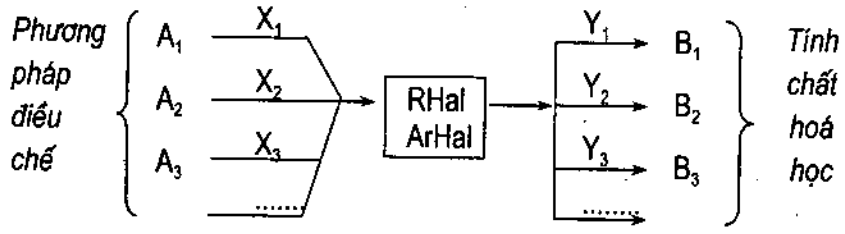
Câu hỏi ôn tập

1. Tìm các đồng phân cấu tạo ứng với các công thức phân tử, gọi tên theo danh pháp IUPAC đồng thời phân biệt bậc của các dẫn xuất halogen sau đây.

   a) C_4H_9Br b) $C_5H_{11}Cl$

   c) C_4H_8Cl d) C_7H_7Br

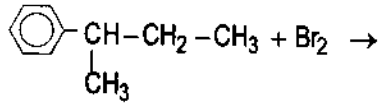
2. Hãy hoàn thành sơ đồ tổng kết chương dẫn xuất halogen sau bằng cách thay các kí hiệu (A, B, X, Y) bởi các công thức tổng quát

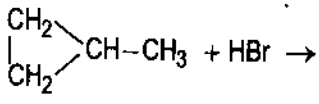


với A_1, A_2, A_3... là chất đầu, B_1, B_2, B_3 là các sản phẩm, còn X_1, X_2, X_3, Y_1, Y_2, Y_3 là các tác nhân phản ứng.

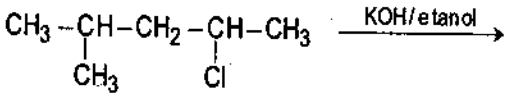
3. Cho các phản ứng :

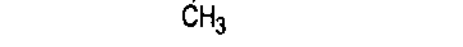
a) $CH_3-CH=CH_2 + HBr \rightarrow$

b) 

c) 

d) $CH_3CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{\text{dd NaCl}}$

e) 

f) 

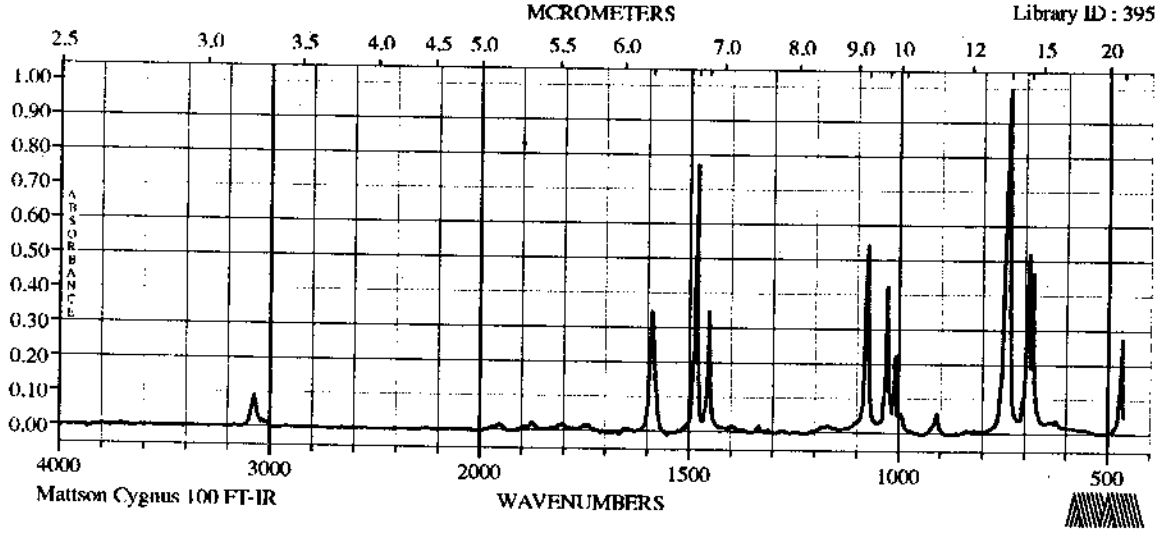
Hãy bổ sung các điều kiện để hoàn thành các phản ứng trên và trình bày cơ chế phản ứng (a) (b) (c) và (e).

4. Lấy 2 đồng phân threo-2,3-đibrombutan và erythro-2,3-đibrombutan cho tác dụng với Zn trong axeton. Hãy tìm các sản phẩm được tạo ra và cho biết cấu hình của các sản phẩm đó, đồng thời gọi tên theo hệ thống R, S của các chất đồng phân đầu và biểu diễn bằng công thức Fise rồi chuyển sang Newman (qua công thức phối cảnh).

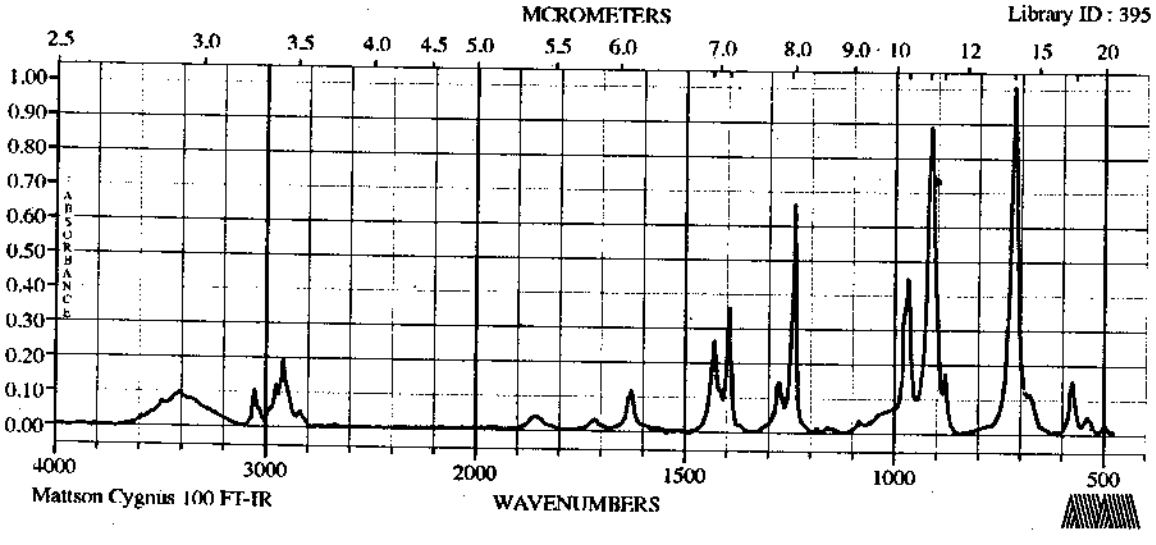
5. Cho *cis*-but-2-en và *trans*-but-2-en tác dụng với Br_2. Hãy tìm các sản phẩm và biểu diễn bằng công thức Fisơ và Newman.

6. Hãy phân tích phổ của brombenzen có phổ đồ hồng ngoại (A) và anlyl clorua có phổ đồ hồng ngoại (B).

A



B



TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hendrickson – Cram – Hammond. *Organic chemistry*, Mc Graw–Hill, Tokyo, Japan, 1970.
2. V.M. Potapov, *Stereochemistry*, Mir. Moscow, 1978.
3. Dudley, H.Williams, Ian Fleming, *Spectroscopic methods in organic chemistry*. Mc Graw–Hill, UK, 1980.
4. Pretsch, Clerc, Seibl, Simon, *Tables of spectral data for structure determination of organic compounds*, Springer–Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, 1983.
5. Morrison and Boyd, *Organic chemistry*, Prentice–Hall International Editions, 1992.

Chương IX
HỢP CHẤT CƠ – NGUYÊN TỐ

§1. KHÁI QUÁT

Hoá học hữu cơ cổ điển là hoá học của các nguyên tố hữu cơ "organogen" cacbon, hiđro, oxi, nitơ, lưu huỳnh, clo, brom, iot và photpho ở dạng este của axit photphoric.

Hợp chất cơ – nguyên tố là những hợp chất hữu cơ mà trong phân tử của nó có chứa liên kết trực tiếp giữa nguyên tử cacbon với nguyên tử của các nguyên tố khác trong bảng hệ thống tuần hoàn Menđeleep, trừ các nguyên tố hữu cơ "organogen" (C, H, O, N, S, Cl, Br, I) và các khí trơ. Ngày nay, Hoá học các hợp chất cơ – nguyên tố được coi như sự tổ hợp hai ngành Hoá học vô cơ và Hoá học hữu cơ. Viện sĩ Netsmayanop (Nesmeyanov) đã cho rằng "Hoá học của các hợp chất cơ – nguyên tố là đại lục thứ ba của Hoá học mà hai đại lục kia là Hoá học vô cơ và Hoá học hữu cơ".

I - PHÂN LOẠI

Hoá học cơ – nguyên tố là ngành Hoá học các hợp chất hữu cơ của tất cả các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn Menđeleep, từ các nguyên tố chuyển tiếp đến các nguyên tố không chuyển tiếp, từ các nguyên tố kim loại đến các nguyên tố phi kim, từ các nguyên tố kim loại kiềm, kiềm thổ đến các kim loại quý hiếm, v.v...

Sau đây chúng ta sẽ điểm qua các nguyên tố từ nhóm I đến nhóm VII trong bảng hệ thống tuần hoàn có khả năng tạo ra các hợp chất cơ – nguyên tố.

– Nhóm I, gồm các kim loại kiềm như liti, natri, kali...

Thí dụ : C_4H_9Li, $C_6H_5CH_2Na$, $CH_2{=}CH{-}Li$, $HC{\equiv}C{-}Na$.

– Nhóm II gồm có beri, magie, canxi, bari, kẽm, thuỷ ngân và cađimi. Có hai dạng R_2Me và RMeHal.

Thí dụ : $(CH_3)_2Be$, RMgHal, R_2Hg, R_2Zn, CHCl=CHHgCl, $(CH_3CH_2CH_2)_2Cd$.

– Nhóm III gồm bo và nhôm, thí dụ :

$(RCH_2CH_2)_3B$, $RAlH_2$, R_2AlH, R_3Al, $RAlCl_2$, R_2AlCl, $RCH_2CH_2BCl_2$.

– Nhóm IV gồm có silic, gemani, thiếc và chì, thí dụ :

Hợp chất cơ-silic : $RSiH_3$, R_2SiH_2, R_3SiH, R_4Si, $(CH_3)_3SiOH$, $(CH_3)_3SiNH_2$

Hợp chất cơ-gemani : $RGeH_3$, R_2GeH_2, R_3GeH, R_4Ge, $RGeCl_3$, R_2GeCl_2, R_3GeCl.

Hợp chất cơ-thiếc : $RSnH_3$, R_2SnH_2, R_3SnH, R_4Sn, $RSnCl_3$, R_2SnCl_2, R_3SnCl.

Hợp chất cơ-chì : $R–PbH_3$, R_2PbH_2, R_3PbH, R_4Pb, $RPbCl_3$, R_2PbCl_2, R_3PbCl.

– Nhóm V gồm có photpho, asen, stibi và bitmut, thí dụ :

Các hợp chất cơ-photpho : RPH_2, R_2PH, R_3P, $RPCl_2$, R_2PCl, $RPCl_4$, R_2PCl_3, R_3PCl_2, R_4PCl, R_5P.

Các hợp chất cơ-asen : $RAsH_2$, R_2AsH, R_3As, $RAsCl_2$, R_2AsCl, $RAsCl_4$, R_2AsCl_3, R_3AsCl_2, R_4AsCl, R_5As, $(CH_3)_3As$, $Cl–CH=CH–AsCl_2$, $(C_6H_5)_2AsCl$, $(CH_3)_2As(=O)ONa$

Các hợp chất cơ – antimon (hay cơ – stibi) : $RSbH_2$, R_2SbH, R_3Sb, $RSbCl_2$, R_2SbCl, $RSbCl_4$, R_2SbCl_3, R_3SbCl_2, R_4SbCl, R_5Sb.

Các hợp chất cơ-bitmut : $RBiHal_2$, R_2BiHal, R_3Bi, R_3BiHal_2, R_4BiHal.

– Nhóm VI gồm lưu huỳnh, selen và telu, thí dụ :

Hợp chất cơ-lưu huỳnh, chủ yếu lưu huỳnh có hoá trị 4 và 6.

$R_2S=CHR'$ $\qquad$ $CH_3-S(=O)-CH_3$, CH_2

Hợp chất cơ-selen : RSeH, RSeHal, R_2Se, $RSeHal_3$, R_2SeHal_2, R_3SeI.

Hợp chất cơ-telu : R_2Te, R_2TeHal_2, $RTeHal_3$, R_3TeHal.

– Nhóm VII, chủ yếu là hợp chất cơ-flo : $ArCF_3$, R_2CF_2, $CF_3–CFH–CFH–CF_2–CF_3$.

Các kí hiệu đã sử dụng ở trên :

R : ankyl, ankenyl, ankinyl

Ar : aryl

Hal : Cl, Br, I, F.

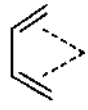
Các nguyên tố chuyển tiếp tạo ra hợp chất cơ – nguyên tố đều là những nguyên tố có lớp vỏ d hay lớp vỏ f đang được làm đầy dở dang không những ở trạng thái tự do mà còn ở trạng thái hợp chất nữa.

Tất cả các nguyên tố chuyển tiếp đều là các kim loại, đa số bền, dẫn nhiệt, dẫn điện tốt. Chúng tạo ra được những hợp chất thuận từ vì có lớp vỏ d được làm đầy một phần, khi tạo hợp chất cơ – kim với các nguyên tố chuyển tiếp sẽ tạo ra liên kết σ giữa cacbon – kim loại.

Các hợp chất cơ – nguyên tố của các kim loại chuyển tiếp chỉ bền trong những điều kiện đặc biệt, các dẫn xuất ankyl thì tương đối bền hơn (như $Ti(CH_2C_6H_5)_4$, $Re(CH_3)_6$).

Các obitan d của các nguyên tố chuyển tiếp dễ tạo phức với các hợp chất hữu cơ giàu điện tử như anken, ankin và aren.

Thí dụ : $(C_8H_{12})_2Rh_2Cl_2$, là phức được tạo ra từ C_8H_{12} (xicloocta-1,5-đien) với kim loại rođi, kí hiệu Rh.

hoặc  Me, là một kiểu phức chất của but-1,3-đien với kim loại Me.

Bảng IX-1. **Đặc điểm cấu tạo của một số nguyên tố chuyển tiếp**

Số thứ tự trong Bảng HTTH	Chu kì	Tên nguyên tố	Kí hiệu nguyên tố	Cấu trúc electron	Bán kính nguyên tử (Å)	Độ âm điện (eV)
22	4	Titan	Ti	$3d^24s^2$	1,47	1,5
23		Vanađi	V	$3d^34s^2$	1,34	1,8
24		Crom	Cr	$3d^44s^2$	1,30	1,6
25		Mangan	Mn	$3d^54s^2$	1,35	1,5
26		Sắt	Fe	$3d^64s^2$	1,26	1,8
27		Coban	Co	$3d^74s^2$	1,25	1,8
28		Niken	Ni	$3d^84s^2$	1,24	1,8
41	5	Niobi	Nb	$4d^45s^1$	1,46	1,6
42		Molipđen	Mo	$4d^55s^1$	1,39	1,8
43		Tecnexi	Te	$4d^55s^2$	1,36	1,9
44		Ruteni	Ru	$4d^75s^1$	1,34	2,2
45		Rođi	Rh	$4d^85s^1$	1,34	2,3
46		Paladi	Pd	$4d^{10}5s^0$	1,37	2,2
73	6	Tantan	Ta	$4f^{14}5d^36s^2$	1,49	1,5
74		Vonfam	W	$4f^{14}5d^46s^2$	1,41	1,7
75		Reni	Re	$4f^{14}5d^56s^2$	1,37	1,9
76		Osimi	Os	$4f^{14}5d^66s^2$	1,35	2,2
77		Iriđi	Ir	$4f^{14}5d^76s^2$	1,36	2,2
78		Platin	Pt	$4f^{14}5d^96s^1$	1,39	2,3

Bảng IX-2. **Tên gọi của những hiđrua nền một nhân**

Công thức	Tên gọi	Công thức	Tên gọi	Công thức	Tên gọi
BH_3	Boran	NH_3	Azan	OH_2	Oxiđan
SiH_4	Silan	PH_3	Photphan	SH_2	Sunfan
GeH_4	Geman	AsH_3	Asan	SeH_2	Selan
SnH_4	Stannan	SbH_4	Stiban	TeH_2	Tenban
PbH_4	Plumban	BiH_3	Bitmutnan	PoH_2	Polan

II - DANH PHÁP CÁC HỢP CHẤT CƠ - NGUYÊN TỐ

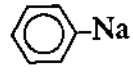
Hợp chất cơ – nguyên tố được gọi tên theo hai nhóm : Hợp chất cơ – kim và hợp chất cơ – phi kim.

1. Danh pháp hợp chất cơ – kim, RMe và RMeHal

a) Đối với hợp chất cơ – kim hoàn toàn, RMe

Tên của hợp chất cơ – kim hoàn toàn là tổ hợp của tên gốc hiđrocacbon R và tên kim loại Me.

Thí dụ :

$CH_3CH_2CH_2CH_2$–Li, 

n-Butyl liti — Phenyl natri

$(CH_3CH_2)_2Mg$, $(CH_3CH_2)_2Cd$

Đietyl magie — Đietyl cađimi

$(CH_3)_3Al$, CH_2=CH–CH_2–Li

Trimetyl nhôm — Anlyl liti

CH_2=CH–Li

Vinyl liti

b) Đối với hợp chất cơ – kim hỗn tạp, RMeHal

Hợp chất cơ – kim hỗn tạp là hợp chất trong đó kim loại vừa liên kết với cacbon vừa liên kết với phi kim thì tên của nó được gọi theo tên của muối.

Thí dụ :

CH_3HgCl ,	CH_3MgCl
Metyl thuỷ ngân clorua	Metyl magie clorua
CH_3CdCl,	C_6H_5MgBr
Metyl cađimi clorua	Phenyl magie bromua

2. Danh pháp hợp chất cơ – phi kim

Các hợp chất cơ – phi kim mà nguyên tử phi kim chỉ liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon của gốc hiđrocacbon hay hiđro hoặc halogen... được gọi theo tên của những dẫn xuất hiđrua tương ứng, như PH_3 là photphin hay photphan ; AsH_3 là asin hay asan ; BH_3 là boran, B_2H_6 là điboran ; SiH_4 là silan,...

Photpho thường có nhiều trạng thái oxi hoá (–3 đến +5), vì vậy trong các hợp chất của photpho cũng có nhiều tên gọi khác nhau.

Những thí dụ từ sự thế nguyên tử hiđro trong photphin PH_3 :

CH_3PH_2 : Metylphotphin

$CH_3CH_2PHCH_3$: Etylmetylphotphin

$(C_6H_5)_3\underset{\underset{Br}{|}}{P}CH_2C_6H_5$: Benzyl triphenyl photphoni bromua

$(C_6H_5)_3P$: Triphenylphotphin ; $(CH_3CH_2O)_3P$: Trietyl photphit

$(C_6H_5O)_3\overset{+}{P}CH_3\overset{-}{I}$: Metyl triphenoxyphotphoni iođua

$(CH_3CH_2O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-CH_3$: Đietyl metyl photphonat

$(CH_3O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}OCH=CCl_2$: Đimetyl (2,2-điclovinyl) photphat

$Cl_3C-\underset{\underset{OH}{|}}{C}H-\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OCH_3)_2$: Đimetyl (2,2,2-triclo-1-hiđroxietyl) photphonat

$H_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-OH$: Axit hipophotphorơ

$H\underset{\underset{O}{\|}}{P}-(OH)_2$: Axit photphorơ ; $(HO)_3P=O$: Axit photphoric

$R_3P=O$: Photphin oxit ; $R_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-OH$: Axit photphinic

$R\underset{\underset{O}{\|}}{P}-(OH)_2$: Axit photphonic ; $(RO)_3P$: Photphit ; $O=P(OR)_3$: Photphat

Tương tự P trong hợp chất với hiđro là photphin PH_3, các hợp chất hiđro của asen cũng là asin AsH_3.

Thí dụ :

CH_3AsH_2 : Metylasin ; $(CH_3CH_2)_2AsH$: Đietylasin

$(C_6H_5)_3As$: Triphenylasin ; CH_3AsCl_2 : Metylđicloasin

$(C_6H_5)_2AsCl$: Điphenylcloasin.

Ngoài ra, các hợp chất cơ – nguyên tố nói chung còn có những tên riêng. Chẳng hạn như các dẫn xuất hiđrua của bo, thiếc, silic được gọi là boran, stannan và silan.

Các hiđrua bo : BH_3, RBH_2, R_2BH.

Boran là BH_3 còn điboran là B_2H_6.

Thí dụ :

$(CH_3CH_2)_3B$ — Trietylboran

$\left(CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H\right)_2BH$ — *bis*-(1,2-Đimetylpropyl)boran hay *bis*-3-Metyl-2-butylboran

Tương tự cacbon, hợp chất của silic với hiđro SiH_4, ứng với công thức Si_nH_{2n+2}, giống hiđrocacbon C_nH_{2n+2}.

Thí dụ : $RSiH_3$ là ankylsilan ; CH_3SiH_3 : metylsilan ;

R_2SiH_2 là điankylsilan ; $(CH_3)_2SiH_2$: đimetylsilan ;

R_3SiH là triankylsilan ;

$CH_3Si(CH_2CH_3)_3$: trietylmetylsilan ;

$(CH_3)_4Si$: tetrametylsilan ;

$ClCH_2SiCl_3$: triclo[clometyl]silan.

Khi thay thế các nguyên tử halogen trong các hợp chất cơ – silic bằng các nhóm nguyên tử khác, như –OH, $-NH_2$, v.v... ta sẽ có các tên tương ứng.

Thí dụ : trong hợp chất cơ – silic hỗn hợp, khi thay thế nguyên tử halogen bằng nhóm –OH ta có silanol hay ankyl hiđroxisilan :

$(CH_3)_3SiOH$: trimetylsilanol

$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$: điphenylsilanđiol

Khi thay nguyên tử halogen trong hợp chất cơ – silic hỗn hợp bằng nhóm $-NH_2$, ta có silazan hay ankyl silylamin.

$(CH_3)_3SiNH_2$: trimetylsilazan.

III - ĐẶC ĐIỂM CẤU TẠO CỦA HỢP CHẤT CƠ - NGUYÊN TỐ

Chúng ta có thể chia các hợp chất cơ – nguyên tố làm hai loại. Loại thứ nhất là các hợp chất cơ – nguyên tố của các nguyên tố không chuyển tiếp. Đó là các phi kim (như nitơ, oxi, halogen, v.v...) và các kim loại (chủ yếu là các kim loại kiềm và kiềm thổ như Li, Na, K, Mg, Ca, v.v...). Loại thứ hai là các hợp chất cơ – nguyên tố của các nguyên tố chuyển tiếp (chủ yếu ở chu kì 4, chu kì 5, chu kì 6 như titan, vanađi, crom, mangan, sắt, paladi, vonfam, osimi, platin...). Các nguyên tố chuyển tiếp đều là các kim loại và có lớp vỏ d hay vỏ f đang được lấp đầy dở dang. Vì vậy người ta đưa cả các kim loại của phân nhóm phụ nhóm I như Cu, Ag và Au vào loại này.

Cấu tạo của hợp chất cơ – nguyên tố như sau : $>C-Y$. Y là một nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn. Tuỳ thuộc vào độ âm điện của nguyên tố Y mà hợp chất cơ – nguyên tố có thể có những cấu tạo sau :

$$>C^{\delta-} - Y^{\delta+} \quad \text{hoặc} \quad >C : Y$$

(I) (II)

Trường hợp (I) là các liên kết ion, còn (II) là liên kết cộng hoá trị với sự tạo thành cặp electron σ. Các hợp chất cơ – kim mà kim loại là kim loại kiềm, kiềm thổ thì thường có cấu trúc ion. Chúng ít tan trong các dung môi hữu cơ và dễ phản ứng với nước, không khí, v.v...

Bảng IX-3. **Độ âm điện của các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn**

(Thang Pauling, thiết lập năm 1932, đơn vị eV)

Nhóm / *Chu kì*	I_A	II_A	III_B	IV_B	V_B	VI_B	VII_B	VIII_B			I_B	II_B	III_A	IV_A	V_A	VI_A	VII_A	VIII_A
1	**H** 2,2																(H)	**He** –
2	**Li** 1,0	**Be** 1,5											**B** 2,0	**C** 2,5	**N** 3,0	**O** 3,5	**F** 4,0	**Ne** –
3	**Na** 0,9	**Mg** 1,2											**Al** 1,6	**Si** 1,9	**P** 2,2	**S** 2,5	**Cl** 3,0	**Ar** –
4	**K** 0,8	**Ca** 1,0	**Sc** 1,3	**Ti** 1,5	**V** 1,8	**Cr** 1,6	**Mn** 1,5	**Fe** 1,8	**Co** 1,8	**Ni** 1,8	**Cu** 1,9	**Zn** 1,8	**Ga** 1,6	**Ge** 2,0	**As** 2,0	**Se** 2,4	**Br** 2,8	**Kr** –
5	**Rb** 0,8	**Sr** 0,95	**Y** 1,2	**Zr** 1,4	**Nb** 1,6	**Mo** 1,8	**Te** 1,9	**Ru** 2,2	**Rh** 2,3	**Pd** 2,2	**Ag** 1,9	**Cd** 1,7	**In** 1,7	**Sn** 1,8	**Sb** 1,9	**Te** 2,1	**I** 2,5	**Xe** –
6	**Cs** 0,7	**Ba** 0,9	**La** 1,1	**Hf** 1,3	**Ta** 1,5	**W** 1,7	**Re** 1,9	**Os** 2,2	**Ir** 2,2	**Pt** 2,3	**Au** 2,4	**Hg** 2,0	**Tl** 1,8	**Pb** 1,8	**Bi** 1,9	**Po** 2,0	**At** 2,2	**Rn** –
7	**Fr** 0,7	**Ra** 0,9	**Ac** 1,1	**Ku** –	**Ns** –													
	s^1	s^2	d^1	d^2	d^3	$d^5(s^1)$	d^5	d^6	d^7	d^8	$d^{10}(s^1)$	d^{10}	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
Nguyên tố s			Nguyên tố d										Nguyên tố p					

Thí dụ : $HC{\equiv}\overline{C}Na^+$, $(C_6H_5)_3\overline{C}Na^+$, $(C_5H_5^-)_2Ca^{2+}$

Các hợp chất cơ – nguyên tố mà gốc hữu cơ liên kết với nguyên tử kim loại không có độ dương điện lớn hoặc với nguyên tử phi kim bằng liên kết cộng hoá trị hai electron thông thường thì có nhiều tính chất hoá học khác nhau.

Thí dụ : các hợp chất cộng hoá trị loại này như $(CH_3)_3SnCl$, $(CH_3CH_2)_4Pb$.

Có thể dùng độ âm điện của các nguyên tố ở bảng IX-2 để tính mức độ phân cực của liên kết cacbon – nguyên tố.

Thí dụ : Phần trăm ion của các liên kết

C–K : 51,51% ; C–Na : 47,06% ;

C–Si : 13,64% ; C–P : 6,38%.

§2. HỢP CHẤT CƠ - KIM

Hợp chất cơ – kim là hợp chất hữu cơ có chứa liên kết cacbon – kim loại. Kim loại ở đây là kim loại kiềm (Li, K, Na...), kim loại kiềm thổ (Ca, Mg ...) và các kim loại chuyển tiếp (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Ru, Pd, W, Os, Pt...). Các gốc hiđrocacbon liên kết với kim loại là ankyl, ankenyl, ankinyl, aryl...

Hợp chất cơ – kim cũng có 2 loại :

– Hợp chất cơ – kim hoàn toàn, như C_6H_5Na, Na–C≡C–Na

– Hợp chất cơ – kim hỗn hợp, như CH_3CH_2CdCl ; C_6H_5MgCl ,...

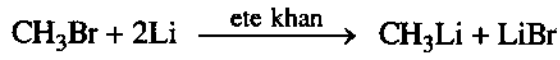
I - PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

1. Tác dụng của kim loại với dẫn xuất halogen

Cho kim loại (như Li, Mg, Zn, Hg...) tác dụng với dẫn xuất halogen là phương pháp phổ biến để điều chế các hợp chất cơ – kim.

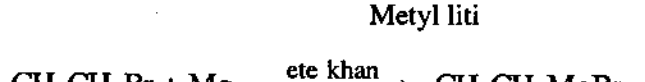
Phản ứng cần thực hiện trong môi trường ete khan (đặc biệt là đietyl ete) và trong khí quyển nitơ hoặc heli hoặc agon vì nước, oxi hoặc ngay CO_2 cũng phản ứng dễ dàng với hợp chất cơ – kim.

Thí dụ :



$$CH_3Br + 2Li \xrightarrow{\text{ete khan}} CH_3Li + LiBr$$

Metyl liti



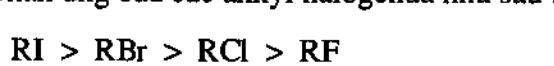
$$CH_3CH_2Br + Mg \xrightarrow{\text{ete khan}} CH_3CH_2MgBr$$

Etyl magie bromua

Khả năng phản ứng của các ankyl halogenua như sau :

$$RI > RBr > RCl > RF$$

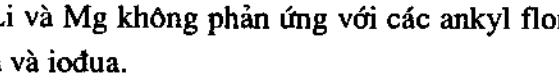
Kim loại Li và Mg không phản ứng với các ankyl florua, còn Zn phản ứng tốt với dẫn xuất bromua và iođua.



$$CH_3CH_2I + Zn_{\text{dư}} \rightarrow CH_3CH_2ZnI$$

Etyl kẽm iođua

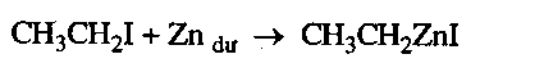
Hoặc :



$$2CH_3CH_2I + 2Zn \rightarrow (CH_3CH_2)_2Zn + ZnI_2$$

Đietyl kẽm

Thuỷ ngân ở dạng hỗn hống với natri dễ phản ứng với dẫn xuất halogen.



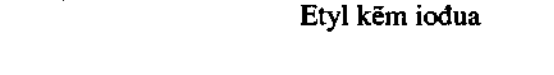
$$2CH_3I + Na/Hg \rightarrow (CH_3)_2Hg + 2NaI$$

Đimetyl thuỷ ngân

2. Tác dụng của hợp chất cơ - kim với muối của kim loại khác

Phương pháp này dùng để tổng hợp các hợp chất cơ – kim khó điều chế trực tiếp hoặc cho hiệu suất thấp.

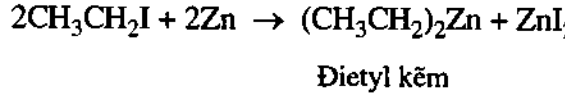
Thí dụ : Điều chế hợp chất cơ – thuỷ ngân từ hợp chất cơ – magie.



$$CH_3CH_2MgCl + HgCl_2 \rightarrow CH_3CH_2HgCl + MgCl_2$$

Etyl thuỷ ngân clorua

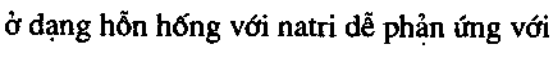
Hoặc điều chế hợp chất cơ – asen từ hợp chất cơ – magie.



$$3C_6H_5MgBr + AsCl_3 \rightarrow (C_6H_5)_3As + 3MgClBr$$

Triphenyl asen

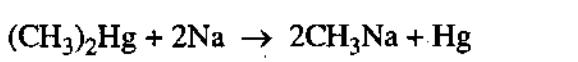
Điều chế hợp chất cơ-cađimi từ cơ – magie :



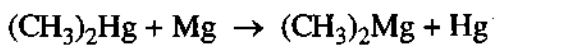
$$2C_6H_5MgBr + CdCl_2 \xrightarrow[40^oC]{\text{benzen}} (C_6H_5)_2Cd + MgBr_2 + MgCl_2$$

3. Thế kim loại trong hợp chất cơ - kim bằng kim loại khác

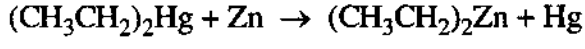
Phương pháp này dùng để tổng hợp các hợp chất cơ – kim có khả năng phản ứng cao từ những hợp chất có khả năng phản ứng kém hơn :



$$(CH_3)_2Hg + 2Na \rightarrow 2CH_3Na + Hg$$



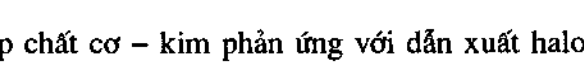
$$(CH_3)_2Hg + Mg \rightarrow (CH_3)_2Mg + Hg$$



$$(CH_3CH_2)_2Hg + Zn \rightarrow (CH_3CH_2)_2Zn + Hg$$

4. Trao đổi halogen với kim loại

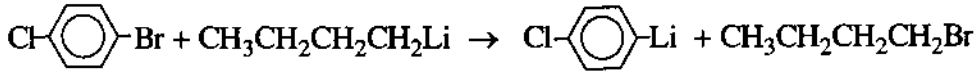
Một số hợp chất cơ – kim phản ứng với dẫn xuất halogen tương đối dễ dàng để trao đổi nguyên tố halogen trong dẫn xuất halogen với kim loại trong hợp chất cơ – kim.



$$RHal + R'Li \rightarrow RLi + R'Hal$$

Phản ứng này được sử dụng khi không dùng được phương pháp trực tiếp điều chế hợp chất cơ – kim từ dẫn xuất halogen và kim loại.

Phản ứng thường dùng để điều chế các hợp chất cơ – liti từ các dẫn xuất halogen có khả năng phản ứng kém như aryl, vinyl và etinyl halogenua. Hiệu suất phản ứng cao khi dùng các halogenua là bromua và iođua.

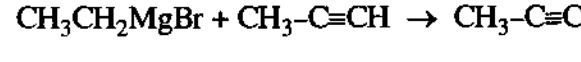


$$Cl\text{-}C_6H_4\text{-}Br + CH_3CH_2CH_2CH_2Li \rightarrow Cl\text{-}C_6H_4\text{-}Li + CH_3CH_2CH_2CH_2Br$$

p-Clophenyl liti

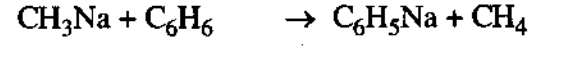
5. Tác dụng của hợp chất cơ - kim với hiđrocacbon có hiđro linh động

Phản ứng này rất thuận lợi để điều chế các hiđrocacbon chưa no, có mạch dài hơn. Các hiđrocacbon có "tính axit" như ank-1-in hoặc xiclopentađien dễ phản ứng với hợp chất cơ – kim. Đó là sự tương tác giữa một axit mạnh (ank-1-in) với muối của axit yếu (etan) :

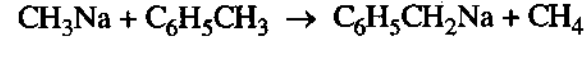


$$CH_3CH_2MgBr + CH_3\text{-}C\equiv CH \rightarrow CH_3\text{-}C\equiv CMgBr + CH_3CH_3$$

Một số thí dụ khác :



$$CH_3Na + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Na + CH_4$$



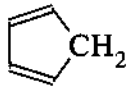
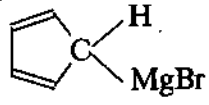
$$CH_3Na + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2Na + CH_4$$

$$C_6H_5Na + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2Na + C_6H_6$$

$$2C_6H_5Na + CH{\equiv}CH \rightarrow Na{-}C{\equiv}C{-}Na + 2C_6H_6$$

$+ C_4H_9Li \rightarrow$

$Li^+ + C_4H_{10}$


$+ CH_3MgBr \rightarrow$

$+ CH_4$

6. Cộng một số hợp chất vào liên kết bội của hiđrocacbon

a) Cộng kim loại và hiđro vào anken

Phản ứng này được sử dụng để điều chế các hợp chất cơ – nhôm.

$$6\,(CH_3)_2C{=}CH_2 + 2Al + 3H_2 \rightarrow 2\left[(CH_3)_2CH{-}CH_2\right]_3Al$$

Isobutilen — Triisobutyl nhôm

b) Cộng kim loại kiềm vào anken

$$C_6H_5CH{=}CHC_6H_5 + 2Na \rightarrow C_6H_5{-}\underset{\underset{Na}{|}}{CH}{-}\underset{\underset{Na}{|}}{CH}{-}C_6H_5$$

Hoặc :

$$2\,(C_6H_5)_2C{=}CH_2 + 2Na \rightarrow (C_6H_5)_2\underset{\underset{Na}{|}}{C}{-}CH_2{-}CH_2\underset{\underset{Na}{|}}{C}(C_6H_5)_2$$

c) Phản ứng của một số kim loại kiềm với aren

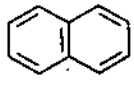
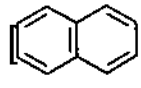
Một số kim loại kiềm có khả năng phản ứng với hiđrocacbon thơm có chứa liên kết π. Hiđrocacbon thơm chiếm lấy electron của kim loại và tạo ra một cặp ion :

$$[C_nH_{2n-6}]^-M^+ \text{ với } n \geq 6.$$

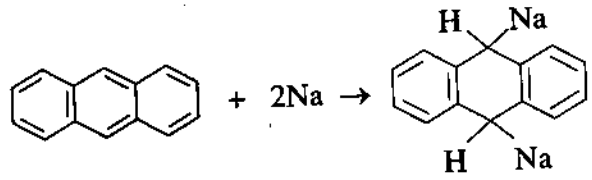
– Benzen chỉ phản ứng với kali

$+ K \rightarrow [C_6H_6]^-K^+$

– Naphtalen có thể phản ứng với natri


$+ Na \rightarrow$

$]^-Na^+$

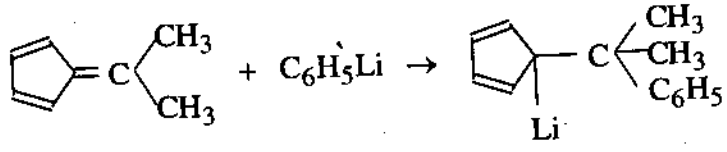
– Anthraxen có thể phản ứng với Li hoặc Na :



d) Phản ứng cộng hợp của hợp chất cơ – kim chứa kim loại kiềm vào anken

Các hợp chất ankyl (thường gặp và cả aryl nữa) của hợp chất kim loại kiềm tác dụng vào liên kết đôi của anken có chứa nhân thơm (a), funven (b) và đien (c) :

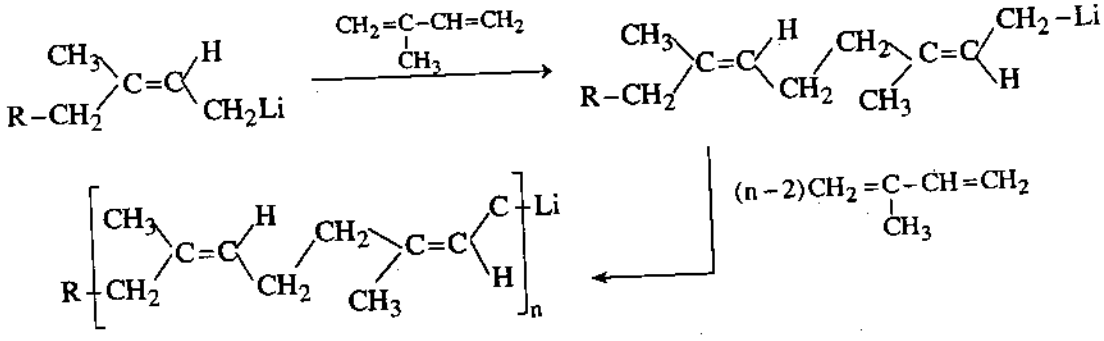
$$(C_6H_5)_2C{=}CH_2 + C_4H_9Li \rightarrow (C_6H_5)_2\underset{\underset{Li}{|}}{C}{-}CH_2C_4H_9 \qquad (a)$$



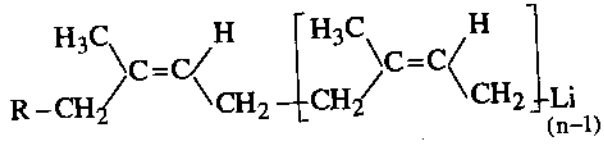
(b)

$$CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2 + RLi \rightarrow RCH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}C\begin{matrix} H \\ CH_2Li \end{matrix} \qquad (c)$$

Trường hợp (c) có thể xảy ra polime hoá và cho sản phẩm là *cis*-poliisopren.



hay



II - ĐẶC ĐIỂM CẤU TẠO VÀ TÍNH CHẤT CHUNG CỦA HỢP CHẤT CƠ – KIM

1. Đặc điểm cấu tạo của hợp chất cơ – kim

Hợp chất cơ – kim có hai dạng cấu tạo sau :

$\rightarrow$C–Me và $\rightarrow$C–Me–Hal

(Hợp chất cơ – kim hoàn toàn hay đơn giản) (Hợp chất cơ – kim hỗn tạp)

Trong đó Me là kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ hoặc những kim loại chuyển tiếp và $\rightarrow$ C là gốc hiđrocacbon. Tuỳ thuộc vào độ âm điện của cacbon (các trạng thái lai hoá khác nhau : sp^3, sp^2, sp...), của kim loại và của halogen (Cl, Br, I) mà hợp chất cơ – kim có thể có những loại liên kết khác nhau.

– Liên kết giữa cacbon và kim loại là liên kết ion.

$$\rightarrow C^-Me^+ \longrightarrow \rightarrow C^- + Me^+ \text{ hay } RMeHal \longrightarrow R^- + \overset{+}{M}eHal$$

Trong các liên kết ion cacbon – kim loại thì cacbon là một đầu âm của lưỡng cực. Đó cũng là cơ sở để chúng ta biết được hướng của nhiều phản ứng của hợp chất cơ – kim. Liên kết cacbon – kim loại gọi là liên kết ion, nó cũng ở mức độ nào đó, chứ không phải liên kết ion hoàn toàn. Kể cả với kim loại mạnh nhất và với cacbon ở trạng thái lai hoá sp có độ âm điện lớn nhất (thí dụ độ âm điện của cacbon lai hoá sp là 3,5, sp^2 là 2,8, còn sp^3 là 2,5). Căn cứ vào độ âm điện của các nguyên tố (bảng IX.3), chúng ta có thể tính toán để đánh giá mức độ liên kết ion giữa cacbon và kim loại như sau :

C_{sp^3} – K	: 51,51%	C_{sp^3} – Al	: 21,95%
C_{sp^3} – Na	: 47,05%	C_{sp^3} – Zn	: 16,28%
C_{sp^3} – Li	: 37,50%	C_{sp^3} – Sn	: 16,28%
C_{sp^3} – Ca	: 37,50%	C_{sp} – Na	: 59,09%
C_{sp^3} – Mg	: 35,00%		

– Liên kết cộng hoá trị : $\rightarrow$C–Me như $(CH_3)_4Pb$, $(CH_3)_2Hg$, $(CH_3)_3Al$...

2. Tính chất chung của hợp chất cơ – kim

Vì có sự ion hoá khác nhau giữa liên kết cacbon – kim loại nên tính chất vật lí và hoá học của hợp chất cơ – kim rất khác nhau. Về mặt hoá học, hợp chất cơ – kim có thể tập hợp thành hai loại phản ứng chính :

a) Hợp chất cơ – kim dễ phản ứng với các hợp chất có nguyên tử hiđro linh động loại HA

$$RMeHal + HA \longrightarrow RH + Me\begin{matrix} A \\ Hal \end{matrix}$$

HA là : H_2O, HHal, R'COOH, R'OH, R'SH, NH_3, $R'NH_2$, R'_2NH, $R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$ ...

$>\overline{C}$ là một cacbanion có tính bazơ mạnh.

b) Phản ứng cộng vào hợp chất có liên kết bội và các hợp chất khác

Hợp chất cơ – kim có khả năng phản ứng cao với oxi, lưu huỳnh, cacbon đioxit, hợp chất cacbonyl (anđehit, xeton), halogenua axit, RCOHal, hợp chất nitrin RC≡N, halogen, Hal_2 và các hợp chất epoxy (như $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2}$ hoặc $\underset{\diagdown O \diagup}{-CH - CH}$ – hoặc $HC(OC_2H_5)_3$)

Trong các phản ứng trên $>\overline{C}$ hay R^- là tác nhân nucleophin.

Hai phản ứng này sẽ được xem xét chi tiết ở các hợp chất cơ – kim cụ thể.

Về tính chất vật lí và hoá học khác, chúng ta dễ dàng nhận thấy như sau :

+ Hợp chất cơ – kim, mặc dù đã được tổng hợp hơn 100 năm nay, nhưng vẫn chưa tách được chúng khỏi dung môi thành các hợp chất bền vững. Chúng bị sonvat hoá rất mạnh bởi dung môi thành phức tinh thể ;

+ Hợp chất cơ – thuỷ ngân đã tổng hợp được gồm hai dạng : RHgHal và R_2Hg. Dạng RHgHal thường là chất rắn tinh thể, còn R_2Hg hay Ar_2Hg lại là những chất lỏng không màu, không cực, dễ bay hơi và rất độc.

Đặc biệt hai loại cực kì độc là $(CH_3)_2Hg$ và CH_3Hg^+. Chúng rất khó phân huỷ, thí dụ nước và oxi của không khí không tác dụng với chúng.

+ Hợp chất cơ – kẽm : các ankyl thấp của kẽm là những chất lỏng, tự bốc cháy trong không khí.

+ Hợp chất cơ – liti : có ở dạng lỏng hoặc rắn dễ nóng chảy. Chúng phản ứng mạnh với oxi của không khí và tự bốc cháy trong khí quyển.

§3. HỢP CHẤT CƠ - MAGIE

Năm 1899, Nhà hoá học Babie (Barbier) người Pháp đã tổng hợp ra hợp chất cơ – magie. Năm 1900, người học trò xuất sắc của ông là Grinha (Grignard) đã đưa ra quy trình tổng hợp hợp chất cơ – magie cho hiệu suất cao đi từ dẫn xuất halogen và magie kim loại trong dung môi ete khan. Hợp chất cơ – magie còn được gọi là thuốc thử Grinha. Dựa trên cơ sở của phản ứng đầu tiên, trong những năm sau đó, Grinha và các cộng sự của ông đã tổng hợp ra hàng chục ngàn hợp chất hữu cơ khác nhau.

Do công lao to lớn đó mà Grinha đã được nhận giải thưởng Nobel hoá học vào năm 1912.

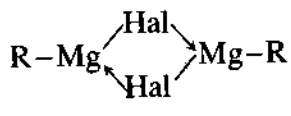
$$RHal + Mg \xrightarrow{\text{ete khan}} \overset{-}{R}\overset{+}{Mg}\overset{+}{Hal}\overset{-}{} \quad \text{hay} \quad \overset{-}{R}\overset{+}{Mg}Hal$$

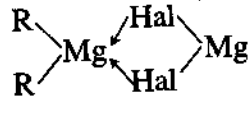
(Hal : Cl, Br, I và khả năng phản ứng : RI > RBr > RCl)

1 - CẤU TRÚC PHÂN TỬ VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

Công thức RMgHal đã được Grinha mô tả, nhưng cấu trúc của nó rất phức tạp. Người ta chưa tách được hợp chất cơ – magie tự do, bền vững ra khỏi dung môi. Điều đó chứng tỏ nó bị solvat hoá rất mạnh bởi dung môi. Rõ ràng ete đóng vai trò như một bazơ Liuyt. Nó solvat hoá hợp chất cơ – magie và tạo phức. Thuốc thử Grinha có một số dạng cân bằng giữa liên kết cộng hoá trị, liên kết ion và liên kết phức. Hợp chất cơ – magie có thể ở dạng monome RMgHal, dạng đime $[RMgHal]_2$ và polime $[RMgHal]_n$. Các dạng cân bằng và chuyển hoá như sau :

$$\underset{\substack{\text{(ankyl magie}\\ \text{halogenua)}}}{2RMgHal} \rightleftharpoons \underbrace{RMg^+ + RMgHal_2^-}_{\substack{\text{(các ion cơ magie}\\ \text{Hal : Cl, Br, I)}}} \rightleftharpoons \underset{\text{(điankyl magie)}}{R_2Mg} + \underset{\text{(magie halogenua)}}{MgHal_2}$$

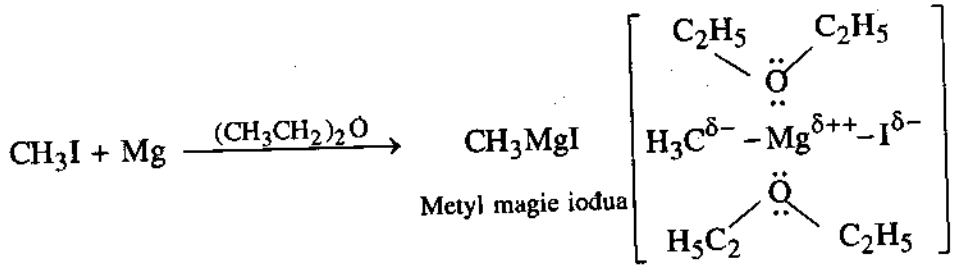




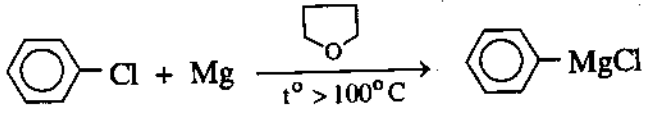
Thuốc thử Grinha có 2 dạng, ngoài dạng hợp chất cơ – magie hỗn hợp RMgHal, còn có dạng R_2Mg được điều chế như sau :

$$R_2Hg + Mg_{\text{dư}} \rightarrow R_2Mg + Hg$$

Trong dung dịch thuốc thử Grinha, ete đã solvat hoá hợp chất cơ – magie, tạo phức như $RMgHal(C_2H_5)_2O$ hoặc $RMgHal.2(C_2H_5)_2O$. Liên kết phức hình thành là do cặp electron tự do của oxi trong ete và obitan trống của magie.



Người ta đã tìm nhiều dung môi để thay thế cho đietyl ete, như tetrahiđrofuran , amin bậc ba $(CH_3)_2N$– , v.v... Các gốc hiđrocacbon trong dẫn xuất halogen là ankyl, ankenyl hay aryl. Các aryl halogenua dùng để điều chế thuốc thử Grinha cho hiệu suất cao là iođua và bromua, còn dẫn xuất clorua đòi hỏi điều kiện khắt khe hơn, thí dụ nhiệt độ phản ứng phải trên 100°C.

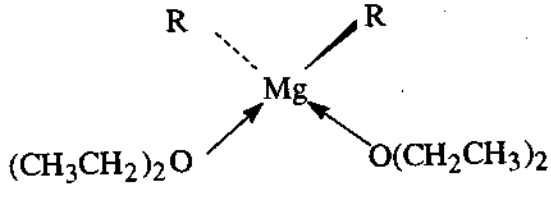


Phenyl magie clôrua

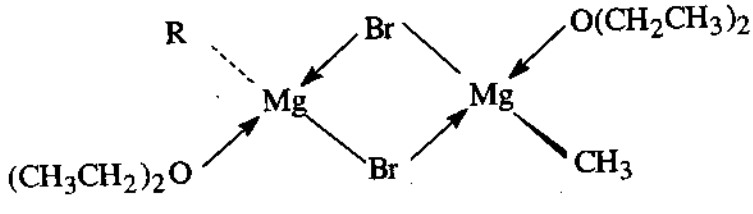
Một số phản ứng khó thực hiện được trong môi trường đietyl ete, người ta phải dùng tetrahiđrofuran (kí hiệu THF) :

$$CH_2{=}CH{-}Br + Mg \xrightarrow{THF} CH_2{=}CH{-}MgBr$$

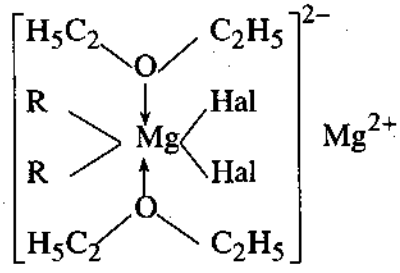
Hợp chất điankyl magie R_2Mg cũng tạo phức với ete :



Ở dạng đime : $[R_2Mg]_2$; $[RMgHal]_2$ cũng tạo phức với ete :



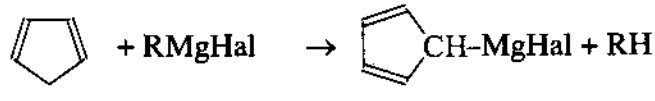
hoặc phức với ete, trong đó magie có số phối trí là 6.



Ngoài các phương pháp thông thường để điều chế hợp chất cơ – kim ở trên, người ta còn dùng phương pháp thế nguyên tử hiđro trong hợp chất hữu cơ bằng một hợp chất cơ – magie để điều chế một hợp chất cơ – magie khác.

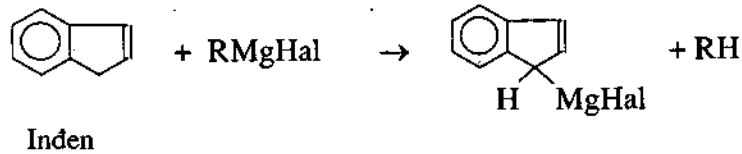
Thí dụ : $HC{\equiv}CH + 2RMgHal \rightarrow HalMgC{\equiv}CMgHal + 2RH$

$HC{\equiv}CH + RMgHal \rightarrow HC{\equiv}C\text{-}MgHal + RH$
(dư)

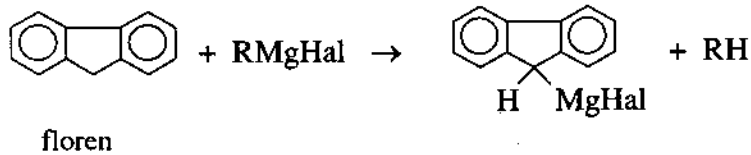


Xiclopenta-1,3-đien

Xiclopenta-1,3-đien có cấu trúc vòng mà hệ liên hợp bị ngăn cách bởi nhóm $-CH_2$. Nhóm metylen này có nguyên tử hiđro linh động dễ tham gia phản ứng dị li.



Inđen



floren

Một số hợp chất hữu cơ có nguyên tử hiđro α hay β linh động như axit cacboxylic, hoặc este của axit cacboxylic cũng được sử dụng để điều chế các hợp chất cơ – magie mới.

Thí dụ : $C_6H_5CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5 + CH_3MgBr \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{MgBr}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + CH_4$

$C_6H_5CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + 2CH_3MgBr \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{MgBr}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OMgBr + 2CH_4$

II - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Vì liên kết $>C^{\delta-} \leftarrow \overset{\delta+}{Mg}Hal$ phân cực mạnh, nên hợp chất cơ – magie có khả năng phản ứng cao. Khả năng phản ứng cao của hợp chất cơ – kim là do đặc tính ion của liên kết cacbon – kim loại.

Mặc dù những hợp chất cơ – liti và cơ – magie chỉ bị ion hoá một phần trong dung dịch ete, nhưng hợp chất này có nhiều tính chất của hợp chất ion : R^-Me^+ chứa cacbanion. Chính vì vậy chúng có khả năng hoà tan kém trong hiđrocacbon và có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi cao.

Các cacbanion R^- là những bazơ mạnh, chúng phản ứng nhanh với hiđro có tính axit yếu như H của nhóm –OH, thậm chí với cả H của nhóm >N–H để tạo ra các bazơ liên hợp (ancolat, v.v...) và hiđrocacbon.

$$RMgHal + R'OH \rightarrow R'\overset{(-)}{O}\overset{(++)}{Mg}\overset{(-)}{Hal} + RH$$

Vì vậy, với các hợp chất cơ – kim cũng như hợp chất cơ – magie không được sử dụng các dung môi proton.

Các hợp chất cơ – kim phản ứng với hầu hết các nhóm chức khác bởi phản ứng thế và cộng.

1. Phản ứng thế

Phản ứng hoá học của hợp chất cơ – magie nói chung là phản ứng thế electrophin. Phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế đơn phân tử hay lưỡng phân tử (S_E1 hay S_E2).

a) Phản ứng với những hợp chất có hiđro linh động

Hợp chất cơ – magie rất dễ tham gia phản ứng với những hợp chất có hiđro linh động.

Những hợp chất có hiđro linh động, kí hiệu là HA, dễ dàng phản ứng với hợp chất cơ – magie. Những hợp chất HA có thể là axit, nước, ancol, amin bậc I và bậc II, amit, mecaptan, amoniac, v.v... Sản phẩm của phản ứng là hiđrocacbon và muối của magie :

$$RMgHal + HA \rightarrow RH + Mg\begin{cases} A \\ Hal \end{cases}$$

• Với H_2O, phản ứng xảy ra mãnh liệt và toả nhiệt

$$RMgHal + HOH \rightarrow RH + HO\text{–}Mg\text{–}Hal$$

- Với ancol : $RMgHal + CH_3OH \rightarrow RH + CH_3O\text{–}Mg\text{–}Hal$
- Với NH_3 : $RMgHal + NH_3 \rightarrow RH + NH_2\text{–}Mg\text{–}Hal$
- Với phenol : $RMgHal + C_6H_5OH \rightarrow RH + C_6H_5OMgHal$
- Với amin : $RMgHal + R'NH_2 \rightarrow RH + R'NH\text{–}Mg\text{–}Hal$
- Với mecaptan : $RMgHal + R'SH \rightarrow RH + R'SMgHal$
- Với các ank-1-in : $RMgHal + CH_3\text{–}C{\equiv}CH \rightarrow RH + CH_3\text{–}C{\equiv}C\text{–}MgHal$

Phản ứng này được áp dụng để xác định định tính và định lượng nguyên tử hiđro linh động trong các hợp chất hữu cơ theo thể tích metan thoát ra và đo độ ẩm của dung môi :

$$CH_3MgI + H_2O \rightarrow CH_4\uparrow + IMgOH$$

Ngoài ra, còn sử dụng CH_3MgI để phân biệt amin các bậc dựa vào lượng CH_4 thu được.

$$RNH_2 + 2CH_3MgI \rightarrow RN(MgI)_2 + 2CH_4$$

Amin bậc I

$$R_2NH + CH_3MgI \rightarrow R_2NMgI + CH_4$$

Amin bậc II

$R_3N + CH_3MgI \not\rightarrow$ không cho CH_4

Amin bậc III

Với axit cacboxylic và axit vô cơ :

$$RMgHal + R'COOH \rightarrow RH + R'COOMgHal$$

$$RMgHal + HZ \rightarrow RH + Mg\begin{cases} Z \\ Hal \end{cases}$$

b) Phản ứng với halogen, dẫn xuất halogen, dẫn xuất ankoxi và muối của kim loại

- Với halogen : sản phẩm là dẫn xuất halogen

$$RMgHal + I_2 \rightarrow RI + I\text{–}Mg\text{–}Hal$$

$$(CH_3)_3CCH_2MgCl + I_2 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2I + IMgCl$$

Neopentyl magie clorua — Neopentyl iodua

• Với dẫn xuất halogen :

Trong phản ứng thế, thuốc thử Grinha RMgHal là tác nhân nucleophin vì có R^-. Thuốc thử Grinha tác dụng với dẫn xuất halogen cho hiđrocacbon :

$$RMgHal + R'Hal \rightarrow RR' + MgHal_2$$

Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2 của phản ứng Vuyêc nhưng rất chậm, phản ứng cần có mặt xúc tác $CoCl_2$. Phản ứng dùng để điều chế các hiđrocacbon cồng kềnh, phức tạp, hoặc có liên kết bội trong phân tử và phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc, đồng thời cho nhiều sản phẩm phụ.

Thí dụ, phản ứng tổng hợp hiđrocacbon no bậc IV :

$$CH_3MgBr + (CH_3)_3CCl \rightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3 + MgBrCl$$

Neopentan

Tổng hợp hiđrocacbon có liên kết đôi trong phân tử :

$$CH_3MgBr + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl \rightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 + BrMgCl$$

Metyl magie bromua — Anlyl clorua — But-1-en

Phản ứng trao đổi giữa các dẫn xuất halogen với thuốc thử Grinha để tổng hợp các hợp chất cơ – kim hoặc cơ – phi kim tương ứng.

$$2RMgCl + SnCl_4 \rightarrow R_2SnCl_2 + 2MgCl_2$$

$$2CH_3CH_2MgBr + SiCl_4 \rightarrow (CH_3CH_2)_2SiCl_2 + 2MgBrCl$$

• Với dẫn xuất ankoxy :

Phản ứng của hợp chất cơ – magie với etyl orthofomiat cho axetal của anđehit và sau khi thuỷ phân cho anđehit.

$$CH_3CH_2MgCl + H-C\begin{cases}O-C_2H_5\\O-C_2H_5\\O-C_2H_5\end{cases} \rightarrow CH_3CH_2CH\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + C_2H_5OMgBr$$

Etyl orthofomiat — Axetal

$$\downarrow +H_2O$$

$$CH_3CH_2CHO + 2C_2H_5OH$$

Anđehit propionic

Hoặc : $RMgHal + RC(OR')_3 \rightarrow R_2C(OR')_2 + R'OMgHal$

(Xetal của xeton)

• Với muối của kim loại :

$$2RMgHal + HgCl_2 \rightarrow R_2Hg + 2Mg(Hal)Cl$$

Dạng chung : $2RMgHal + MeHal_2 \rightleftharpoons R\text{–}Me\text{–}R + 2MgHal_2$

Phản ứng xảy ra với Mg dương điện hơn kim loại Me.

Kim loại Me là Cu, Hg, Cd, Si, Sn, Zn...

$4RMgCl + SnCl_4 \rightarrow R_4Sn + 4MgCl_2$, hoặc $2RMgCl + SnCl_4 \rightarrow R_2SnCl_2 + 2MgCl_2$

2. Phản ứng cộng

Hợp chất cơ – magie dễ dàng cộng hợp vào các hợp chất có liên kết bội phân cực như hợp chất có nhóm $>C^{\delta+}=O^{\delta-}$, $-C^{\delta+}\equiv N^{\delta-}$, v.v... Tác nhân nucleophin R^- của thuốc thử Grinha R^-Mg^+Hal sẽ tấn công vào cacbon mang điện tích dương.

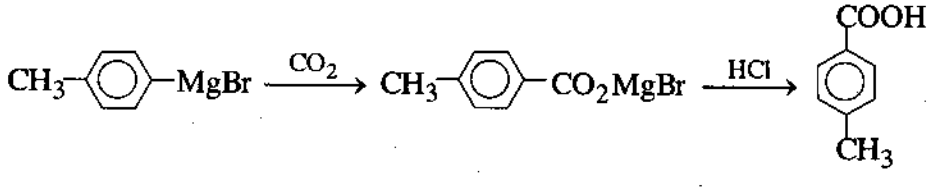
a) Phản ứng với oxi, lưu huỳnh, khí cacbonic, epoxit...

Hợp chất cơ – magie phản ứng với oxi, lưu huỳnh, khí cacbonic và epoxit sẽ tạo ra các liên kết mới là C–O, C–S, C–C.

$$RMgHal \xrightarrow{O_2} ROOMgHal \xrightarrow{RMgHal} 2ROMgHal \xrightarrow{H_2O} ROH$$

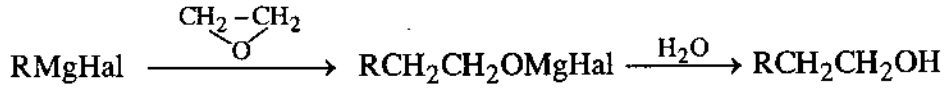
$$ROOMgHal \xrightarrow[-70^oC]{H_3^+O} ROOH + Mg\begin{cases}OH\\Hal\end{cases}$$

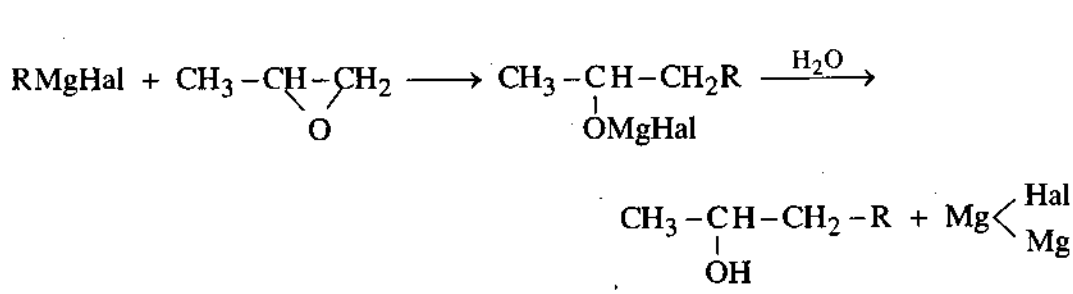
$$8RMgHal \xrightarrow{S_8} 8RSMgHal \xrightarrow{H_3^+O} 8RSH + 8Mg\begin{cases}OH\\Hal\end{cases}$$

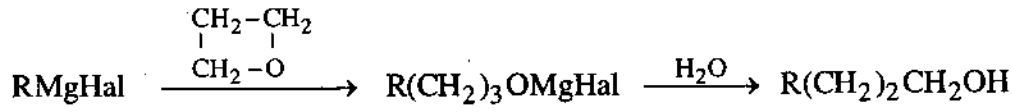


Axit *p*-toluic (hiệu suất 90%)

Hợp chất cơ – magie tác dụng với các epoxit (ete vòng) theo cơ chế S_N2 và khi thuỷ phân cho ancol tăng từ 2 cacbon đến 3 cacbon so với hợp chất cơ – magie ban đầu.

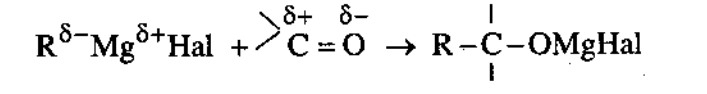




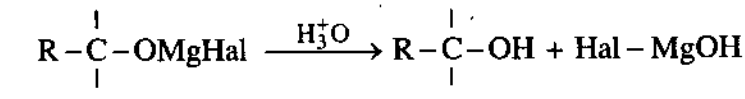


b) Phản ứng với hợp chất cacbonyl và nitrin

Hợp chất cacbonyl và hợp chất cơ – magie phản ứng với nhau theo cơ chế A_N để tạo ra liên kết C–C mới. Phản ứng có dạng tổng quát sau :



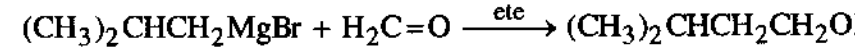
Sau đó thuỷ phân sản phẩm trong môi trường axit cho ancol.



• Với HCHO :

Sản phẩm cho ancol bậc nhất tăng một C.

Thí dụ :



$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OMgBr + H_2O \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2CHCH_2CH_2OH + Mg\begin{matrix}Br\\OH\end{matrix}$$

Ancol isoamylic

• Với các anđehit khác : sản phẩm cho ancol bậc hai.

$$C_6H_5MgBr + CH_3CH_2CHO \xrightarrow[2)\ H_3^+O]{1)\ ete} C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2CH_3$$

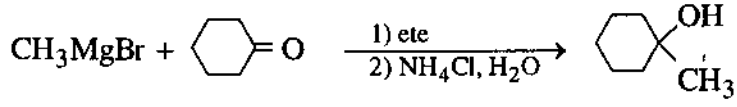
1-Phenylpropan-1-ol

• Với xeton : sản phẩm cho ancol bậc ba.

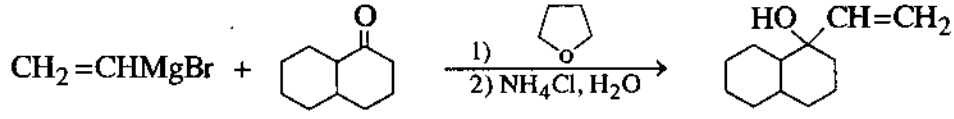
$$CH_3C\equiv CMgBr + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow[2)\ NH_4Cl, H_2O]{1)\ ete} (CH_3)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C\equiv C-CH_3$$

2-Metylpent-3-in-2-ol

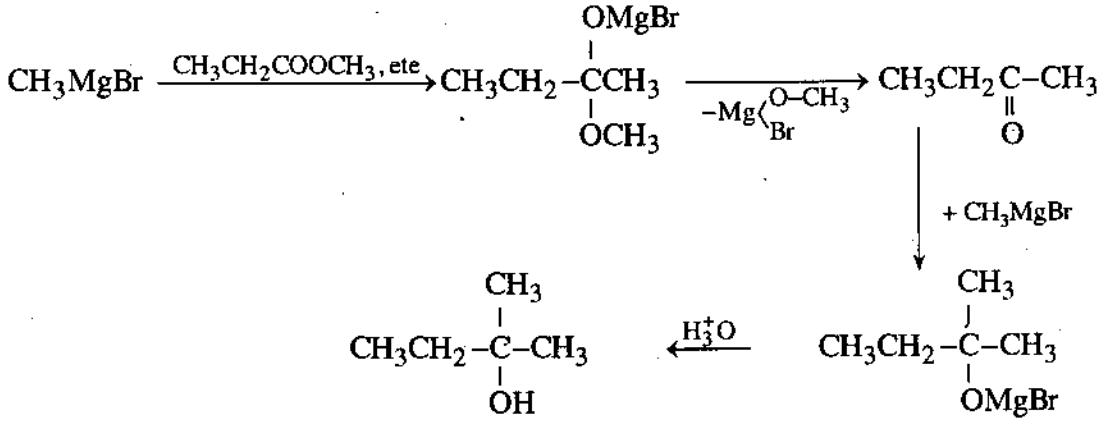
• Với các xeton vòng :



1-Metylxiclohexanol

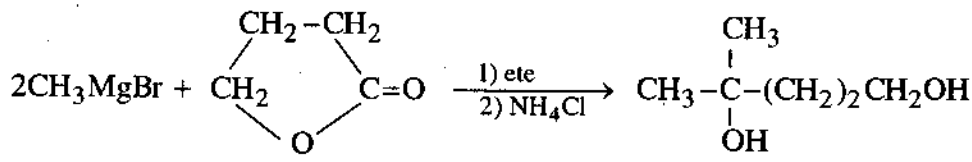


• Với các este :



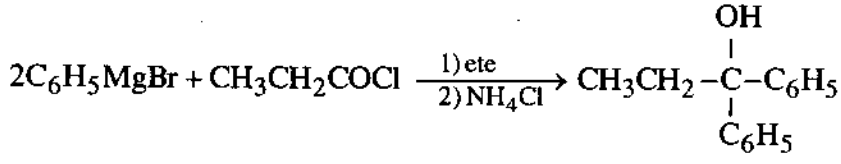
2-Metylbutan-2-ol

• Với lacton (este vòng) :



γ-Butyrolacton 4-Metylpentan-1,4-điol

• Với clorua axit, anhiđrit axit :



(1,1-Điphenylpropan-1-ol)

• Với các dẫn xuất của axit cacboxylic. :

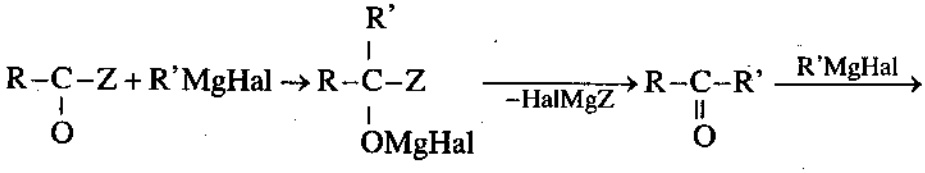
Các dẫn xuất của axit cacboxylic có dạng chung : $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Z$

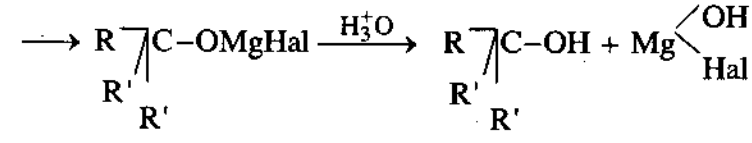
Nếu Z là OR', thì hợp chất là este ;

Z là OCOR, thì hợp chất là anhiđrit axit ;

Z là halogen (Br, Cl), thì hợp chất là halogenua axit.

Phản ứng của hợp chất cơ – magie với các dẫn xuất của axit sau khi thuỷ phân cho ancol bậc III. Riêng các dẫn xuất của axit fomic, như HCOOR, $(HCO)_2O$ và $H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$, thì cho ancol bậc II.





• Với anhiđrit axit :

$$RMgHal \xrightarrow{(R'CO)_2O} R'-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}OMgHal \xrightarrow{H_2O} R'-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}-OH$$

Hợp chất cơ – magie tác dụng với các dẫn xuất của axit (halogenua axit, anhiđrit axit, este) đều qua giai đoạn tạo ra xeton.

Khả năng phản ứng của xeton kém hơn halogenua axit và anhiđrit axit, nhưng mạnh hơn este. Do đó xeton tạo ra từ este lại tiếp tục phản ứng với hợp chất cơ – magie rồi thuỷ phân sẽ cho ancol bậc III. Còn xeton tạo ra từ halogenua axit và anhiđrit axit sẽ tồn tại, nếu tỉ lệ mol các chất phản ứng là 1 : 1.

• Với hợp chất nitrin :

Phản ứng của hợp chất cơ – magie với hợp chất nitrin sau khi thuỷ phân cho sản phẩm xeton :

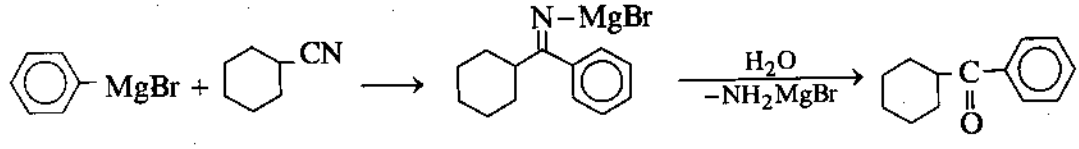
$$RC{\equiv}N + R'MgHal \rightarrow R-\underset{\underset{R'}{|}}{C}=N-MgHal \xrightarrow{H_2O} R-\overset{\overset{R'}{|}}{C}=NH + Mg\begin{matrix}OH\\Hal\end{matrix}$$

Xetimin

Hợp chất imin lại bị thuỷ phân cho xeton.

$$R-\underset{\underset{R'}{|}}{C}=NH + H_2O \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' + NH_3$$

Thí dụ :



Những hợp chất oxo không no có chứa hệ thống liên kết π liên hợp như :

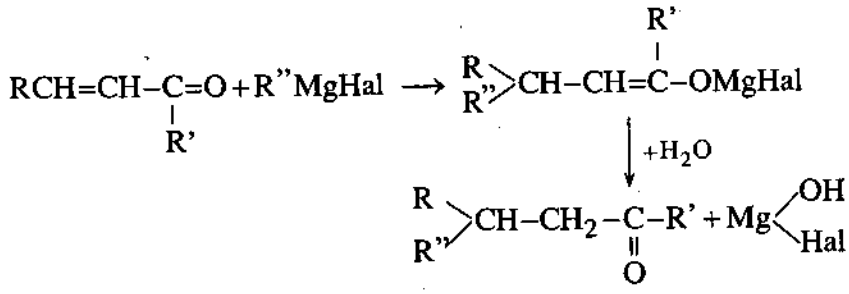
$$-\overset{4}{C}=\overset{3}{C}-\overset{2}{C}=\overset{1}{O}$$

có khả năng phản ứng với hợp chất cơ – magie ở vị trí 1,4 và 1,2.

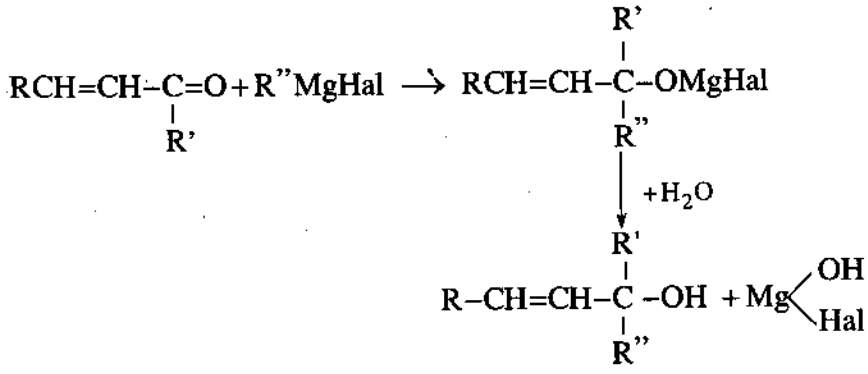
$$CH_3-CH=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=O \xrightarrow[2)\,H_3^+O]{1)\,RMgHal} \underset{\underset{R}{|}}{CH_3CH}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 + CH_3CH=CH-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-OH$$

(cộng 1,4) (cộng 1,2)

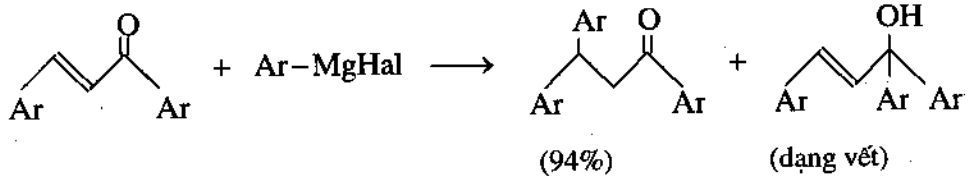
Hợp chất cơ – magie cộng vào vị trí 1,4, sau đó thuỷ phân cho xeton no :



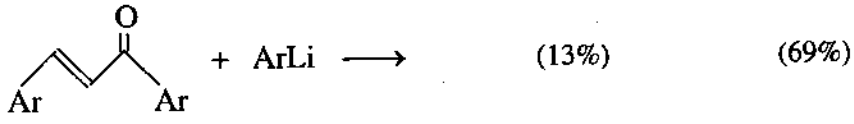
Phản ứng cộng vào vị trí 1,2 cho ancol bậc III không no.



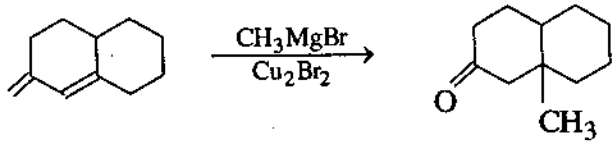
Một số thí dụ khác :



(94%) (dạng vết)

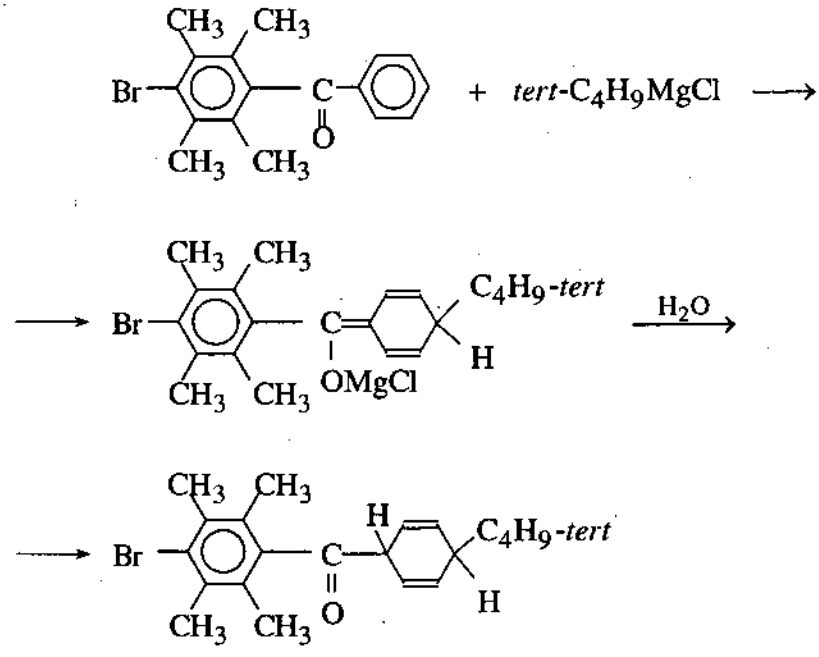


(13%) (69%)



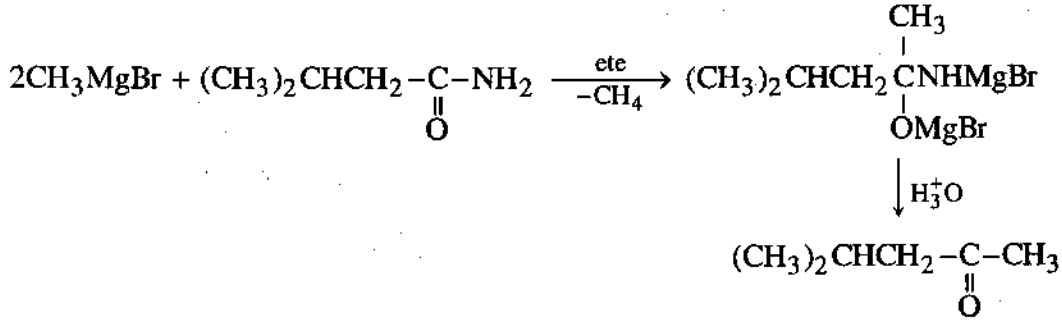
(83%)

Hợp chất cơ – magie còn cộng vào vị trí 1,6.



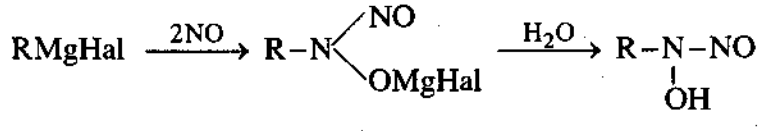
c) Phản ứng cộng với một số hợp chất khác

• Cộng vào amit, sau đó thuỷ phân cho xeton :

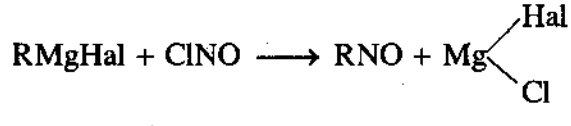


4-Metylpentan-2-on (60%)

• Phản ứng với nitơ oxit, sau đó thuỷ phân cho nitrozohiđroxylamin :



• Phản ứng với nitrozyl clorua cho nitrozoankan :



• Tác dụng với cloamin cho sản phẩm amin bậc nhất :

$$RMgCl + ClNH_2 \longrightarrow RNH_2 + MgCl_2$$

hoặc tác dụng với O-ete của hiđroxylamin :

$$RMgCl + H_2N-O-C_2H_5 \longrightarrow RNH_2 + C_2H_5OMgCl$$

Trong phản ứng này phải dùng dư hợp chất cơ – magie.

• Tác dụng với hợp chất bazơ Ship cho amin bậc hai :

$$RMgCl \xrightarrow{ArN=CHAr'} Ar-\underset{\underset{MgCl}{|}}{N}-\overset{\overset{R}{|}}{C}H-Ar' \xrightarrow{H_2O} ArNH-\underset{\underset{R}{|}}{C}H-Ar'$$

• Tác dụng với hợp chất nitrozo và sau khi thuỷ phân cho sản phẩm là N-điankyl hay N-điarylhiđroxylamin.

$$RMgHal \xrightarrow{R'N=O} R'-\underset{\underset{R}{|}}{N}-OMgHal \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>N-OH$$

• Tác dụng với azit và sau khi thuỷ phân cho triazen (hợp chất điazoamino).

$$RMgHal \xrightarrow{R'N=\overset{+}{N}=\overset{-}{N}} R'-N=N-\underset{\underset{MgHal}{|}}{N}-R \xrightarrow{H_2O} R'-N=N-NH-R$$

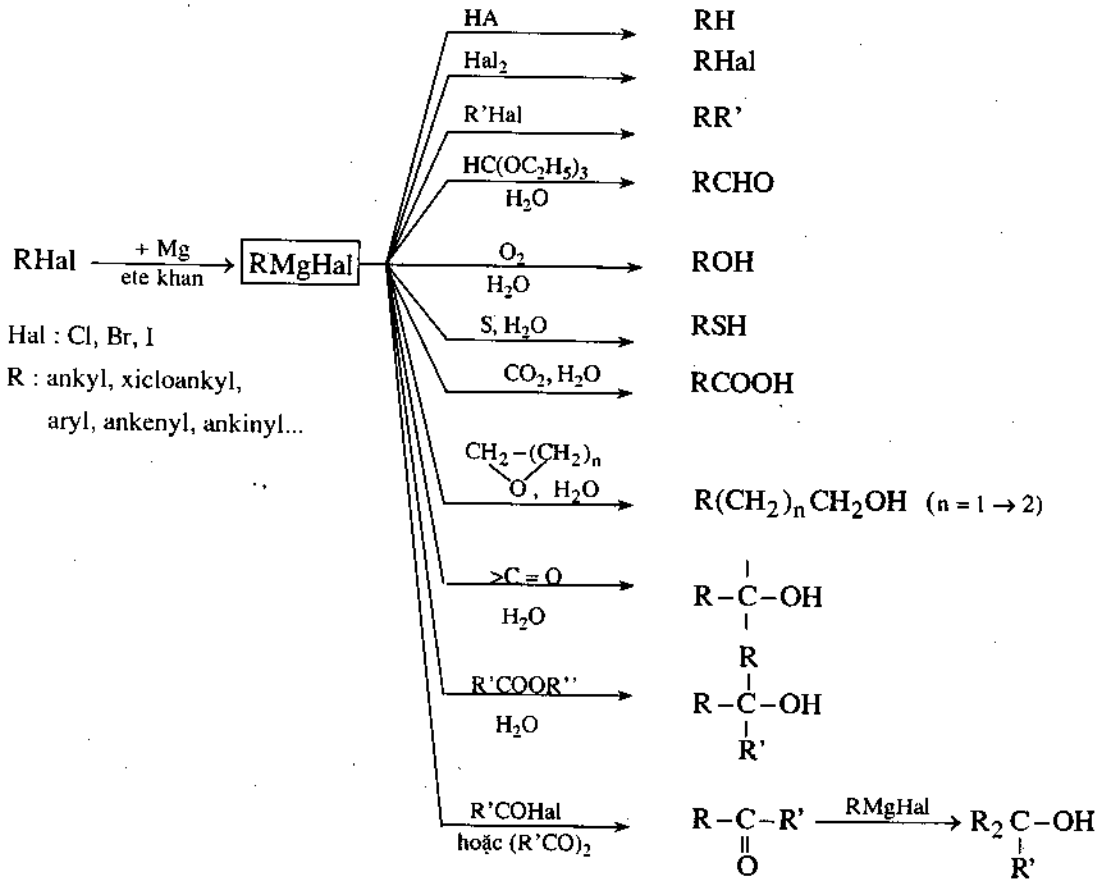
• Tác dụng với hợp chất isoxianat :

Các hợp chất aryl isoxianat cộng vào hợp chất cơ – magie rất dễ dàng để cho sản phẩm là amit.

Thí dụ : $(CH_3)_2CHMgCl + C_6H_5N=C=O \xrightarrow[2)\ H_3^+O]{1)\ ete} C_6H_5NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$

Isobutiranilit

III - SƠ ĐỒ ĐIỀU CHẾ VÀ HOÁ TÍNH CỦA HỢP CHẤT CƠ - MAGIE (Tóm tắt)



§4. MỘT SỐ HỢP CHẤT CƠ - KIM KHÁC

Hợp chất cơ – magie là loại hợp chất cơ – kim quan trọng nhất. Ngoài hợp chất cơ – magie, chúng ta sẽ khảo sát một số hợp chất cơ – kim khác.

I - HỢP CHẤT CƠ - NATRI VÀ CƠ - LITI

1. Cấu tạo của hợp chất cơ - natri và cơ - liti

Các hợp chất này cơ bản có đặc tính ion vì các kim loại kiềm có độ dương điện lớn (xem độ âm điện của các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn, bảng IX-1). Chúng đều là những hợp chất có khả năng phản ứng cao. Độ ion (%) của các liên kết cacbon – kim loại càng lớn thì khả năng phản ứng càng cao.

Khả năng phản ứng của các hợp chất cơ - natri và cơ - liti so với các hợp chất cơ - kim như sau :

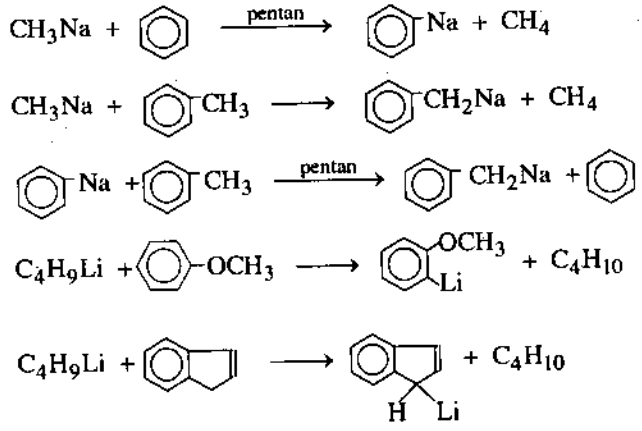
	R–K	>	R–Na	>	R–Li	>	R–Mg
Độ ion (%)	51,51		47,06		42,85		35,14

2. Tính chất hoá học

Các hợp chất cơ – kim loại kiềm phản ứng dễ dàng với oxi của không khí, hơi nước, ete, ankyl halogenua, với các hợp chất có hiđro linh động và các hợp chất hữu cơ có chứa liên kết bội cacbon – cacbon, cacbon – oxi, cacbon – nitơ.

a) Tác dụng với các hợp chất hữu cơ có hiđro linh động

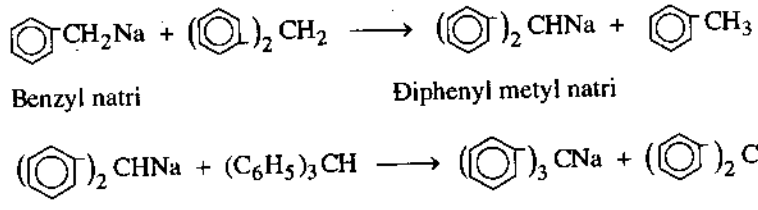
– Khi dẫn xuất ankyl của kim loại kiềm tác dụng với hiđrocacbon thơm, sẽ xảy ra sự thế nguyên tử hiđro bằng kim loại :



– Tác dụng với axetilen hay ank-1-in :

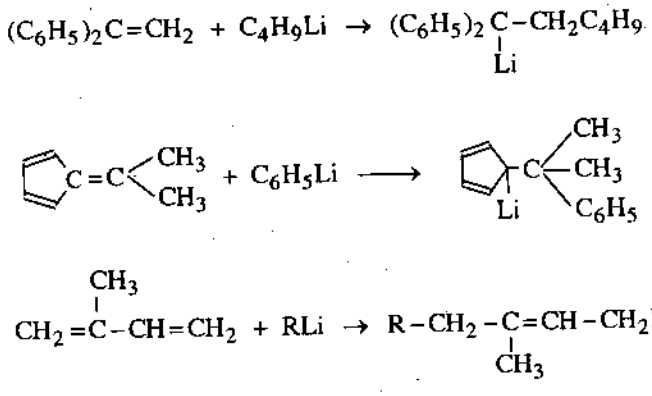
$$HC{\equiv}CH + 2C_6H_5Na \longrightarrow NaC{\equiv}CNa + 2C_6H_6$$

Đối với hợp chất cơ – natri cũng có phản ứng tương tự :

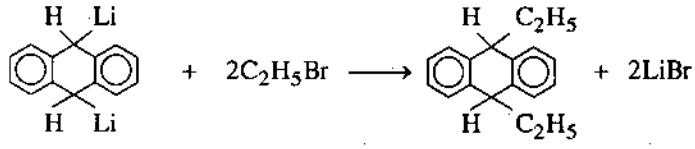


Khả năng phản ứng giảm trong dãy sau : $Ar_3CH > Ar_2CH_2 > ArCH_3 > ArH > RH$

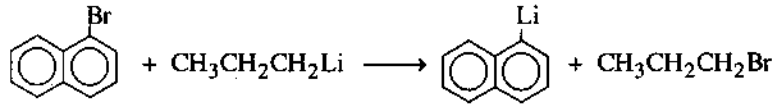
b) Phản ứng cộng hợp vào anken



c) Phản ứng ankyl hoá của hợp chất cơ – kim với dẫn xuất halogen (khác với phản ứng Vuyêc (Wurtz) và Vuyêc-Fittic (Wurtz-Fittig))



d) Phản ứng trao đổi nguyên tử brom trong aryl bromua bằng kim loại kiềm (Na, Li...) trong hợp chất cơ – kim.



α-Bromnaphtalen α-Naphtyl liti

e) Dùng hợp chất cơ - liti để điều chế ancol bậc cao ngay ở nhiệt độ rất thấp mà các hợp chất cơ – kim khác khó thực hiện.

$$2(CH_3)_3CLi + 2(CH_3)_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C(CH_3)_3 \xrightarrow[-60^oC]{ete}$$

Hexametylaxeton

$$\longrightarrow [(CH_3)C]_3COLi + [(CH_3)_3C]_2CHOLi + (CH_3)_2C=CH_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow [(CH_3)_3C]_3C-OH + [(CH_3)_3C]_2CH-OH$$

Tri*tert*-butylcacbinol Đi*tert*-butylcacbinol

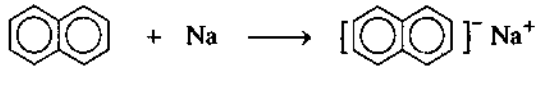
(81%)

f) Cộng cacben

$$C_4H_9Li + CH_2Cl_2 + (CH_3)_2C=C(CH_3)_2 \xrightarrow{-25^oC} (CH_3)_2\underset{\underset{CHCl}{\diagdown\ \diagup}}{C-C}(CH_3)_2 + C_4H_{10} + LiCl$$

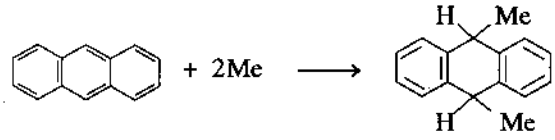
3. Phương pháp điều chế (dựa vào nguyên tắc điều chế hợp chất cơ - kim)

a) Cho natri kim loại hay liti kim loại tác dụng trực tiếp với hiđrocacbon trong dung môi tetrahiđrofuran hay đimetyl fomamit :



$$2CH_3C{\equiv}CH + 2Na \rightarrow 2CH_3C{\equiv}CNa + H_2\uparrow$$

Anthraxen có thể cộng với hai nguyên tử kim loại (Na, Li)



Kim loại kiềm có thể cộng vào liên kết đôi.

$$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5 + 2Na \rightarrow C_6H_5-\underset{Na}{\underset{|}{C}}H-\underset{Na}{\underset{|}{C}}H-C_6H_5$$

$$2(C_6H_5)_2C=CH_2 + 2Na \rightarrow (C_6H_5)_2\underset{Na}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_2-\underset{Na}{\underset{|}{C}}(C_6H_5)_2$$

b) Thế kim loại kiềm vào các hợp chất cơ – kim khác

$$(CH_3)_2Hg + 2Na \rightarrow 2CH_3Na + Hg$$

c) Tác dụng của kim loại kiềm (Na, Li...) với dẫn xuất halogen

$$2Li + CH_3CH_2Br \rightarrow CH_3CH_2Li + LiBr$$

d) Trao đổi nguyên tử halogen trong dẫn xuất halogen bằng kim loại kiềm trong hợp chất cơ – kim

$$RHal + R'Li \rightarrow RLi + R'Hal$$

II - HỢP CHẤT CƠ - THUỶ NGÂN

Nhiều hợp chất cơ – thuỷ ngân đã được tổng hợp và được sử dụng trong thực tế vì hoạt tính sinh học của nó rất cao. Hợp chất cơ – thuỷ ngân có hai dạng là RHgHal và R_2Hg. Hợp chất RHgHal với Hal là Cl, Br, I là các hợp chất có liên kết cộng hoá trị. Chúng dễ tan trong các dung môi hữu cơ. Hợp chất điankyl R_2Hg và điaryl thuỷ ngân Ar_2Hg là các chất lỏng, dễ bay hơi, độc và không màu, không cực. Cả hai dạng của hợp chất cơ – thuỷ ngân (RHgHal và R_2Hg) đều có cấu tạo thẳng.

Trong thực tế, hợp chất cơ – thuỷ ngân độc, nhất là đimetyl thuỷ ngân $(CH_3)_2Hg$ và dạng cation của nó CH_3Hg^+.

1. Phương pháp điều chế

a) Dựa vào phản ứng trao đổi giữa thuỷ ngân clorua và hợp chất cơ – magie

$$CH_3CH_2MgCl + HgCl_2 \rightarrow CH_3CH_2HgCl + MgCl_2$$

$$2CH_3MgI + HgCl_2 \rightarrow (CH_3)_2Hg + MgCl_2 + MgI_2$$

Dạng hợp chất cơ – thuỷ ngân RHgX có thể chuyển hoá thành R_2Hg theo các phản ứng khác nhau :

$$2CH_3HgHal + 4KCN \rightarrow (CH_3)_2Hg + K_2^+[Hg(CN)_4]^{2-} + 2KHal$$

$$2CH_3HgHal + 4KI \rightarrow (CH_3)_2Hg + K_2^+[HgI_4]^{2-} + 2KHal$$

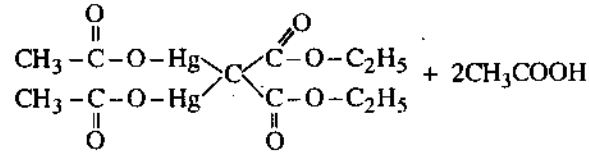
$$2CH_3HgHal + 2NH_3 \rightarrow (CH_3)_2Hg + [Hg(NH_3)_2]^{2+} + 2Hal^-$$

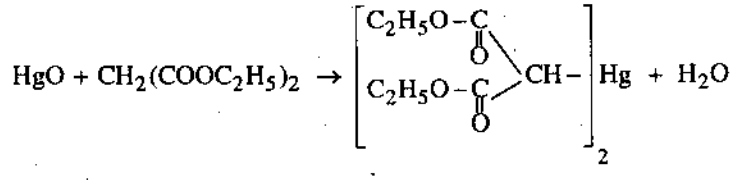
b) Tác dụng của ankyl halogenua với hỗn hống Na

$$2CH_3I \xrightarrow{Na/Hg} CH_3-Hg-CH_3 + 2NaI$$

c) Phản ứng thế của hợp chất thuỷ ngân với hợp chất có hiđro linh động (este của axit malonic, xianaxetic, điêtyl axetoaxetat...)

$$2Hg(OCOCH_3)_2 + CH_2(COOC_2H_5)_2 \rightarrow$$



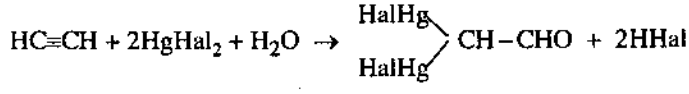


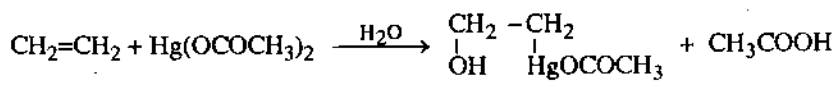
d) Cho muối thuỷ ngân cộng vào hiđrocacbon không no

$$HC\equiv CH + HgCl_2 \rightarrow ClCH=CH-HgCl$$

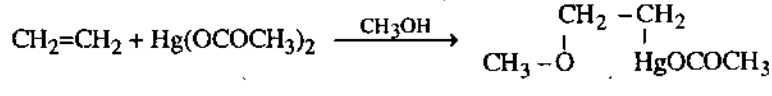
(nếu dùng dd HCl cho sản phẩm *trans*, nếu dùng hơi nước cho sản phẩm cis)

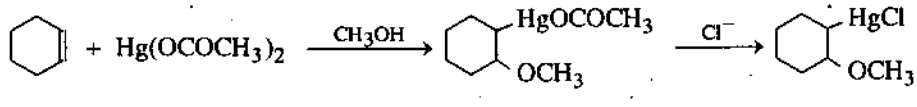
Hoặc



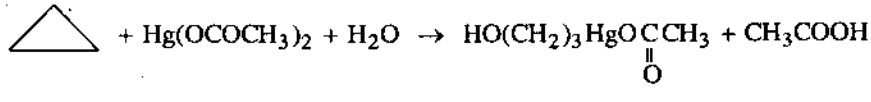


Hoặc :





Thuỷ ngân axetat có thể mở vòng xiclopropan



Khi cho muối thuỷ ngân (hay HgO) tác dụng với ete và este của ancol vinylic cũng như xeten sẽ cho các dẫn xuất andehit, xeton và axit của thuỷ ngân.

$$CH_2=CH-OR + Hg(OCOCH_3)_2 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-HgCHCHO + CH_3COOH + ROH$$

$$2CH_2=CH-OR + HgO + H_2O \rightarrow Hg(CH_2CHO)_2 + 2ROH$$

$$CH_3-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{C}=CH_2 + Hg(OCOCH_3)_2 \rightarrow CH_3COOHgCH_2COCH_3 + 2CH_3COOH$$

$$CH_2=C=O + Hg(OCOCH_3)_2 + ROH \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-HgCH_2COOR + CH_3COOH$$

e) Điều chế các hợp chất cơ – thuỷ ngân thơm

Có thể cho muối của thuỷ ngân tác dụng trực tiếp với các aren hay qua hợp chất điazoni thơm :

$$C_6H_6 + Hg(OCOCH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5HgO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CH_3COOH$$

Cho bột đồng tác dụng với muối aryl điazoni của thuỷ ngân

$$Ar-N_2HgCl_3 + 2Cu \rightarrow ArHgCl + N_2 + 2CuCl$$

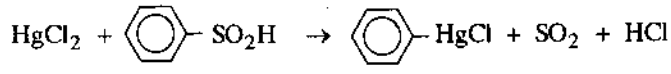
$$2ArN_2HgCl_3 + 6Cu + 6NH_3 \rightarrow Ar_2Hg + 2N_2 + Hg + 6CuCl.NH_3$$

f) Một số phương pháp khác

– Tác dụng của aryl bromua với hợp kim natri – thuỷ ngân

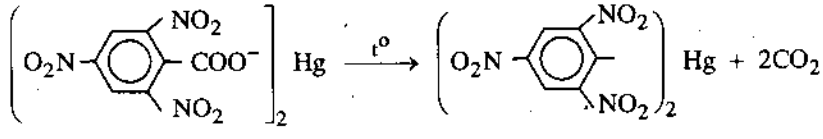
$$2ArBr + Na_2Hg \rightarrow Ar_2Hg + 2NaBr$$

– Tác dụng của muối thuỷ ngân với axit sunfinic



Axit benzensunfinic

– Muối thuỷ ngân bị phân tích bởi nhiệt

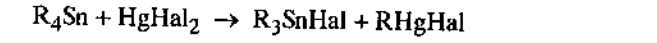


$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-COOH + Hg(OCOCH_3)_2 \xrightarrow{t^o} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-Hg-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CO_2 + CH_3COOH$$

Hoặc :

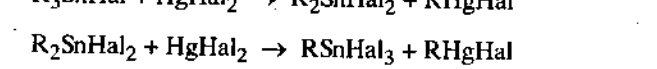
$$Hg(OCOCH_3)_2 \xrightarrow{t^o} CH_3-Hg-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CO_2$$

– Tác dụng của muối thuỷ ngân với hợp chất của bo

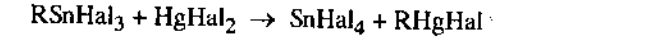


$$RB(OH)_2 + HgCl_2 + H_2O \rightarrow RHgCl + B(OH)_3 + HCl$$

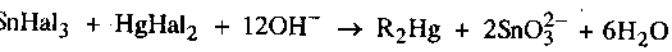
– Tác dụng của muối thuỷ ngân với hợp chất cơ – thiếc



$$R_4Sn + HgHal_2 \rightarrow R_3SnHal + RHgHal$$



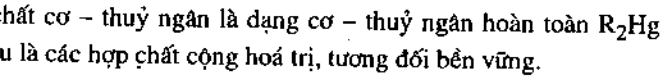
$$R_3SnHal + HgHal_2 \rightarrow R_2SnHal_2 + RHgHal$$



$$R_2SnHal_2 + HgHal_2 \rightarrow RSnHal_3 + RHgHal$$

$$RSnHal_3 + HgHal_2 \rightarrow SnHal_4 + RHgHal$$

Hoặc :



$$2RSnHal_3 + HgHal_2 + 12OH^- \rightarrow R_2Hg + 2SnO_3^{2-} + 6H_2O + 8Hal^-$$

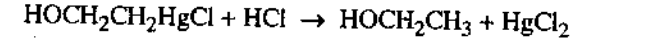
2. Tính chất hoá học

Cả hai dạng hợp chất cơ – thuỷ ngân là dạng cơ – thuỷ ngân hoàn toàn R_2Hg và dạng cơ – thuỷ ngân hỗn tạp, RHgHal đều là các hợp chất cộng hoá trị, tương đối bền vững.

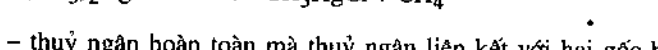
Các hợp chất cơ – thuỷ ngân chỉ tác dụng với axit mạnh, các halogen và một số muối halogenua vô cơ.

a) Tác dụng với axit

Các hợp chất cơ – thuỷ ngân bền với nước, chúng chỉ tác dụng với axit vô cơ mạnh :

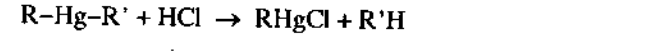


$$HOCH_2CH_2HgCl + HCl \rightarrow HOCH_2CH_3 + HgCl_2$$



$$(CH_3)_2Hg + HCl \rightarrow CH_3HgCl + CH_4$$

Trong hợp chất cơ – thuỷ ngân hoàn toàn mà thuỷ ngân liên kết với hai gốc hiđrocacbon không giống nhau R–HgR' thì H^+ của axit sẽ tấn công vào gốc nào giàu điện tử hơn :

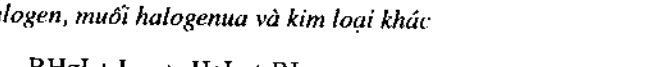


$$R–Hg–R' + HCl \rightarrow RHgCl + R'H$$

Gốc R' giàu điện tử hơn gốc R.

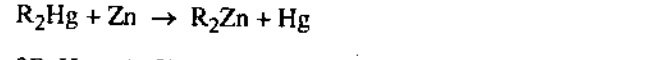
Với R–Hg–Ar, H^+ sẽ kết hợp với gốc thơm (Ar) dễ hơn với gốc béo (R). Gốc thơm (Ar) chứa nhóm thế loại I giàu điện tử hơn gốc thơm không có nhóm thế và nó dễ kết hợp với H^+ hơn.

b) Tác dụng với halogen, muối halogenua và kim loại khác



$$RHgI + I_2 \rightarrow HgI_2 + RI$$

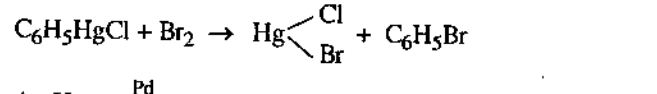
$$R_2Hg + I_2 \rightarrow RHgI + RI$$



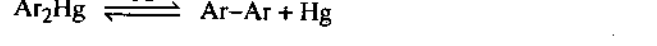
$$R_2Hg + Zn \rightarrow R_2Zn + Hg$$

$$2R_2Hg + AsCl_3 \rightarrow R_2AsCl + 2RHgCl$$

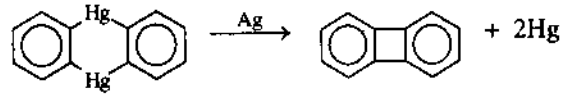
Thí dụ :



$$C_6H_5HgCl + Br_2 \rightarrow Hg\begin{matrix}Cl\\Br\end{matrix} + C_6H_5Br$$



$$Ar_2Hg \xrightleftharpoons{Pd} Ar–Ar + Hg$$



$$Ar_2Hg + ICl_3 \rightarrow ArHgCl + ArICl_2$$

$$Ar_2Hg + ArICl_2 \rightarrow Ar_2ICl + ArHgCl$$

Hoặc :

$$C_6H_5HgCl + AsCl_3 \rightarrow C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2$$

c) Tác dụng với hiđro

Các điankyl thuỷ ngân bị khử bằng hiđro mới sinh (Na/Hg + H_2O, Zn + HCl trong etanol) hay hiđro ở áp suất và nhiệt độ cao sẽ tạo ra thuỷ ngân kim loại và hiđrocacbon :

$$R_2Hg + 2H \rightarrow 2RH + Hg$$

d) Phản ứng tách

Dưới tác dụng của axit HHal hoặc clorua axit, các hợp chất cơ – thuỷ ngân hỗn tạp có nhóm thế dễ tách cho hợp chất không no :

$$HOCH_2{-}CH_2HgCl + HCl \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O + HgCl_2$$

$$ClHgCH_2CHO + CH_3COCl \rightarrow CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH{=}CH_2 + HgCl_2$$

$$HOCH_2CH_2HgCl + 3I^- \rightarrow CH_2{=}CH_2 + HgI_3^- + HO^- + Cl^-$$

$$Cl{-}CH{=}CH{-}HgCl + 3I^- \rightarrow HC{\equiv}CH + 2Cl^- + HgI_3^-$$

III - HỢP CHẤT CƠ - KẼM

Hợp chất cơ – kẽm cũng có hai loại là hợp chất cơ – kẽm hoàn toàn (R_2Zn) và cơ – kẽm hỗn tạp (RZnHal với Hal : Cl, Br, I). Khi cho ankyl iođua tác dụng với kẽm thu được RZnI và khi cất khan muối này sẽ cho R_2Zn là một chất lỏng dễ bốc cháy trong không khí :

$$RI + Zn \rightarrow RZnI$$

$$2RZnI \rightarrow R_2Zn + ZnI_2$$

Hoặc đi từ hợp chất cơ – thuỷ ngân và kẽm kim loại để điều chế hợp chất cơ – kẽm :

$$(CH_3CH_2)_2Hg + Zn \rightarrow (CH_3CH_2)_2Zn + Hg$$

Hợp chất cơ – kẽm có tính chất hoá học gần giống hợp chất cơ – magie, nhưng trơ hơn hợp chất cơ – magie, không phản ứng với CO_2 ở điều kiện thường.

Giống hợp chất cơ – magie, hợp chất cơ – kẽm dùng để tổng hợp nhiều hợp chất hữu cơ khác nhau.

Thí dụ : Dùng hợp chất cơ – kẽm để tổng hợp ancol các bậc :

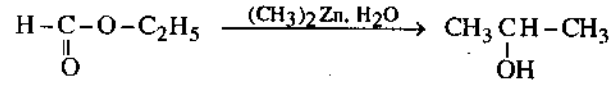
– Điều chế ancol bậc một từ anđehit fomic :

$$H_2C{=}O + ZnR_2 \rightarrow RCH_2{-}OZnR \xrightarrow{H_2O} RCH_2OH + Zn(OH)_2 + RH$$

– Điều chế ancol bậc hai từ đồng đẳng của anđehit fomic :

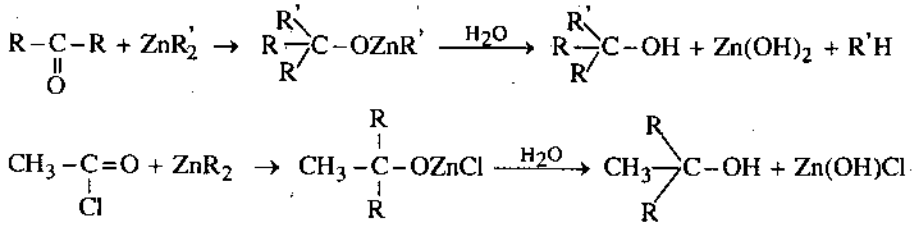
$$RCH{=}O + ZnR'_2 \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CH{-}OZnR' \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CH{-}OH + Zn(OH)_2 + R'H$$

hoặc điều chế ancol bậc hai từ etyl fomiat.



Các dẫn xuất của axit fomic là HCOOR, $(HC)_2O$, HC–Hal tác dụng với hợp chất cơ – kẽm, sau thuỷ phân đều cho ancol bậc II.

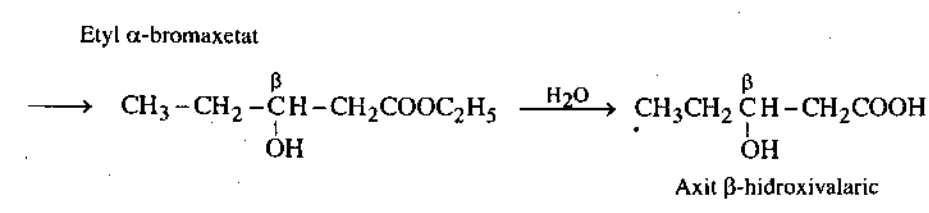
– Điều chế ancol bậc III từ xeton hoặc clorua axit (trừ clorua của axit fomic) sau đó thuỷ phân.



Hợp chất cơ – kẽm tác dụng với axit HA giống cơ – magie.

$$R_2Zn + 2HA \rightarrow ZnA_2 + 2RH$$

Các anđehit, xeton và este của các axit α-halogen thế sẽ cho β-hiđroxiaxit.



Etyl α-bromaxetat

Axit β-hiđroxivalaric

IV - HỢP CHẤT CƠ - THIẾC VÀ HỢP CHẤT CƠ - CHÌ

1. Phương pháp điều chế

a) Cho ankyl halogenua tác dụng với hợp kim của Na và Pb trong nồi hấp ở 100°C.

$$4C_2H_5Cl + 4PbNa \rightarrow (C_2H_5)_4Pb + 4NaCl + 3Pb$$

b) Tác dụng của thuốc thử Grinha với muối clorua của kim loại thiếc, chì

$$4RMgCl + SnCl_4 \rightarrow R_4Sn + 4MgCl_2$$

$$4RMgCl + 2PbCl_2 \rightarrow R_4Pb + Pb + 4MgCl_2$$

c) Tác dụng của hợp chất cơ – thuỷ ngân với clorua thiếc

$$Ar_2Hg + SnCl_2 \rightarrow Ar_2SnCl_2 + Hg$$

d) Tác dụng của tetraankyl thiếc với halogen cho hợp chất cơ – thiếc hỗn tạp

$$(CH_3)_4Sn + Br_2 \rightarrow (CH_3)_3SnBr + CH_3Br$$

Tetrametyl thiếc Trimetyl thiếc bromua

2. Tính chất hoá học

a) Tác dụng với Na kim loại khi đun nóng

$$R_2SnCl_2 + 2Na \rightarrow R_2Sn + 2NaCl$$

$$2R_2Sn + 2Na \rightarrow Na-\underset{R}{\overset{R}{Sn}}-\underset{R}{\overset{R}{Sn}}-Na \xrightarrow{Na} 2R_2SnNa_2$$

$$R_2SnNa_2 + 2R_3SnCl \rightarrow R_3Sn-SnR_2-SnR_3 + 2NaCl$$

$$2R_3SnCl + Na-\underset{R}{\overset{R}{Sn}}-\underset{R}{\overset{R}{Sn}}-\underset{R}{\overset{R}{Sn}}-Na \xrightarrow[-2NaCl]{} R-\underset{R}{\overset{R}{Sn}}-\underset{R}{\overset{R}{Sn}}-\underset{R}{\overset{R}{Sn}}-\underset{R}{\overset{R}{Sn}}-\underset{R}{\overset{R}{Sn}}-R$$

Hoặc khử hợp chất Ar_2SnCl_2 thu được hợp chất vòng :

b) Phản ứng cộng vào liên kết bội của hiđrocacbon

$$CH_2=\underset{CH_3}{C}-\underset{O}{C}-O-CH_3 + (C_2H_5)_2SnH_2 \rightarrow (C_2H_5)_2SnH-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-\underset{O}{C}-OCH_3$$

Hoặc :

$$R_3SnOCH_3 + CH_2=CH-O-C_4H_9 \rightarrow R_3Sn-CH_2-CH\begin{cases} OC_4H_9 \\ OCH_3 \end{cases}$$

c) Tác dụng với dung dịch kiềm

Các ankyl hay aryl thiếc clorua dễ tác dụng với dung dịch kiềm hoặc dung dịch amoniac.

$$NaOH + (CH_3CH_2)_3SnCl \rightarrow (CH_3CH_2)_3SnOH + NaCl$$

Hợp chất cơ – thiếc có nhiều ứng dụng. Chúng là thành phần của hoá chất dùng để sơn cho tàu biển để chống rêu, hà bám vào thành tàu. Vì có hoạt tính sinh học, nên các hợp chất cơ – thiếc, đặc biệt dạng R_3SnX (X là anion) được dùng làm chất chống bệnh nấm cho cây, bảo quản hạt giống, chống mục cho gỗ và là chất lưu hoá cao su.

Các hợp chất cơ – chì cũng được sản xuất với khối lượng lớn. Các hợp chất cơ – chì quan trọng là $(CH_3)_4Pb$ và $(CH_3CH_2)_4Pb$. Chúng chủ yếu được dùng để pha vào xăng, làm chất chống kích nổ cho động cơ. Nhưng sau khi nhiên liệu động cơ cháy đã để lại hợp chất chì rất độc hại cho môi trường nên hiện nay đã bị cấm sử dụng.

Trong số các nguyên tố ở nhóm IV của bảng hệ thống tuần hoàn là cacbon, silic, gecmani, thiếc, chì thì liên kết C–Si và C–Ge có độ bền nhiệt lớn hơn và khả năng phản ứng kém hơn các liên kết C–Sn và C–Pb.

§5. HỢP CHẤT CƠ - PHI KIM

Hợp chất cơ – phi kim là những hợp chất hữu cơ mà trong phân tử có chứa liên kết cacbon – phi kim như C–P, C–S, C–Si, v.v...

Quan trọng nhất trong các hợp chất cơ – phi kim là hợp chất cơ – photpho, cơ – silic.

I - HỢP CHẤT CƠ - PHOTPHO

Hợp chất cơ – photpho là loại hợp chất cơ – phi kim được nghiên cứu nhiều nhất và được ứng dụng rộng rãi nhất. Do hoạt tính sinh học cao nên chúng được dùng làm thuốc chữa bệnh, thuốc trừ sâu và được coi là hoá chất đặc hiệu trong phân tích cũng như trong tổng hợp hữu cơ. Trong chiến tranh, các hợp chất cơ – photpho còn được dùng làm chất độc hoá học quân sự rất lợi hại như sarin, tabun, soman, v.v...

Trong quá trình trao đổi chất của sinh vật, không thể thiếu được các este của axit photphoric. Đó là các nucleotit có vai trò rất quan trọng trong quá trình sinh tổng hợp protein và gen di truyền.

Nitơ và photpho đều ở phân nhóm chính nhóm V. Hai nguyên tố này có nhiều mặt giống nhau, song cũng có nhiều điểm khác biệt.

Photpho có cấu hình electron : $1s^22s^22p^63s^23p^3$ và có nhiều trạng thái oxi hoá (–3, –1, +3, +5).

Các hợp chất cơ – photpho được chia làm hai loại :

– Hợp chất cơ – photpho có liên kết trực tiếp giữa cacbon và photpho C–P, như các dẫn xuất ankyl hay arylphotphin (RPH_2, R_2PH, R_3P) ; photphin oxit ($R_3P{=}O$) ; axit photphinic $\left(R_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}-OH\right)$; axit photphonic $\left(R-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}-(OH)_2\right)$.

– Hợp chất cơ – photpho mà nguyên tử photpho liên kết gián tiếp với cacbon qua nguyên tử của nguyên tố khác, C–X–P, như các dẫn xuất của axit photphorơ, axit pirophotphonơ, axit photphoric, axit pirophotphoric và axit thiophotphoric.

Bảng IX-4. **Trạng thái oxi hoá của photpho trong các hợp chất cộng hoá trị**

Trạng thái oxi hoá	*Các hợp chất*			
– 3	PH_3 Hiđro photphua	RPH_2 Photphin bậc I (monoankylphotphin)	R_2PH Photphin bậc II (điankylphotphin)	R_3P Photphin bậc III (triankylphotphin)
– 1	$R_2P(=O)-H \rightleftharpoons R_2POH$ Axit photphinơ		$R_3P=O$ Photphin oxit	
+1	$H_2P(=O)-OH$ Axit hipophotphorơ		$R_2P(=O)-OH$ Axit photphinic	
+3	$HP(=O)(OH)_2$ Axit photphorơ	$RP(=O)(OH)_2$ Axit photphonic	$R(OR)_3$ Triankyl photphit	
+5	$(HO)_3P=O$ Axit photphoric		$(RO)_3P=O$ Triankyl photphat	

1. Hợp chất cơ - photpho loại C–P

a) Photphin và các dẫn xuất của nó

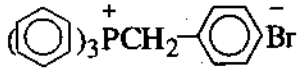
Hiđro photphua PH_3 là một chất khí không màu, dễ bốc cháy và rất độc. Khi thay thế một hay nhiều nguyên tử hiđro trong hiđro photphua bằng các gốc hiđrocacbon, ta được các photphin :

RPH_2 : photphin bậc I, CH_3PH_2 : metylphotphin ;

R_2PH : photphin bậc II, $CH_3CH_2PH–CH_3$: etylmetylphotphin

R_3P : photphin bậc III, $(C_6H_5)_3P$: triphenylphotphin

$R_4\overset{+}{P}Hal^-$: muối photphini bậc IV

Thí dụ :  : Benzyl triphenyl photphoni bromua

Các ankylphotphin bậc một và bậc hai có thể được điều chế bằng một trong các phương pháp sau :

– Ankyl hoá photphua kim loại.

$$RI + H_2PNa \rightarrow RPH_2 + NaI$$

Hoặc :

$$RBr + R'PHLi \rightarrow RR'PH + LiBr$$

– Khử hoá clophotphin bằng $LiAlH_4$ hoặc $HSiCl_3$

$$RPCl_2 \xrightarrow{[H]} RPH_2$$

– Cộng photphin vào hợp chất chưa no :

$$C_6H_{13}CH{=}CH_2 + PH_3 \rightarrow C_6H_{13}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HPH_2$$

Sử dụng peroxit, phản ứng chạy theo quy tắc Kharat.

– Các photphin bậc ba được điều chế dễ dàng bằng cách cho hợp chất cơ – magie tác dụng với PCl_3.

$$3RMgBr + PCl_3 \rightarrow R_3P + 3MgBrCl$$

Photphin bậc III còn được điều chế bằng cách khử oxit photphin bậc III bởi $SiHCl_3$ (triclosilan) :

$$(C_6H_5)_3P{=}O \xrightarrow{HSiCl_3} (C_6H_5)_3P$$

Photphin các bậc đều dễ bị oxi hoá bởi oxi của không khí hay axit nitric.

Trimetylphotphin tự bốc cháy trong không khí, nhưng các triankyl cao bị oxi hoá chậm hơn.

$$CH_3CH_2PH_2 \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Etylphotphin — Axit etylphotphonic

$$(CH_3CH_2)_2PH \xrightarrow{[O]} \begin{matrix}CH_3CH_2\\CH_3CH_2\end{matrix}\!\!>P\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}$$

Axit đietylphotphinic

$$(CH_3CH_2)_3P \xrightarrow{[O]} \begin{matrix}CH_3CH_2\\CH_3CH_2\\CH_3CH_2\end{matrix}\!\!>P{=}O$$

Trietylphotphin oxit

Các photphin có tính bazơ, còn PH_3 coi như không có tính bazơ :

$$R_3P > R_2PH > RPH_2 >> PH_3$$

Tuy nhiên, các photphin có tính bazơ yếu hơn amin rất nhiều. Các arylphotphin lại có tính bazơ yếu hơn ankylphotphin.

Các photphin là các chất lỏng không màu, có mùi khó chịu, không tan trong nước.

Vì còn nguyên tử hiđro trong phân tử, nên các photphin bậc I và photphin bậc II còn thể hiện tính axit khi tác dụng với kim loại kiềm hay $NaNH_2$.

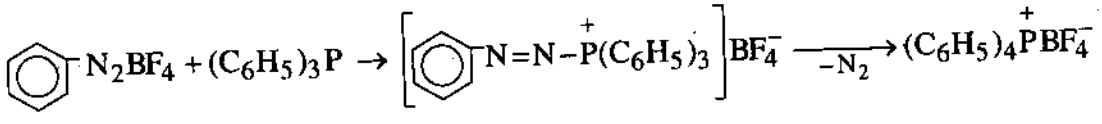
Photphin bậc ba còn có một số phản ứng khác, chẳng hạn :

– Tác dụng với dẫn xuất halogen :

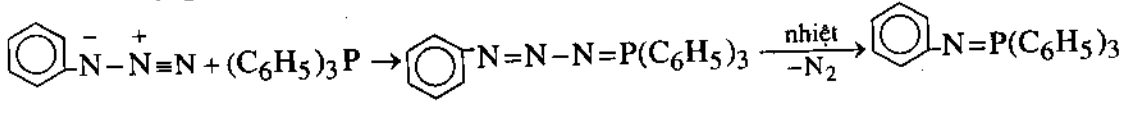
$$(C_6H_5)_3P + C_6H_5CH_2Br \rightarrow (C_6H_5)_3\overset{+}{P}CH_2C_6H_5\overset{-}{Br} \xrightarrow{C_6H_5Li}$$

$$(C_6H_5)_3P{=}CHC_6H_5 + LiBr + C_6H_6$$

– Tác dụng với muối điazoni thơm :

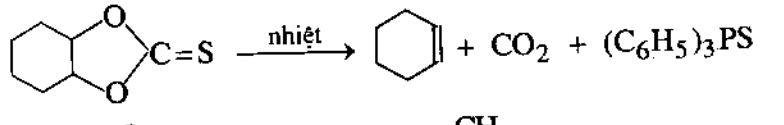


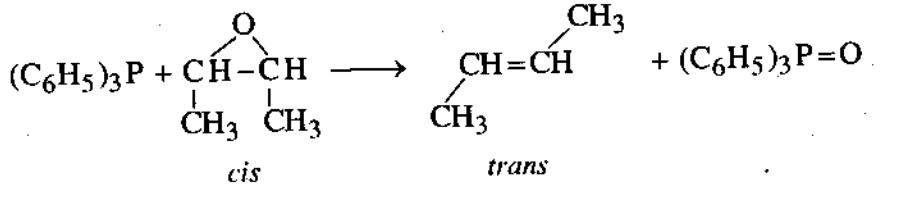
– Tác dụng với axit :



– Tác dụng với một số hợp chất chứa nitơ, oxi, lưu huỳnh :

$$(C_6H_5)_3P + R_3NO \rightarrow R_3N + (C_6H_5)_3P{=}O$$





cis *trans*

Photphin bậc III dễ bị ankyl hoá thành muối photphoni bậc IV

$$(CH_3)_3P + CH_3I \rightarrow (CH_3)_4\overset{+}{P}I^-$$

Hoặc :

$$(C_6H_5)_3P + CH_3CH_2Br \rightarrow (C_6H_5)_3\overset{+}{P}-CH_2CH_3\overset{-}{Br}$$

b) Clophotphin : $RPCl_2$, R_2PCl.

Đa số các clophotphin là những chất lỏng, có mùi khó chịu. Chúng có thể điều chế bằng một trong các phương pháp sau đây :

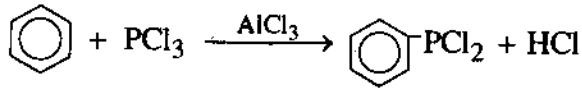
– Tác dụng của hợp chất cơ – kim với PCl_3 :

$$(C_2H_5)_2Hg + PCl_3 \rightarrow C_2H_5PCl_2 + C_2H_5HgCl$$

– Ankyl hoá photpho :

$$3CH_3Cl + 2P \xrightarrow{Cu} CH_3PCl_2 + (CH_3)_2PCl$$

– Nhờ phản ứng Friđen–Crap :



Hoặc từ clobenzen, photpho và triclophotpho :

$$3C_6H_5Cl + 2P + PCl_3 \rightarrow 3C_6H_5PCl_2$$

Có thể phản ứng tiếp :

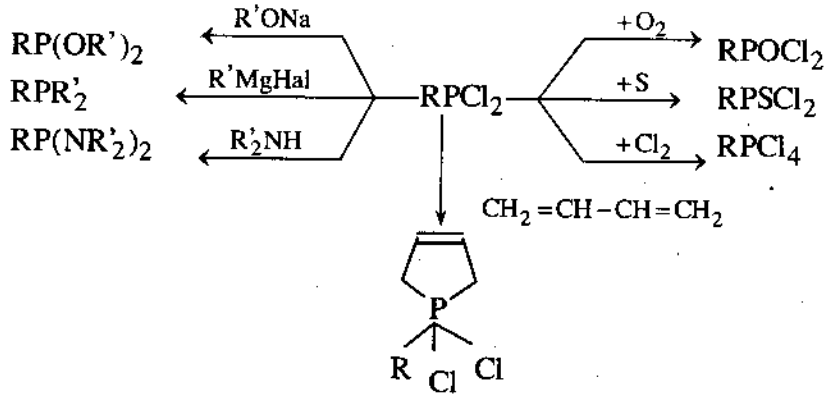
$$2C_6H_5PCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_2PCl + PCl_3$$

– Khử hoá hợp chất phức của photpho hay hợp chất chứa photpho :

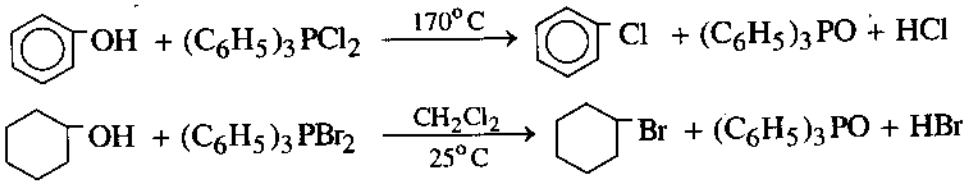
$$[RPCl_3]^+[AlCl_4]^- \xrightarrow{Mg} RPCl_2 + AlCl_3 + MgCl_2$$

$$RPCl_4 + CH_3-O-PCl_2 \longrightarrow RPCl_2 + CH_3Cl + POCl_3$$

Về hoá tính, clophotphin có thể tham gia một số phản ứng theo sơ đồ sau :



Một số halogenphotphin với photpho hoá trị 5 có một số phản ứng :



c) Axit photphonơ và axit photphinơ

Khi thuỷ phân cẩn thận các clophotphin ta được các axit tương ứng :

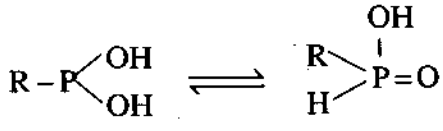
$$RPCl_2 + 2H_2O \rightarrow RP(OH)_2 + 2HCl$$

Axit photphonơ

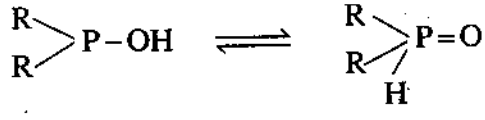
$$R_2PCl + H_2O \rightarrow R_2POH + HCl$$

Axit photphinơ

Các axit này có nhóm –OH liên kết với photpho, nên rất không bền và chúng sẽ chuyển hoá như sau :



Axit photphonơ



Axit photphinơ

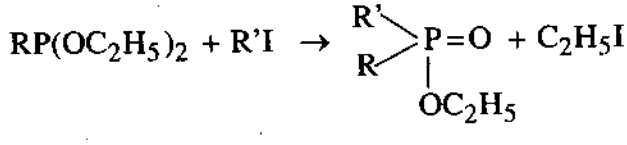
Este của các axit này được điều chế bằng phản ứng của clophotphin với etylat natri hoặc các hợp chất tương tự.

$$RPCl_2 + 2NaOC_2H_5 \rightarrow RP(OC_2H_5)_2 + 2NaCl$$

Hoặc :

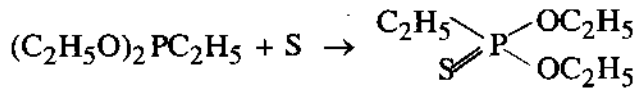
$$R_2PCl + C_4H_9OH + (C_2H_5)_3N \rightarrow R_2POC_4H_9 + (C_2H_5)_3NHCl$$

Các este này lại dễ dàng tác dụng với ankyl halogenua cũng như với lưu huỳnh :



Hoặc :

$$R_2POC_2H_5 + RI \rightarrow R_3P{=}O + C_2H_5I$$



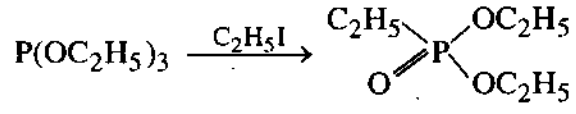
d) Axit photphonic và axit photphinic

Hai axit này có cấu tạo như sau :

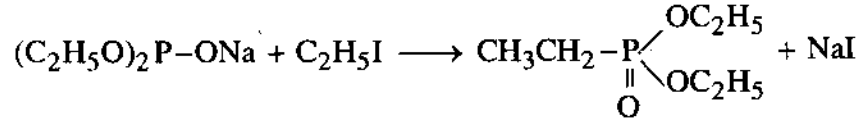
Axit photphonic Axit photphinic

+ Axit ankylphotphonic có thể được điều chế bằng các cách sau :

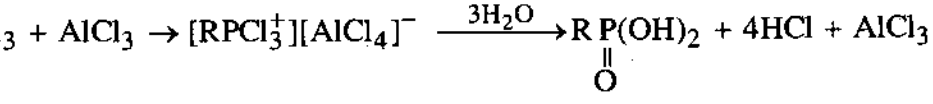
– Cho este của axit ankylphotphorơ tác dụng với halogenankan :



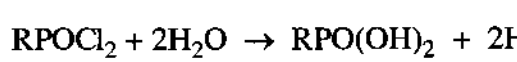
Hoặc cho halogenankan tác dụng với natri đietyl photphit :



– Ankyl hoá triclophotpho bằng ankyl halogenua có mặt $AlCl_3$ sau đó thuỷ phân :

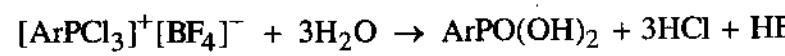


– Thuỷ phân các hợp chất $RPOCl_2$ hoặc R_2POCl :



– Để điều chế các axit của photpho có nhân thơm thường sử dụng arylclophotphin :

Hoặc cho triclophotpho tác dụng với muối điazo thơm và sau đó thuỷ phân



– Cộng điankyl photphit vào cloral :

$$(CH_3O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-H + O=CH-CCl_3 \longrightarrow (CH_3O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CCl_3$$

– Tác dụng của triclophotpho vào anđehit, sau đó thuỷ phân

$$RCHO \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ PCl_3} R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

+ Axit anken photphonic được điều chế như sau :

$$CH_3CH_2CH=CH_2 \xrightarrow[2)\ P_2O_5]{1)\ 2PCl_5} CH_3CH_2CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{P}Cl_2 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[-\ 2HCl]{2CH_3CH_2OH} CH_3CH_2CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup OCH_2CH_3\\ \diagdown OCH_2CH_3\end{matrix}$$

2. Hợp chất cơ - photpho loại P–X–C

X là O, S, N.

a) Axit photphorơ và dẫn xuất của chúng

Axit photphorơ có sự cân bằng giữa hai dạng tautome :

$$HO-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{P}}-OH \rightleftharpoons HO-\underset{\underset{OH}{|}}{P}-OH$$

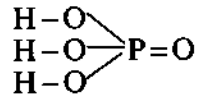
Este của axit photphorơ được điều chế bằng cách cho triclophotpho tác dụng với ancol :

$$3CH_3CH_2OH + PCl_3 \xrightarrow{OH^-} \underset{\text{Trietyl photphit}}{(CH_3CH_2O)_3P} + 3HCl$$

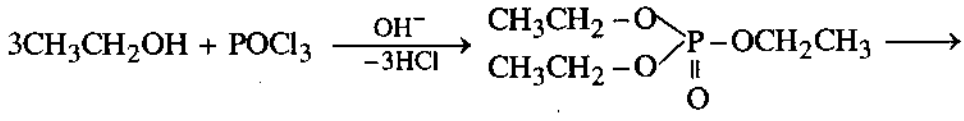
Ngoài ra còn có thể thu được các sản phẩm khác như đietyl clophotphit, $(CH_3CH_2O)_2PCl$, đietyl photphit $(CH_3CH_2O)_2P–OH$ hay natri đietyl photphit $(CH_3CH_2O)_2P–ONa$.

b) Axit photphoric và dẫn xuất

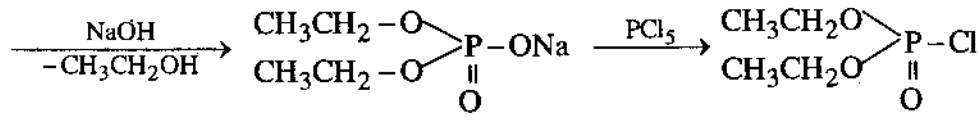
Axit photphoric có cấu tạo như sau :



Este hoàn toàn của axit photphoric có thể thu được bằng cách cho etanol tác dụng với photpho oxiclorua với sự có mặt của bazơ :



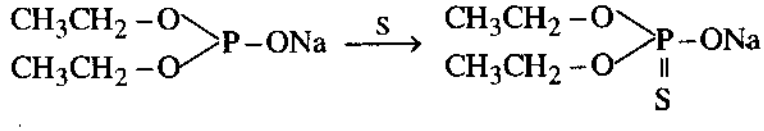
Trietyl photphat



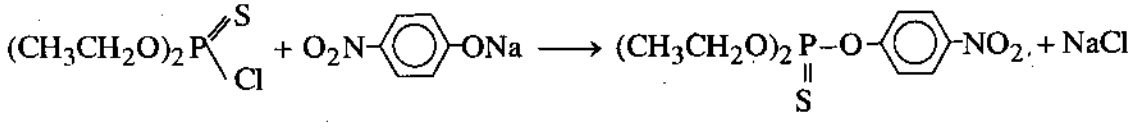
Natri đietyl photphat Đietyl clophotphat

c) Dẫn xuất của axit thiophotphoric

Phản ứng điều chế xảy ra như sau :



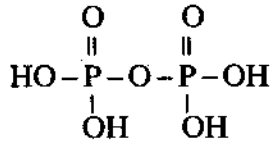
Từ đietyl clothiophotphat điều chế ra thiophot, một loại thuốc trừ sâu :



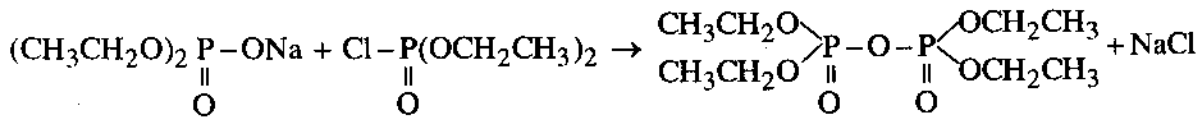
Thiophot

d) Axit pirophotphoric và dẫn xuất

Axit pirophotphoric có cấu tạo như sau :

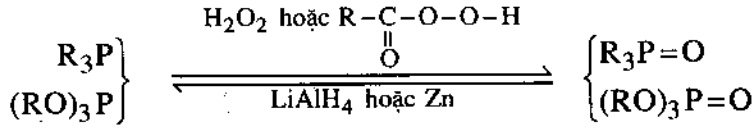


Este của nó được điều chế từ natri đietyl photphat và đietyl clophotphat :



Natri đietyl photphat Đietyl clophotphat Tetraetyl pirophotphat

Sau đây chúng ta sẽ quan sát sự chuyển hoá lẫn nhau giữa các hợp chất của photpho :



3. Tính chất và ứng dụng

Nhiều hợp chất cơ – photpho có hoạt tính sinh lí cao, đặc biệt là các dẫn xuất của axit photphoric, axit photphonic, axit photphinic và các dẫn xuất thio tương ứng của chúng. Hợp chất cơ – photpho được ứng dụng rất rộng rãi trong sản xuất nông nghiệp, trong đời sống và cả trong quân sự.

a) Thuốc trừ sâu và thuốc phòng trừ dịch bệnh

Hợp chất cơ – photpho đóng vai trò rất quan trọng trong sản xuất nông nghiệp với các loại thuốc phòng trừ dịch bệnh và thuốc trừ sâu.

Những loại thuốc này có nhiều ưu điểm nổi bật :

– Hoạt tính diệt sâu bệnh rất cao.

– Hàm lượng sử dụng ít nhưng hiệu quả cao.

– Tác dụng nhanh.

– Sau khi tác dụng thì phân huỷ nhanh, không tích đọng lại trong các dây chuyền thực phẩm, do đó không gây độc hại cho môi trường.

– Có tính chất chọn lựa cao, có thể diệt được sâu bệnh phá hoại nhưng không gây hại cho côn trùng có ích.

– Tính chất miễn dịch của sâu bệnh đối với thuốc không có hoặc có rất ít.

Sau đây chúng ta sẽ lấy một số thí dụ về loại thuốc trừ sâu bệnh cơ – photpho.

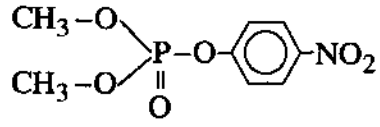
+ Vophatoc :

Tên thông dụng là methyl parathion

Một số tên thương phẩm : Folidol M50EC, Wofatox 50EC, Proteon 50EC.

Đây là hoá chất không độc với cây trồng nhưng độc với người, với gia súc và cả gia cầm. Thuốc có tác dụng tiếp xúc, vị độc, xông hơi và thấm sâu.

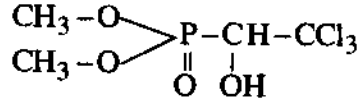
Cấu tạo của vophatoc như sau :



Vophatoc được dùng để trừ nhiều loại sâu gây hại cho nhiều cây trồng khác nhau. Vophatoc có tính độc cao đối với người nên hiện nay bị hạn chế sử dụng.

+ Đipterec hay clorophot :

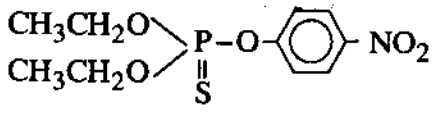
Tên thông dụng : Trichlorfon.



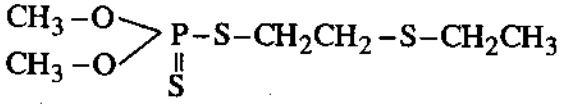
Đipterec là loại thuốc trừ sâu có tác dụng tiếp xúc, xông hơi thấm sâu và có tính độc cao.

Đipterec được dùng để trừ sâu hại lúa, ngô, rau cải, dưa chuột, cà chua, cây thuốc lá, cây chè, cam, quýt... Đipterec còn được pha với protein thuỷ phân để diệt ruồi vàng hại cam, quýt. Protein thuỷ phân có tác dụng dẫn dụ, thu hút ruồi đục quả và đipterec sẽ tiêu diệt ruồi.

+ Thiophot hay parathion có tác dụng trừ sâu bệnh.

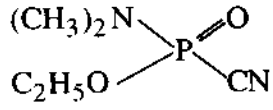


+ Đithiophot là một loại thuốc trừ sâu.

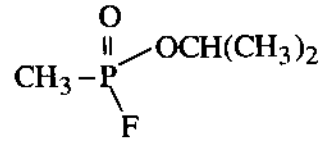


b) Một số chất độc hoá học quân sự

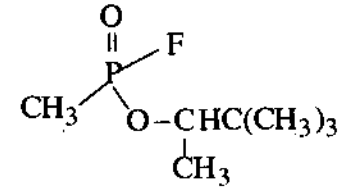
Các hợp chất cơ – photpho dùng làm chất độc hoá học quân sự thuộc loại chất độc thần kinh. Sau đây là một số chất độc hoá học quân sự đã được sử dụng trong một số cuộc chiến tranh :



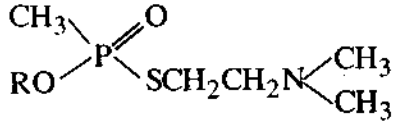
Tabun



Sarin



Soman



Với R là CH_3, C_2H_5, C_3H_7, thì được gọi là khí V

Khí V còn gọi là photphoryl thiocholin.

So sánh độ độc hại của 4 chất trên : nếu tabun là 1, sarin sẽ là 10, soman là 30 và photphoryl thiocholin (khí V) là 2000.

II - HỢP CHẤT CƠ - SILIC

Giống cacbon, silic cũng ở nhóm IV của bảng hệ thống tuần hoàn, nhưng silic ở chu kì III, còn cacbon ở chu kì II. Trong các hợp chất cơ – nguyên tố, cacbon và silic đều có hoá trị 4. Trong số các hợp chất cơ – nguyên tố của nhóm IV (C, Si, Ge, Sn, Pb) thì silic và gecmani có tính chất gần nhau hơn. Năng lượng liên kết cacbon - silic (214,29 kJ/mol) nhỏ hơn liên kết cacbon - cacbon (347,69 kJ/mol), nhưng như thế là khá lớn vì vậy các hợp chất ankyl và aryl của chúng rất bền với nhiệt. Ngoài liên kết C–Si và Si – Si, silic còn tạo thành các liên kết tương đối bền với oxi, halogen, nitơ, hiđro. Silic có hàm lượng đứng thứ hai về khối lượng ở vỏ Trái Đất (28%), sau oxi. Nó thường ở dạng hợp chất silicat và thạch anh SiO_2.

1. Phương pháp điều chế

a) Tác dụng của ankyl hoặc aryl halogenua với hợp kim Si–Cu

$$2CH_3Cl + Si(Cu) \xrightarrow{300^oC} (CH_3)_2SiCl_2$$

Phản ứng này đã được áp dụng trong quy trình công nghiệp. Có thể thay hợp kim Si/Cu bằng silic kim loại và bột đồng.

Phản ứng tạo ra một hỗn hợp sản phẩm theo phương trình sau :

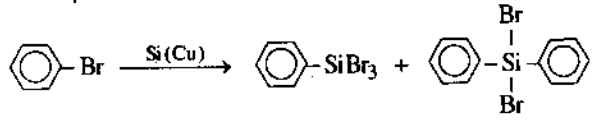
$$nCH_3Cl + Si(Cu) \xrightarrow{300^oC} (CH_3)_nSiCl_{4-n}$$

Nếu n = 1 ta có sản phẩm CH_3SiCl_3.

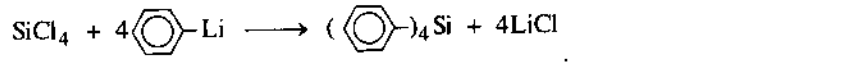
n = 2, $(CH_3)_2SiCl_2$,

n = 3, $(CH_3)_3SiCl$

n = 4, $SiCl_4$.

Hoặc : 

b) Tác dụng của tetraclosilan với hợp chất – cơ kim (liti, thuỷ ngân, magie hay nhôm...)



$$SiCl_4 + 4(CH_3CH_2)_2Zn \longrightarrow (CH_3CH_2)_4Si + 2ZnCl_2$$

$$SiCl_4 \xrightarrow{CH_3MgCl} CH_3SiCl_3 + (CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_3SiCl + (CH_3)_4Si$$

Nếu dùng hợp chất cơ – magie, sẽ cho một hỗn hợp sản phẩm. Tỉ lệ các sản phẩm phụ thuộc vào lượng dùng của các tác nhân phản ứng.

c) Cộng halogensilan vào hợp chất hữu cơ không no

Thí dụ :

$$HSiCl_3 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow C_2H_5SiCl_3$$

Hoặc :

$$HSiBr_3 + CH_2{=}C(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H-CH_2SiBr_3$$

d) Ngoài các phương pháp điều chế để tạo liên kết Si–C sau đây sẽ tóm tắt một số phương pháp tạo liên kết C–X (X là H, O, Hal ...)

– Điều chế các ankoxisilan :

Cho tetraclosilan tác dụng với ancol.

$$\underset{\text{Tetraclosilan}}{SiCl_4} + 4CH_3OH \rightarrow \underset{\text{Tetrametoxisilan}}{Si(OCH_3)_4} + 4HCl$$

– Điều chế axyloxisilan :

$$SiCl_4 + 4CH_3COONa \rightarrow \underset{\text{Tetraxetoxisilan}}{(CH_3COO)_4Si} + 4NaCl$$

– Điều chế silan :

$$SiCl_4 \xrightarrow{LiAlH_4} SiH_4$$

Hoặc : $$SiO_2 \xrightarrow[150-170^oC]{LiAlH_4} SiH_4$$

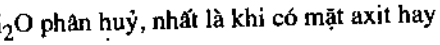
2. Tính chất

Dựa vào độ âm điện của các nguyên tố ở bảng IX-2, ta thấy các liên kết của Si với H, C, Hal đều có sự phân cực như sau :

$$Si^{\delta+}-H^{\delta-},\ Si^{\delta+}-C^{\delta-} \text{ và } Si^{\delta+}-X^{\delta-} \quad (X : O, Hal, N...)$$

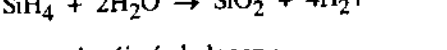
Các silan có công thức chung giống ankan : Si_nH_{2n+2}, đã tìm thấy n = 1 ÷ 6. Với n = 1, 2, chúng là chất khí, với n > 3 chúng là các chất lỏng, có khả năng phản ứng cao hơn ankan.

– Các silan có thể tự bốc cháy trong không khí



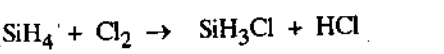
$$SiH_4 + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$$

– Silan dễ bị H_2O phân huỷ, nhất là khi có mặt axit hay kiềm.

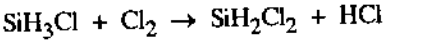


$$SiH_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H_2\uparrow$$

– Silan tác dụng mạnh với các halogen :



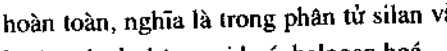
$$SiH_4 + Cl_2 \rightarrow SiH_3Cl + HCl$$



$$SiH_3Cl + Cl_2 \rightarrow SiH_2Cl_2 + HCl$$

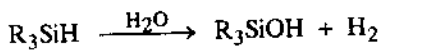
Khi thay thế một, hai, ba hay bốn nguyên tử hiđro của silan bằng các gốc ankyl, ta có mono, đi, tri hay tetraankylsilan : $RSiH_3$, R_2SiH_2, R_3SiH và R_4Si.

Khi thế chưa hoàn toàn, nghĩa là trong phân tử silan vẫn còn liên kết Si–H thì khả năng phản ứng rất cao. Đó là các phản ứng thuỷ phân, oxi hoá, halogen hoá.



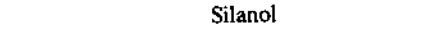
$$R_3SiH \xrightarrow{H_2O} R_3SiOH + H_2$$

Silanol

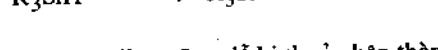


$$R_3SiH \xrightarrow{Br_2} R_3Si-Br + HBr$$

– Các ankyl halogenua silan cũng dễ bị thuỷ phân thành các silanol :

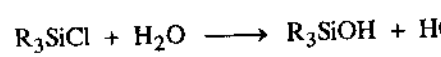


$$R_3SiCl + H_2O \longrightarrow R_3SiOH + HCl$$



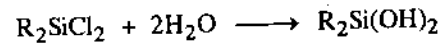
$$R_2SiCl_2 + 2H_2O \longrightarrow R_2Si(OH)_2 + 2HCl$$

Các ankyl halogenua silan còn tác dụng với các kim loại kiềm



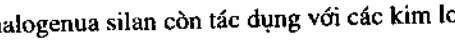
$$R_3SiCl + 2Na \longrightarrow R_3SiNa + NaCl$$

Sau đó các R_3SiNa lại phản ứng với R_3SiCl :

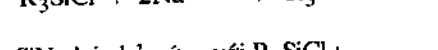


$$R_3SiCl + R_3SiNa \longrightarrow R_3Si-SiR_3 + NaCl$$

Phản ứng xảy ra như phản ứng Vuyêc.



$$R_3SiCl + 2Li \longrightarrow R_3SiLi + LiCl$$



$$R_3SiCl + R_3SiLi \longrightarrow R_3Si-SiR_3 + LiCl$$

Các hợp chất loại R_3SiMe (Me là kim loại kiềm Li, K, Na) có khả năng phản ứng cao, nên được sử dụng để tổng hợp ra nhiều sản phẩm khác nhau.

Các ankylsilan rất bền với nhiệt : tetraetylsilan chỉ bắt đầu phân huỷ ở trên 500°C, còn tetraphenylsilan sôi ở 530°C mà không bị phân huỷ.

Các ankylsilan và ankylclosilan tác dụng với Cl_2 với xúc tác $AlCl_3$ hay tia tử ngoại cho nhiều sản phẩm thế khác nhau :

$$(CH_3)_4Si + Cl_2 \longrightarrow (CH_3)_3SiCH_2Cl + HCl$$

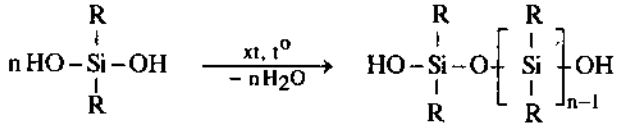
Clometyltrimetylsilan

$$CH_3SiCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} ClCH_2SiCl_3 + HCl$$

Các silanol có thể thực hiện phản ứng trùng ngưng để cho polime cơ – silic. Các polime cơ – silic là loại polime có độ bền nhiệt và bền cơ học cao, đồng thời chúng lại có tính đàn hồi ở khoảng nhiệt độ rộng, nên được sử dụng rất nhiều trong thực tế.

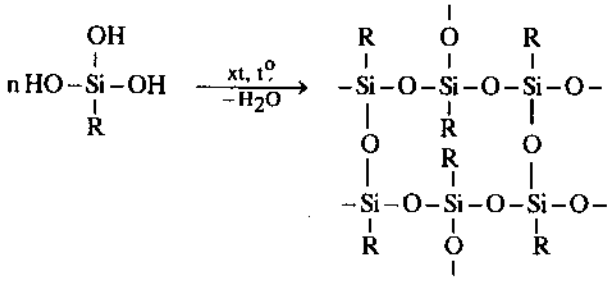
Có hai loại polime cơ – silic, còn gọi là silicon. Loại thứ nhất là loại mạch hở, monome là silanđiol.

$$R_2SiCl_2 + 2H_2O \longrightarrow R_2Si(OH)_2 + 2HCl$$



Loại thứ hai, nếu đi từ tricloankylsilan sẽ cho silantriol và cho polime có cấu trúc không gian ba chiều :

$$RSiCl_3 + 3H_2O \longrightarrow RSi(OH)_3 + 3HCl$$



III - HỢP CHẤT CƠ - LƯU HUỲNH

Oxi, lưu huỳnh, selen và telu cùng ở nhóm VI của bảng hệ thống tuần hoàn.

Lưu huỳnh có cấu hình electron như sau :

$$1s^22s^22p^63s^23p^43d^o$$

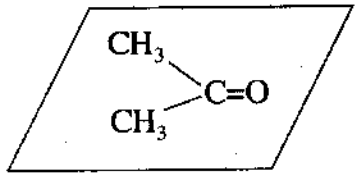
Ở trạng thái cơ bản, lưu huỳnh có electron lớp ngoài là 6 và còn 1 obitan d trống.

Trong các hợp chất, lưu huỳnh có số oxi hoá cao nhất là 6 và ở trạng thái kích thích có cấu hình như sau :

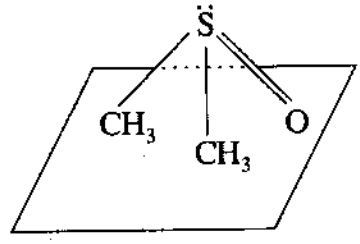
$$3s^23p^4 \rightarrow 3s^13p^33d^2 \text{ hay } s^1p^3d^2$$

Lưu huỳnh có độ âm điện là 2,5eV nên ái lực của lưu huỳnh với electron kém hơn hẳn oxi, và nằm trung gian giữa nitơ và cacbon.

Thí dụ : Trong axeton, liên kết >C=O và các nhóm thế với sự xen phủ $p_\pi - p_\pi$ nằm trên một mặt phẳng còn trong $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-CH_3$, đimetyl sunfoxit, liên kết >S=O có sự xen phủ $p_\pi - p_d$ và các nhóm thế không nằm trên một mặt phẳng.



Axeton



Đimetyl sunfoxit

Theo danh pháp thay thế của IUPAC, tên của hợp chất cơ – lưu huỳnh được gọi như sau :

– Nếu nhóm –SH gắn với gốc hiđrocacbon thì gọi theo tên của hiđrua nền thêm đuôi -thiol.

Thí dụ :

CH_3SH : metanthiol ; $C_6H_5–S–S–C_6H_5$: phenyl đithiobenzen.

Một số ion cũng được gọi theo tên hệ thống :

SH^- : sunfanido ; S^{2-} : sunfido

SO_3^{2-} : sunfit ; $C_6H_5S^-$: benzen thiolat

– Một số dẫn xuất của axit chứa lưu huỳnh có tên gọi như sau :

- $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-OH$: axit metansunfinic
- $CH_3–SO_2OH$: axit metansunfonic
- $CH_3CH_2–S–OH$: axit etansunfenic.

Bảng IX-5. **Trạng thái oxi hoá của lưu huỳnh**

Trạng thái oxi hoá	*Các hợp chất của lưu huỳnh*		
– 2	H_2S Hiđro sunfua	RSH Thiol	R–S–R' Sunfua
0		RS–OH Axit sunfenic	$R-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-R'$ Sunfoxit
+2		$R-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-OH$ Axit sunfinic	$R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-R'$ Sunfon
+4	HSO_2OH Axit sunfurơ	$R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-OH$ Axit sunfonic	$RO-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-R'$ Sunfit
+6	$HO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-OH$ Axit sunfuric		$RO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-OR'$ Sunfat

1. Thiol

Thiol (hay mercaptan) là dẫn xuất của hiđro sunfua (H_2S) khi thay thế một nguyên tử hiđro trong hiđro sunfua bằng gốc hiđrocacbon.

Thí dụ : CH_3SH : Metanthiol ; -SH : Xiclohexanthiol

a) Phương pháp điều chế

+ Ankyl halogenua RHal, ankyl sunfat R_2SO_4 hoặc ankyl sunfonat RSO_3^- tác dụng với muối NaSH (natri hiđrosunfua).

$$C_2H_5Br + NaHS_{(dư)} \longrightarrow C_2H_5SH + NaBr$$

$$(CH_3)_2SO_4 + NaHS \longrightarrow CH_3SH + CH_3-OSO_3Na$$

Có thể dùng thioure tác dụng với RHal.

$$C_2H_5Br + NH_2-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow[H_2O]{3NaOH} C_2H_5SH + 2NH_3 + Na_2CO_3 + NaBr$$

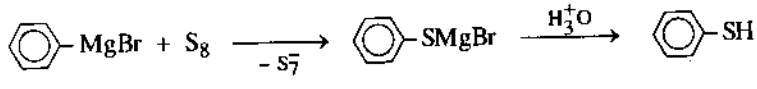
+ Hiđro sunfua tác dụng với anken có xúc tác axit

$$(CH_3)_2C=CH_2 + H_2S \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3C-SH$$

+ Lưu huỳnh tác dụng với hợp chất cơ – magie.

$$8RMgHal + S_8 \longrightarrow 8RSMgHal \xrightarrow{H_3^+O} 8RSH + Mg\begin{matrix}OH\\Hal\end{matrix}$$

Hoặc :



b) Tính chất

Vì không tạo liên kết hiđro nên các thiol có điểm sôi thấp hơn ancol tương ứng (điểm sôi của etanthiol là 35°C, còn etanol là 78°C). Các thiol ít tan trong nước, dễ tan trong ancol, ete...

– Các thiol có tính axit yếu (K_a của etanthiol là 10^{-11}), nhưng mạnh hơn ancol tương ứng (K_a của etanol là 10^{-17}). Do có tính axit yếu, nên thiol hoà tan được trong kiềm.

$$C_2H_5SH + NaOH \longrightarrow C_2H_5SNa + H_2O$$

– Các thiol tác dụng với axit cacboxylic, clorua axit cho thioeste :

$$CH_3SH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COSCH_3 + H_2O$$

$$CH_3CH_2SH + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{\text{piriđin}} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-S-C_2H_5 + HCl$$

Etyl thioaxetat

Vai trò của piriđin như sau :

$$CH_3SH + CH_3COCl \xrightarrow{\text{piriđin}} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-S-CH_3 + \text{piriđin}.HCl$$

Metyl thioaxetat

Hoặc với anhiđrit axit :

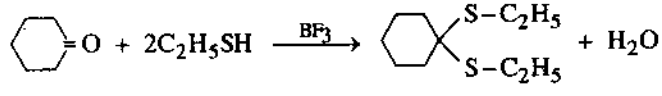
$$RSH + (R'CO)_2O \longrightarrow R'COSR + R'COOH$$

Thioeste

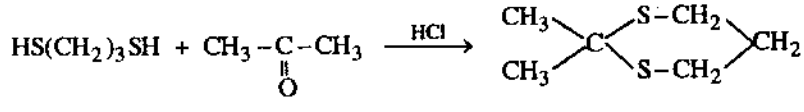
– Các thiol tác dụng với hợp chất oxo (anđehit/xeton) cho thioaxetat hay thioxetal tương ứng :

$$2C_2H_5SH + C_6H_5CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{\text{HCl khô}} C_6H_5CH_2-C\begin{cases}S-C_2H_5\\CH_3\\S-C_2H_5\end{cases} + H_2O$$

Benzyl metyl xeton — 1-Phenyl-2,2-dietylmecaptopropan



Hoặc :

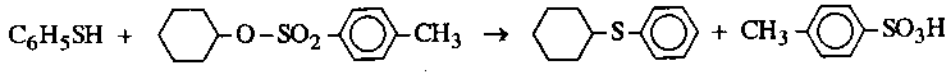


Các hợp chất của lưu huỳnh có hoạt tính nucleophin lớn hơn oxi. Sự thế bởi tác nhân nucleophin chứa lưu huỳnh thường xảy ra trong điều kiện êm dịu và cho hiệu suất cao. Các tác nhân nucleophin quan trọng của lưu huỳnh là : H_2S, HS^-, SO_2, RSH, ArSH, RS^-, ArS^-, SCN^-, S^{2-}.

Nhóm bị thế thường là halogen, sunfonat, ion sunfat và nước.

$$CH_3SH + (CH_3)_2CHCH_2Br \longrightarrow CH_3SCH_2CH(CH_3)_2 + HBr$$

Isobutyl metyl sunfua



Thiophenol — Xiclohexyl toxylat — Xiclohexyl phenyl sunfua

$$H_2S + \underset{O}{CH_2-CH_2} \longrightarrow HSCH_2CH_2OH$$

2-Mecaptoetanol

$$HSCH_2CH_2OH + \underset{O}{CH_2-CH_2} \longrightarrow HOCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$$

Thiol dễ tác dụng với oxit của kim loại nặng.

Thí dụ :

$$2CH_3SH + HgO \longrightarrow (CH_3S)_2Hg + H_2O$$

Thiol bị oxi hoá cho nhiều sản phẩm khác nhau. Thí dụ tác nhân oxi hoá nhẹ (như oxi không khí, halogen, axit sunfuric...) cho sản phẩm là đisunfua hoặc axit sunfenic.

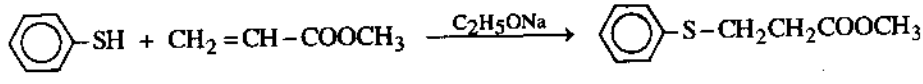
$$RSH \xrightarrow{[O]} RS-SR \qquad \text{Đisunfua}$$

$$RSH \xrightarrow{[O]} RS-OH \qquad \text{Axit sunfenic}$$

Nếu chất oxi hoá mạnh sẽ cho sản phẩm là axit sunfonic

$$RSH \xrightarrow{[O]} RSO_3H$$

Thiol dễ cộng vào liên kết đôi >C=C<



2. Thioete : R–S–R'

Thioete là các ankyl sunfua

a) Phương pháp điều chế

– Cho ankyl halogenua tác dụng với muối sunfua của natri hay kali

$$2CH_3I + K_2S \rightarrow CH_3\text{–}S\text{–}CH_3 + 2KI$$

$$2(CH_3)_2SO_4 + Na_2S \rightarrow CH_3\text{–}S\text{–}CH_3 + 2CH_3OSO_3Na$$

– Cho ankyl halogenua hay ankyl sunfat tác dụng với RSK :

$$CH_3SK + CH_3CH_2I \rightarrow CH_3\text{–}S\text{–}C_2H_5 + KI$$

– Cho thiol cộng vào liên kết đôi >C=C< :

$$CH_3SH + CH_2=CHCH_2CN \xrightarrow{(RO)_2} CH_3SCH_2CH_2CH_2CN$$

– Thay oxi trong ete bằng lưu huỳnh :

$$5R_2O + P_2S_5 \longrightarrow 5R_2S + P_2O_5$$

– Chưng cất mecaptit chì :

$$(CH_3S)_2Pb \xrightarrow{t^o} (CH_3)_2S + PbS$$

– Chưng cất thiol nhờ xúc tác $Al_2O_3 + ZnS$

$$2RSH \xrightarrow{t^o, xt} R_2S + H_2S$$

b) Tính chất

Thioete là các chất lỏng khó tan trong nước, tan dễ trong các dung môi hữu cơ.

Thioete tương đối trơ về mặt hoá học.

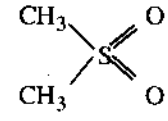
– Thioete dễ cộng với ankyl halogenua tạo ra muối.

$$(CH_3)_2S + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_3SI$$

Trimetyl sunfoni iođua

– Thioete dễ bị oxi hoá cho sunfoxit và sunfon

$$(CH_3)_2S \xrightarrow[CH_3COOH]{H_2O_2} (CH_3)_2S{=}O \xrightarrow[CH_3COOH]{H_2O_2}$$



Đimetyl sunfoxit Đimetyl sunfon

Đimetyl sunfoxit là một dung môi thông dụng, bền ở dưới 80°C. Đimetyl sunfon cũng là một dung môi tốt, nhưng có điểm sôi cao và là chất rắn ở nhiệt độ phòng.

3. Axit sunfenic, axit sunfinic và axit sunfonic

a) Axit sunfenic RSOH là axit không bền, không tách ra được dưới dạng nguyên chất và dễ tự oxi hoá.

Một số dạng dẫn xuất của axit này lại tương đối bền như halogenua axit RSCl, este RSOR', amit $RSNH_2$ và anhiđrit axit $(RS)_2O$.

b) Axit sunfinic RSO_2H bền hơn axit sunfenic.

Axit sunfinic cũng dễ bị oxi hoá thành axit sunfonic RSO_3H và là axit có độ mạnh trung bình bằng axit sunfurơ.

c) Axit sunfonic RSO_3H là axit bền nhất. Nó được điều chế bằng các cách như sau :

– Oxi hoá thiol :

$$RSH \xrightarrow{H_2O_2,\ CH_3COOH} RSO_3H$$

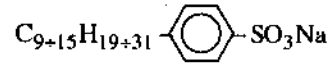
– Cho natri sunfit tác dụng với ankyl halogenua

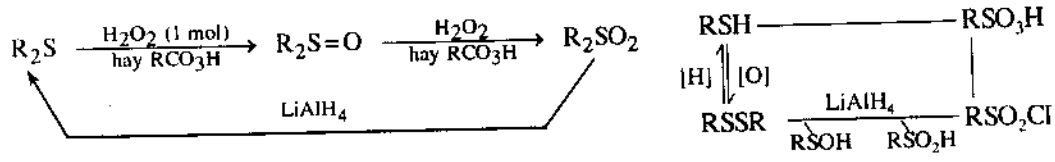
$$Na_2SO_3 + RHal \xrightarrow{\text{chưng cất}} R-SO_3Na + NaHal$$

– Cộng bisunfit vào anken

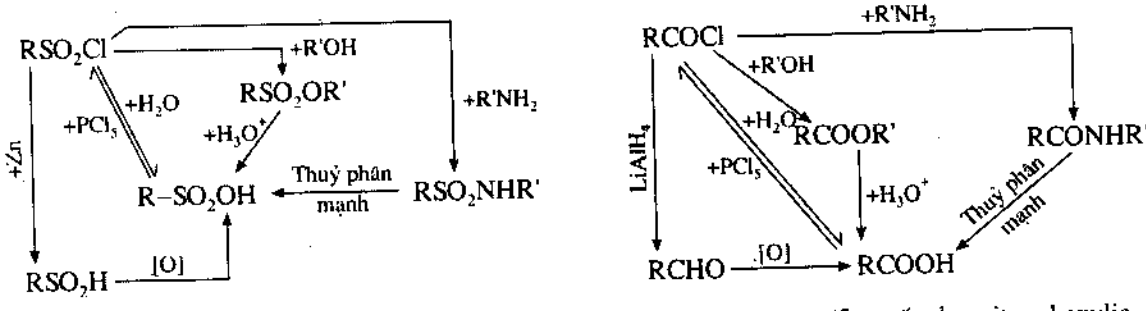
$$CH_3CH{=}CH_2 + NaHSO_3 \xrightarrow[25^oC]{O_2,\ H_2O} CH_3CH_2CH_2SO_3Na$$

Axit sunfonic là axit mạnh tương đương axit sunfuric. Muối natri sunfonat RSO_3Na là chất tẩy rửa tốt. Nhiều chất tẩy rửa được sản xuất công nghiệp từ dầu mỏ có công thức chung :





Hình IX-1. Sự chuyển hoá giữa các hợp chất của lưu huỳnh



Hình IX-2. Sự chuyển hoá của các dẫn xuất của axit sunfonic so sánh với dẫn xuất của axit cacboxylic

Câu hỏi ôn tập

1. Hợp chất cơ – nguyên tố là gì ? Hợp chất cơ – kim là gì ? Hợp chất cơ – phi kim là gì ? Cho biết đặc điểm cấu tạo của các loại hợp chất đó và lấy các thí dụ để minh hoạ.

2. Hoàn thành các sơ đồ phản ứng sau :

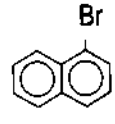
a) $(CH_3)_4C + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} X \xrightarrow[\text{ete}]{Mg} Y \xrightarrow{CO_2} P \xrightarrow{H_3^+O} Q$

b) $CH_3C{\equiv}CH + C_2H_5MgBr \xrightarrow{\text{ete}} A \xrightarrow{CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3} B \xrightarrow{H_3^+O} C$

c) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} M \xrightarrow[\text{ete khan}]{Mg} N \xrightarrow[2)\ H_3^+O]{1)\ CH_3CHO} L$

d) $CH_2{=}CH{-}Br + Mg \xrightarrow{\text{THF}} U \xrightarrow{(C_4H_9)_2SnCl_2} V$

e) $\xrightarrow[\text{ete}]{Mg} X \xrightarrow{S_8} Y \xrightarrow{CH_3I} Z$

f)  $\xrightarrow[\text{ete khan}]{Mg} A \xrightarrow{CO_2} B \xrightarrow{H_3^+O} C$

g) $CH_3-C{\equiv}CH + Na \xrightarrow{NH_3\ \text{lỏng}} T \xrightarrow{CH_3CH_2Br} U \xrightarrow{t} S$

h) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} X \xrightarrow[\text{ete khan}]{Mg} Y \xrightarrow[2)\ H_3^+O]{1)\ HCOOC_2H_5} Z$

i) $HC{\equiv}CH + C_2H_5MgBr \xrightarrow{\text{ }} A \xrightarrow{n(C_4H_9)_2PCl} B$.

3. Hãy viết các phương trình phản ứng để tổng hợp các hợp chất hữu cơ từ các hợp chất đã cho, được sử dụng các tác nhân vô cơ và hữu cơ thích hợp khác :

a) Propin → ancol *tert*–butylic ;

b) Stiren → –CH=CH–COOH (axit xinamic) ;

c) Phenylaxetilen → 1–phenylprop-1-in-3-ol ;

d) 9-Bromphenantren → 9-Phenantrencacboxanđehit.

4. Xác định công thức cấu tạo của A, B, C, D.

$HC{\equiv}C{-}O{-}C_2H_5 + C_2H_5MgBr \xrightarrow{\text{ }} A$

$A + (CH_3)_2C{=}O \longrightarrow B$

$B + H_2O \longrightarrow C$

$C + H_2$ (1 mol) $\xrightarrow{Pd/CaCO_3} D$

5. Hợp chất P có công thức phân tử $C_4H_{10}O$, nhưng chưa biết công thức cấu tạo. P phản ứng nhanh với thuốc thử Lucas ($HCl{-}ZnCl_2$) cho hợp chất Q có công thức phân tử C_4H_9Cl. Hợp chất Q tác dụng với magie trong ete khan tạo ra một dung dịch mà khi xử lí với nước cho khí X là một hiđrocacbon. Mặt khác khi Q tác dụng với KOH/etanol tạo ra một hiđrocacbon ở thể khí khác là Y.

Tìm công thức cấu tạo của P, Q, X, Y.

Chương X
ANCOL - PHENOL - ETE

Khi thay thế nguyên tử hiđro của nguyên tử cacbon no trong phân tử hiđrocacbon bằng nhóm hiđroxi sẽ cho ancol còn khi thay thế nguyên tử hiđro trong nhân benzen bằng nhóm hiđroxi thu được phenol, thay thế nguyên tử hiđro trong nhóm hiđroxi của ancol và phenol bằng gốc hiđrocacbon thu được ete. Ngoài ra, khi thay thế nguyên tử hiđro của nguyên tử cacbon chưa no trong phân tử hiđrocacbon bằng nhóm hiđroxi thu được enol :

CH_3CH_2OH	$C_6H_5CH_2OH$	$CH_2=CH-CH_2OH$	$CH_2=CHOH$
Ancol	Ancol thơm	Ancol chưa no	Enol

C_6H_5OH	$C_2H_5OC_2H_5$	$C_6H_5OCH_3$	CH_2-CH_2 $\diagdown O \diagup$
Phenol	Ete		Epoxit

Tuỳ theo số nhóm hiđroxi trong phân tử, ta có dẫn xuất monohiđroxi (monoancol, monophenol,...), dẫn xuất đihiđroxi (điol và điphenol),... và dẫn xuất polihiđroxi (poliol, poliphenol).

Thí dụ :	CH_3OH	$CH_3-CHOH-CH_2OH$	$HOCH_2-CHOH-CH_2OH$
	Monoancol	Điol	Triol
	C_6H_5OH	$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_3(OH)_3$
	Monophenol	Điphenol	Triphenol

§1. MONOANCOL

Monoancol là những hợp chất hữu cơ có một nhóm hiđroxi liên kết với nguyên tử cacbon no trong phân tử. Các monoancol no tạo thành một dãy đồng đẳng có công thức chung $C_nH_{2n+1}OH$ ($n \geq 1$).

Nếu gốc hiđrocacbon không no, ta có ancol không no : $CH_2=CH-CH_2OH$, còn nếu gốc hiđrocacbon thơm ta có ancol thơm : $C_6H_5CH_2OH$. Nhóm OH đính với nguyên tử cacbon bậc một, bậc hai hay bậc ba ta có ancol bậc một, ancol bậc hai và ancol bậc ba. Thí dụ :

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	$(CH_3)_3COH$
Ancol bậc một	Ancol bậc hai	Ancol bậc ba

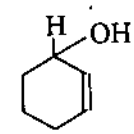
I - DANH PHÁP

1. Danh pháp thay thế

Tên của ancol là tổ hợp tên của hiđrua nền chứa mạch chính với hậu tố -ol, kèm theo chỉ số chỉ vị trí của nhóm OH nếu cần thiết.

Thí dụ : C_2H_5OH — Etanol

$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ — Propan-1-ol



Xiclohex-2-en-1-ol

Mạch chính trong phân tử ancol là mạch dài nhất chứa nhóm hiđroxi (ancol no) và chứa liên kết kép (ancol không no). Đánh số trên mạch chính được bắt đầu từ phía gần nhóm OH hơn.

Thí dụ :

$$\overset{6}{C}H_3-\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H(CH_2CH_3)-\overset{1}{C}H_2OH$$

2-Etylhexan-1-ol

$$C_6H_5-CH_2CH_2OH$$

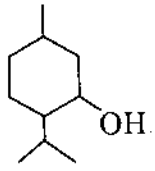
2-Phenyletanol

2. Danh pháp loại chức

Tên của ancol là tổ hợp của từ "ancol" với tên của gốc hiđrocacbon tương ứng :

CH_3OH	$CH_3CHOH-CH_3$	$CH_2=CH-CH_2OH$
Ancol metylic (metylancol)	Ancol isopropylic (isopropylancol)	Ancol anlylic (anlylancol)

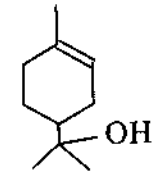
3. Tên thường hay tên riêng được IUPAC lưu dùng đối với các ancol thiên nhiên.



Mentol

$$(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2OH$$

Xitronenlol



α-Tecpineol

4. Tên gốc ancol RO–

Tên gốc RO– (được hình thành bằng cách tách nguyên tử hiđro của nhóm OH) là tổ hợp tên của gốc R và hậu tố oxi. Thí dụ :

CH_3O–	C_2H_5O–	$(CH_3)_2CHO$–	$C_6H_5CH_2O$–	$CH_3(CH_2)_2CH_2O$–
Metoxi-	Etoxi-	Isopropoxi-	Benzyloxi-	Butoxi-

II - ĐỒNG PHÂN

Cũng như các hợp chất có nhóm chức khác, ancol có hai loại đồng phân sau :

1. Đồng phân cấu tạo

a) Đồng phân về vị trí nhóm OH

Thí dụ : $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ — Butan-1-ol

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-CH_2CH_3$$

Butan-2-ol

b) Đồng phân về mạch cacbon

Thí dụ :

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ — Butan-1-ol

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2OH$$

2-Metylpropan-1-ol

$$CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-OH$$

Butan-2-ol

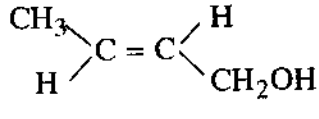
c) Đồng phân về vị trí liên kết bội

Thí dụ : $CH_2{=}CH{-}CH_2CH_2OH$ — But-3-en-1-ol

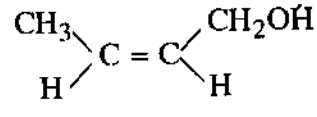
$CH_3CH{=}CH{-}CH_2OH$ — But-2-en-1-ol

2. Đồng phân cấu hình

a) Đồng phân hình học



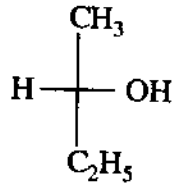
(E)-But-2-en-1-ol



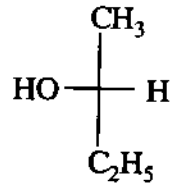
(Z)-But-2-en-1-ol

b) Đồng phân quang học

Thí dụ :



(S)-Butan-2-ol



(R)-Butan-2-ol

III - PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

1. Hiđrat hoá anken

a) Hiđrat hoá trực tiếp

$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow[80\ atm]{H_3PO_4,\ 300^oC} CH_3-CH_2OH$$

b) Hiđrat hoá gián tiếp (dùng H_2SO_4 đặc)

$$CH_2=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2OSO_3H \xrightarrow[100^oC]{H_2O} C_2H_5OH + H_2SO_4$$

2. Hiđrobo hoá - oxi hoá anken (tạo ancol bậc thấp)

$$R-CH=CH_2 \xrightarrow[2.\ H_2O_2,\ NaOH]{1.\ BH_3} R-CH_2CH_2OH$$

3. Oxi thuỷ ngân hoá - khử anken

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[2.\ NaBH_4]{1.\ Hg(OAc)_2,\ H_2O} CH_3-CHOH-CH_3$$

4. Khử hợp chất cacbonyl

a) Khử anđehit và xeton

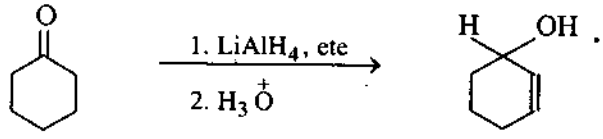
Chất khử có thể dùng rất đa dạng : H_2/Pt (Ni), nhưng tốt hơn là $LiAlH_4$ và $NaBH_4$ vì tác nhân này khử chọn lọc, không đụng chạm đến liên kết bội. Thí dụ :

$$CH_3-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaBH_4,\ etanol} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

Butan-1-ol (85%)

$$C_6H_{11}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_{11} \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaBH_4,\ etanol} C_6H_{11}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-C_6H_{11}$$

Đixiclohexylmetanol (88%)



Xiclohex-2-en-1-ol (94%)

b) Khử axit và dẫn xuất

– Khử axit :

Axit bị khử bởi $LiAlH_4$ tạo ra ancol với hiệu suất khá cao, liên kết đôi trong axit vẫn giữ nguyên.

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4,\ ete} CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_2OH$$

Octađek-9-en-1-ol (87%)

– Khử este :

$$CH_3CH_2CH{=}CH{-}COOCH_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4} CH_3CH_2CH{=}CH{-}CH_2OH + CH_3OH$$

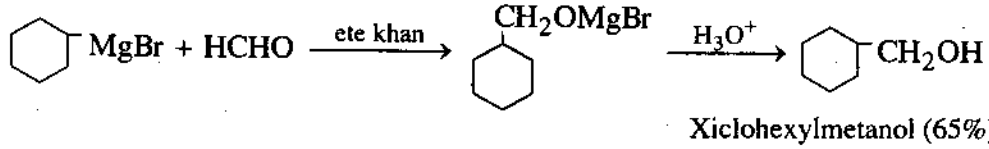
Pent-2-en-1-ol (91%)

5. Thuỷ phân dẫn xuất halogen

$$R-X \xrightarrow[(S_N1\ \text{hoặc}\ S_N2)]{H_2O/OH^-} ROH + HX$$

6. Từ hợp chất cơ - magie

a) Phản ứng với fomanđehit (cho ancol bậc một)



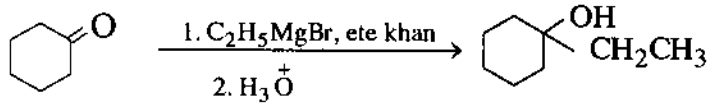
Xiclohexylmetanol (65%)

b) Phản ứng với anđehit (cho ancol bậc hai)

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-CH_2CHO \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ C_6H_5MgBr,\ ete\ khan} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-C_6H_5$$

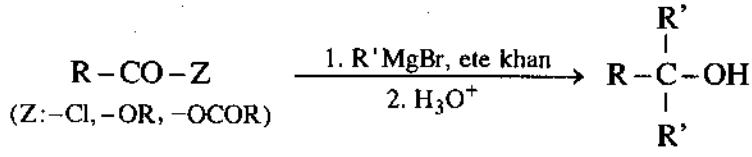
2-Isobutyl-1-phenylmetanol (73%)

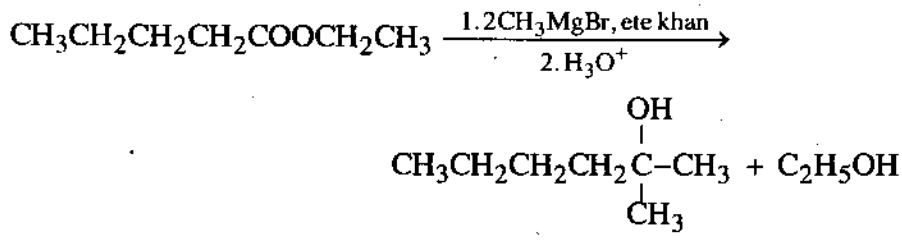
c) Phản ứng với xeton (cho ancol bậc ba)



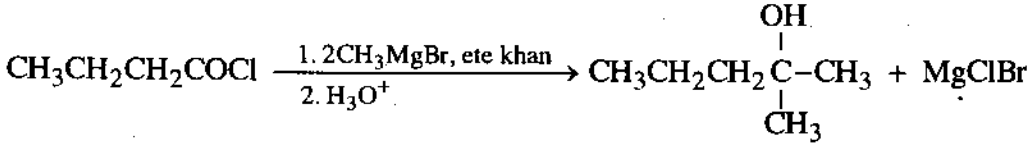
1-Etylxiclohexan-1-ol (89%)

d) Phản ứng với dẫn xuất của axit (cho ancol bậc ba)





2-Metylhexan-2-ol (85%)

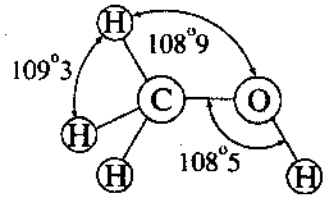


2-Metylpentan-2-ol

IV - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

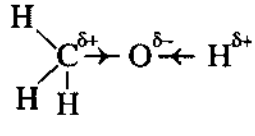
1. Cấu trúc phân tử

Phân tử ancol có cấu trúc hình học giống phân tử nước, góc liên kết $\widehat{C-O-H} \approx 108^o5$, góc $\widehat{H-C-H} = 109^o3$, còn góc $\widehat{H-C-O} = 108^o9$. Nguyên tử oxi ở trạng thái lai hoá sp^3.



Cấu trúc phân lập CH_3OH

;



Sự phân cực trong metanol

2. Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy và tính tan

Vì chứa nhóm OH trong phân tử, nên ancol là hợp chất phân cực, nguyên tử oxi có độ âm điện lớn hơn nguyên tử cacbon nên liên kết C–O phân cực về phía oxi.

Ba chất đầu dãy đồng đẳng là những chất lỏng linh động, có mùi dễ chịu. Từ C_4 đến C_{11} là những chất lỏng sánh có mùi khó chịu, từ C_{12} trở lên là những chất rắn giống như parafin. Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi tăng theo sự tăng dần phân tử khối của ancol.

Các đồng phân mạch nhánh có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi thấp hơn các đồng phân mạch thẳng. Ancol có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy cao hơn ankan tương ứng. Độ hoà tan của các ancol trong nước giảm dần theo sự tăng số nguyên tử cacbon. Thực chất chỉ có ba chất đầu của dãy đồng đẳng tan vô hạn trong nước (xem bảng X.1 và X.2).

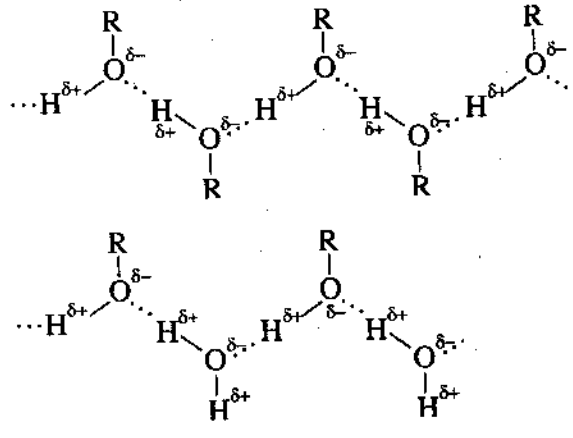
Bảng X-1. **Nhiệt độ sôi và độ hoà tan của ancol và ankan có phân tử khối tương đương**

Công thức phân tử	*Tên*	*Phân tử khối (đvC)*	*Nhiệt độ sôi, °C (ở 760 mmHg)*	*Độ tan (g/100g H_2O)*
CH_3OH	Metanol	32	64,5	Tan vô hạn
CH_3CH_3	Etan	30	– 89	Không tan
CH_3CH_2OH	Etanol	46	78,3	Tan vô hạn
$CH_3CH_2CH_3$	Propan	44	– 42	Không tan
$CH_3CH_2CH_2OH$	Propan-1-ol	60	97	Tan vô hạn
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	n-Butan	58	0,5	Không tan
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	Butan-1-ol	74	118	8
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	n-Pentan	72	36	Không tan
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	Pentan-1-ol	88	138	2,3
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	n-Hexan	86	69	Không tan
$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	Butan-1,4-điol	90	230	Tan vô hạn

Bảng X-2. Một số hằng số vật lí của các ancol

Công thức cấu tạo	*Tên*	t_{nc} (°C)	t_s (°C)	*Độ tan (g/100g H_2O)*
CH_3OH	Metanol	– 97	64,5	Tan vô hạn
CH_3CH_2OH	Etanol	– 115	78,3	Tan vô hạn
$CH_3CH_2CH_2OH$	Propan-1-ol	– 126	97	Tan vô hạn
$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	Butan-1-ol	– 90	118	8
$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	Pentan-1-ol	– 78,5	138	2,7
$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	Hexan-1-ol	– 52	156,5	0,6
$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	Heptan-1-ol	– 34,6	176	0,2
$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	Octan-1-ol	– 15	195	0,05
$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	Đekan-1-ol	6	228	–
$(CH_3)_2CHOH$	1-Metyletan-1-ol	- 86	82,5	Tan vô hạn
$CH_3CHOHCH_2CH_3$	Butan-2-ol	- 114	99,5	12,5
$(CH_3)_2CHCH_2OH$	2-Metylpropan-1-ol	– 108	108	9,5
$(CH_3)_3COH$	2-Metylpropan-2-ol	25,5	83	Tan tốt
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	3-Metylbutan-1-ol	– 117	132	2,0
$CH_2=CH-CH_2OH$	Prop-2-en-1-ol	– 129	97	Tan vô hạn
$C_6H_5CH_2OH$	1-Phenylmetanol (Ancol benzylic)	- 15,3	205	4,0
$C_6H_{11}OH$	Xiclohexanol	24	161,5	3,5

Sở dĩ các ancol có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy cao là vì giữa các ancol tồn tại liên kết hiđro liên phân tử, còn các ancol thấp có khả năng tan hoàn toàn trong nước là do chúng tạo liên kết hiđro với nước.



(a)

(b)

Hình X.1. Liên kết hiđro giữa các phân tử ancol (a) và giữa ancol với nước (b)

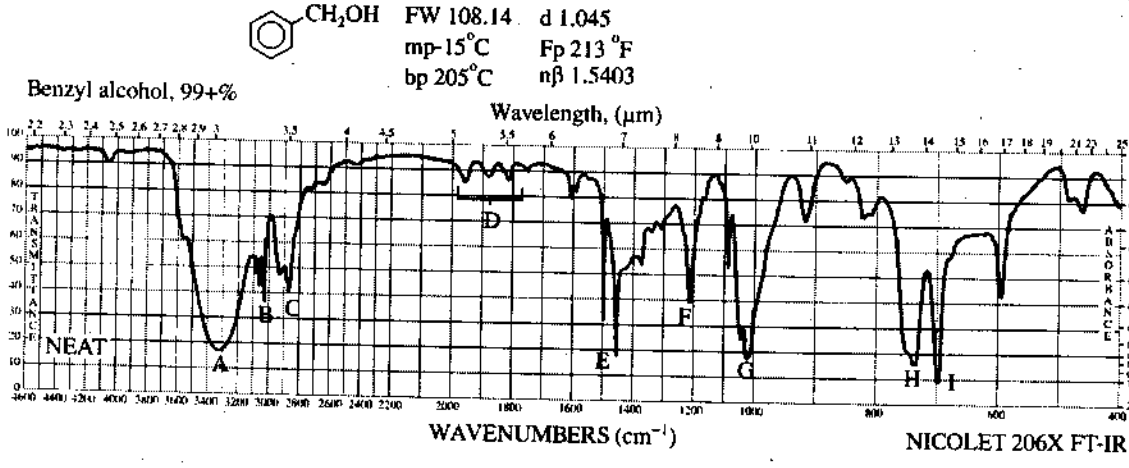
Các ancol có mạch cacbon càng dài, khả năng tạo liên kết hiđro liên phân tử càng yếu, do đó tính chất vật lí của các ancol này giống như tính chất vật lí của hiđrocacbon tương ứng.

3. Tính chất phổ

a) Phổ hồng ngoại (IR)

Dao động hoá trị của liên kết O–H ở dạng tự do nằm trong khoảng 3600 – 3640 cm^{-1}, khi tạo liên kết hiđro liên phân tử xuất hiện cực đại trong vùng 3600 – 3200 cm^{-1}, pic có cường độ mạnh, rộng.

Một cực đại khác mạnh xuất hiện trong vùng 1000 – 1200 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C–O (hình X.2).



Hình X.2. Phổ IR của benzylancol

Trên phổ đồ của benzylancol có những tần số hấp thụ sau :

A	ν_{O-H} liên kết hiđro liên phân tử	3331 cm^{-1}
B	ν_{C-H} thơm	3100 - 3000 cm^{-1}
C	ν_{C-H}	2980 - 2840 cm^{-1}
D	Vùng hoạ âm	2000 - 1667 cm^{-1}
E	$\nu_{C=C}$ vòng thơm	1497, 1454, 1600 cm^{-1}
	δ_{CH_2}	1471 cm^{-1}
G	ν_{C-O} (ancol bậc I)	1023 cm^{-1}
H	γ_{C-H} thơm	735 cm^{-1}

b) Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)

* Phổ ^{13}C NMR

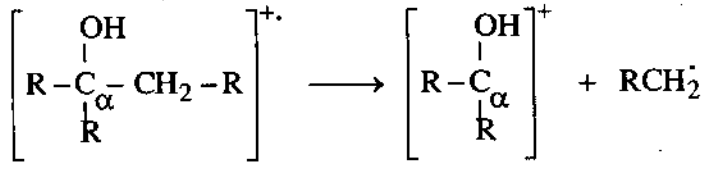
Nguyên tử cacbon gắn với nhóm OH cộng hưởng ở vùng trường yếu hơn so với cacbon trong ankan. Đa số các nguyên tử cacbon trong ancol cộng hưởng trong vùng $\delta = 20 - 80$ ppm.

* Phổ ^{1}H NMR

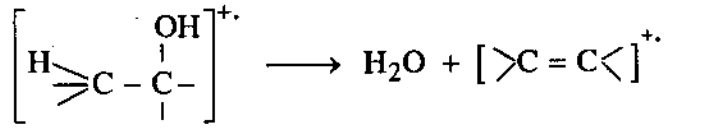
Độ chuyển dịch hoá học của proton trong nhóm OH rất khác nhau tuỳ thuộc vào cấu trúc, dung môi, nhiệt độ, nhưng thường nằm trong khoảng 0,5 – 4,5 ppm, proton đính ở cacbon cạnh nguyên tử oxi cộng hưởng trong vùng từ 3,3 – 4,0 ppm.

c) Phổ khối lượng (MS)

Trong phổ MS, ancol bị phân mảnh theo hai hướng : một là phân cắt ở vị trí α, hai là tách nước. Trong hướng phân cắt α, liên kết C–C gần nhóm hiđroxi nhất bị phân cắt chuyển thành gốc trung hoà



Trong hướng tách nước, trước tiên có sự tách nước tạo ra cation gốc anken.



V - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Tính chất hoá học của ancol tập trung vào các trung tâm phản ứng chính sau : đó là phản ứng phân cắt liên kết O–H, phản ứng cắt liên kết C–O, và đồng thời phân cắt liên kết C–O cùng với nguyên tử H_β. Do trong phân tử ancol, các nhóm chức phân cực theo kiểu : C $\rightarrow$ O ; O $\leftarrow$ H, nên ancol tham gia các phản ứng dị li.

1. Sự phân cắt liên kết O – H (phản ứng thế nguyên tử H trong OH)

a) Tính axit yếu : Phản ứng với kim loại kiềm.

Ancol nhìn chung là những axit yếu, ta xét khả năng ion hoá của metanol sau :

$$CH_3-O-H + H-\ddot{O}-H \rightleftarrows CH_3O^- + \dot{H}_3O^+$$

$$K_a = \frac{[CH_3O^-][H_3O^+]}{[CH_3OH]}$$

Để so sánh tính axit của ancol với nước và một số axit khác, hãy xem bảng X.3.

Bảng X-3. **Giá trị pK_a của một số ancol so với pK_a của nước và axit**

Hợp chất	pK_a
HCl	– 7,0
CH_3COOH	4,8
C_6H_5OH	15,57
H_2O	15,54
CH_3CH_2OH	15,9
$(CH_3)_2CHOH$	17
$(CH_3)_3COH$	18
$CH{\equiv}C{-}CH_2OH$	13,6
CF_3CH_2OH	12,4

Kết quả ở bảng X.3 cho thấy khi tăng sự phân nhánh mạch cacbon thì tính axit giảm, vì khi mạch cacbon càng phân nhánh, các anion ankoxi càng kém bền, nên khả năng phân li càng giảm. Axit axetic mặc dầu có tính axit yếu hơn axit vô cơ như HCl, HBr, song nó còn mạnh hơn gấp 10^{10} lần so với các ancol đơn giản.

Tuy các ancol có tính axit rất yếu, nhưng chúng đều tác dụng được với kim loại kiềm tạo ra ancolat.

Thí dụ : $2CH_3CH_2OH + 2Na \rightarrow 2CH_3CH_2ONa + H_2$

Ancol etylic — Natri etylat

$$2CH_3CH_2OH + Mg \rightarrow (CH_3CH_2O)_2Mg + H_2$$

Magie etylat

Ancol có thể tham gia phản ứng trao đổi với bazơ mạnh

$$CH_3CH_2OH + \overset{+}{Na}H^- \longrightarrow CH_3CH_2ONa + H_2$$

Các ancolat kim loại kiềm là những hợp chất ion có tính bazơ mạnh hơn ion OH^-, nên chúng được dùng nhiều trong tổng hợp hữu cơ. Tính bazơ biến thiên theo dãy :

$$OH^- < CH_3O^- < C_2H_5O^- < (CH_3)_3CO^-$$

Các ancolat rất dễ bị thuỷ phân :

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

b) Phản ứng tạo thành ete

Ancol tác dụng với ankyl halogenua tạo ra ete, phản ứng diễn ra rất chậm. Nếu dùng dung dịch ancolat trong rượu tác dụng với dẫn xuất halogen, phản ứng sẽ xảy ra nhanh, và theo cơ chế thế nucleophin.

$$C_2H_5OH + CH_3I \longrightarrow C_2H_5OCH_3 + HI \quad \text{(chậm)}$$

$$C_2H_5\overset{(-)}{O}\overset{(+)}{Na} + CH_3I \xrightarrow{S_N2} C_2H_5OCH_3 + NaI \quad \text{(nhanh)}$$

(Tổng hợp Uyliemxơn)

Ngoài ra, ete còn được sản xuất trong công nghiệp bằng cách đehiđrat hoá ancol :

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[140^oC]{H_2SO_4\ đ} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

Phản ứng diễn ra theo cơ chế S_N2.

c) Phản ứng tạo thành este của axit cacboxylic

Ancol phản ứng với axit cacboxylic và dẫn xuất, như clorua axit, anhiđrit axit, tạo ra este :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightleftharpoons{H_2SO_4\ đ} CH_3COOC_2H_5 + H_2O \quad \text{(chậm và thuận nghịch)}$$

$$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + HOC_2H_5 \longrightarrow CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + HCl$$

Khi dùng C_2H_5ONa thay cho C_2H_5OH, phản ứng sẽ xảy ra rất nhanh.

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + NaOC_2H_5 \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + NaCl$$

2. Sự phân cắt liên kết C–O - Phản ứng thế nhóm OH

a) Phản ứng với axit vô cơ mạnh

Ancol phản ứng với các axit ở dạng đậm đặc như H_2SO_4, HI, HBr, HCl đều cho các este vô cơ.

Thí dụ :

$$ROH + HBr \xrightleftharpoons{t^o} \underset{\text{Ankyl bromua}}{R-Br} + H_2O$$

$$ROH + H_2SO_4\,đ \xrightleftharpoons{\text{lạnh}} \underset{\text{Ankyl hiđrosunfat}}{R-OSO_3H} + H_2O$$

Phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế S_N2 với ancol bậc I. Đối với các ancol bậc II và bậc III thường xảy ra theo cơ chế S_N1 vì tạo ra cation bền :

$$\underset{\text{II, III}}{>C-OH} + HBr \underset{\text{ete}}{\xrightleftharpoons{-Br^-}} \underset{\text{II, III}}{>C-\overset{(+)}{O}H_2} \xrightleftharpoons{H^+} \underset{\text{II,III}}{>C^{(+)}} + H_3\overset{(+)}{O}$$

$$\underset{\text{II,III}}{>C^{(+)}} + Br^- \rightleftharpoons \underset{\text{II,III}}{>C-Br}$$

Khả năng phản ứng của ancol và HX biến thiên theo thứ tự :

Ancol bậc ba > Ancol bậc hai > Ancol bậc một

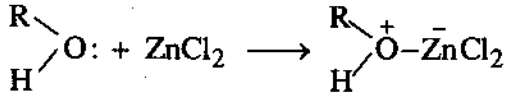
HI > HBr > HCl

Để tránh phản ứng thuỷ phân, người ta thường dùng khí HX có kèm theo chất hút nước.

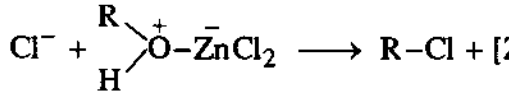
Ancol bậc một phản ứng với HCl đặc khi có chất xúc tác $ZnCl_2$ (hỗn hợp HCl – $ZnCl_2$ gọi là thuốc thử Luca) xảy ra theo sơ đồ phản ứng sau :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + HCl \xrightarrow[-H_2O]{ZnCl_2,\,180^oC} CH_3CH_2CH_2CH_2Cl\ (75\%)$$

Vì ancol là một bazơ Liuyt và $ZnCl_2$ là một axit Liuyt nên có tương tác với nhau :

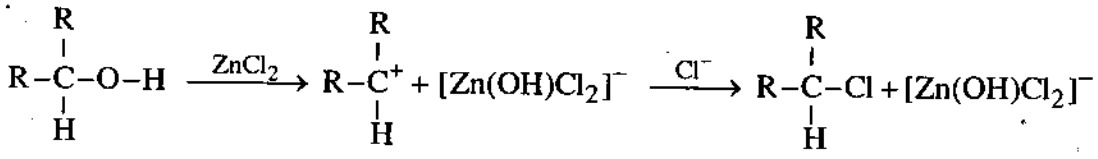


Khi anion Cl^- tấn công vào gốc R, oxi mang điện tích dương sẽ đi ra dễ dàng :



Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2 nhưng tương đối chậm hơn S_N2 bình thường.

Ancol bậc hai khi có mặt thuốc thử Luca, phản ứng xảy ra dễ dàng hơn so với ancol bậc một. Phản ứng có thể xảy ra theo S_N2, nhưng ưu tiên theo S_N1 :



Thí dụ : $CH_3CH(OH)CH_2CH_3 \xrightarrow[140^oC]{HCl,\ ZnCl_2} CH_3CHClCH_2CH_3$ (88%)

Phản ứng theo cơ chế S_N1 tạo cacbocation trung gian luôn kèm theo sự chuyển vị và tạo ra hỗn hợp các sản phẩm :

$$(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow[140^oC]{HBr,\ ZnCl_2} \underset{(80\%)}{(CH_3)_2CHCH_2Br} + \underset{(20\%)}{(CH_3)_3CBr}$$

Ancol bậc ba phản ứng với thuốc thử Luca rất nhạy. Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1. Như vậy, ta có thể dùng thuốc thử Luca để phân biệt ancol các bậc khác nhau.

Ancol bậc một không phản ứng với ($HCl_đ + ZnCl_2$) ở nhiệt độ thường (khi để yên sau một giờ).

Ancol bậc hai phản ứng tương đối chậm với ($HCl_đ + ZnCl_2$).

Ancol bậc ba phản ứng rất nhanh với ($HCl_đ + ZnCl_2$) và toả nhiệt.

Khả năng phản ứng với thuốc thử Luca như sau :

$$C_6H_5CH_2OH \approx CH_2{=}CH{-}CH_2OH > (CH_3)_3COH > (CH_3)_2CHCH_2OH > CH_3CH_2OH$$

b) Phản ứng với photpho halogenua và thionyl clorua

Để thay thế nhóm OH của ancol bậc một, ancol bậc hai hay ancol bậc ba bằng –Cl, – Br hoặc – I, người ta thường sử dụng PBr_3, PI_3, $SOCl_2$. Hiệu suất phản ứng đạt khá cao. Các hợp chất PBr_3 và PI_3 được điều chế ngay trong hỗn hợp phản ứng bằng cách cho Br_2 hoặc I_2 tác dụng với photpho đỏ.

$$2P + 3I_2 \rightarrow 2PI_3$$

$$6C_2H_5OH + 2P + 3I_2 \rightarrow \underset{(82\%)}{6C_2H_5I} + 2P(OH)_3$$

Người ta rất ít dùng PCl_3 để điều chế ankyl halogenua từ ancol, vì PCl_3 chỉ phản ứng được với ancol bậc ba, với ancol bậc hai chủ yếu xảy ra phản ứng loại nước tạo anken, còn với ancol bậc một tạo thành este của axit photphorơ $P(OR)_3$.

Thí dụ :

$$3R_1R_2R_3C\text{-}OH + PCl_3 \rightarrow 3R_1R_2R_3C\text{-}Cl + P(OH)_3$$

$$R\text{-}CHOH\text{-}CH_2R_1 + PCl_3 \rightarrow RCH{=}CHR_1 + H_2O$$

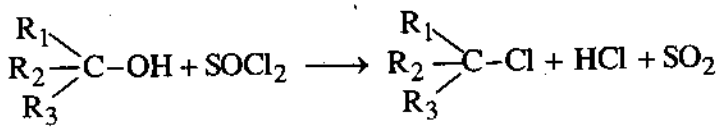
$$3RCH_2OH + PCl_3 \rightarrow P(OCH_2R)_3 + 3HCl$$

Photpho pentaclorua (PCl_5) và photpho pentabromua (PBr_5) phản ứng với ancol thu được các dẫn xuất halogen tương ứng với hiệu suất cao :

$$ROH + PCl_5 \rightarrow RCl + POCl_3 + HCl$$

$$ROH + PBr_5 \rightarrow RBr + POBr_3 + HBr$$

Ngoài ra, ancol còn phản ứng với thionyl clorua $SOCl_2$ cho hiệu suất khá cao, vì sản phẩm thu được ngoài RCl còn có các chất khí sinh ra nên dễ dàng tinh chế sản phẩm.



Tuy vậy, $SOCl_2$ chỉ thật thuận lợi đối với ancol bậc ba, còn đối với ancol bậc một và ancol bậc hai sẽ sinh ra sản phẩm phụ là este của axit sunfurơ :

$$2RCH_2OH + SOCl_2 \rightarrow O{=}S(OCH_2R)_2 + 2HCl$$

$$2R_1R_2CHOH + SOCl_2 \rightarrow O{=}S(OCHR_1R_2)_2 + 2HCl$$

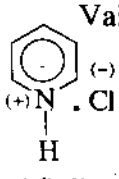
Để hạn chế việc tạo este, cần cho thêm bazơ hữu cơ vào hỗn hợp phản ứng :

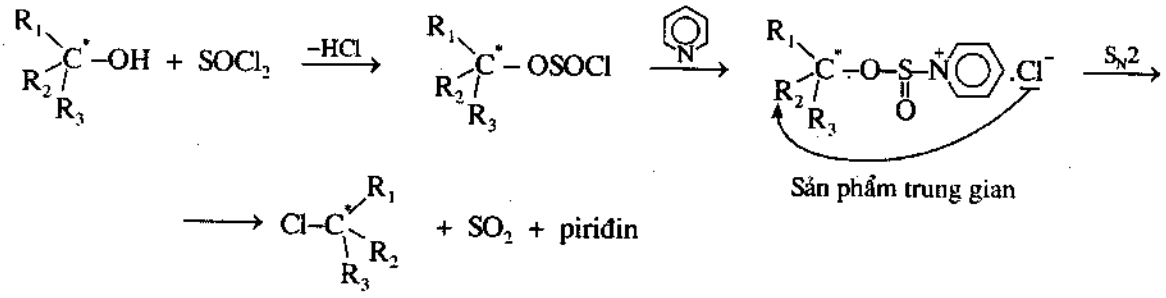
$$RCH_2OH + SOCl_2 \xrightarrow[(S_N2)]{C_6H_5N(CH_3)_2} RCH_2Cl + SO_2 + HCl$$

Trong trường hợp cho bazơ hữu cơ vào hỗn hợp phản ứng, nếu xuất phát từ ancol quang hoạt thì sẽ làm thay đổi cấu hình của dẫn xuất halogen tạo thành.

Thí dụ :

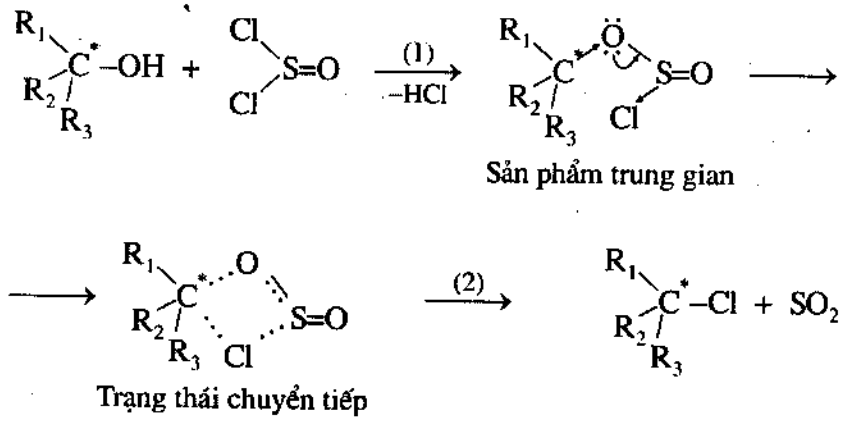
$$\underset{\text{(R)-Octan-2-ol}}{CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_3} + SOCl_2 \xrightarrow{\text{Amin bậc III}} \underset{\text{(S)-2-Clooctan}}{CH_3(CH_2)_5CHClCH_3} + HCl + SO_2$$

Vai trò của amin bậc III hoặc piriđin là phản ứng với HCl để tạo muối amoni  . Chính ion Cl^- là tác nhân nucleophin sẽ tấn công vào nguyên tử cacbon từ phía đối diện với nhóm tách ra, phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2. Thí dụ :



Trường hợp không dùng piriđin mà dùng đietyl ete thì hầu hết HCl sinh ra dưới dạng khí, vì vậy nồng độ ion Cl^- trong dung dịch rất thấp nên chính nguyên tử clo trong phân tử ankyl closunfit tấn công vào cacbon, khi đó sẽ xảy ra phản ứng theo cơ chế thế nucleophin nội phân tử (S_Ni).

Cơ chế S_Ni được mô tả như sau :



Phản ứng trên là bậc 2, hai giai đoạn, cơ chế đi qua trạng thái chuyển tiếp vòng. Nếu xuất phát từ ancol quang hoạt sẽ thu được dẫn xuất halogen giữ nguyên cấu hình, thí dụ :

$$CH_3(CH_2)_5CHOHCH_3 + SOCl_2 \xrightarrow{\text{Đietyl ete}} CH_3(CH_2)_5CHClCH_3 + SO_2 + HCl$$

(R)-Octan-2-ol (R)-2-Clooctan

3. Sự phân cắt liên kết C–OH cùng với H_β (Phản ứng tách nước tạo thành anken)

Trong phản ứng tách nước, nhóm OH tách ra cùng với H_β bậc cao hơn để tạo thành liên kết π.

$$R-\overset{\beta}{C}H(H)-\overset{\alpha}{C}H(OH)-R' \xrightarrow[-H_2O]{xt,\ t^o} R-CH=CH-R'$$

Có hai cách để thực hiện phản ứng đehiđrat hoá. Cách thứ nhất cho hơi ancol đi qua Al_2O_3 nung nóng

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[400^oC]{Al_2O_3} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

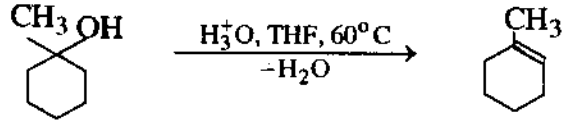
Cách thứ hai là đun ancol với axit sunfuric đặc hoặc axit photphoric 85%.

Trong trường hợp dùng H_2SO_4 đặc, nhiệt độ phản ứng cần phải tăng từ ancol bậc ba đến ancol bậc một (ở ancol bậc ba khi tách nước chỉ cần nhiệt độ 60°C, ancol bậc hai : 100°C, còn ancol bậc một : 180°C).

Như vậy, khả năng tách nước của ancol như sau :

Ancol bậc I < Ancol bậc II < Ancol bậc III

Thí dụ :



1-Metylxiclohexan-1-ol 1-Metylxiclohex-1-en (91%)

Phản ứng đehiđrat hoá các ancol bậc hai và ancol bậc ba (có mặt xúc tác axit) xảy ra theo cơ chế E1.

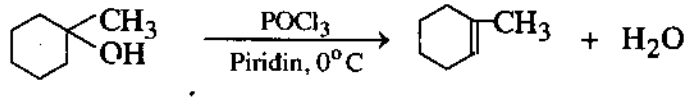
Thí dụ : $H_2O + H^+ \rightarrow H_3^+O$

$$CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3 + H{-}\overset{(+)}{\underset{\underset{H}{|}}{O}}{-}H \xrightleftharpoons{\text{nhanh}} CH_3{-}\underset{\underset{(+)OH_2}{|}}{CH}{-}CH_3 + H_2O$$

$$CH_3{-}\underset{\underset{(+)OH_2}{|}}{CH}{-}CH_3 \xrightleftharpoons{\text{chậm}} CH_3{-}\overset{(+)}{CH}{-}CH_3 + H_2O$$

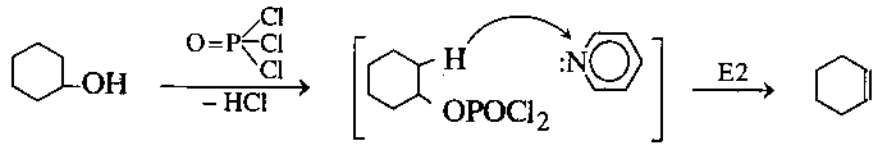
$$CH_3\overset{(+)}{C}HCH_3 + H_2O \xrightleftharpoons{\text{nhanh}} CH_3CH{=}CH_2 + H_3^+O$$

Các ancol bậc hai và bậc ba còn có thể đehiđrat hoá nhờ $POCl_3$ ở 0°C, có mặt dung môi piriđin :



1-Metylxiclohexan-1-ol 1-Metylxiclohex-1-en (96%)

Phản ứng xảy ra theo cơ chế E2 :



Xiclohexanol Xiclohexen

Phản ứng đehiđrat hoá tuân theo quy tắc Zaixep. Theo quy tắc này, nhóm hiđroxi tách ra cùng với nguyên tử H_β bậc cao hơn, tạo anken bền :

$$CH_3CH_2CHOHCH_3 \xrightarrow[t^o]{H_3PO_4\ 85\%} CH_3-CH=CH-CH_3 + CH_3CH_2-CH=CH_2$$

Butan-2-ol But-2-en (80%) But-1-en (20%)

Điểm đáng chú ý là khi đun nóng ancol bậc một với axit sunfuric đặc, có thể xảy ra phản ứng thế giữa hai phân tử ancol tạo thành ete. Thí dụ :

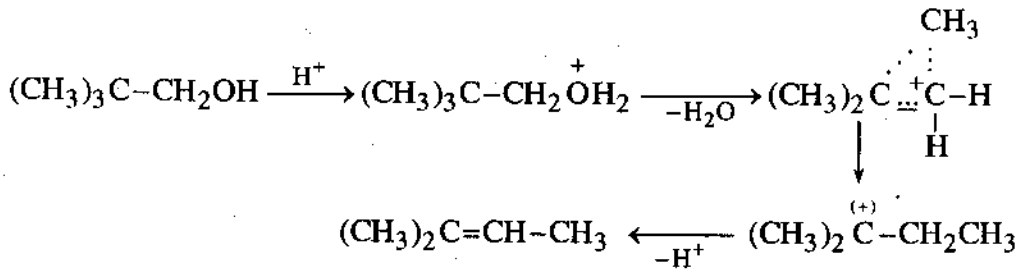
$$CH_3CH_2OH + CH_3CH_2OH \xrightarrow[140^oC]{H_2SO_4\ đ} CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + H_2O$$

Đietyl ete

Đối với những ancol có gốc hiđrocacbon phân nhánh, không còn H ở cacbon bên cạnh nhóm C–OH, phản ứng đehiđrat hoá sẽ chuyển vị tạo anken có nối đôi dịch vào phía trong mạch. Thí dụ :

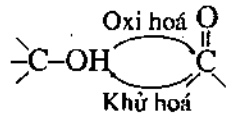
$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2C=CH-CH_3$$

Cơ chế phản ứng như sau :



4. Phản ứng oxi hoá

Ancol bị oxi hoá tạo thành hợp chất cacbonyl, ngược lại khi khử hợp chất cacbonyl lại tạo thành ancol. Quá trình oxi hoá là quá trình ngược lại với quá trình khử.



Các chất oxi hoá thường dùng là : $KMnO_4$, CrO_3, $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$, HNO_3đ, H_2O_2, v.v...

a) Oxi hoá ancol bậc một

Chất oxi hoá ancol bậc một thường dùng là $KMnO_4$, CrO_3 và $Na_2Cr_2O_7$ với H_2SO_4.

Oxi hoá ancol bậc một tạo thành anđehit, nhưng anđehit dễ bị oxi hoá hơn ancol nên anđehit sẽ bị oxi hoá tiếp tạo axit cacboxylic.

$$RCH_2OH \xrightarrow{(O)} RCHO \xrightarrow{(O)} RCOOH$$

Muốn dừng ở anđehit, cần dùng các biện pháp sau đây :

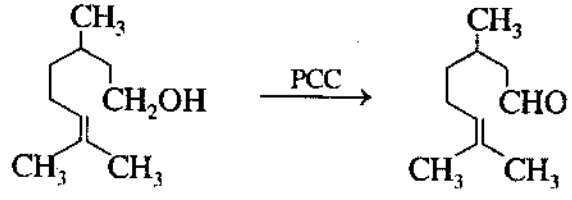
– Chưng cất anđehit ra khỏi hỗn hợp.

– Kiểm tra nghiêm ngặt nhiệt độ và thời gian phản ứng.

Để thực hiện phản ứng oxi hoá ancol, người ta thường dùng chất oxi hoá clocromat piriđin trong dung môi điclometan (CH_2Cl_2), hỗn hợp này có kí hiệu là PCC ($C_5H_5\overset{+}{N}H-HCrO_3\overset{-}{Cl}$)

Chất oxi hoá PCC thường được sử dụng đối với những ancol nhạy cảm, bởi lẽ chất PCC oxi hoá ancol một cách nhẹ nhàng và chỉ cần nhiệt độ thấp nhưng vẫn đạt hiệu suất cao.

Thí dụ :



Xitronenlol — Xitronenlal (92%)

Chất oxi hoá còn được sử dụng để oxi hoá ancol bậc một thành axit cacboxylic là CrO_3 trong H_2SO_4.

Thí dụ : $CH_3(CH_2)_8CH_2OH \xrightarrow[H_2O,\ axeton]{CrO_3,\ H_2SO_4} CH_3(CH_2)_8COOH$

Đekan-1-ol — Axit đekanoic (93%)

b) Oxi hoá ancol bậc hai

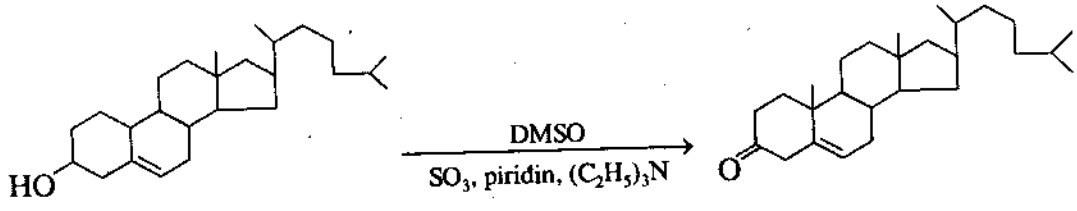
Có thể dùng SO_3 trong piriđin cùng với DMSO để oxi hoá ancol bậc hai.

$$(CH_3)_2SO + SO_3 \longrightarrow (CH_3)_2\overset{(+)}{S}-OSO_2\overset{(-)}{O} \xrightarrow{R_1R_2CHOH}$$

$$\begin{matrix} R_1 \diagdown C \diagup H \\ R_2 \diagup \quad \diagdown \overset{+}{O}S(CH_3)_2.HSO_4^- \end{matrix} \longrightarrow R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2$$

Xeton

Hoặc có thể dùng hỗn hợp SO_3, DMSO, piriđin cùng với amin. Thí dụ : dùng hỗn hợp này để oxi hoá cholesterol.



Cholesterol

Cholester-3-on (83%)

Còn có thể oxi hoá ancol bậc hai thành xeton bằng phản ứng với axeton (dư) dưới tác dụng xúc tác của nhôm isopropylat :

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R' \diagup \end{matrix} CHOH + \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C=O_{(dư)} \underset{}{\overset{Al(OC_3H_7)_3}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix} R \diagdown \\ R' \diagup \end{matrix} C=O + \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CH-OH$$

Ngoài những chất oxi hoá dùng riêng cho ancol bậc một và bậc hai, còn có các chất oxi hoá dùng chung cho cả ancol bậc một và ancol bậc hai, đó là Cr (VI) như $K_2Cr_2O_7$ / H_2SO_4 và CrO_3 / H_2SO_4.

Thí dụ :

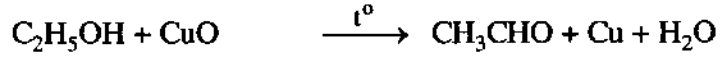
$$3\begin{matrix} R_1 \diagdown \\ R_2 \diagup \end{matrix} CH-OH + 2CrO_3 + 6H^+ \longrightarrow 3\begin{matrix} R_1 \diagdown \\ R_2' \diagup \end{matrix} C=O + 2Cr^{3+} + 6H_2O$$

hay

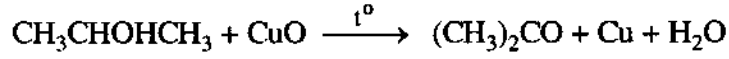
$$3\begin{matrix} R_1 \diagdown \\ R_2 \diagup \end{matrix} CHOH + 2H_2CrO_4 \longrightarrow 3\begin{matrix} R_1 \diagdown \\ R_2 \diagup \end{matrix} C=O + 2Cr(OH)_3 + 2H_2O$$

Axit cromic

Ngoài ra, các ancol bậc một, bậc hai còn tham gia phản ứng oxi hoá bằng Cu ở nhiệt độ cao có mặt oxi không khí tạo ra anđehit hoặc xeton.

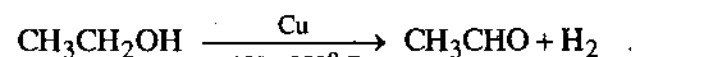


$$C_2H_5OH + CuO \xrightarrow{t^o} CH_3CHO + Cu + H_2O$$

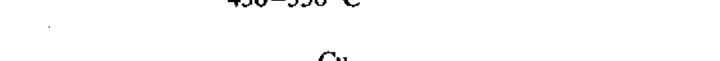


$$CH_3CHOHCH_3 + CuO \xrightarrow{t^o} (CH_3)_2CO + Cu + H_2O$$

Trong trường hợp ancol bậc một và ancol bậc hai đi qua đồng kim loại ở nhiệt độ cao và thiếu oxi không khí sẽ xảy ra phản ứng đehiđro hoá. Thí dụ :



$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[450-550^oC]{Cu} CH_3CHO + H_2$$



$$CH_3CHOHCH_3 \xrightarrow[450-550^oC]{Cu} (CH_3)_2CO + H_2$$

c) Oxi hoá ancol bậc ba

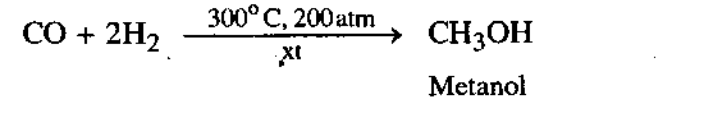
Ancol bậc ba không tham gia phản ứng oxi hoá trong môi trường bazơ. Nếu oxi hoá trong môi trường axit, ancol bậc ba có thể bị tách nước tạo thành anken. Chính anken này mới tham gia phản ứng oxi hoá.

VI - CHẤT TIÊU BIỂU

1. Metanol, CH_3OH

Metanol là chất đầu tiên của dãy đồng đẳng ancol no, đơn chức. Thời cổ xưa, người ta thu metanol bằng cách chưng khan gỗ. Ngày nay trong công nghiệp, metanol được điều chế bằng hai phương pháp sau :

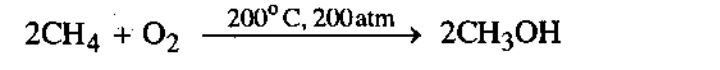
* Từ khí than tổng hợp ra metanol theo phương trình phản ứng :



$$CO + 2H_2 \xrightarrow[xt]{300^oC,\ 200atm} \underset{\text{Metanol}}{CH_3OH}$$

Chất xúc tác được dùng là Cr_2O_3 và ZnO.

* Từ metan và oxi ở áp suất cao và nhiệt độ cao :



$$2CH_4 + O_2 \xrightarrow{200^oC,\ 200atm} 2CH_3OH$$

Metanol là chất lỏng, không màu, rất độc, khi đi vào cơ thể sẽ gây mù loà và thậm chí còn gây tử vong.

Metanol là dung môi trong công nghiệp và là nguyên liệu quan trọng để sản xuất fomanđehit, đimetyl sunfat, *tert*-butyl metyl ete (TBME). Fomanđehit và TBME được điều chế từ metanol như sau :

$$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow[t^o]{CrO_3-ZnO} 2HCHO + 2H_2O$$

$$CH_3OH + CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_3 \xrightarrow[xt]{t^o} CH_3OC(CH_3)_3 \text{ (TBME)}$$

TBME là chất chống kích nổ, ngày nay TBME được sử dụng thay cho chất chì tetraetyl, vì chì tetraetyl đã gây ô nhiễm nghiêm trọng đến môi trường sống.

2. Etanol, CH_3CH_2OH

Etanol được điều chế trong công nghiệp bằng phương pháp lên men và bằng phương pháp tổng hợp.

a) Phương pháp lên men

Đây là phản ứng hoá học cổ điển nhất mà những người Hi Lạp cổ biết đến. Khi có mặt của vi khuẩn *saccaromyces cerevisiae*, glucozơ và các hexozơ khác sẽ lên men tạo thành etanol.

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{enzim}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Trong thực tế, người ta dùng các nguyên liệu rẻ tiền, sẵn có như gạo, ngô, khoai, sắn để điều chế etanol..

Tuy nhiên, phương pháp lên men chỉ chiếm phần rất nhỏ so với phương pháp tổng hợp.

b) Phương pháp tổng hợp

* Hiđrat hoá etilen :

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[300^oC,\ 80\ atm]{H_3PO_4,\ SiO_2} C_2H_5OH$$

* Khử anđehit axetic :

$$CH_3CHO + H_2 \xrightarrow{t^o,\ xt} C_2H_5OH$$

Trừ etanol dùng làm rượu uống, với tất cả mục đích sử dụng khác người ta dùng ancol $\approx 96^o$, đó là hỗn hợp đẳng phí chứa $\approx 4\%$ nước về thể tích. Muốn có etanol nguyên

chất, người ta cho ancol đẳng phí tác dụng với CaO rồi với C_2H_5ONa, hoặc đem chưng cất hỗn hợp đẳng phí gồm 3 cấu tử : etanol, nước, benzen.

Etanol nguyên chất là chất lỏng không màu, sôi ở 78,3°C/760 mmHg. Hỗn hợp gồm 96% etanol và 4% nước sôi ở 78,15°C/760 mmHg gọi là hỗn hợp đẳng khí.

Etanol được sử dụng với số lượng lớn để chế rượu các loại, ngoài ra còn làm dung môi trong y học, trong mĩ phẩm, trong hương liệu cũng như trong công nghệ tổng hợp hữu cơ như ete, este, cao su, v.v...

3. Ancol không no

a) Enol

Khi nhóm hiđroxi liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon không no, ta có enol. Các enol thường không bền, dễ đồng phân hoá thành hợp chất cacbonyl tương ứng.

Thí dụ : Enol đơn giản nhất là etenol (ancol vinylic) đồng phân hoá thành axetanđehit, còn prop-1-en-2-ol thành axeton.

$$CH_2{=}CHOH \rightleftarrows \underset{\text{Axetanđehit}}{CH_3CHO}$$

$$CH_2{=}C(OH)CH_3 \rightleftarrows \underset{\text{Axeton}}{CH_3COCH_3}$$

Hiện tượng đồng phân hoá giữa enol và hợp chất cacbonyl là hiện tượng tautome hoá. Ngược với các enol, các enolat kim loại cũng như các ete và este của chúng khá bền vững. Etyl vinyl ete được điều chế bằng cách cho ancol tác dụng với axetilen có mặt kiềm hoặc axit.

$$C_2H_5OH + CH{\equiv}CH \xrightarrow{KOH} \underset{\text{Etyl vinyl ete}}{C_2H_5OCH{=}CH_2}$$

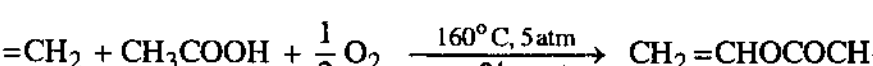
Để điều chế vinyl axetat có thể đi từ axit axetic và axetilen

$$CH_3COOH + CH{\equiv}CH \xrightarrow{xt} CH_3COOCH{=}CH_2$$

Phương pháp hiện đại để điều chế vinyl axetat là oxi hoá etilen trong axit axetic. Theo phương pháp tướng lỏng :

$$CH_2{=}CH_2 + [PdCl_4]^{2-} + CH_3COOH \xrightarrow[35\ atm]{120^oC} CH_2{=}CH{-}OCOCH_3 + Pd + 2H^+ + 4Cl^-$$

Theo phương pháp tướng khí, phản ứng thực hiện ở nhiệt độ 160°C và áp suất 5 atm, có chất xúc tác paladi trên chất mang

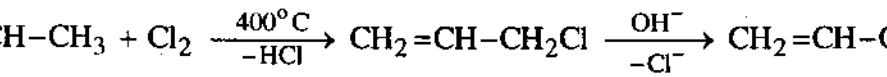


$$CH_2=CH_2 + CH_3COOH + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[Pd]{160^oC,\ 5atm} CH_2=CHOCOCH_3 + H_2O$$

b) Ancol anlylic, $CH_2=CH-CH_2OH$

Ancol anlylic là chất đơn giản nhất trong các ancol không no có nhóm hiđroxi không liên kết trực tiếp với cacbon chứa nối đôi.

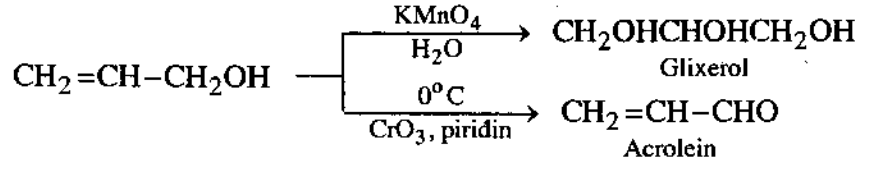
Trong công nghiệp, người ta điều chế ancol anlylic bằng cách thuỷ phân anlyl clorua thu được khi clo hoá propilen ở nhiệt độ cao khoảng 400°C.



$$CH_2=CH-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{400^oC} CH_2=CH-CH_2Cl \xrightarrow[-Cl^-]{OH^-} CH_2=CH-CH_2OH$$

Ancol anlylic

Tính chất hoá học của ancol anlylic vừa bao gồm cả tính chất của liên kết đôi và tính chất của nhóm hiđroxi, hai nhóm chức này cùng nằm trong một phân tử nên chúng có ảnh hưởng lẫn nhau, nhất là khi chúng ở gần nhau. Liên kết đôi trong phân tử làm cho nhóm OH trở nên hoạt động hơn. Khi oxi hoá ancol anlylic sẽ thu được acrolein hoặc glixerol tuỳ thuộc vào chất oxi hoá.



$$CH_2=CH-CH_2OH \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} \underset{\text{Glixerol}}{CH_2OHCHOHCH_2OH}$$

$$CH_2=CH-CH_2OH \xrightarrow[CrO_3,\ \text{piridin}]{0^oC} \underset{\text{Acrolein}}{CH_2=CH-CHO}$$

Ancol anlylic tác dụng với PCl_5, PBr_3 tạo dẫn xuất anlyl clorua.

$$CH_2=CH-CH_2OH + PCl_5 \xrightarrow{t^o} CH_2=CH-CH_2Cl + POCl_3 + HCl$$

4. Một số ancol trong tự nhiên

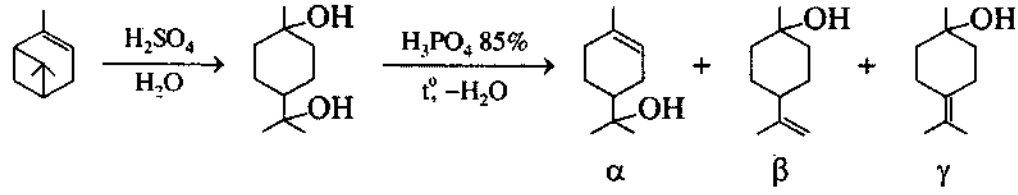
Một số loại ancol trên cơ sở nguồn gốc tự nhiên có ứng dụng rộng rãi trong công nghệ nước hoa và trong thực phẩm. Một số loại ancol là nguồn nguyên liệu ban đầu để tổng hợp chất thơm và những chất có hoạt tính. Dưới đây là một số ancol tự nhiên.

a) Hợp chất có tên bombicol là một loại ancol không no, được tách ra từ con ngài cái của bướm, tằm. Chất này có tác dụng dẫn dụ bướm đực thậm chí ở khoảng cách rất xa.

Bombicol có cấu tạo :

$$CH_3(CH_2)CH=CH-CH=CH(CH_2)_8CH_2OH$$

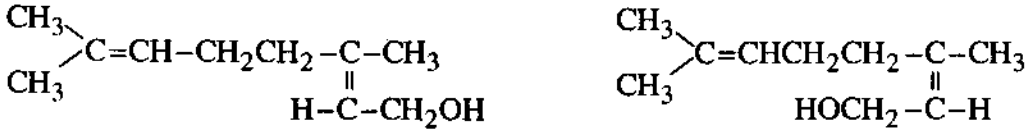
b) Tecpineol có mùi hoa tử đinh hương, gồm ba đồng phân cấu tạo được điều chế từ α-pinen, ứng dụng trong mĩ phẩm và trong công nghiệp tuyển lựa quặng. Chúng được điều chế theo sơ đồ sau :



α-pinen Tecpineol

Tecpineol sôi ở 215°C / 760 mmHg, d_4^{20} = 0,935.

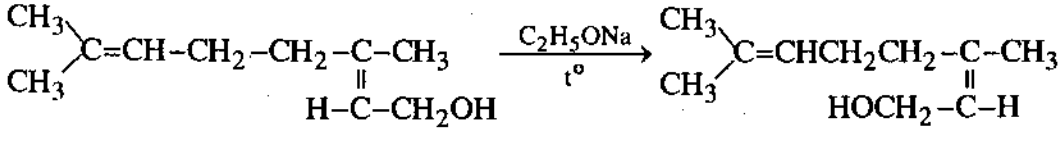
c) Geraniol và nerol là hai dạng đồng phân hình học của nhau, chúng có mùi hoa hồng, được tách từ tinh dầu sả, tinh dầu hoa hồng. Geraniol là đồng phân *trans*, còn nerol là đồng phân *cis*.



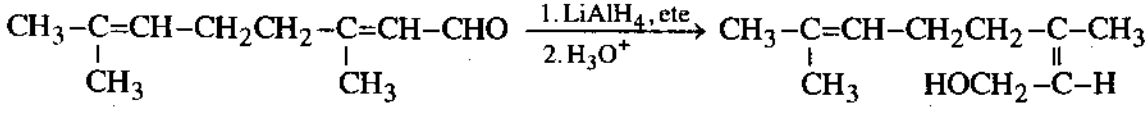
Geraniol Nerol

Geraniol có t_s = 229°C ở 760 mmHg, d_4^{20} = 1,462.

Nerol được sản xuất bằng cách đồng phân hoá geraniol, hoặc khử hoá xitral :



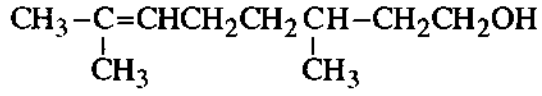
Geraniol Nerol



Xitral Nerol

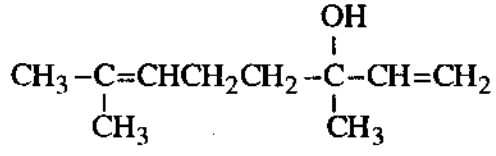
Nerol là chất lỏng có mùi hoa hồng nhưng, mùi thơm hơn geraniol, t_s = 224°C, d_4^{20} = 0,8813, n_D^{20} = 1,462 ; được sử dụng trong công nghệ nước hoa, thực phẩm, xà phòng.

d) Xitronenlol có công thức cấu tạo như sau :

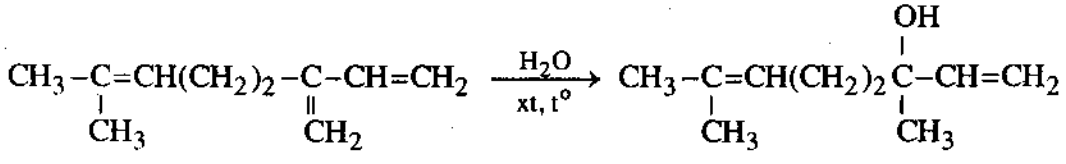


Xitrolenol là chất lỏng có mùi hoa hồng, t_s = 118°C ở 17 mmHg, d_4^{20} = 0,855, n_D^{20} = 1,436. Nó được tách ra từ tinh dầu sả và tinh dầu hoa hồng.

e) Linalol là ancol tự nhiên bậc ba, có tính quang hoạt, có trong hầu hết các loại hoa thơm và có công thức cấu tạo như sau :



Linanol là đồng phân cấu tạo của geraniol và nerol, có thể được điều chế bằng cách hiđrat hoá mirxen.



Mirxen Linalol

Este của linalol với axit axetic là linalyl axetat, được dùng trong công nghệ nước hoa.

§2. POLIANCOL

I - ANKAĐIOL (GLICOL)

Điol là những hợp chất chứa hai nhóm hiđroxi. Trong phân tử, nếu hai nhóm hiđroxi đính vào một cacbon, ta có gem-điol. Gem-điol chỉ tồn tại trong dung dịch nước, khi phân lập chúng sẽ bị đehiđrat hoá thành hợp chất cacbonyl. Nếu hai nhóm hiđroxi đính vào hai cacbon liền nhau, ta có vic-điol hay 1,2-glicol, loại này quan trọng nhất.

1. Danh pháp

a) Danh pháp thay thế

Tên của ankađiol được hình thành giống như tên của monoancol song cần thêm tiền tố chỉ độ bội đi- vào trước hậu tố -ol.

Thí dụ : CH_2OH-CH_2OH , $CH_3CHOH-CH_2OH$

Etan-1,2-điol Propan-1,2-điol

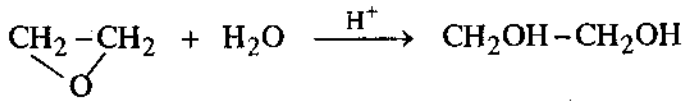
b) Danh pháp thường được IUPAC lưu dùng

CH_2OH-CH_2OH , $CH_3CHOH-CH_2OH$ $(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2$

Etylen glicol Propylen glicol Pinacol

2. Phương pháp điều chế

a) Thuỷ phân etilen oxit



$$CH_2-CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_2OH-CH_2OH$$

b) Thuỷ phân dẫn xuất 1,2-đihalogen

$$ClCH_2-CH_2Cl + 2H_2O \xrightarrow{Na_2CO_3} HOCH_2-CH_2OH + 2HCl$$

1,2-Đicloetan

c) Khử este của axit đicacboxylic (phương pháp Buvon-Blăng)

$$ROOC(CH_2)_nCOOR \xrightarrow{Na+C_2H_5OH} HOCH_2(CH_2)_nCH_2OH + 2ROH$$

d) Ngưng tụ pinacol

$$2(CH_3)_2C=O \xrightarrow{[H]} (CH_3)_2COH-COH(CH_3)_2$$

Pinacol

e) Oxi hoá anken

$$3CH_2=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3HOCH_2-CH_2OH + 2KOH + 2MnO_2$$

3. Tính chất vật lí

Các ankađiol là những chất lỏng sánh, tan nhiều trong nước, có nhiệt độ sôi cao và tỉ khối lớn hơn monoancol. Các ankađiol có nhiệt độ đóng băng thấp nên được dùng làm chất chống đông.

Bảng X-4. Một số hằng số vật lí của các điol quan trọng

Công thức	*Tên gọi*	t_{nc}, ^oC	t_s, ^oC (ở 760 mmHg)	d_4^{20}
CH_2OHCH_2OH	Etan-1,2-điol	– 17,4	197,2	1,1155
$CH_3CHOHCH_2OH$	Propan-1,2-điol	–	189	1,040
$HOCH_2CH_2CH_2OH$	Propan-1,3-điol	–	214	1,0526
$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	Butan-1,4-điol	16	230	1,020
$(CH_3)_2COH–COH(CH_3)_2$	2,3-Đimetylbutan-2,3-điol	38	172	0,9672
trans–$C_6H_{10}(OH)_2$	*trans*-Xiclohexan-1,2-điol	104,0	236	–
cis-$C_6H_{10}(OH)_2$	*cis*-Xiclohexan-1,2-điol	98,0	225	–

4. Tính chất hoá học

Tính chất hoá học của ankađiol chủ yếu do hai nhóm hiđroxi quyết định. Các nhóm hiđroxi tham gia phản ứng giống như monoancol, ngoài ra 1,2-điol còn tham gia những phản ứng riêng.

a) Phản ứng thế ở nhóm OH

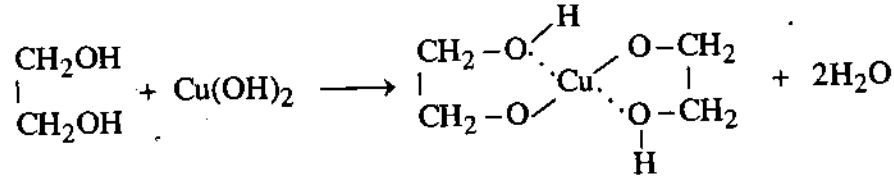
Các glicol có tính axit mạnh hơn monoancol vì ảnh hưởng hiệu ứng cảm ứng âm của nhóm hiđroxi bên cạnh.

– Phản ứng với natri kim loại :

$$CH_2OH–CH_2OH \xrightarrow[-\frac{1}{2}H_2]{Na,\ 50^oC} CH_2OH–CH_2ONa \xrightarrow[-\frac{1}{2}H_2]{Na,\ 160^oC} NaOCH_2–CH_2ONa$$

Đinatri etylen glicolat

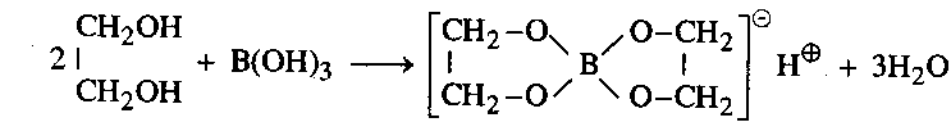
– Phản ứng tạo phức với $Cu(OH)_2$:



Đồng (II) etylen glicolat

Phức chất đồng (II) etylen glicolat tan trong nước cho dung dịch màu xanh đậm. Phản ứng này dùng để nhận biết 1,2-điol.

– Phản ứng với H_3BO_3 :



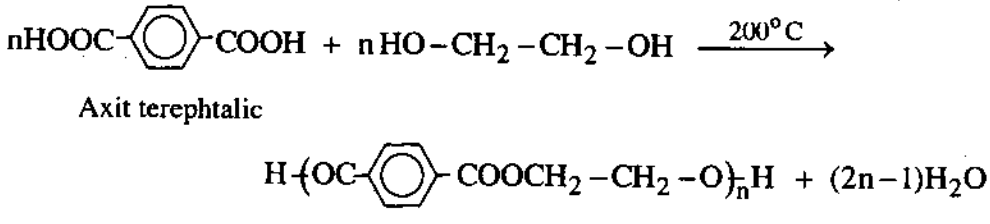
Phản ứng này dùng để nhận biết các vic-điol có cấu hình *cis*, phức này có tính axit mạnh.

– Phản ứng với axit tạo este vô cơ và hữu cơ :

$$CH_2OH-CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{HCl} CH_2Cl-CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{HCl,\ 200^oC} CH_2Cl-CH_2Cl$$

Phản ứng este hoá glicol có thể tạo ra monoeste hoặc điieste. Tuỳ theo tỉ lệ giữa glicol và axit cacboxylic sẽ thu được sản phẩm nào đó ưu tiên hơn.

Khi đun etylen glicol với axit terephtalic, ta thu được polieste mạch dài có tên là poli(etylen terephtalat), được dùng chế tạo sợi tổng hợp :



Axit terephtalic

Poli(etylen terephtalat)

Hoặc từ glicol có thể điều chế các polieste khác, được dùng làm chất dẻo và sợi tổng hợp.

– Phản ứng đehiđrat hoá :

Cho glicol tác dụng với tác nhân đehiđrat hoá như H_2SO_4 hoặc $ZnCl_2$ sẽ xảy ra phản ứng tách nước tạo hợp chất cacbonyl

$$CH_2OH-CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{ZnCl_2\ khan,\ t^o} [CH_2=CH-OH] \longrightarrow CH_3CHO$$

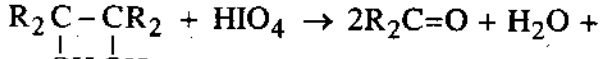
Đối với pinacol, đehiđrat hoá kèm theo chuyển vị tạo pinacolon

$$(CH_3)_2COH-COH(CH_3)_2 \xrightarrow[chuyển\ vị]{H^+,\ đehiđrat\ hoá} (CH_3)_3C-CO-CH_3$$

Pinacol Pinacolon

b) Phản ứng oxi hoá

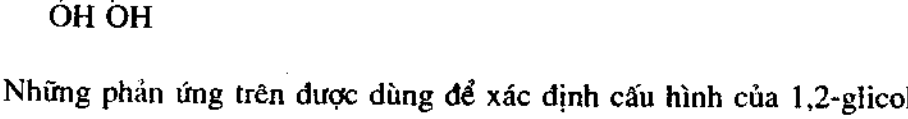
Khi tác nhân phản ứng là axit periodic hoặc chì tetraaxetat, liên kết giữa hai nguyên tử cacbon mang nhóm hiđroxi sẽ bị đứt ra tạo thành hợp chất cacbonyl.



$$R_2C(OH)-CR_2(OH) + HIO_4 \rightarrow 2R_2C{=}O + H_2O + HIO_3$$

$$R_2C(OH)-CR_2(OH) + Pb(OCOCH_3)_4 \longrightarrow 2R_2C{=}O + 2CH_3COOH + Pb(OCOCH_3)_2$$

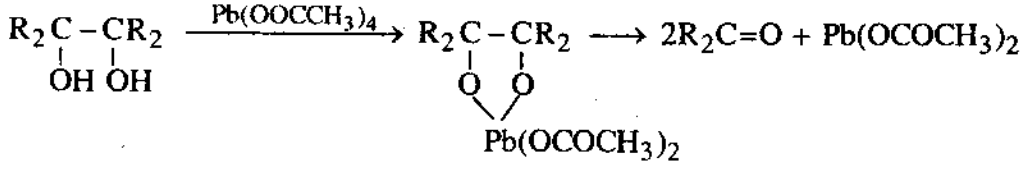
Những phản ứng trên được dùng để xác định cấu hình của 1,2-glicol. Theo quan điểm hiện nay, phản ứng oxi hoá glicol bằng HIO_4 xảy ra qua một este periodat vòng :



$$R_2C(OH)-CR_2(OH) + HIO_4 \xrightarrow[-H_2O]{} R_2C(O)-CR_2(O)\text{[cyclic with } IO_3H\text{]} \longrightarrow 2R_2C{=}O + HIO_3$$

Bằng cách dùng nguyên tử oxi đánh dấu để nghiên cứu cơ chế phản ứng, người ta thấy rằng nguyên tử oxi của hợp chất cacbonyl $R_2C{=}O$ có nguồn gốc từ glicol.

Phản ứng với chì tetraaxetat cũng xảy ra theo cơ chế vòng :



$$R_2C(OH)-CR_2(OH) \xrightarrow{Pb(OOCCH_3)_4} R_2C(O)-CR_2(O)\text{[cyclic with } Pb(OCOCH_3)_2\text{]} \longrightarrow 2R_2C{=}O + Pb(OCOCH_3)_2$$

II - ANKATRIOL VÀ CÁC POLIOL KHÁC

Hầu hết các poliol quan trọng đều là vic-poliol.

1. Danh pháp

a) Danh pháp thay thế

Tên của poliol được hình thành giống như tên của ankađiol.

Thí dụ : $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$ — Propan-1,2,3-triol

$CH_2OHCHOHCHOHCH_2OH$ — Butan-1,2,3,4-tetraol

b) Danh pháp thường được IUPAC lưu dùng

$CH_2OHCHOHCH_2OH$	$CH_2OHCHOHCHOHCH_2OH$
Glixerol	Eritritol

2. Glixerol

a) Phương pháp điều chế

– Tổng hợp từ propilen :

Ngày nay, lượng lớn glixerol trên thế giới được tổng hợp từ propilen

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{Cl_2,\,400^oC} CH_2Cl-CH=CH_2 \xrightarrow{Cl_2+H_2O} CH_2Cl-CHOH-CH_2Cl \rightarrow$$

$$\xrightarrow[OH^-]{H_2O} \underset{\text{Glixerol}}{CH_2OHCHOHCH_2OH}$$

– Thuỷ phân dầu mỡ động thực vật :

Khi đun nóng dầu mỡ động, thực vật với axit hoặc kiềm sẽ thu được sản phẩm là glixerol và các axit béo cao.

$$\begin{array}{l} CH_2OCOR \\ | \\ CHOCOR' \\ | \\ CH_2OCOR'' \end{array} + 3H_2O \xrightarrow[t^o]{H^+ \text{ hoặc } OH^-} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} RCOOH \\ \\ R'COOH \\ \\ R''COOH \end{array}$$

b) Tính chất vật lí

Glixerol là chất lỏng sánh, không màu, có vị ngọt, nhiệt độ sôi 290°C và nhiệt độ nóng chảy 17°C, nó được dùng làm chất chống đông rất tốt.

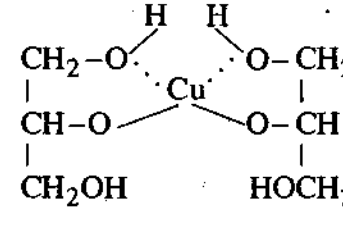
c) Tính chất hoá học

– Phản ứng với kim loại :

Tương tự như etylen glicol, glixerol phản ứng với kim loại kiềm giải phóng hiđro.

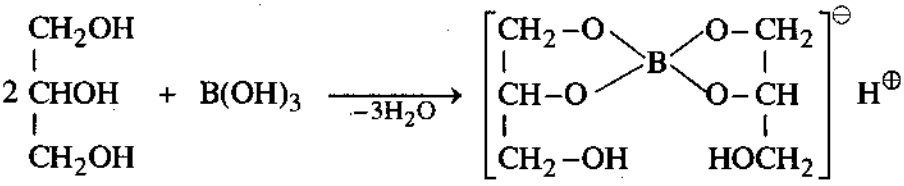
– Phản ứng tạo phức với $Cu(OH)_2$:

$$2CH_2OHCHOHCH_2OH + Cu(OH)_2 \longrightarrow$$



Đồng (II) glixerat

– Phản ứng tạo phức với $B(OH)_3$:

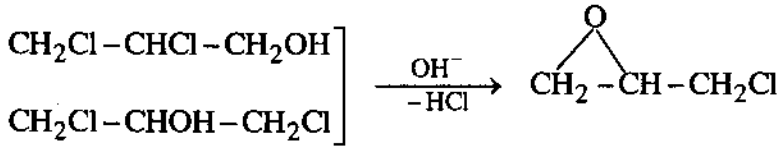


– Phản ứng tạo este vô cơ và este hữu cơ :

Glixerol phản ứng với HCl có thể tạo ra hỗn hợp hai monoclohiđrin, trong đó đồng phân α nhiều hơn đồng phân β.

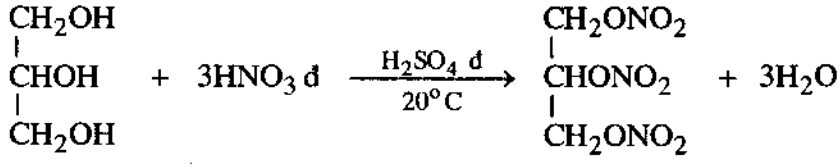
$$CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH + HCl \rightarrow \underset{\alpha\text{-Monoclohiđrin}}{CH_2Cl\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH} + \underset{\beta\text{-Monoclohiđrin}}{CH_2OH\text{-}CHCl\text{-}CH_2OH}$$

Các điclohiđrin có thể tác dụng với kiềm tạo epiclohiđrin.



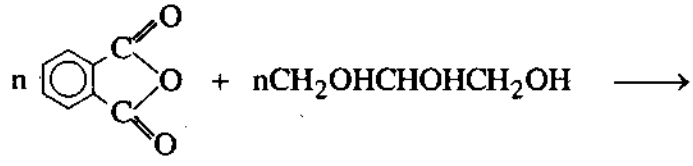
Epiclohiđrin

Có ý nghĩa quan trọng là phản ứng este hoá của glixerol với axit nitric, sản phẩm được gọi glixerol trinitrat.

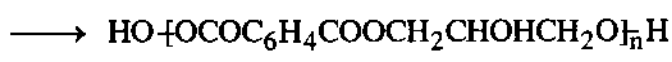


Glixerol trinitrat là một chất nổ quan trọng và không nguy hiểm, thường được trộn với bột silic oxit xốp thu được sản phẩm có tên là điamit.

Gixerol tác dụng với anhiđrit phtalic tạo thành polieste có tên là nhựa gliptan :



Anhiđrit phtalic Glixerol



Gliptan

Polime này rất bền, có ứng dụng trong công nghiệp chế tạo sơn tổng hợp, loại sơn này được gọi là sơn ankit.

– Phản ứng đehiđrat hoá :

Đun nóng ancol với chất hút nước như $KHSO_4$, $MgSO_4$ khan, v.v... tạo thành hợp chất cacbonyl.

$$CH_2OHCHOHCH_2OH \xrightarrow[t^o]{KHSO_4} [CH_2OHCH{=}CHOH] \rightarrow CH_2OHCH_2CHO \rightarrow$$

$$\xrightarrow[t^o]{KHSO_4} \underset{\text{Acrolein}}{CH_2{=}CH{-}CHO}$$

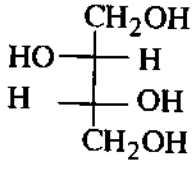
– Phản ứng oxi hoá :

Nếu oxi hoá glixerol bằng các chất oxi hoá như hiđro peroxit và oxit sắt từ, brom và natri cacbonat, v.v... thì thu được hỗn hợp anđehit glixeric và đihiđroxiaxeton.

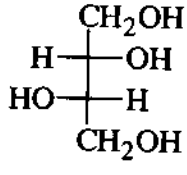
$$\underset{\text{Glixerol}}{CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH} \xrightarrow{(O)} \begin{cases} \rightarrow \underset{\text{Anđehit glixeric}}{CH_2OH{-}CHOH{-}CHO} \\ \rightarrow \underset{\text{Đihiđroxiaxeton}}{CH_2OH{-}CO{-}CH_2OH} \end{cases}$$

3. Các poliancol khác

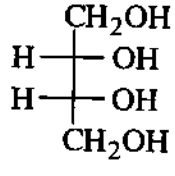
a) Eritritol (butan-1,2,3,4-tetraol) có một cặp đồng phân đối quang và một cặp mezo.



D-Eritritol



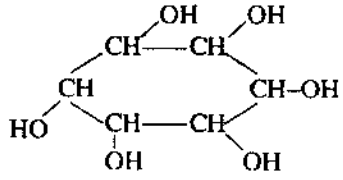
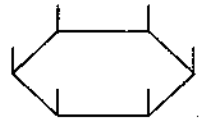
L-Eritritol



Mezoeritritol

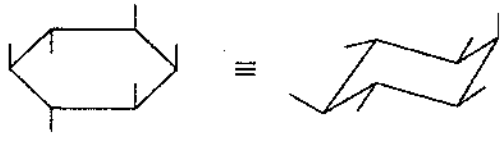
b) Pentitol, $CH_2OHCHOHCHOHCHOHCH_2OH$ có 4 đồng phân không gian đều là những chất rắn, có vị ngọt. Anđonitol và D-Arabitol có trong tự nhiên.

c) Hexitol, $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$ có 10 đồng phân, phần lớn các đồng phân được tìm thấy trong tự nhiên hoặc bằng cách tổng hợp, như D-manitol D-socbitol và D-iđitol.

d) Inozitol  viết thu gọn là : 

tên khoa học là 1,2,3,4,5,6-hexahiđroxixiclohexan.

Có 9 đồng phân cấu hình, trong đó có *myo*-inozitol có tác dụng tăng lực :



§3. PHENOL

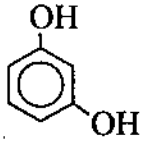
Phenol là những hợp chất hữu có một hay nhiều nhóm hiđroxi đính trực tiếp vào nguyên tử cacbon của vòng thơm. Chất tiêu biểu là C_6H_5OH có tên là phenol.

I - DANH PHÁP

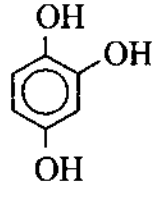
1. Danh pháp thay thế

Tên của các phenol xuất phát từ tên của hiđrua nền là hiđrocacbon thơm, có hậu tố -ol cùng với tiền tố chỉ độ bội và chỉ vị trí của nhóm OH, nếu cần thiết.

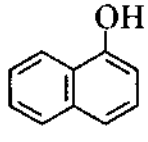
Thí dụ :



Benzen-1,3-điol

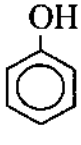


Benzen-1,2,4-triol

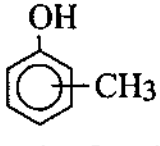


Naphtalen-1-ol

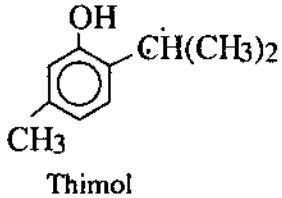
2. Danh pháp thường được IUPAC lưu dùng



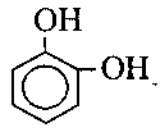
Phenol
(benzenol)



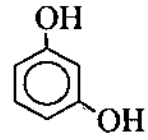
o-, *m*-, và *p*-Crezol
(các metylphenol)



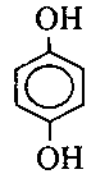
Thimol
(2-isopropyl-5-metylphenol)



Pirocatechol
(benzen-1, 2-điol)



Resoxinol
(benzen-1,3-điol)



Hiđroquinon
(benzen-1,4-điol)

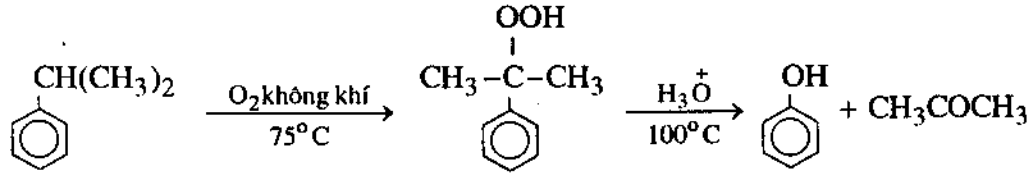
Gốc C_6H_5O– được gọi là phenoxi.

II - PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

1. Điều chế phenol trong công nghiệp

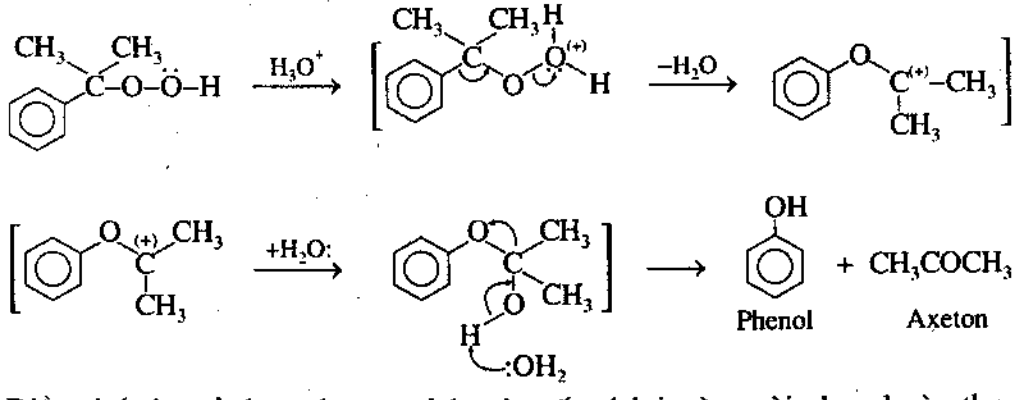
a) Oxi hoá cumen

Cumen phản ứng với oxi không khí ở nhiệt độ cao sẽ tạo thành cumen hiđroperoxit, sau đó cho phản ứng tiếp với axit tạo thành phenol và axeton. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau :



Cumen — Cumen hiđroperoxit — Phenol — Axeton

Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc :



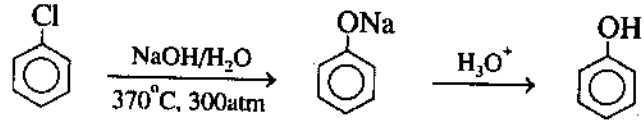
Điều chế phenol theo phương pháp này rất có lợi, vì ngoài phenol còn thu được axeton có rất nhiều ứng dụng.

b) Tách chiết từ nhựa than mỏ

Chưng cất nhựa than mỏ, phân đoạn có chứa nhiều phenol là dầu trung sôi ở 170 – 230°C. Người ta chế hoá dầu trung bằng dung dịch NaOH để chuyển phenol thành dạng phenolat tan trong nước, sau đó dùng CO_2 để đẩy phenol ra.

c) Thuỷ phân dẫn xuất halogen

Trong công nghiệp, ngoài những phương pháp điều chế phenol như trên, còn có thể điều chế bằng cách thuỷ phân clobenzen bằng dung dịch NaOH đậm đặc, ở áp suất cao và nhiệt độ cao :

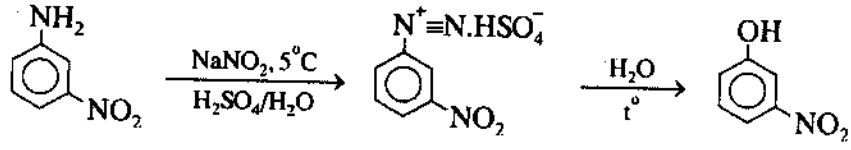


d) Đun nóng chảy muối natri benzensunfonat

$$C_6H_5SO_3H \xrightarrow{NaOH,\ 300^oC} C_6H_5ONa \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5OH$$

2. Điều chế phenol trong phòng thí nghiệm

Phương pháp điều chế phenol trong phòng thí nghiệm hay được dùng nhất là đi từ anilin tạo muối điazoni, sau đó thực hiện phản ứng với hơi nước. Phản ứng đạt hiệu suất khá cao.



m-Nitroanilin

m-Nitrophenol (86%)

III - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. Cấu trúc phân tử

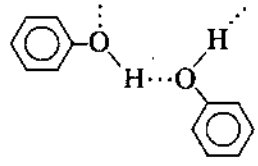
Phân tử phenol nằm trên mặt phẳng, với góc liên kết $\widehat{C-O-H}$ bằng 109°, gần bằng góc tứ diện và không khác nhiều so với góc $\widehat{C-O-H}$ của metanol. Mặt khác, do cặp electron của oxi liên hợp vào trong nhân làm cho độ dài liên kết C–O trong phenol nhỏ hơn liên kết C–O trong metanol :

2. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy

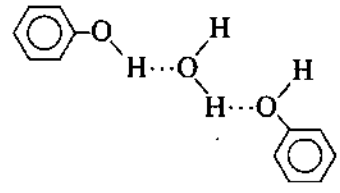
Các phenol là những chất rắn ở nhiệt độ thường, trừ *m*-crezol.

Phenol đơn giản nhất là C_6H_5OH nóng chảy ở 43°C, sôi ở 182°C. Để ngoài không khí phenol bị chảy rữa do tạo thành hiđrat nóng chảy ở 18°C. Các phenol đều có nhiệt độ sôi cao.

Do có nhóm OH nên phenol có thể tạo liên kết hiđro giữa các phân tử và tạo liên kết hiđro với nước, vì vậy phenol có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao hơn dẫn xuất aryl halogenua có phân tử khối tương đương.



Liên kết hiđro giữa các phân tử phenol



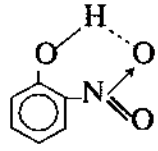
Liên kết hiđro giữa phenol và nước

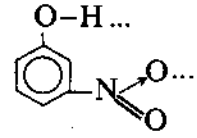
Tuy tạo được liên kết hiđro với nước, song đa số phenol tan ít trong nước (xem bảng X.5), phenol C_6H_5OH ở nhiệt độ phòng có độ tan trong nước là ~ 9,95 g/100g H_2O. Khi đun nóng đến 70°C thì độ tan đạt tới vô hạn.

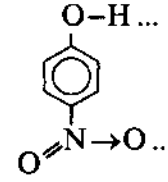
***Bảng X-5.* Hằng số vật lí của một số phenol**

Công thức	t_{nc}, °C	t_s, °C	*Độ tan (g/100g H_2O)*	pK_a *(ở 25°C)*
p-$O_2NC_6H_4OH$	115	279	1,7	7,15
o-$O_2NC_6H_4OH$	97	214	0,2	7,17
m-$O_2NC_6H_4OH$	45	216	1,4	8,28
p-IC_6H_4OH	94	–	1,4	9,30
p-BrC_6H_4OH	66	238	–	9,35
p-ClC_6H_4OH	43	220	2,7	9,38
C_6H_5OH	43	182	9,95	9,89
p-$CH_3C_6H_4OH$	35	202	2,3	10,17
p-$CH_3OC_6H_4OH$	57	23	–	10,21
p-$H_2NC_6H_4OH$	186	–	1,0	10,46
o-$C_6H_4(OH)_2$	105	240	45,1	9,4
m-$C_6H_4(OH)_2$	110	277	229,0	9,4
p-$C_6H_4(OH)_2$	171	286	6,0	10,0

Các đồng phân *meta* và *para* của nitrophenol có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy cao hơn đồng phân *ortho*. Vì đồng phân *meta* và *para* có khả năng tạo liên kết hiđro liên phân tử, còn đồng phân *ortho* có liên kết hiđro nội phân tử.







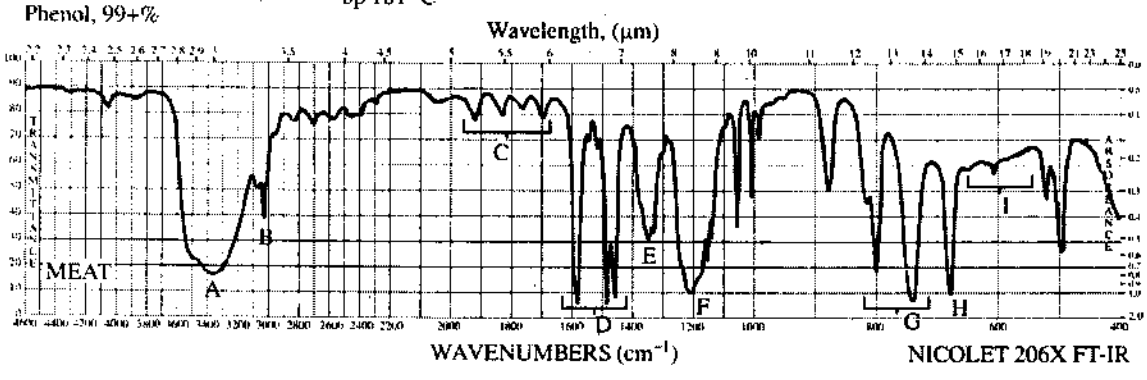
	Liên kết hiđro nội phân tử	Liên kết hiđro liên phân tử	Liên kết hiđro liên phân tử
t_{nc}, °C :	45,7	97	115
t_s, °C :	214,5	194	279

3. Tính chất phổ

a) Phổ hồng ngoại (IR)

Nhóm hiđroxi của phenol hấp thụ tia hồng ngoại trong vùng từ 3610 – 3600 cm^{-1}. Khi có liên kết hiđro, dao động hoá trị của nhóm hiđroxi hấp thụ ở vùng nhỏ hơn từ 3600 – 3200 cm^{-1}, song pic có cường độ mạnh và rộng. Dao động hoá trị của liên kết C–O xuất hiện trong vùng từ 1200 – 1250 cm^{-1} (xem hình X.3).

FW 94.11 d 1.071
mp 39.5-41.5°C Fp 175°F
bp 181 °C



Hình X-3. Phổ IR của phenol

Trên phổ đồ IR của phenol xuất hiện các tần số hấp thụ sau :

A	ν_{OH} liên kết hiđro liên phân tử	3373 cm^{-1}
B	ν_{C-H} thơm	3045 cm^{-1}
C	Vùng hoạ âm	2000 – 1667 cm^{-1}
D	$\nu_{C=C}$ vòng benzen	1595, 1499, 1470 cm^{-1}
E	ν_{O-H} đồng mặt phẳng	1360 cm^{-1}
F	ν_{C-O}	1224 cm^{-1}
G	γ_{C-H} thơm	810, 752 cm^{-1}

b) Phổ tử ngoại

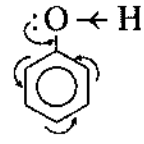
Nhờ có sự liên hợp n–π giữa cặp electron tự do của nhóm OH và vòng thơm, nên phổ tử ngoại của phenol có cực đại hấp thụ ở 210 nm và 270 nm, lớn hơn so với cực đại tương ứng của benzen là 200 nm và 260 nm.

c) Phổ cộng hưởng từ proton

Proton trong nhóm hiđroxi của phenol cộng hưởng trong vùng δ = 4 – 12 ppm, dịch chuyển về trường yếu hơn so với proton của ancol.

IV - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

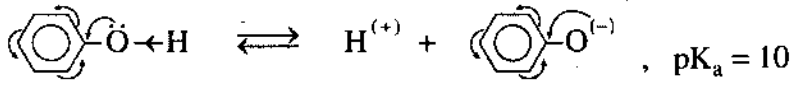
Do trong phân tử phenol có sự liên hợp n → π làm tăng sự phân cực của nhóm hiđroxi, đồng thời làm giảm sự phân cực của liên kết C–O và tăng mật độ electron trong vòng benzen đặc biệt tại các vị trí *ortho* và *para*. Với nguyên nhân trên những phản ứng làm đứt dị li liên kết O–H xảy ra dễ dàng, trái lại phản ứng đứt liên kết C–O lại khó khăn do liên kết C–O bị ngắn lại vì có sự liên hợp.



1. Các phản ứng thế nguyên tử hiđro của nhóm OH và thế nhóm OH

a) Tính axit

Phenol có tính axit mạnh hơn so với ancol, nhưng lại yếu hơn so với axit cacboxylic : pK_a (CH_3OH) = 16, pK_a (CH_3COOH) = 4,8 và pK_a (phenol) = 10.



$$\rightleftarrows H^{(+)} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{(-)}, \quad pK_a = 10$$

Phenol Anion phenoxi

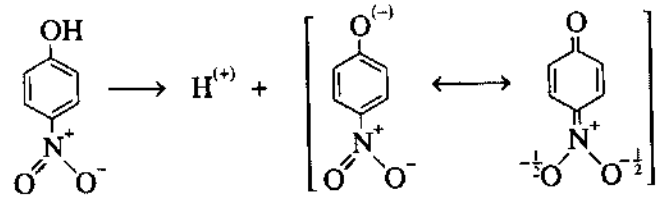
Sở dĩ tính axit của phenol lớn hơn ancol là do ảnh hưởng của vòng benzen nên độ phân cực của nhóm OH trong phenol lớn hơn trong ancol. Mặt khác, tính ổn định của anion phenolat bền hơn so với anion ancolat.

Các nhóm thế có hiệu ứng –I và –C ở trong nhân sẽ làm tăng tính axit của phenol, còn các nhóm có hiệu ứng +I và +C sẽ làm giảm tính axit. Ngoài ra, các nhóm thế ở vị trí khác nhau sẽ gây ảnh hưởng đến tính axit khác nhau.

Bảng X.6. **Sự phụ thuộc của tính axit vào vị trí các nhóm thế của phenol**

Nhóm thế	pK_a (ở 25°C)		
	Ortho	*Meta*	*Para*
H	10,0	10,0	10,0
CH_3	10,29	10,09	10,26
Cl	8,49	9,02	9,38
CH_3O	9,98	9,65	10,21
CN	–	–	7,95
NO_2	7,17	8,28	7,15

Cả ba đồng phân *o*, *m*, *p*-nitrophenol đều có tính axit cao hơn phenol, trong đó *p*-nitrophenol có tính axit cao nhất do điện tích âm ở anion phenolat được giải toả nhờ có hiệu ứng –I và –C của nhóm NO_2.



Phenol không những tác dụng được với natri, mà còn tác dụng với NaOH tạo muối natri phenolat tan trong nước

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

Phenol — Natri phenolat

Anion phenolat là một bazơ yếu, nên có khả năng tác dụng được với H_2CO_3 là axit mạnh hơn phenol, pKa_1 (H_2CO_3) = 5.

$$C_6H_5ONa + H_2CO_3 \longrightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

Phenol không tác dụng với natri bicacbonat vì natri bicacbonat là một bazơ yếu không thể tác dụng với axit yếu.

Tính axit của phenol còn biểu hiện ở phản ứng với $FeCl_3$ để tạo phức có màu tím đậm $[Fe(OC_6H_5)_6]Cl_3$.

b) Phản ứng ete hoá

Ở phenol, liên kết C–O rất bền do ảnh hưởng hiệu ứng +C của oxi nên không thể tạo ion aryl cần cho việc hình thành ete. Vì vậy, các phenol không thể có phản ứng ete

hoá trực tiếp bằng cách tách nước từ hai phân tử phenol. Mặt khác, do tính bazơ của oxi phenol yếu nên khả năng tiếp nhận cacbocation của oxi không cao, vì vậy các phản ứng ete hoá phenol bằng ancol trong môi trường axit không thuận lợi (trừ naphtol). Vì những lẽ trên phản ứng ete hoá phenol thường qua phenolat. Thí dụ :

$$C_6H_5ONa + CH_2{=}CH{-}CH_2Cl \xrightarrow[CH_2Cl_2]{} C_6H_5OCH_2{-}CH{=}CH_2 + NaCl$$

Natri phenolat Anlyl clorua Anlyl phenyl ete

Hoặc có thể cho phenolat tác dụng với dẫn xuất của iot :

$$C_6H_5ONa + ICH_3 \longrightarrow C_6H_5OCH_3 + NaI$$

Metyl iodua Metyl phenyl ete

$$C_6H_5ONa + IC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5OC_6H_5 + NaI$$

Phenyl iodua Điphenyl ete

Chú ý rằng nếu xuất phát từ dẫn xuất aryl halogenua tác dụng với natri ancolat thì phản ứng sẽ không xảy ra. Bởi lẽ phản ứng của aryl halogenua không diễn ra theo cơ chế thế S_N1 hoặc S_N2 mà theo cơ chế aryn (tách – cộng).

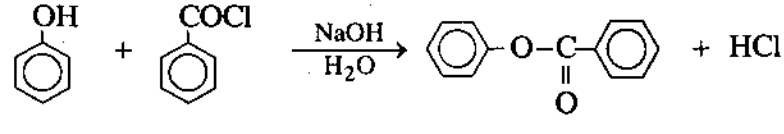
Có thể điều chế metyl phenyl ete bằng cách cho phenol tác dụng với đimetyl sunfat trong môi trường kiềm :

$$2C_6H_5ONa + (CH_3)_2SO_4 \xrightarrow{NaOH,\ CH_2Cl_2} 2C_6H_5OCH_3 + Na_2SO_4$$

c) Phản ứng este hoá

Khác với ancol, phenol không tác dụng trực tiếp với axit cacboxylic tạo thành este. Muốn điều chế este của phenol phải dùng anhiđrit axit hoặc clorua axit cho tác dụng với phenol trong môi trường bazơ (NaOH hoặc piriđin).

Thí dụ :



Benzoyl clorua Phenyl benzoat (96%)

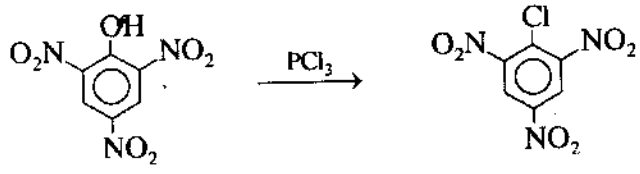
Clorua axit được dùng nhiều hơn anhiđrit axit, đặc biệt dùng clorua axit thơm có nhiều thuận lợi vì este tạo thành ít tan và kết tinh tốt. Trong phản ứng este hoá có thể thay NaOH, KOH bằng piriđin vì dùng piriđin phản ứng xảy ra nhẹ nhàng và tránh được khả năng xà phòng hoá este.

d) Phản ứng thế nhóm OH

Liên kết C–O trong phenol chặt chẽ hơn C–O trong ancol rất nhiều, nên phenol không tác dụng với HX trừ khi trong nhân có nhóm hút electron. Với PCl_5 phenol có phản ứng, song hiệu suất rất thấp, còn với PCl_3, phenol chỉ tạo ra este của axit photphorơ mà không tạo ra C_6H_5Cl :

$$3C_6H_5OH + PCl_3 \longrightarrow P(OC_6H_5)_3 + 3HCl$$

Nếu trong phenol có nhiều nhóm hút electron thì có thể phản ứng với PCl_3 :



Axit picric 2,4,6-Trinitro-1-clobenzen

Ở dạng este với axit photphoric $(C_6H_5O)_3P{=}O$, liên kết C–O có thể được thay thế bằng liên kết C–N.

$$(C_6H_5O)_3P{=}O \xrightarrow{CN^-} C_6H_5{-}CN$$

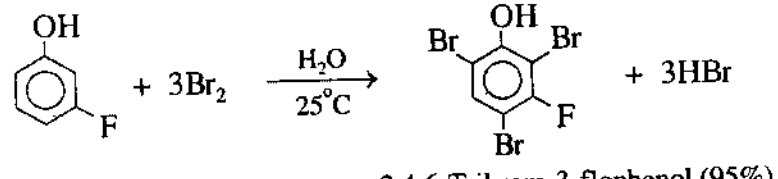
Triphenyl photphat Benzonitrin

2. Các phản ứng thế nguyên tử hiđro của vòng benzen

Do có nhóm OH đẩy electron (hiệu ứng +C) nên mật độ electron trong nhân tăng lên, đặc biệt ở các vị trí *ortho*, *para*, do đó các tác nhân là những cation hoặc phân tử trung hoà thiếu hụt electron dễ dàng tấn công vào trong nhân benzen. Phản ứng được gọi là phản ứng thế electrophin.

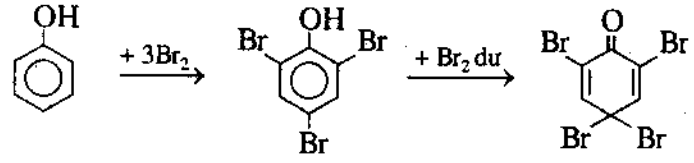
a) Phản ứng brom hoá $S_E(Ar)$

Mật độ electron trong vòng benzen của phenol rất lớn nên phản ứng brom hoá xảy ra một cách dễ dàng. Chỉ cần ở nhiệt độ phòng, brom trong nước đã có thể thế một lần vào ba vị trí trong nhân benzen. Thí dụ :



m-Flophenol 2,4,6-Tribrom-3-flophenol (95%)

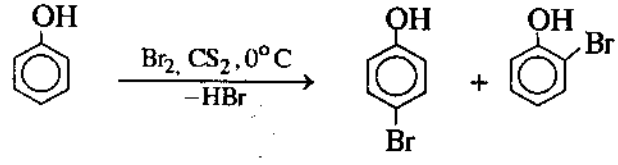
Còn khi phenol tác dụng với dung dịch brom bão hoà sẽ tạo ra 2,4,6-tribromphenol, nếu dư brom sẽ tạo 2,4,4,6-tetrabromxiclohexađienon.



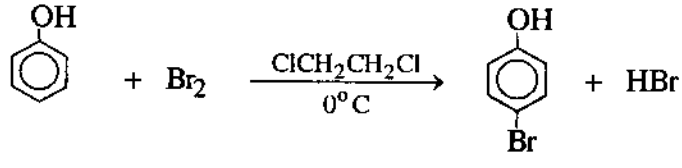
(↓ trắng) (↓ vàng)

2,4,4,6-Tetrabromxiclohexađienon

Nếu brom hoá trong dung môi kém phân cực, như clorofom, cacbon tetraclorua hoặc cacbon đisunfua sản phẩm sẽ tạo thành monobromphenol :



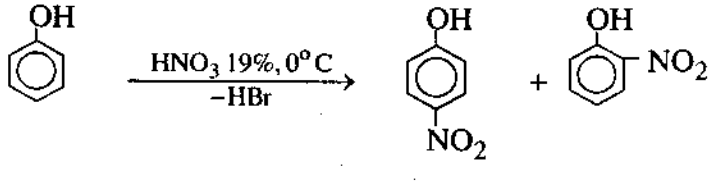
Brom hoá trong 1,2-đicloetan sẽ ưu tiên tạo sản phẩm *p*-bromphenol



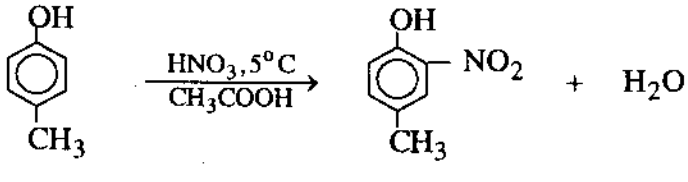
p-Bromphenol (93%)

b) Phản ứng nitro hoá $S_E(Ar)$

Phản ứng nitro hoá phenol xảy ra trong điều kiện nhẹ nhàng hơn nitro hoá benzen. Phenol bị nitro hoá ngay ở lạnh bằng HNO_3 loãng (19%) tạo ra sản phẩm *o*- và *p*-nitrophenol.



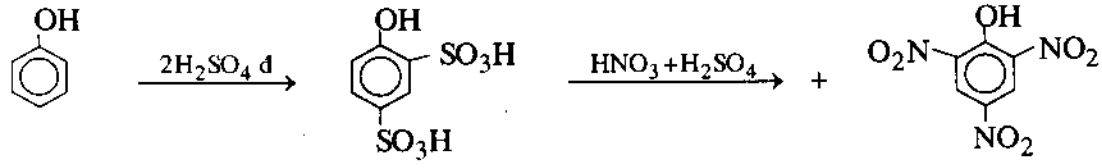
p-Nitrophenol *o*-Nitrophenol



p-Crezol 4-Metyl-2-nitrophenol (73 - 77%)

Phản ứng nitro hoá phenol được chú ý nhất là phản ứng điều chế trinitrophenol (axit picric).

Axit nitric đặc rất dễ oxi hoá phenol nên tốt nhất là sunfo hoá phenol trước để tạo thành đisunfoaxit, sau đó cho tác dụng với hỗn hợp $HNO_3 + H_2SO_4$đ, khi đó cả hai nhóm sunfo được thay thế bằng nhóm nitro và gắn thêm một nhóm nitro nữa vào nhân :

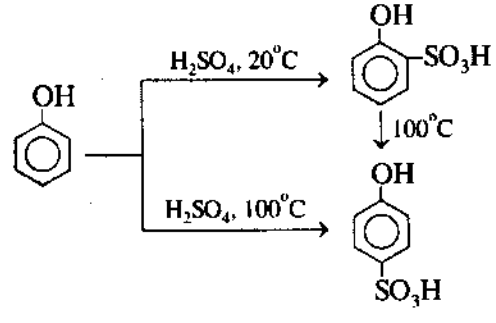


2,4,6-Trinitrophenol (axit picric)

c) Phản ứng sunfo hoá S_E (Ar)

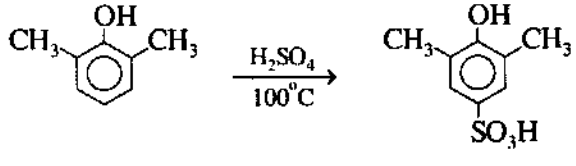
Phản ứng sunfo hoá phenol tiến hành dễ dàng, sản phẩm là đồng phân *ortho* hay *para*, tuỳ thuộc vào nhiệt độ. Thí dụ : ở nhiệt độ thường sẽ thu được đồng phân *ortho*, còn khi đun nóng đến 100°C thu được đồng phân *para*.

Thí dụ :



Axit *o*-hiđroxibenzensunfonic

Axit *p*-hiđroxibenzensunfonic

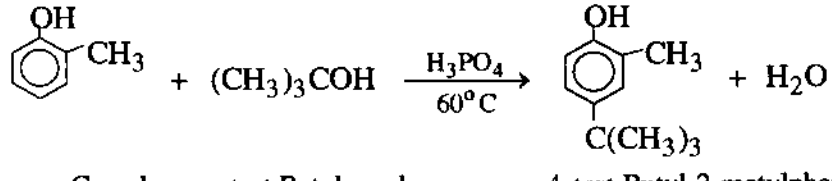


Axit 4-hiđroxi-3,5-đimetylbenzensunfonic (69%)

d) Phản ứng ankyl hoá S_E (Ar)

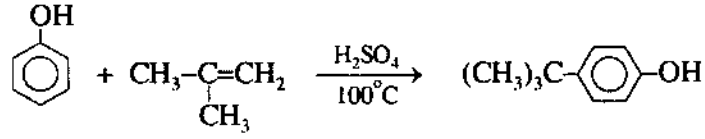
Phản ứng ankyl hoá phenol được thực hiện với ancol hoặc anken và có mặt axit làm xúc tác (không dùng $AlCl_3$ vì tạo ra muối không hoạt động $ArOAlCl_2$)..

Thí dụ :



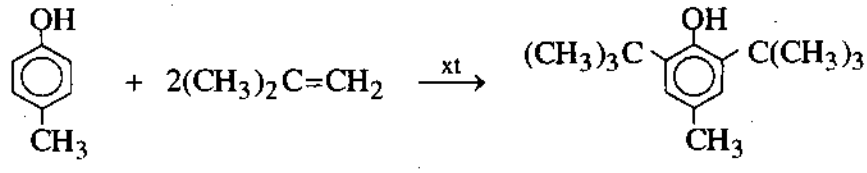
o-Crezol *tert*-Butylancol 4-*tert*-Butyl-2-metylphenol (63%)

Phản ứng ankyl hoá bằng isoankan cũng xảy ra theo cơ chế $S_E(Ar)$.



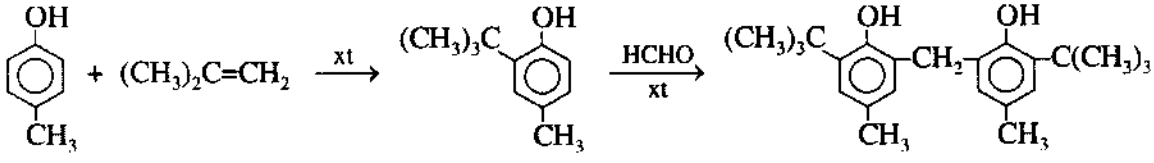
Isobutilen *p-tert*-Butylphenol

Phản ứng này có giá trị cao trong công nghiệp sơn và vecni, vì đây là nguyên liệu để ngưng tụ với fomanđehit tạo polime tan trong dầu. Phản ứng ankyl hoá tạo ra hợp chất ionol làm chất ổn định cho vật liệu polime và dầu mỡ vì ionol có tác dụng chống lại sự phân huỷ oxi hoá và phân huỷ nhiệt.

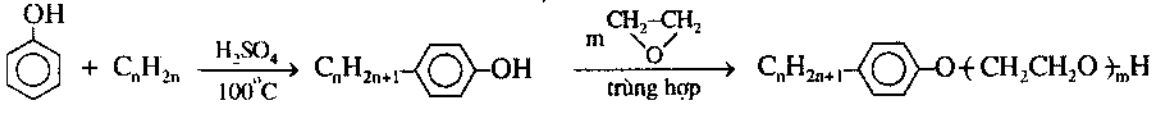


Ionol

Nhờ phản ứng ankyl hoá crezol mà ta có thể điều chế được chất ổn định chống oxi hoá là antioxiđant-2246 trong công nghiệp.



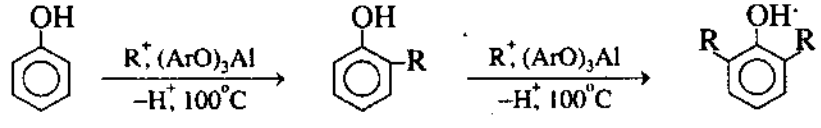
Ngoài ra, anken cao tham gia phản ứng ankyl hoá phenol để chế tạo chất hoạt động bề mặt không điện tích :



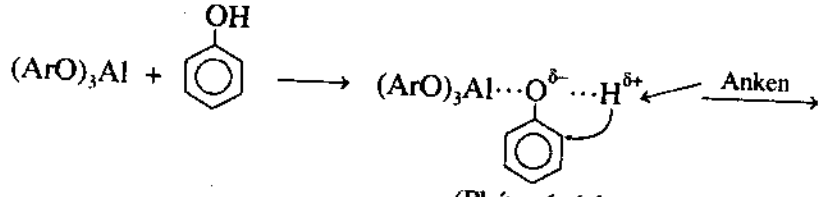
(n = 8 – 12) Chất hoạt động bề mặt không điện tích

• Phương pháp orthoankyl hoá bằng anken

Nhờ xúc tác nhôm phenolat $(ArO)_3Al$ đưa cation ankyl vào vị trí *ortho* (ngay cả trường hợp vị trí *para* còn trống) tạo ra hỗn hợp mono và điankylphenol :



Cơ chế phản ứng ankyl hoá nhờ xúc tác $(ArO)_3Al$ xảy ra như sau :

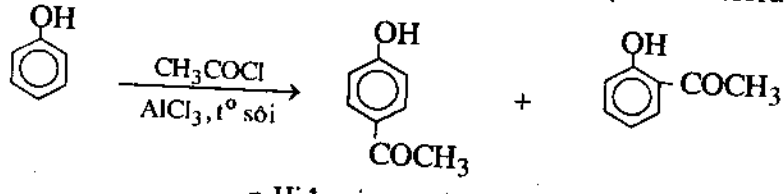


(Phức có tính axit)

Anken nhận proton của phức để tạo R^+ và chính R^+ tấn công vào vị trí gần nhất là vị trí *ortho* trong nhân benzen.

e) Phản ứng axyl hoá và fomyl hoá

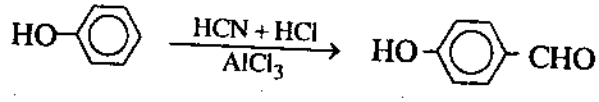
– Phản ứng axyl hoá phenol bằng axyl clorua có mặt nhôm clorua làm xúc tác :



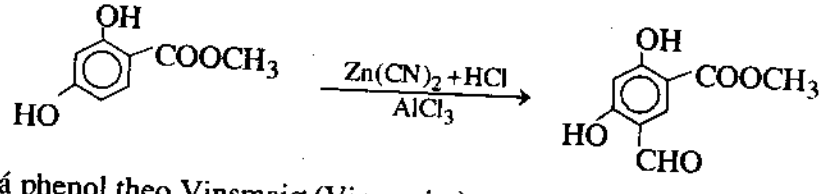
p-Hiđroxiaxetophenol (74%) *o*-Hiđroxiaxetophenol (16%)

– Phản ứng fomyl hoá phenol là gắn nhóm –CH=O vào nhân thơm của phenol theo các phương pháp sau :

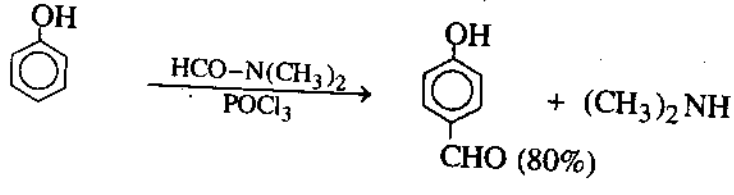
• Phương pháp Gattecman (Gattermann) :



• Phản ứng fomyl hoá theo Gattecman – Eđam (phương pháp Gattecman cải tiến). Thay HCN bằng hỗn hợp $Zn(CN)_2$ và HCl (đỡ độc hơn). Thí dụ :

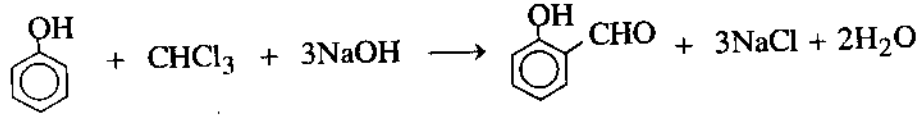


– Fomyl hoá phenol theo Vinsmaiơ (Vinsmeier) :



– Fomyl hoá theo Raimơ – Timan (Reimer – Tiemann)

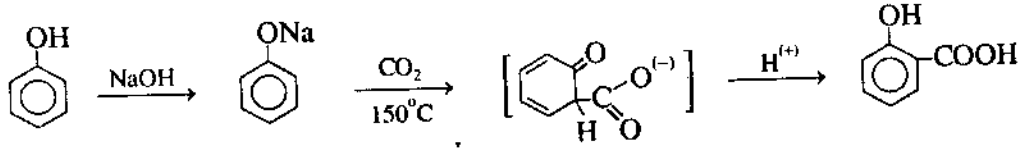
Mục đích là gắn nhóm –CH=O vào vị trí ortho của phenol.



Phản ứng này có tạo một lượng nhỏ đồng phân *para*.

3. Một số phản ứng khác

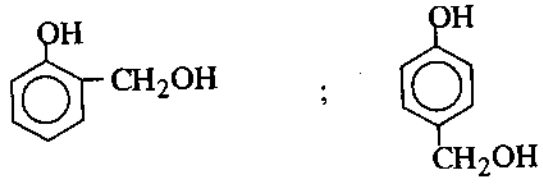
a) Phản ứng Konbe - Smit, tổng hợp axit salixylic



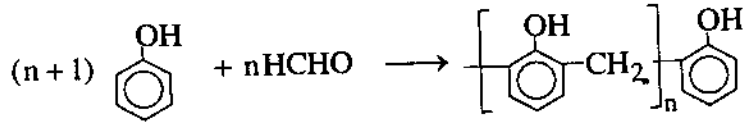
b) Phản ứng với fomanđehit

Phenol tham gia phản ứng dễ dàng với fomanđehit khi có axit hoặc bazơ làm xúc tác tạo thành hợp chất cao phân tử, được gọi là nhựa phenolfomanđehit.

Tuỳ theo chất xúc tác là axit hay bazơ mà giai đoạn đầu là thế electrophin vào benzen (xúc tác axit) hoặc cộng nucleophin của anion phenoxi vào fomanđehit (xúc tác bazơ) tạo ra các sản phẩm trung gian là ancol *o*- và *p*-hiđroxibenzylic :



Trong trường hợp phản ứng xúc tác axit và dư phenol, sản phẩm là polime mạch thẳng gọi là nhựa novolac.



Nhựa novolac có khả năng nóng chảy và hoà tan trong các dung môi hữu cơ.

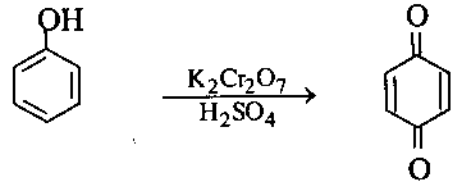
Nếu dùng dư fomanđehit và xúc tác kiềm, phản ứng sẽ tạo thành nhựa rezol, có các nhóm metylol tự do ở vị trí 2 hoặc 4 so với nhóm OH.

Nhựa rezol có phân tử khối khoảng 700 - 1000, có khả năng nóng chảy và hoà tan trong dung môi. Với điều kiện áp suất cao, nhiệt độ cao, nhựa rezol chuyển thành nhựa rezit có phân tử khối lớn, cấu tạo mạng lưới không gian. Nhựa rezit không còn khả năng nóng chảy và hoà tan, loại nhựa này khá bền vững.

4. Phản ứng oxi hoá – khử

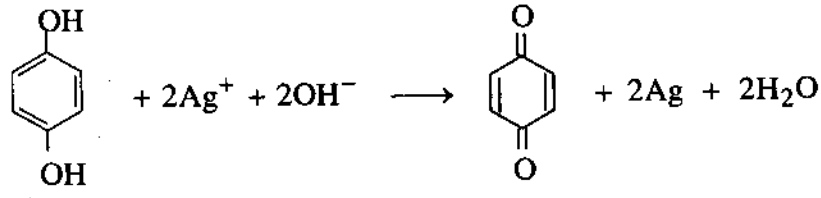
a) Phản ứng oxi hoá

Oxi hoá phenol bằng kali bicromat tạo thành 1,4–benzoquinon.



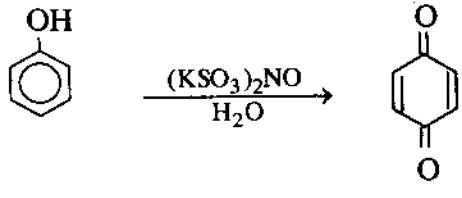
1,4-Benzoquinon (*p*-quinon)

Phản ứng oxi hoá được ứng dụng trong kĩ thuật ảnh, đó là phản ứng oxi hoá hiđroquinon bằng ion Ag^+ để chuyển thành *p*-benzoquinon :



Cũng như hiđroquinon, catechol cũng bị oxi hoá cho 1,2-benzoquinon.

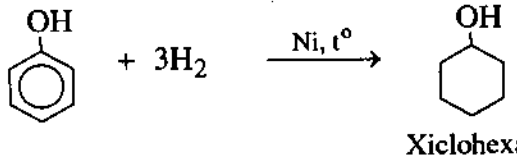
Ngày nay, người ta hay dùng chất oxi hoá là nitrozo đikalisunfat $(KSO_3)_2NO$. Ưu điểm của loại chất oxi hoá này là phản ứng xảy ra trong điều kiện êm dịu, song vẫn đạt hiệu suất cao.



(Hiệu suất 79%)

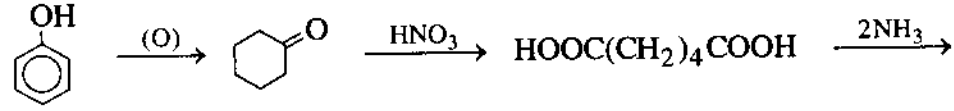
b) Phản ứng khử

Giống như benzen, phenol cũng có thể bị khử tạo thành xiclohexanol :



Xiclohexanol

Phản ứng này được ứng dụng để điều chế nilon-6,6 theo sơ đồ :



Xiclohexanon Axit ađipic

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5,\,t^o} CN-(CH_2)_4-CN \xrightarrow{|H|} H_2N-(CH_2)_6-NH_2$$

Ađipamit Hexametylen điamin

$$nHOOC(CH_2)_4COOH + nH_2N(CH_2)_6NH_2 \xrightarrow{280^oC}$$

$$HO\left[\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH\right]_n H + (2n-1)H_2O$$

Poli(hexametylen ađipamit)

V - CHẤT TIÊU BIỂU

1. Phenol, C_6H_5OH

Phenol lần đầu tiên được tách ra vào năm 1832 từ nhựa than đá, phenol nóng chảy ở 41°C, sôi ở 181°C, d_4^{20} = 1,072. Ở dạng nguyên chất, phenol có thể làm bỏng da, có tính sát trùng, nhưng không được sử dụng làm chất sát trùng.

Phản ứng màu đặc trưng của phenol là tạo phức màu xanh tím với dung dịch $FeCl_3$:

$$6C_6H_5OH + FeCl_3 \longrightarrow [Fe(OC_6H_5)_6]^{3-} + 6H^+ + 3Cl^-$$

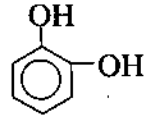
Đây là một phản ứng để nhận biết phenol.

Khi đun nóng phenol với bột kẽm tạo thành benzen :

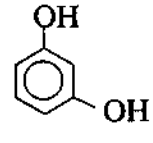
$$C_6H_5OH + Zn \xrightarrow{400^oC} C_6H_6 + ZnO$$

2. Điphenol (benzenđiol)

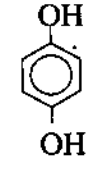
Điphenol có ba đồng phân cấu tạo :



Pirocatechol
(benzen-1,2-điol)

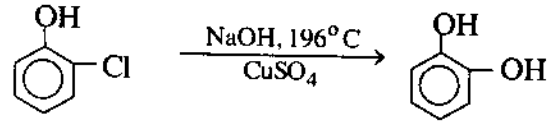


Resoxinol
(benzen-1,3-điol)



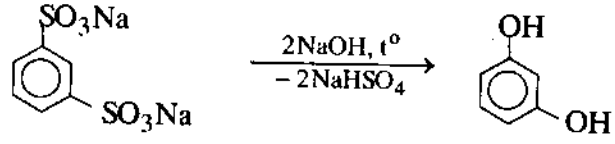
Hiđroquinon
(benzen-1,4-điol)

Pirocatechol tìm được lần đầu tiên qua việc chưng cất nhựa cây catechie, tên gọi cũng xuất phát từ cách điều chế. Nó có thể được tổng hợp từ *o*-clophenol :



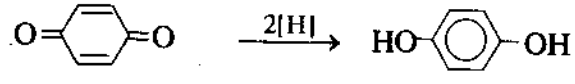
Pirocatechol

Resoxinol được điều chế bằng cách đun nóng chảy natri *m*-benzenđisunfonat.



Resoxinol có nhiều ứng dụng để điều chế các loại nhựa như nhựa resoxinfomanđehit, nhựa trao đổi ion. Ngoài ra resoxinol còn được dùng làm chất sát trùng và làm nguyên liệu trong sản xuất dược phẩm.

Hiđroquinon có thể điều chế bằng cách khử *p*-benzoquinon.



Hiđroquinon

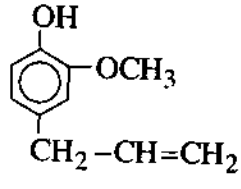
Hiđroquinon được dùng làm chất ức chế trong phản ứng trùng hợp và làm chất hiện hình trong nhiếp ảnh.

3. Một số phenol thiên nhiên

Trong thiên nhiên gặp rất nhiều loại phenol, đa số chúng đều có hoạt tính kháng khuẩn và được ứng dụng nhiều trong đời sống.

a) Eugenol, [2-metoxi-4-(prop-2-en-1-yl)phenol]

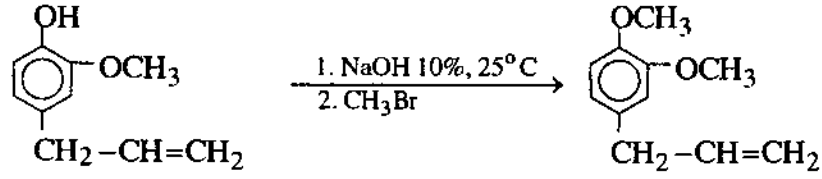
Eugenol là thành phần chính của tinh dầu hương nhu (60 – 72%), là chất lỏng, sôi ở 254°C, rất ít tan trong nước, có công thức cấu tạo :



Eugenol

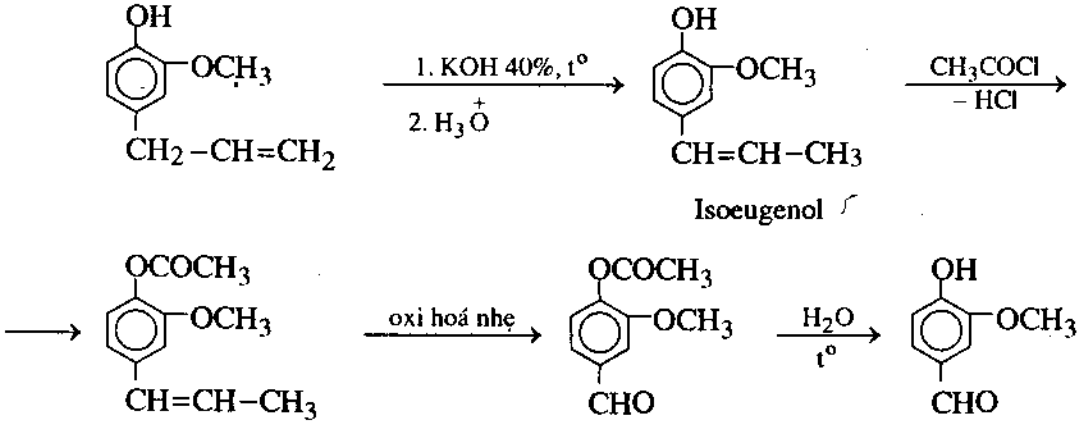
Từ eugenol có thể điều chế các chất có ứng dụng rộng rãi trong nông nghiệp và đời sống.

Thí dụ : Từ eugenol có thể điều chế ra metyleugenol làm chất dẫn dụ ruồi vàng hại cam



Metyleugenol

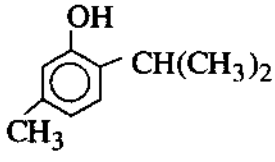
Hoặc từ eugenol có thể điều chế vanilin làm hương liệu cho bánh kẹo.



Isoeugenol

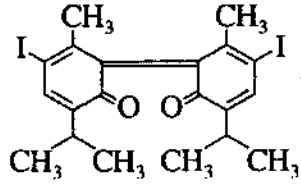
Vanilin

b) Thimol, (2-isopropyl-5-metylphenol)

Thimol có công thức cấu tạo : 

, tồn tại phổ biến trong các tinh dầu, được tách ra bằng dung môi *m*-crezyl isopropyl ete.

Thimol cũng như eugenol được sử dụng làm thuốc chữa bệnh viêm răng. Thimol rất ít hoà tan trong nước, khi tham gia phản ứng iot hoá trong môi trường kiềm sẽ tạo thành arictol có công thức :



Arictol

Chất này được sử dụng trong y học làm phấn sát trùng thay cho iodofom.

§4. ETE

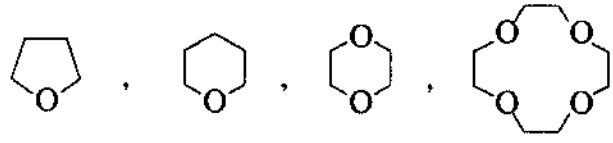
Ete có thể được xem như là dẫn xuất của nước khi thay thế hai nguyên tử hiđro bằng gốc hiđrocacbon, hoặc xem nó như là dẫn xuất của ancol và phenol khi thế hiđro của nhóm hiđroxi bằng gốc hiđrocacbon :

R–O–R , R–O–R', R–O–Ar, Ar–O–Ar

Nếu hai gốc hiđrocacbon giống nhau, ta có ete đối xứng : CH_3OCH_3, $C_2H_5OC_2H_5$

Nếu hai gốc hiđrocacbon khác nhau, ta có ete không đối xứng : $CH_3OC_2H_5$, $C_2H_5OC_3H_7$.

Trong trường hợp nguyên tử oxi của ete nằm trong vòng, ta có ete vòng :



Tetrahiđrofuran Tetrahiđropiran 1,4-Đioxan Ete-12-crao-4

Những ete vòng ba cạnh được xếp vào loại riêng gọi là epoxit :

Etilen oxit Propilen oxit

I - DANH PHÁP

1. Danh pháp loại chức (gốc - chức)

Tên của ete gồm tên của hai gốc hiđrocacbon và từ "ete".

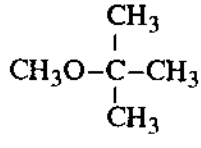
Thí dụ : $(CH_3)_2O$ đimetyl ete ; $(C_2H_5)_2O$ đietyl ete ; $CH_3OC_2H_5$ etyl metyl ete.

2. Danh pháp thay thế

Tên của ete là tổ hợp tên của ankoxi RO– với tên của hiđrua nền.

Thí dụ : CH_3–O–C_2H_5 metoxietan ; C_2H_5–O–C_2H_5 etoxietan ;

$CH_3OCH_2CH_2CH_3$ 1-metoxipropan



2-metoxi-2-metylpropan

II - PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

1. Đehiđrat hoá ancol

Đietyl ete và các ete đơn giản đối xứng được điều chế trong công nghiệp bằng cách tách nước từ hai phân tử ancol.

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[140^oC]{H_2SO_4d} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$$

Đietyl ete

Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2 theo sơ đồ cơ chế như sau :

$$CH_3CH_2\ddot{O}H \rightleftharpoons CH_3CH_2\overset{(+)}{O}H_2 \xrightarrow[S_N2]{H\ddot{O}CH_2CH_3}$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2\underset{(+)}{\overset{H}{\overset{|}{O}}}CH_2CH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_3O^{(+)}$$

Phương pháp này bị hạn chế bởi vì nó chỉ thuận lợi khi hai gốc hiđrocacbon là như nhau, và ancol phải là ancol bậc một, nếu ancol bậc hai hoặc bậc ba sẽ xảy ra phản ứng đehiđrat tạo anken.

2. Tác dụng của ancolat hoặc phenolat với dẫn xuất halogen (tổng hợp Uyliêmxơn)

Phương pháp này được Alecxanđơ Uyliêmxơn phát minh vào năm 1850.

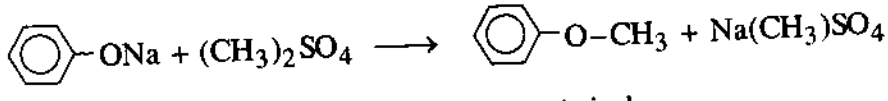
Khi cho ankyl halogenua tác dụng với natri ancolat hoặc phenolat thu được ete.

$$R\text{-}X + R'ONa \rightarrow ROR' + NaX$$

$$R\text{-}X + ArONa \rightarrow R\text{-}OAr + NaX$$

Bằng cách này có thể điều chế được ete đối xứng cũng như ete không đối xứng.

Để điều chế aryl metyl ete, ta có thể dùng tác nhân metyl hoá là đimetyl sunfat thay thế cho metyl halogenua.

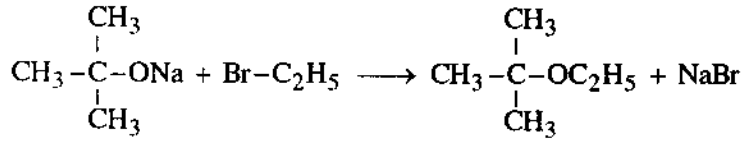


Anizol

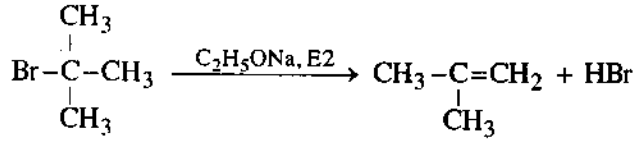
Phản ứng Uyliêmxơn là phản ứng thế S_N2, ion ancolat và phenolat vừa là một bazơ mạnh vừa là một tác nhân nucleophin mạnh.

Trong trường hợp tổng hợp các điankyl ete không đối xứng, tuỳ theo đặc điểm của gốc ankyl mà phản ứng có thể tạo ra ete hoặc tách HX tạo anken.

Thí dụ : Nếu đi từ ancolat bậc ba tác dụng với ankyl halogenua bậc một sẽ thu được ete.



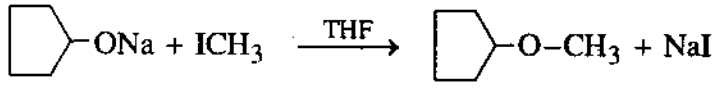
Còn nếu đi từ ancolat bậc một mà tác dụng với ankyl halogenua bậc ba sẽ cho ta anken :



Khả năng phản ứng tách của các dẫn xuất halogen giảm dần theo trật tự :

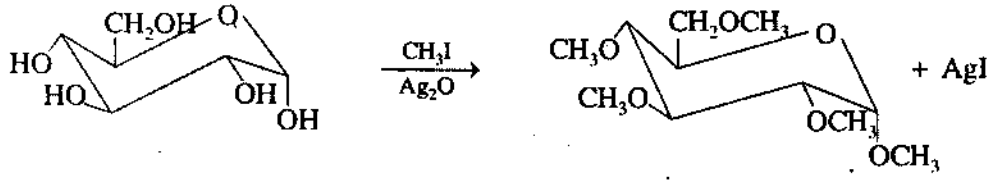
Dẫn xuất halogen bậc ba > bậc hai > bậc một.

Ankoxi dạng vòng phản ứng với dẫn xuất halogen cũng cho ete. Thí dụ :



Metyl xiclopentyl ete (74%)

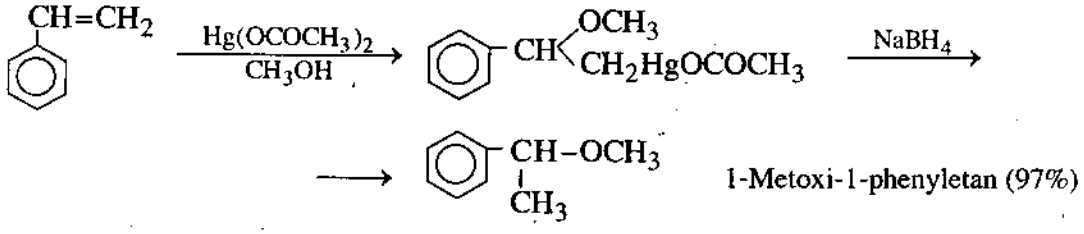
Ngay cả phản ứng của α–D-glucozơ với metyl iođua có mặt bạc oxit cũng cho penta-O-metyl α-D-glucozit



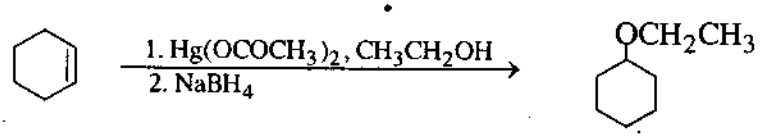
α-D-Glucozơ α-D-Glucozơ pentametyl ete (85%)

3. Ankoxi thuỷ ngân hoá

Anken phản ứng với ancol và thuỷ ngân axetat sau đó khử thu được ete. Thí dụ :



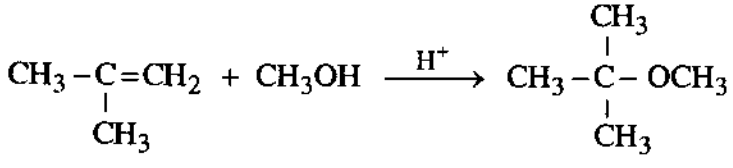
Hay trong phản ứng dưới đây với hiệu suất khá cao :



Xiclohexen — Etyl xiclohexyl ete (100%)

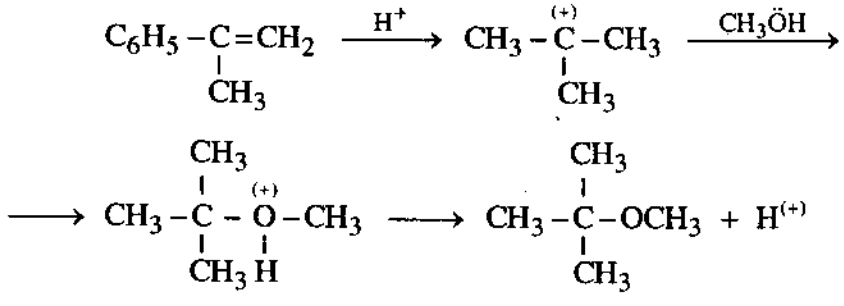
4. Cộng ancol vào anken

Thí dụ :



2-Metoxi-2-metylpropan

Cơ chế phản ứng xảy ra như sau :

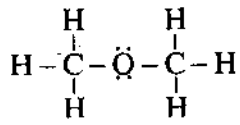


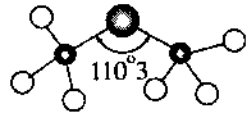
Tuy nhiên, phương pháp này chỉ áp dụng đối với ancol bậc một và với những anken có thể tạo ra cacbocation bền.

III - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. Cấu trúc phân tử

Trong phân tử ete, nguyên tử oxi lai hoá sp^3 liên kết với hai gốc hidrocacbon. Một trong những obitan lai hoá sp^3 của oxi chứa cặp electron không phân chia. Dưới đây mô tả cấu trúc Liuyt (Lewis) và dạng khối cầu – thanh nối của đimetyl ete.





Góc liên kết $\widehat{C-O-C}$ của đimetyl ete là 110°3, gần bằng góc liên kết trong tứ diện là 109°5.

2. Các hằng số vật lí

Ete là những hợp chất phân cực yếu nên các ete, đặc biệt là những ete thấp, có nhiệt độ sôi thấp hơn nhiều so với các ancol tương ứng, mặc dầu phân tử khối của ete lớn hơn ancol (xem bảng X.7).

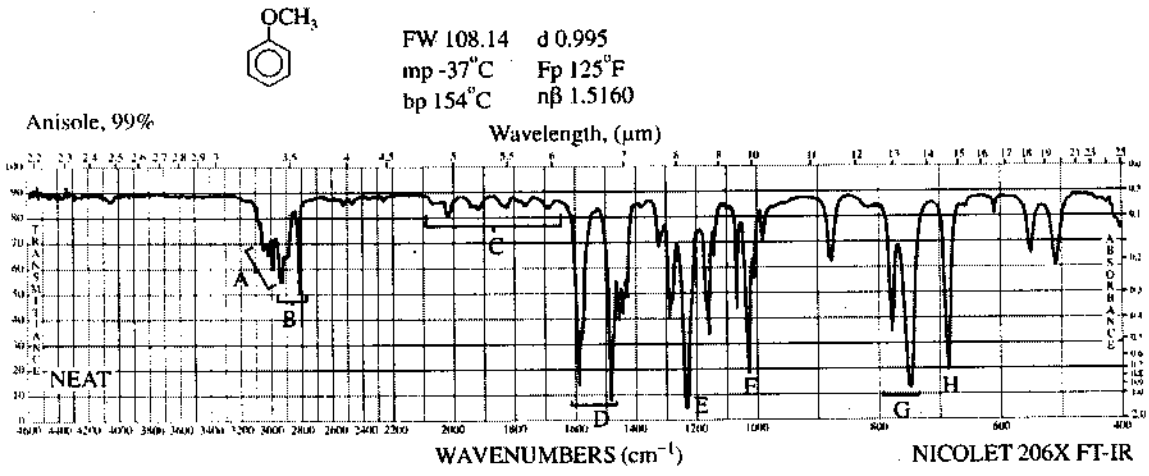
Bảng X.7. **Một số hằng số vật lí của ete so với ancol có phân tử khối tương đương**

Công thức	*Tên*	*Phân tử khối (đvC)*	t_s, °C	*Độ tan (g/100g H_2O)*
CH_3CH_2OH	Etanol	46	78	tan vô hạn
CH_3OCH_3	Đimetyl ete	46	– 24	7
$CH_3CH_2CH_2OH$	Propan-1-ol	60	97	tan vô hạn
$CH_3OCH_2CH_3$	Etyl metyl ete	60	11	có hoà tan
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	Butan-1-ol	74	117	8
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	Đietyl ete	74	35	8
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	Pentan-1-ol	88	138	2,3
$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	Butan-1,4-điol	90	230	tan vô hạn
$CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_3$	Butyl metyl ete	88	71	tan rất ít
$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$	Etylenglicol đimetyl ete	90	84	tan vô hạn

3. Tính chất phổ

a) Phổ hồng ngoại (IR)

Phổ IR của ete rất khó xác định mặc dầu có các pic đặc trưng cho dao động hoá trị không đối xứng C–O–C ở 1247 cm^{-1} và dao động đối xứng ở khoảng 1040 cm^{-1}.



Hình X4. Phổ IR của metyl phenyl ete

Trên phổ đồ IR của metyl phenyl ete có những tần số hấp thụ đặc trưng sau :

A	ν_{C-H} thơm	3060, 3000 cm^{-1}
B	ν_{C-H} nhóm CH_3	2950, 2835 cm^{-1}
C	Vùng liên hợp phụ (vùng hoạ âm)	2000 – 1650 cm^{-1}
D	$\nu_{C=C}$ vòng thơm	1600, 1498 cm^{-1}
E	ν_{C-O-C} không đối xứng	1247 cm^{-1}
F	ν_{C-O-C} đối xứng	1040 cm^{-1}
H	γ_{C-H} thơm (benzen thế một lần)	780 – 750 cm^{-1}

b) Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR

– ^{1}H NMR : Proton trong gốc hiđrocacbon đứng cạnh nguyên tử oxi cộng hưởng trong trường yếu hơn so với ankan, thường nằm trong khoảng $\delta = 3,4 - 4,5$ ppm.

– ^{13}C NMR : Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của nguyên tử cacbon cạnh nguyên tử oxi cộng hưởng trong vùng $\delta = 50 - 80$ ppm.

IV - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Ete là những chất trung tính, trơ về mặt hoá học tương tự ankan. Liên kết ete rất bền đối với tác dụng của các bazơ và các chất khử. Tuy vậy, ete có thể tham gia một số phản ứng quan trọng như phản ứng thế nucleophin và phản ứng oxi hoá.

1. Phản ứng phân cắt bằng axit HX đặc

Liên kết ete bị phân cắt khi cho ete tác dụng với HI đậm đặc (57%) hoặc HBr (48%). Thí dụ : đietyl ete phản ứng với HBr tạo ancol etylic và etyl bromua.

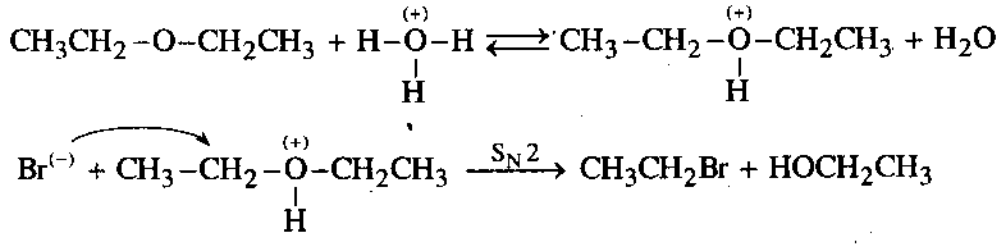
$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 + HBr \xrightarrow{t^o} CH_3CH_2OH + CH_3CH_2Br$$

Đietyl ete — Etyl bromua

Nếu dư HBr, etanol sinh ra phản ứng với HBr tạo thành CH_3CH_2Br.

Axit HCl đặc (38%) không có khả năng phân cắt liên kết ete, bởi lẽ ion Cl^- là một tác nhân nucleophin yếu hơn Br^- và I^-.

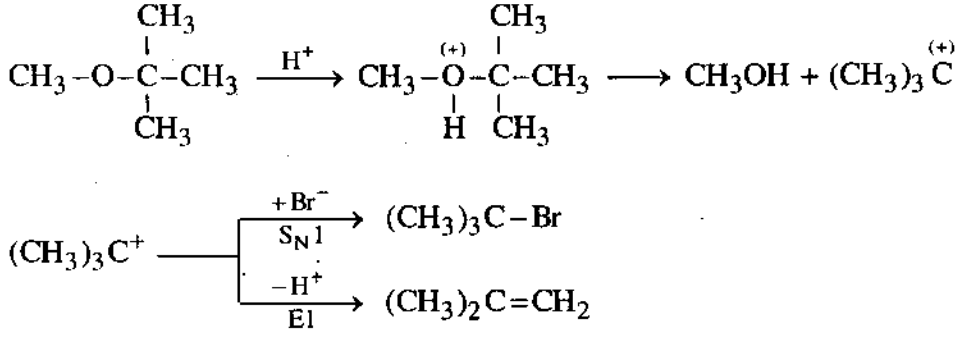
Cơ chế phản ứng phân cắt bằng axit có thể mô tả như sau :



Phản ứng theo cơ chế S_N1 hay S_N2 phụ thuộc vào cấu tạo của các gốc hiđrocacbon. Nếu hai gốc hiđrocacbon đều là bậc một hoặc là gốc phenyl, phản ứng sẽ xảy ra theo cơ chế S_N2.

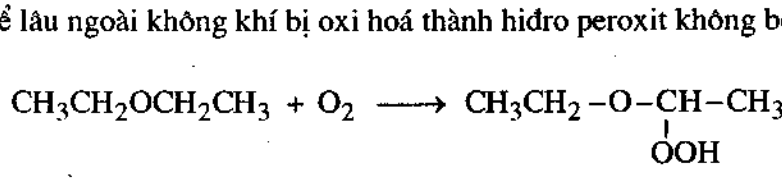
Thí dụ : $C_6H_5OCH_3 + HI \xrightarrow{S_N2} C_6H_5OH + CH_3I$

Đối với những ete mà một trong các gốc hiđrocacbon là bậc cao, phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 và luôn kèm theo phản ứng tách H^+ tạo anken (E1). Thí dụ :



2. Oxi hoá ở C_α tạo thành hiđro peroxit

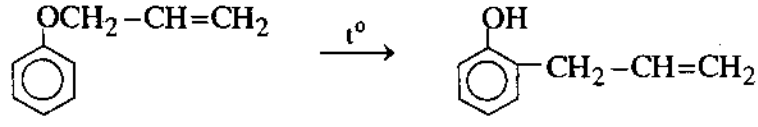
Ete để lâu ngoài không khí bị oxi hoá thành hiđro peroxit không bền :



Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc. Các peroxit như đietyl ete, tetrahiđrofuran, đioxan rất nguy hiểm, với ngay một lượng nhỏ chúng có thể gây nổ mạnh khi chưng cất. Vì vậy, chúng cần được phân huỷ trước khi chưng cất. Muốn kiểm tra có peroxit hay không, ta lắc một ít ete với dung dịch KI và hồ tinh bột, nếu có peroxit giấy thử sẽ có màu xanh đặc trưng.

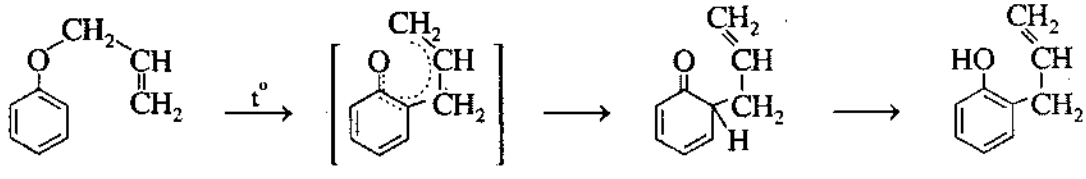
Để loại bỏ peroxit, có thể dùng $FeSO_4$ hoặc đun với NaOH rắn.

Ngoài hai loại phản ứng của ete đã được nêu ở trên, ete còn có thể tham gia các phản ứng khác ở gốc hiđrocacbon như thế electrophin ở nhân thơm, cộng vào gốc không no, v.v... Riêng đối với anlyl phenyl ete có phản ứng chuyển vị Claizen :



Anlyl phenyl ete 2-Anlylphenol

Phản ứng diễn ra qua mấy bước sau :



Anlyl phenyl ete 2-Anlylphenol

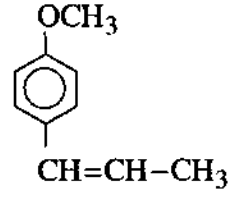
V - CHẤT TIÊU BIỂU

1. Đietyl ete, $C_2H_5OC_2H_5$

Đietyl ete là chất lỏng không màu, rất dễ cháy, dễ bay hơi, ít tan trong nước và có khả năng hoà tan rất nhiều hợp chất hữu cơ. Đietyl ete được điều chế chủ yếu bằng cách đun etanol với H_2SO_4 đặc ở 130 – 140°C. Nó được ứng dụng làm dung môi và gây mê.

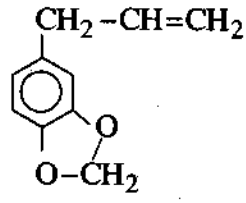
2. Một số ete thiên nhiên

a) Anetol, [4-(prop-1-en-1-yl)anizol]

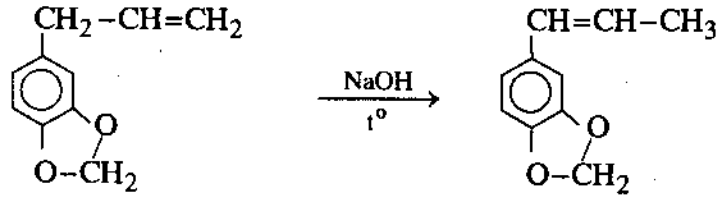


Anetol là thành phần chính của tinh dầu hồi (cất từ quả hồi) có mùi rất thơm, được sử dụng trong mĩ phẩm và chế tạo làm dầu xoa bóp trong dược phẩm. Ngoài ra anetol còn có ứng dụng trong tổng hợp hữu cơ.

b) Safrol



Safrol thường gặp trong tinh dầu long não và tinh dầu xá xị, khi đun với kiềm safrol chuyển thành isosafrol



Từ safrol và isosafrol có thể chuyển hoá thành các dẫn xuất quan trọng khác.

VI - EPOXIT

Epoxit là loại ete vòng 3 cạnh, trong đó nguyên tử oxi là một trong những nguyên tử của vòng, chúng có khả năng phản ứng rất cao.

1. Danh pháp

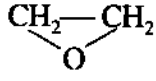
Có ba cách gọi tên epoxit :

a) Tên anken tương ứng cộng thêm từ oxit.

b) Epoxi cộng tên ankan tương ứng.

c) Tên gốc hiđrocacbon cộng oxiran, nếu cần thiết phải ghi thêm số chỉ vị trí.

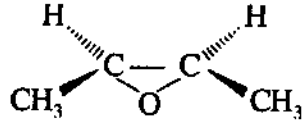
Thí dụ :



a) Etilen oxit

b) Epoxietan

c) Oxiran



a) *cis*-2-Buten oxit

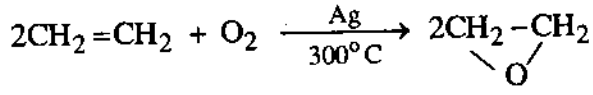
b) *cis*-2,3-Epoxibutan

c) *cis*-2,3-Đimetyloxiran

2. Phương pháp điều chế

a) Oxi hoá anken bằng oxi không khí

Cho hỗn hợp etilen và oxi qua chất xúc tác là bạc kim loại.

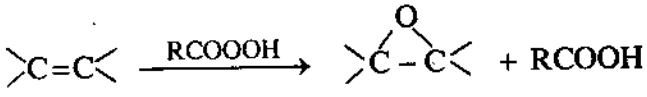


Etilen oxit

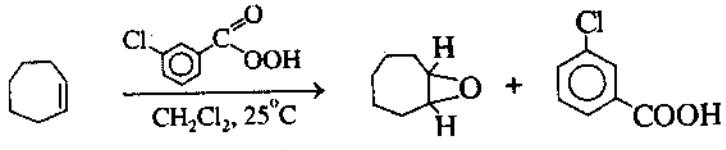
Đây là phương pháp điều chế trong công nghiệp. Ở Mĩ, hàng năm sản xuất 3 – 4 tỉ tấn etilen oxit theo phương pháp này.

b) Oxi hoá anken bằng peraxit cacboxylic

Trong phòng thí nghiệm epoxit được điều chế bằng cách cho anken tác dụng với peraxit theo sơ đồ phản ứng chung :

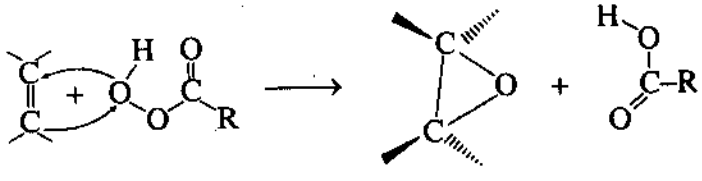


Thí dụ :



Xiclohepten 1,2-Epoxixicloheptan (78%)

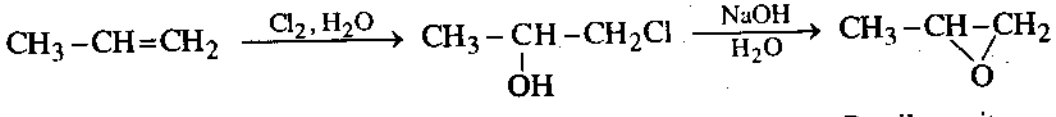
Trong phản ứng này, peraxit chuyển nguyên tử oxi đến anken theo kiểu *cis* :



Anken Epoxit

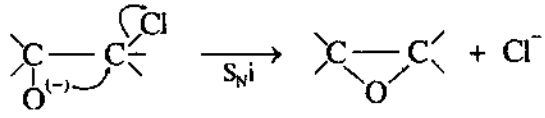
c) Chuyển anken thành halohiđrin rồi tách HX

Cho anken tác dụng với clo hay brom trong nước tạo thành halohiđrin, sau đó cho tác dụng với bazơ để tách HX. Thí dụ :

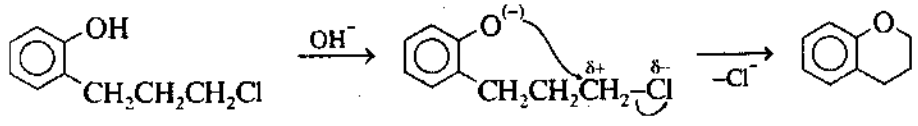


Propilen oxit

Từ halohiđrin chuyển thành epoxit phải qua giai đoạn thế nucleophin nội phân tử :



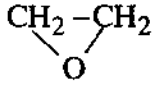
Tương tự như vậy, có thể tạo ete vòng rộng hơn :



3. Tính chất vật lí

a) Cấu trúc phân tử

Nguyên tử oxi nằm trong vòng cùng với hai nguyên tử cacbon, góc liên kết $\widehat{C-O-C} = 61^o5$, $\widehat{C-C-O} = 59^o2$. Chúng bị ép lại và nhỏ hơn rất nhiều so với góc tứ diện bình thường. Độ dài liên kết trong phân tử epoxit có sự khác nhau. Thí dụ : trong etilen oxit, góc liên kết và độ dài liên kết có các giá trị sau :



Etilen oxit

Góc liên kết : $\widehat{C-O-C} = 61^o5$

$\widehat{C-C-O} = 59^o2$

Độ dài liên kết : C–C = 147 pm

C–O = 144 pm.

b) Tính chất phổ

– Phổ hồng ngoại (IR) :

Epoxit đặc trưng bởi dao động hoá trị của liên kết C–O–C trong vùng 1198 – 1176 cm^{-1}, dao động hoá trị không đối xứng của vòng ở vùng 1250 cm^{-1} và của C–H vòng ở vùng 3050 – 2990 cm^{-1}.

– Phổ cộng hưởng từ NMR :

^{13}C NMR : Epoxit cộng hưởng trong vùng $\delta = 40 - 95$ ppm.

^{1}H NMR : Proton của cacbon cạnh oxi cộng hưởng trong vùng $\delta = 2,5 - 3$ ppm.

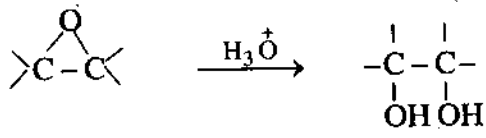
4. Tính chất hoá học

Epoxit có cấu tạo giống như xiclopropan, các vòng đều có sức căng lớn, nên có xu hướng mở vòng trong các phản ứng hoá học.

a) Phản ứng mở vòng bằng xúc tác axit và bazơ

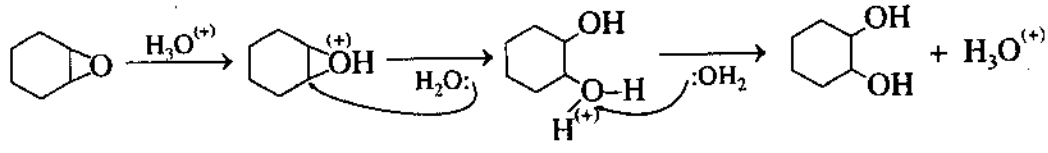
– Phản ứng mở vòng nhờ xúc tác axit :

Phản ứng mở vòng epoxit xảy ra trong điều kiện êm dịu, sản phẩm thu được là 1,2–điol được gọi là vicial glicol.



Etylen glicol

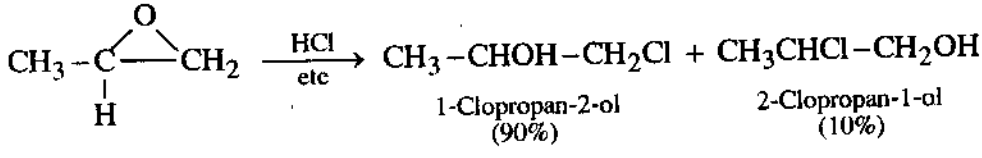
Thí dụ :



Xiclohexan-1,2-điol (86%)

Đối với epoxit bất đối xứng, sự mở vòng xúc tác bằng axit tạo ra hỗn hợp các sản phẩm, tác nhân nucleophin ưu tiên tấn công vào cacbon ít nhóm thế hơn.

Thí dụ :

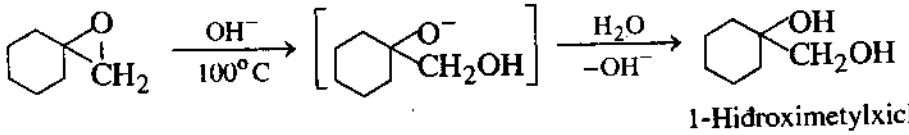


1-Clopropan-2-ol (90%) 2-Clopropan-1-ol (10%)

Cơ chế phản ứng mở vòng bằng axit phụ thuộc vào cấu tạo của epoxit và có thể xảy ra theo cơ chế S_N1 hoặc S_N2.

– Phản ứng mở vòng nhờ xúc tác bazơ :

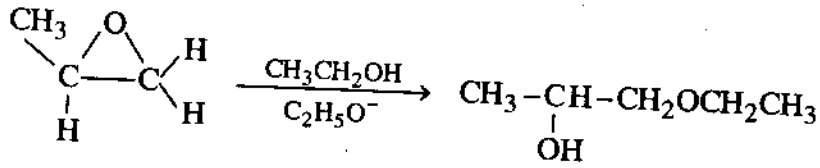
Khác với ete, epoxit có thể mở vòng bằng bazơ theo sơ đồ sau :



1-Hiđroximetylxiclohexan-1-ol (70%)

Hướng mở vòng epoxit bất đối xứng phụ thuộc vào cấu trúc của epoxit, điều kiện phản ứng và lực nucleophin của tác nhân. Nếu tác nhân có lực nucleophin mạnh, phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2, tác nhân sẽ ưu tiên tấn công về phía nguyên tử cacbon ít nhóm thế.

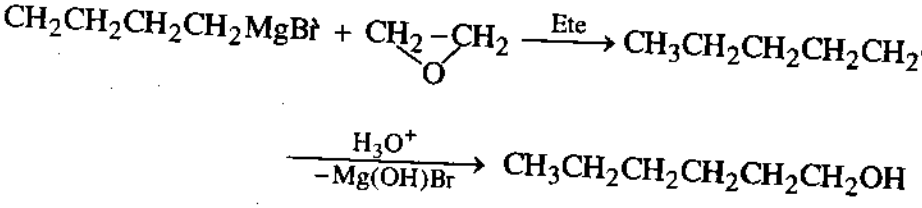
Thí dụ :



1-Etoxipropanol-2-ol (83%)

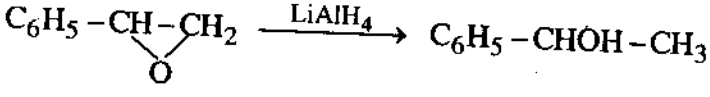
b) Phản ứng mở vòng bằng hợp chất Grinha

Khi cho etilen oxit tác dụng với hợp chất Grinha tạo ra ancol có nhiều hơn hai nguyên tử cacbon. Thí dụ :

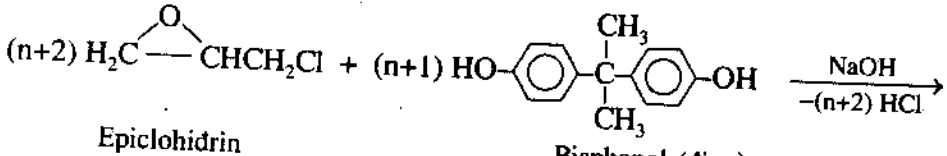


Hexan-1-ol (72%)

c) Phản ứng khử epoxit

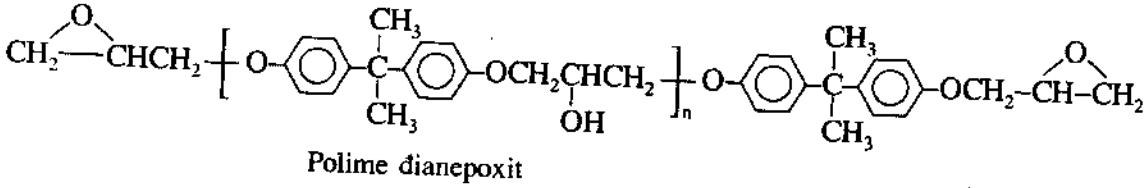


d) Phản ứng ngưng tụ giữa epiclohiđrin với bisphenol



Epiclohiđrin

Bisphenol (đian)

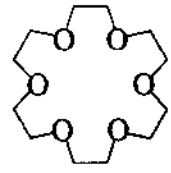


Polime đianepoxit

Loại polime này có nhiều ứng dụng trong thực tế.

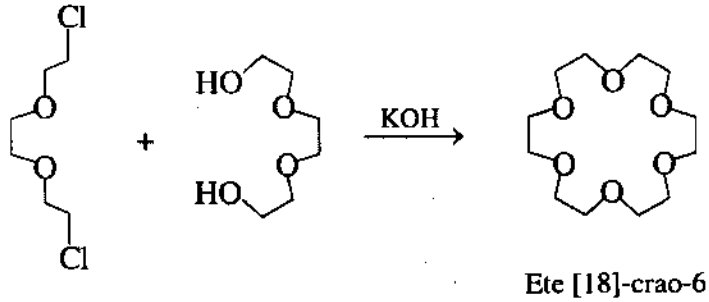
5. Ete crao

Ete có chứa nhiều oxi gọi là ete crao. Hợp chất này là loại polime vòng của etylen glicol $(-OCH_2CH_2-)_n$ có tên : ete [x]-crao-y với x là tổng số nguyên tử của vòng (cỡ vòng) và y là tổng số nguyên tử oxi có trong vòng. Thí dụ :



Ete [18]-crao-6

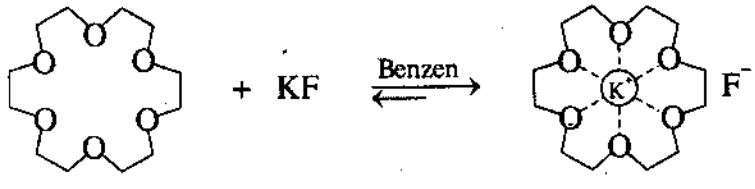
Ete [18]-crao-6 được tổng hợp khi đun nóng hỗn hợp trietylen glicol với dẫn xuất điclo tương ứng.



Ete [18]-crao-6

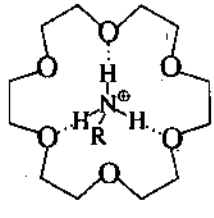
Ete crao có khả năng tạo phức với muối vô cơ. Nhiều muối (bao gồm KF, KCN, NaN_3 và $R\overset{+}{N}H_3$) khi tạo phức với ete crao tạo ra loại phức có khả năng hoà tan trong các dung môi không phân cực.

Thí dụ :

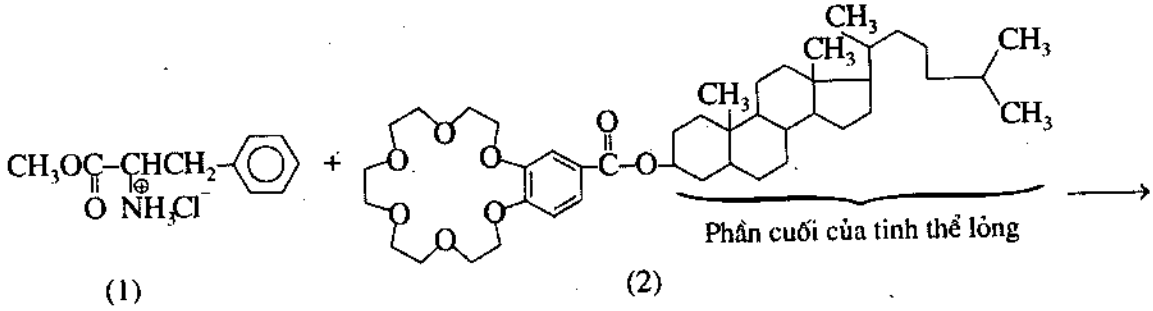


Ete [18]-crao-6 Phức của K^+ và ete [18]-crao-6

Phức chất của ete crao với amoni $R\overset{+}{N}H_3$ có ứng dụng để chế tạo tinh thể lỏng :



Thí dụ : Khi ta cho este metylphenylalanin clohiđrat (1) tác dụng với dẫn xuất của ete [18]-crao-6 (2) thu được phức chất. Loại phức này có khả năng thay đổi màu sắc phụ thuộc vào bản chất của amin.



(1) (2)

⟶ Phức (được gọi là tinh thể lỏng)

Một số hợp chất ete vòng đã tìm thấy trong tự nhiên có chứa oxi hay nitơ trong vòng có khả năng tạo phức với cation kim loại. Các ete này có vai trò chuyển tải các ion xuyên qua màng sinh hoá.

6. Chất tiêu biểu

Etilen oxit hay oxiran là chất khí, sôi ở 12°C, tan tốt trong nước, trong rượu và ete. Etilen oxit là nguyên liệu để tổng hợp glicol, các ete của glicol và nhiều sản phẩm khác. Ngoài ra, etilen oxit còn là chất sát trùng.

Câu hỏi ôn tập

10.1. 1) Chưng cất phân đoạn ancol etylic 90° (ở 760 mmHg) sẽ thu được những sản phẩm gì ?

2) So sánh nhiệt độ sôi và độ hoà tan trong nước của propan-1-ol và n-butan.

10.2. 1) Viết các phương trình phản ứng xảy ra khi cho propan-1-ol lần lượt tác dụng với từng tác nhân sau :

a) Na ; b) CH_3COOH/H_2SO_4 ; c) PCl_5 ; d) H_2SO_4, 140°C ;

e) H_2SO_4, 180°C ; f) CH_3MgBr ; g) HBr ; h) Al_2O_3, 400°C.

2) Viết cơ chế phản ứng e).

10.3. Những sản phẩm nào tạo thành khi cho etylen glicol tác dụng với các tác nhân sau :

a) Na ; b) $Cu(OH)_2$; c) H_3BO_3 ; d) HCl ;

e) HNO_3 ; f) HIO_4 ; g) p-$C_6H_4(COOH)_2$.

10.4. Trong các chất dưới đây, chất nào có thể phản ứng với dung dịch kiềm, hiđro halogenua, nước brom, thionyl clorua, sắt (III) clorua.

a) $C_6H_5CHOHCH_3$

b) $C_6H_5CH_2CH_2OH$

c) *p*-$CH_3C_6H_4OH$

d) *o*-$CH_3OC_6H_4OH$

10.5. Tìm công thức cấu tạo của các hợp chất thích hợp thay thế các chữ cái A, B, C,... trong các phản ứng sau :

$$CH_3-C\equiv CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4} A$$

$$A + H_2 \xrightarrow{Ni} B$$

$$B + SOCl_2 \longrightarrow D + SO_2 + HCl$$

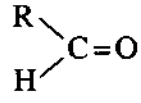
$$C + D \longrightarrow E + NaCl$$

$$E + 2HI \longrightarrow 2F + H_2O$$

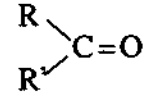
Chương XI
ANĐEHIT VÀ XETON

Anđehit và xeton là những hợp chất hữu cơ có chứa nhóm cacbonyl $>C=O$.

Nếu nhóm cacbonyl liên kết với một gốc hiđrocacbon và một nguyên tử hiđro, ta có anđehit, còn nếu nhóm cacbonyl liên kết với hai gốc hiđrocacbon, ta có xeton.



Anđehit



Xeton

Người ta chia các hợp chất anđehit và xeton thành nhiều loại khác nhau tuỳ theo số lượng nhóm cacbonyl và bản chất của gốc hiđrocacbon trong phân tử.

+ *Theo số lượng nhóm cacbonyl trong phân tử*, ta phân biệt :

– Hợp chất monocacbonyl : bao gồm những anđehit và xeton chỉ có một nhóm cacbonyl trong phân tử, còn gốc hiđrocacbon có thể là những gốc no, không no hoặc thơm. Thí dụ :

$CH_3-CH=O$ — Axetanđehit

$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ — Axeton

$C_6H_5-CH=O$ — Benzanđehit

$C_6H_5CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ — Benzyl metyl xeton

– Hợp chất đi và policacbonyl : là những hợp chất chứa từ hai nhóm cacbonyl trở lên trong phân tử, đó là những đianđehit, trianđehit, đixeton, trixeton. Thí dụ :

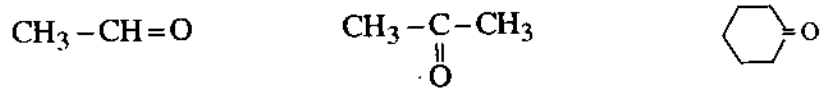
$O=CH-CH=O$ — Glioxal

$O=CH-C_6H_4-CH=O$ — Anđehit phtalic

$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ — Axetyl axeton

+ *Theo bản chất gốc hiđrocacbon*, ta có :

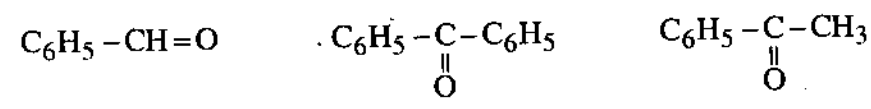
– Hợp chất cacbonyl no : trong phân tử có chứa gốc no (loại béo hay loại vòng no). Thí dụ :



Axetanđehit Axeton Xiclohexanon

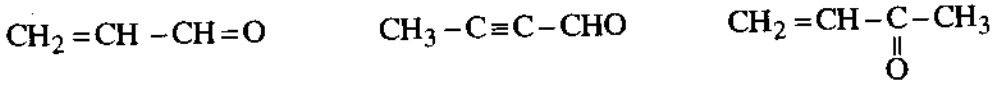
Xiclohexylfomanđehit Đixiclohexyl xeton

– Hợp chất cacbonyl thơm : nhóm cacbonyl gắn với gốc thơm. Thí dụ :



Benzanđehit Benzophenon Axetophenon

– Hợp chất cacbonyl không no : trong phân tử có chứa liên kết đôi C=C hoặc liên kết ba C≡C cùng với nhóm cacbonyl. Thí dụ :



Acrolein But-2-inal Metyl vinyl xeton

I - DANH PHÁP

1. Anđehit

Có hai cách gọi tên thông dụng nhất là tên thông thường và tên thay thế (IUPAC).

Theo cách gọi thông thường, tên của anđehit dựa theo tên thông thường của axit cacboxylic có cùng mạch cacbon, chỉ khác ở chỗ thay từ "axit" bằng từ "anđehit".

Theo cách gọi tên thay thế của IUPAC, tên của anđehit dựa theo tên của hiđrocacbon tương ứng có thêm hậu tố -al. Cách đánh số mạch cacbon bắt đầu từ nhóm –CH=O của mạch.

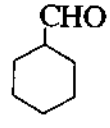
Thí dụ ở bảng XI.1.

Bảng XI-1. Tên của một số anđehit

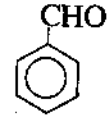
Công thức	*Tên thông thường*	*Tên thay thế*
HCHO	Anđehit fomic (fomanđehit)	Metanal
CH_3CHO	Anđehit axetic (axetanđehit)	Etanal
$CH_3CH(CH_3)-CHO$	Anđehit isobutiric (isobutiranđehit)	2-Metylpropanal
$CH_2=CHCHO$	Anđehit acroleic (acrolein)	Propenal
C_6H_5CHO	Anđehit benzoic (benzanđehit)	Phenylmetanal
$C_6H_5CH_2CHO$	Anđehit phenylaxetic (phenylaxetanđehit)	2-Phenyletanal

Khi nhóm anđehit –CHO đính trực tiếp vào một vòng hoặc mạch phức tạp, có thể coi nó như nhóm thế của vòng hoặc mạch đó và gọi là nhóm fomyl (tiền tố) hoặc cacbanđehit (hậu tố).

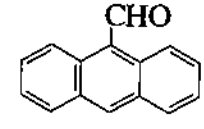
Thí dụ :



Fomylxiclohexan
(xiclohexancacbanđehit)



Fomylbenzen
(benzencacbanđehit)



9-Fomylantraxen
(antraxen-9-cacbanđehit)

Ngoài ra, nhóm =O của nhóm cacbonyl còn có thể gọi là nhóm oxo, nên có thể gọi tên anđehit theo tên nhóm này, nhất là đối với đianđehit và hợp chất policacbonyl nói chung. Thí dụ :

CH_3-CHO — 1-Oxoetan

$OHC-CHO$ — 1,2-Đioxoetan (glioxal)

$OHC-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CHO$ — 1,2,5-Trioxopentan

2. Xeton

Thông thường tên của xeton được gọi theo tên gốc – chức và tên thay thế. Tên gốc – chức hợp bởi tên của các gốc hiđrocacbon đính vào nhóm cacbonyl, kèm theo từ xeton.

Theo cách gọi tên thay thế, tên của xeton được dựa theo tên của hiđrocacbon tương ứng, có thêm tiếp vĩ ngữ -on cùng với số chỉ vị trí của nhóm cacbonyl trong mạch. Cũng như các loại hợp chất hữu cơ khác, các xeton thường được đánh số sao cho nhóm cacbonyl ở gần đầu mạch cacbon hơn, thí dụ :

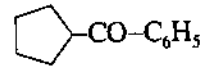
Bảng XI.2. Tên của một số xeton

Công thức	*Tên gốc – chức*	*Tên thay thế*
$CH_3-CO-CH_3$	Đimetyl xeton	Propanon
$CH_3-CO-CH_2CH_3$	Etyl metyl xeton	Butanon
$CH_3-CO-CH(CH_3)-CH_3$	Isopropyl metyl xeton	3-Metylbutan-2-on
$CH_3-CO-CH=CH_2$	Metyl vinyl xeton	But-3-en-2-on
$CH_3-CO-C_6H_5$	Metyl phenyl xeton	*
$C_6H_5-CO-C_6H_5$	Điphenyl xeton	*

* Nhóm CH_3–CO– được gọi là nhóm axetyl, nhóm C_6H_5–CO– được gọi là nhóm benzoyl. Khi các nhóm đó đính vào vòng hiđrocacbon thì có thể gọi tên như các dẫn xuất axetyl hay benzoyl của vòng đó. Thí dụ :

$C_6H_5-CO-CH_3$ — Axetylbenzen (axetophenon)

$C_6H_5-CO-C_6H_5$ — Benzoylbenzen (benzophenon)

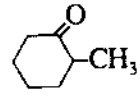


Benzoylxiclopentan

Ngoài ra, cũng như anđehit, xeton có thể được gọi tên theo tên nhóm oxo. Thí dụ :

$CH_3-CO-CH_3$ — 2-Oxopropan

$CH_3-CO-CO-CH_3$ — 2,3-Đioxobutan



1-Oxo-2-metylxiclohexan

II - PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

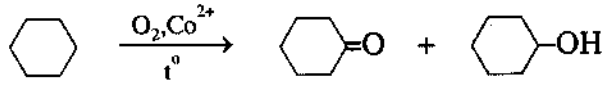
1. Đi từ hiđrocacbon

a) Oxi hoá ankan, anken và aren

Khi đốt cháy chậm n-ankan ở tướng khí, sinh ra lượng nhỏ anđehit. Đun nóng hỗn hợp metan với không khí ở 600 – 700°C, có thêm một lượng nhỏ nitơ oxit làm xúc tác, sẽ tạo ra fomanđehit theo sơ đồ phản ứng :

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow[xt]{600-700^oC} HCHO + H_2O$$

Trong những điều kiện thích hợp, người ta có thể oxi hoá nhiều hiđrocacbon khác nhau thành hợp chất cacbonyl tương ứng. Thí dụ : xiclohexan bị oxi hoá bởi oxi không khí (có mặt muối coban) ở 100°C thành xiclohexanon và xiclohexanol.



Etylbenzen trong những điều kiện tương tự hoặc với $MnO_2/H_2SO_4/t^o$ cũng bị oxi hoá thành axetophenon :

$$C_6H_5-CH_2-CH_3 \xrightarrow{t^o,\ xt} C_6H_5-CO-CH_3$$

Muốn oxi hoá toluen thành benzanđehit phải dùng cromyl clorua :

$$3C_6H_5-CH_3 + 4CrO_2Cl_2 \rightarrow 3C_6H_5CH=O + H_2O + 4Cr(OH)Cl_2$$

Các anken bị oxi hoá – đứt mạch thành hợp chất cacbonyl nhờ tác dụng của ozon :

$$CH_3CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-C_2H_5 \xrightarrow[2)\ Zn/CH_3COOH]{1)\ O_3} CH_3-CHO + CH_3-CO-C_2H_5$$

Đáng chú ý là hiện nay người ta có thể oxi hoá trực tiếp etilen thành axetanđehit với hiệu suất cao tới 95%, nhờ chất xúc tác hợp bởi palađi clorua và đồng clorua :

$$CH_2=CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[50^oC]{xt} CH_3-CH=O$$

b) Hiđrat hoá ankin

Phản ứng hiđrat hoá axetilen và các đồng đẳng tạo ra axetanđehit (từ axetilen) và các xeton nhờ tác dụng xúc tác của muối thuỷ ngân (II). Phản ứng này được áp dụng trong công nghiệp sản xuất axetanđehit :

$$CH\equiv CH \xrightarrow[Hg^{2+};\ 90^oC;\ 1,5atm]{H_2O\ (H_2SO_4\ 20\%)} CH_3-CH=O$$

Người ta có thể hiđrat hoá axetilen ở tướng khí khi có mặt canxi photphat và cađimi photphat.

c) Hiđrofomyl hoá anken

Khi đun anken với hỗn hợp cacbon monooxit và hiđro (có mặt chất xúc tác đicobanoctacacbonyl) ta sẽ thu được anđehit. Thí dụ :

$$CH_2=CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[t^o, p]{[Co(CO)_4]_2} CH_3-CH_2-CH=O$$

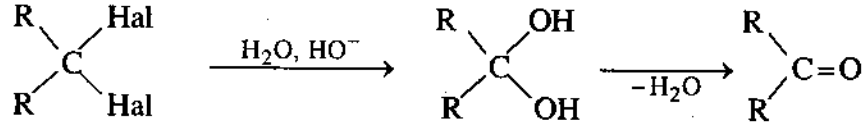
Từ các đồng đẳng của etilen, người ta thu được hỗn hợp các anđehit đồng phân của nhau. Thí dụ :

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[[Co(CO)_4]_2]{CO + H_2} CH_3-CH_2-CH_2-CHO + CH_3-CH(CH_3)-CHO$$

Các xicloanken cũng như các ancol, ete và axit chưa no đều có thể tham gia phản ứng hiđrofomyl hoá.

2. Đi từ dẫn xuất gem-đihalogen

Bất kì một dẫn xuất gem-đihalogen nào cũng có thể bị thuỷ phân trong môi trường kiềm tạo ra hợp chất cacbonyl theo sơ đồ :



Tuy vậy, phương pháp này chỉ có ý nghĩa lớn khi dẫn xuất đihalogen là chất dễ kiếm. Thí dụ : trong công nghiệp, người ta điều chế benzanđehit bằng cách thuỷ phân benzyliđen clorua là chất dễ điều chế từ toluen.

$$C_6H_5CHCl_2 + H_2O \xrightarrow{HO^-} C_6H_5-CH=O + 2HCl$$

3. Đi từ ancol

a) Đehiđro hoá hoặc oxi hoá monoancol

Phương pháp quan trọng nhất để điều chế nhiều hợp chất cacbonyl dãy béo là đehiđro hoá hoặc oxi hoá ancol bậc một (tạo ra anđehit) và ancol bậc hai (tạo ra xeton).

Phản ứng đehiđro hoá xảy ra khi cho hơi ancol đi qua chất xúc tác kim loại (Cu, Ag), quá trình này thu nhiệt.

Trong công nghiệp sản xuất fomanđehit từ metanol, người ta thường thực hiện đồng thời hai quá trình đehiđro hoá (thu nhiệt) và oxi hoá bằng oxi (phát nhiệt) với tỉ lệ sao cho giữ được nhiệt độ tối ưu (500 – 700°C) mà không cần đun thêm.

$$CH_3OH \xrightarrow[t^o]{Cu} HCHO + H_2$$

$$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow[t^o]{Cu} 2HCHO + 2H_2O$$

Bằng cách tương tự như trên, người ta sản xuất axetanđehit từ etanol (ở nhiệt độ 450 – 550°C).

Sự oxi hoá ancol có thể thực hiện nhờ các chất oxi hoá mạnh, như axit cromic sinh ra từ anhiđrit cromic CrO_3, hoặc kali bicromat $K_2Cr_2O_7$. Phương pháp này được dùng phổ biến trong phòng thí nghiệm. Thí dụ :

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{CrO_3/H^+} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

$$C_6H_{11}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H^+} C_6H_{11}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Để oxi hoá ancol thành hợp chất cacbonyl tương ứng, người ta còn có thể sử dụng axeton (hoặc xiclohexanon), có mặt nhóm ancolat, thường là nhôm isopropylat :

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R' + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{Al(O-iC_3H_7)_3} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' + CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

Để cân bằng chuyển dịch theo hướng tạo thành hợp chất cacbonyl, người ta dùng dư axeton và đun nóng để chưng ancol isopropylic ra cùng với một phần axeton, còn ancol ban đầu và hợp chất cacbonyl mới sinh ra là những chất kém bay hơi hơn sẽ ở lại hỗn hợp phản ứng.

Chiều thuận của phản ứng trên được dùng để điều chế hợp chất cacbonyl, gọi là *phản ứng oxi hoá Openauơ* (Oppenhauer). Còn chiều nghịch của phản ứng dùng để điều chế ancol từ hợp chất cacbonyl, được gọi là *phản ứng khử Mevai – Pondoc – Veclây* (Meerweir - Ponndorf - Verley).

b) Oxi hoá 1,2-điol

Phản ứng oxi hoá 1,2-điol bằng natri periođat hay chì tetraaxetat tạo ra hợp chất cacbonyl với hiệu suất khá cao.

$$-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{|}{C}}- + NaIO_4 \longrightarrow \rangle C=O + O=C\langle + NaIO_3 + H_2O$$

$$-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{|}{C}}- + Pb(OCOCH_3)_4 \longrightarrow \rangle C=O + O=C\langle + Pb(OCOCH_3)_2 + 2CH_3COOH$$

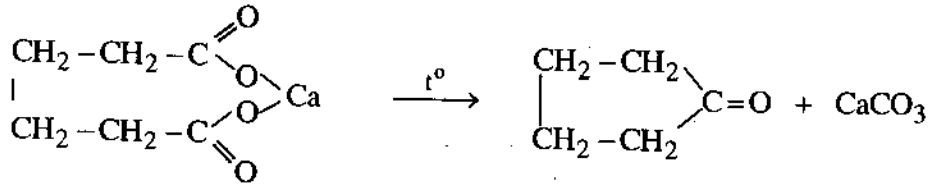
4. Đi từ axit cacboxylic và muối của chúng

a) Nhiệt phân muối canxi của axit cacboxylic

Khi cất khan muối canxi hoặc muối bari của axit cacboxylic, người ta được hợp chất cacbonyl theo sơ đồ :

$$(RCOO)_2Ca \xrightarrow{t^o} RCOR + CaCO_3$$

Thí dụ : nhiệt phân canxi axetat sinh ra axeton, nhiệt phân canxi benzoat sinh ra benzophenon ; muối canxi của một điaxit, thí dụ canxi ađipat khi bị nhiệt phân sinh ra xeton vòng :



Canxi ađipat — Xiclopentanon

Phương pháp tổng hợp hợp chất cacbonyl từ muối của axit cacboxylic nói trên được gọi là *phương pháp Piria* (Piria). Người ta có thể dùng phương pháp Piria trong việc điều chế xeton không đối xứng (nếu dùng hỗn hợp muối canxi của hai cacboxylic khác nhau) hoặc điều chế anđehit (nếu một trong hai muối được dùng là canxi fomiat) :

$$(RCOO)_2Ca + Ca(COOR')_2 \rightarrow 2R\text{-}CO\text{-}R' + 2CaCO_3$$

sản phẩm phụ : R-CO-R và R'-CO-R'

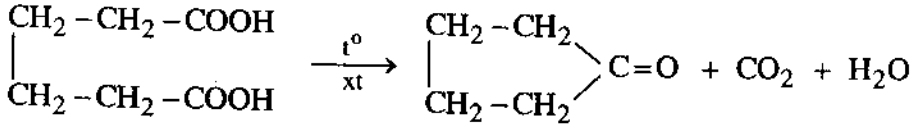
$$(RCOO)_2Ca + Ca(OCOH)_2 \rightarrow 2R\text{-}CHO + 2CaCO_3$$

sản phẩm phụ : R-CO-R.

b) Nhiệt phân axit cacboxylic

Phát triển phương pháp Piria, Sabachiê (Sabatier) đã điều chế hợp chất cacbonyl bằng cách cho hơi của axit cacboxylic đi qua chất xúc tác (mangan oxit, titan oxit, thori oxit, ziriconi oxit, v.v...), ở nhiệt độ 300 - 400°C. Thí dụ :

$$2CH_3-COOH \xrightarrow[xt]{t^o} CH_3-CO-CH_3 + CO_2 + H_2O$$



$$CH_3-COOH + HCOOH \xrightarrow[xt]{t^o} CH_3CHO + CO_2 + H_2O$$

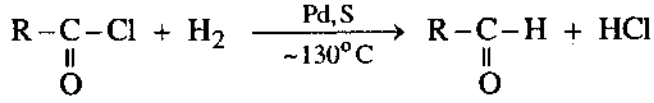
Người ta cho rằng, các phản ứng trên xảy ra qua giai đoạn trung gian là tạo thành các muối giữa axit và chất xúc tác.

5. Đi từ dẫn xuất của axit cacboxylic

a) Khử dẫn xuất của axit cacboxylic để điều chế anđehit

Người ta có thể khử các dẫn xuất của axit thành hợp chất cacbonyl (hoặc thành ancol) nhờ các chất khử khác nhau.

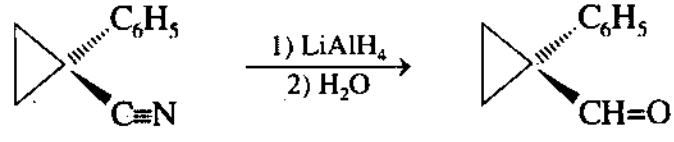
Clorua axit bị khử thành anđehit bằng hiđro nhờ chất xúc tác "đen paladi" ở nhiệt độ ~ 130°C :



Vì anđehit sinh ra dễ bị khử tiếp, nên người ta phải cho thêm một lượng nhỏ lưu huỳnh vào hỗn hợp phản ứng nhằm làm giảm bớt hoạt tính xúc tác của paladi, do đó ngăn chặn quá trình khử anđehit.

Phương pháp khử nói trên được gọi là *phương pháp Rozenmun* (Rosenmund)

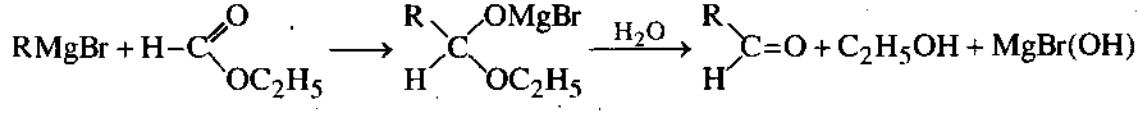
Ngoài clorua axit, nitrin và amit của axit cacboxylic cũng có thể bị khử thành anđehit nhờ chất khử $LiAlH_4$. Thí dụ :



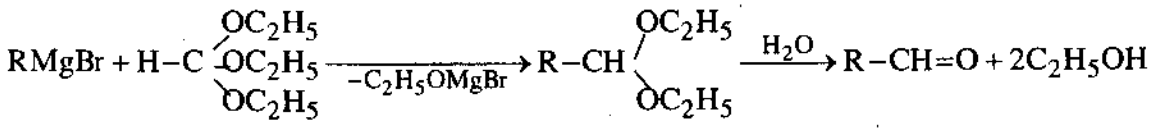
$$C_6H_{11}-CO-N(CH_3)_2 \xrightarrow{LiAlH_4} C_6H_{11}-CH=O$$

b) Tác dụng của hợp chất cơ – magie và dẫn xuất của axit

Muốn điều chế anđehit, người ta cho hợp chất cơ – magie tác dụng với ankyl fomiat hoặc ankyl orthofomiat.



Etyl fomiat



Etyl orthofomiat Ankanal đietyl axetal

Muốn điều chế xeton, người ta cho hợp chất cơ – magie tác dụng với clorua axit hoặc nitrin :

$$R\text{-}MgBr + R'COCl \rightarrow R\text{-}CO\text{-}R' + MgClBr$$

$$R\text{-}MgBr + R'C{\equiv}N \rightarrow R\text{-}\underset{\underset{NMgBr}{\|}}{C}\text{-}R' \xrightarrow{H_2O} R\text{-}CO\text{-}R' + MgBrOH$$

6. Những phương pháp riêng điều chế anđehit và xeton thơm

a) Anđehit thơm

Ankylaren tác dụng với cromyl clorua trong cacbon tetraclorua sinh ra anđehit (hoặc xeton), đó là phản ứng Eta (Étart). Thí dụ :

$$C_6H_5\text{-}CH_3 \xrightarrow{+2CrO_2Cl_2} C_6H_5\text{-}CH(OCrCl_2OH)_2 \xrightarrow{[H_2O]} C_6H_5CHO$$

Khi cho aren tác dụng với cacbon monooxit và hiđro clorua có mặt $AlCl_3$ khan, cacbon monooxit sẽ kết hợp với hiđro clorua tạo ra fomyl clorua là chất không bền và tấn công ngay vào nhân thơm, tạo ra anđehit thơm [phương pháp Gattecman – Cốc (Koch)]. Thí dụ :

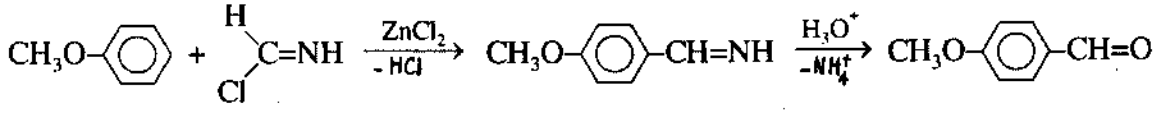
$$CO + HCl \rightarrow \begin{matrix} H \diagdown \\ \diagdown C{=}O \\ Cl \diagup \end{matrix}$$

$$C_6H_6 + \begin{matrix} H \diagdown \\ \diagdown C{=}O \\ Cl \diagup \end{matrix} \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{-}CH{=}O + HCl$$

Phản ứng fomyl hoá trên xảy ra theo cơ chế thế electrophin, cho nên từ toluen sau khi fomyl hoá người ta được anđehit *p*-toluic, *p*-$CH_3C_6H_4CHO$, từ naphtalen được anđehit α-naphtoic $C_{10}H_7$-1-CHO.

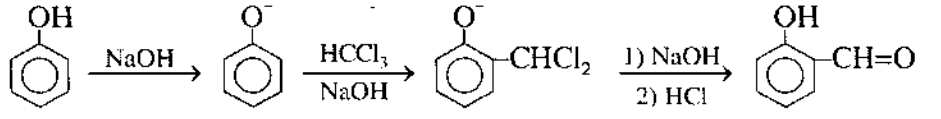
Muốn fomyl hoá phenol và ete của nó, người ta áp dụng *phương pháp Gattecman*, tương tự phương pháp Gattecman - Cốc, nhưng thay CO bằng HCN hoặc NaCN và đôi khi thay $AlCl_3$ bằng $ZnCl_2$. Thí dụ phản ứng fomyl hoá anizol xảy ra như sau :

$$HC{\equiv}N + HCl \rightarrow \begin{matrix} H \diagdown \\ \diagdown C{=}NH \\ Cl \diagup \end{matrix}$$



Anđehit salixylic

Trong trường hợp muốn đưa nhóm fomyl CH=O vào vị trí *ortho* đối với nhóm –OH của phenol người ta dùng *phương pháp Raimơ – Timan* (Reimer-Tiemann), nội dung là cho dung dịch phenol trong kiềm tác dụng với clorofom.



Phenol Andehit salixylic

Phương pháp này có thể dùng để fomyl hoá các poliphenol (pirocatechol, hiđroquinon...) và naphtol.

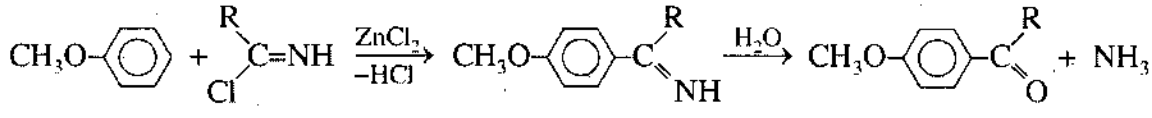
Trong *phương pháp tổng hợp Vinxmayơ* (Vilsmeier), người ta dùng tác nhân fomyl hoá là đimetylfomamit $(CH_3)_2N$–CHO hoặc metylfomanilit $C_6H_5(CH_3)N$–CHO, có mặt photpho oxiclorua, cho tác dụng với các nhân thơm giàu electron như phenol, anizol, N,N-đimetylanilin, antraxen, piren, v.v...

$$Ar-H + R_2N-CHO \xrightarrow{POCl_3} Ar-CHO + R_2NH$$

b) Xeton thơm

Để điều chế xeton thơm, trong một số trường hợp người ta có thể áp dụng một số phương pháp dùng cho andehit thơm. Chẳng hạn, nếu nhân thơm có tính nucleophin cao (poliphenol và ete của chúng) người ta có thể axyl hoá nhân thơm theo *phương pháp Hoesơ* (Hoesch), tương tự phương pháp Gattecman, nhờ tác dụng của nitrin và hiđro clorua :

$$R-C\equiv N + HCl \longrightarrow R(Cl)C=NH$$



Tuy nhiên, phương pháp axyl hoá nhân thơm có tính tổng quát và thuận tiện hơn cả là *phương pháp Friden – Crap* (Friedel-Crafts) : cho clorua axit hoặc anhiđrit axit tác dụng với hợp chất thơm, có mặt $AlCl_3$ khan. Thí dụ :

$$C_6H_6 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CO-CH_3 + CH_3COOH$$

$$C_6H_6 + C_6H_5COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CO-C_6H_5 + HCl$$

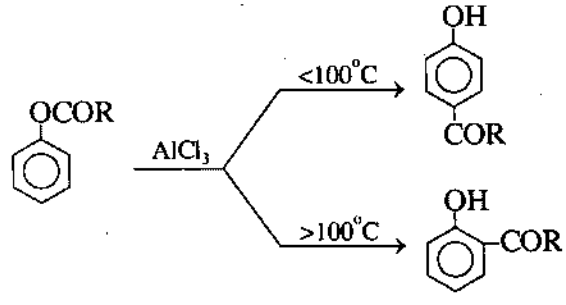
$$C_6H_6 + Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CO-C_6H_5 + 2HCl$$

Ngoài $AlCl_3$, người ta có thể dùng những axit Liuyt khác, nhưng hoạt tính xúc tác của chúng thường kém $AlCl_3$.

Khác với phản ứng ankyl hoá theo Friđen – Crap chỉ cần một lượng nhỏ $AlCl_3$ làm xúc tác, phản ứng axyl hoá chỉ đạt đến kết quả tốt khi lấy lượng $AlCl_3$ lớn hơn nhiều so với lượng xeton thu được.

Phản ứng axyl hoá có thể áp dụng đối với các hiđrocacbon thơm khác nhau như benzen và các đồng đẳng : biphenyl, naphtalen, antraxen, v.v... cũng như các dẫn xuất của hiđrocacbon thơm : phenol, ete của phenol, dẫn xuất, halogen, v.v...

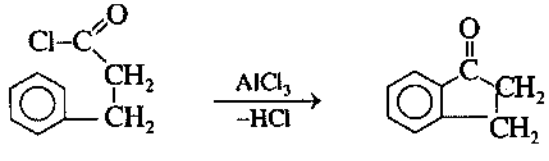
Phenol tác dụng với clorua axit hoặc anhiđrit axit tạo ra este, chất này bị chuyển vị Frizơ (Fries) (khi có mặt $AlCl_3$) tạo ra hiđroxixeton :



Khi axyl hoá ankylbenzen, dẫn xuất halogen hay ete của phenol, nhóm axyl thường thay thế nguyên tử hiđro ở vị trí *para*, rất hiếm khi tạo ra hỗn hợp hai đồng phân *ortho* và *para* và không khi nào sinh ra đồng phân *meta*.

Naphtalen bị axyl hoá có thể tạo ra 1-axetylnaphtalen (trong dung môi cacbon đisunfua) hoặc 2-axetylnaphtalen (trong nitrobenzen). Antraxen thường chỉ bị axyl hoá ở vị trí số 9 sinh ra 9-axetylantraxen.

Clorua của axit arylaliphatic với mạch nhánh chứa hơn hai nguyên tử cacbon chịu tác dụng của $AlCl_3$ tạo thành xeton vòng. Thí dụ :



3-Phenyl propanoyl clorua Inđan-1-on

Trong một số trường hợp, sự đóng vòng có thể xảy ra ngay khi đun nóng không có chất xúc tác.

III - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. Tính chất vật lí thông thường

+ Chất đầu dãy đồng đẳng của anđehit (fomanđehit) là chất khí ở điều kiện thường, các đồng đẳng trung bình là những chất lỏng (xem bảng XI.3). Các xeton cũng là những chất lỏng hoặc chất rắn (xeton cao). Nói chung, anđehit và xeton sôi ở nhiệt độ cao hơn dẫn xuất clo bậc một và bậc hai, nhưng lại thấp hơn ancol bậc một và bậc hai có cùng số nguyên tử cacbon, vì anđehit và xeton có momen lưỡng cực lớn hơn dẫn xuất clo và không có liên kết hiđro như ancol. Thí dụ :

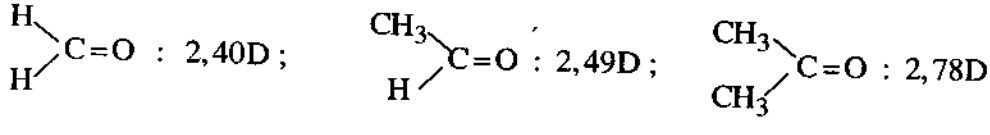
Chất	t_s, ^oC	*Chất*	t_s, ^oC	*Chất*	t_s, ^oC
$CH_3CH_2CH_2Cl$	47	$CH_3CH_2CH_2$–OH	97,2	CH_3CH_2CH=O	49
$CH_3CHClCH_3$	34,8	CH_3–CHOH–CH_3	82	CH_3–CO–CH_3	56

Xeton thường sôi ở nhiệt độ hơi cao hơn anđehit đồng phân. Tương tự như các dãy hợp chất hữu cơ khác, trong dãy các hợp chất cacbonyl sự phân nhánh ở gốc hiđrocacbon làm cho nhiệt độ sôi cũng như tỉ khối giảm đi (xem bảng XI.3).

+ Xét độ tan trong nước, ta thấy những chất đầu dãy như fomanđehit có độ tan 55%, axetanđehit, axeton tan vô hạn, còn các đồng đẳng cao hơn chỉ tan ít hoặc không tan (xem bảng XI.3).

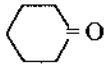
+ Mùi của các anđehit và xeton thường khác nhau. Fomanđehit có mùi xốc mạnh, axetanđehit có mùi xốc nhẹ hơn, axeton có mùi tương đối dễ chịu, benzanđehit và nhiều anđehit thơm khác có mùi đặc trưng của hạnh nhân.

+ Đa số hợp chất cacbonyl có momen lưỡng cực vào khoảng 2,7D. Giá trị này biến đổi theo bản chất của nhóm thế ở nhóm cacbonyl. Thí dụ :



Do momen lưỡng cực nhỏ nên fomanđehit có độ tan trong nước kém axetanđehit và axeton. Ngược lại, benzanđehit và axetophenon có momen lưỡng cực lớn nhưng có phân tử khối lớn nên tan rất ít trong nước :

Bảng XI-3. **Hằng số vật lí của một số hợp chất monocacbonyl no và thơm**

Công thức	*Tên gọi*	t_{nc}, ^oC	t_s, ^oC *(ở 760 mm Hg)*	*Tỉ khối,* d_4^{20}	*Độ tan trong* H_2O *(%)*
HCHO	Fomanđehit	– 92,0	– 21,0	0,815	55
CH_3CHO	Axetanđehit	– 123,5	21,0	0,780	∞
CH_3CH_2CHO	Propionanđehit	– 31,0	48,8	0,807	20
$CH_3CH_2CH_2CHO$	Butiranđehit	– 99,0	75,7	0,817	7,1
$(CH_3)_2CHCHO$	Isobutiranđehit	– 66,0	61,0	0,794	11
$CH_3(CH_2)_3CHO$	Valeranđehit	– 91,5	103,4	0,809	
$(CH_3)_2CHCH_2CHO$	Isovalerandehit	– 51,0	93,0	$0,803^{17^o}$	
$CH_3(CH_2)_4CHO$	Capronanđehit	–	131,0	0,834	0,1
$CH_3(CH_2)_5CHO$	Onantanđehit	– 15,0	155,0	0,850	0,02
$CH_3(CH_2)_{10}CHO$	Lauranđehit	44,5	185,0/100tor	$0,835^{15^o}$	0,02
$CH_3(CH_2)_{16}CHO$	Stearanđehit	63,5	261,0/100tor	–	
C_6H_5CHO	Benzanđehit	– 26,0	179,5	$1,050^{15^o}$	0,3
o-$CH_3C_6H_4CHO$	*o*-Tolylanđehit		195,5	1,039	
m-$CH_3C_6H_4CHO$	*m*-Tolylanđehit		199,0	1,019	
p-$CH_3C_6H_4CHO$	*p*-Tolylanđehit		201,0	1,020	
α-$C_{10}H_7CHO$	α-Naphtanđehit		219,6	1,148	
β-$C_{10}H_7CHO$	β-Naphtanđehit	60,5	–	$1,078^{99^o}$	
CH_3COCH_3	Axeton (Đimetyl xeton)	– 95,0	56,5	0,792	∞
$CH_3COCH_2CH_3$	Metyl etyl xeton	– 86,4	79,6	0,805	25,6
$CH_3CO–CH_2CH_2CH_3$	Metyl n-propyl xeton	– 77,8	101,7	$0,812^{15^o}$	5,5
$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	Đietyl xeton	– 42,0	102,7	$0,816^{10^o}$	4,8
$CH_3(CH_2)_2CO(CH_2)_2CH_3$	Đin-propyl xeton	– 32,6	144,0	0,817	
	Xiclohexanon	– 45,0	155,0	0,918	15
$CH_3COC_6H_5$	Axetophenon	19,7	202,3	1,026	0,5
$CH_3CH_2COC_6H_5$	Propiophenon	21,0	218,0	1,012	
$C_6H_5COC_6H_5$	Benzophenon (α)	49	306,0	1,098	
–	– (β)	26	–	1,108	
–	– (γ)	45	–	–	

2. Tính chất phổ

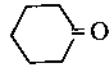
+ *Phổ IR* : Dao động hoá trị của nhóm cacbonyl trong anđehit và xeton trên phổ hồng ngoại biểu hiện thường trong khoảng 1720 – 1740 cm^{-1}. Khi có sự liên hợp giữa nhóm cacbonyl và vòng thơm hoặc nối đôi C=C thì số sóng đó giảm đi. Thí dụ đối với các arylanđehit $\nu_{C=O}$: 1715 – 1695 cm^{-1}, arylxeton $\nu_{C=O}$: 1700 – 1680 cm^{-1}.

Nhóm thế đẩy electron ở nhóm cacbonyl thường làm cho $\nu_{C=O}$ giảm đi, còn nhóm thế hút electron thì ngược lại, làm tăng giá trị $\nu_{C=O}$. Thí dụ $\nu_{C=O}$ của $CH_3CH=O$: 1720 cm^{-1}, $(CH_3)_2C=O$: 1710 cm^{-1}, $CH_2Cl-CH=O$: 1745 cm^{-1} ; $CCl_3-CH=O$: 1765 cm^{-1}.

Khi nhóm cacbonyl tham gia liên kết hiđro với các nhóm –OH, –NH... không những ν_{O-H} hoặc ν_{N-H} giảm mà $\nu_{C=O}$ cũng giảm. Chẳng hạn trong khi $\nu_{C=O}$ của arylxeton là 1700 – 1680 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ của *o*-hiđroxiarylxeton chỉ là 1655 – 1610 cm^{-1}.

+ *Phổ UV* : Phổ tử ngoại của nhóm cacbonyl được đặc trưng bằng hai cực đại, trong đó cực đại sóng ngắn tương ứng với sự chuyển mức $\pi - \pi^*$, còn cực đại sóng dài hơn (hệ số tắt rất nhỏ) tương ứng với sự chuyển mức $n - \pi^*$. Ngoài ra, còn có thể xuất hiện cực đại ứng với sự chuyển mức $n - \sigma^*$. Thí dụ, phổ của xeton có ba cực đại : 280 *nm* ($n - \pi^*$, yếu), 190 nm ($n - \sigma^*$, yếu) và 150 *nm* ($\pi - \pi^*$, mạnh).

Vị trí của cực đại $n - \pi^*$ của nhóm cacbonyl biến đổi theo bản chất của các nhóm thế đính vào nhóm $>$C=O. Thí dụ, cực đại hấp thụ $n - \pi^*$ của mỗi số hợp chất cacbonyl trong *n*-heptan có giá trị như sau :

	λ_{max}, *nm*	ε_{max}
CH_3-CHO	291	11
CH_3-COCH_3	276,5	12
CH_3-COCF_3	277,5	40
$C_6H_5-CO-C_6H_5$	348	110
	290	16

Trong các dung môi phân cực như ancol và nước, nhóm cacbonyl hấp thụ ở bước sóng nhỏ hơn vì có liên kết hiđro.

+ *Phổ NMR* :

Trong phổ ^{1}H–NMR, độ chuyển dịch hoá học (δ) của H trong nhóm –CHO là giữa 9 và 10ppm, khác xa δ của các nguyên tử H ở gốc hiđrocacbon (2,4 ppm với H_α và càng

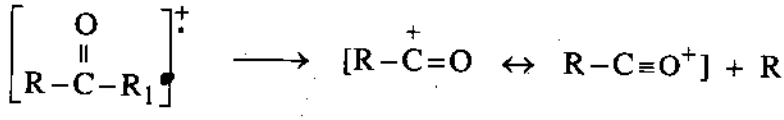
xa nhóm $>$C=O càng dịch về phía trường mạnh hơn). Tương tác spin-spin (J) của các proton trong gốc hiđrocacbon dao động vào khoảng từ 1 đến 5 Hz.

Trong phổ ^{13}C-NMR, độ chuyển dịch hoá học của C trong nhóm $>$C=O khoảng 200 ppm, khác xa δ của nguyên tử C_α (~ 30 ppm với nhóm α-CH_3, ~ 40 ppm với nhóm α-CH_2-). Thí dụ :

	CH_3-CH_2-CH_2-CH=O					CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3						
δ_H (ppm) :	0,9	1,5,	2,4	9,8	δ_C (ppm) :	30	208	44	24	31	23	14

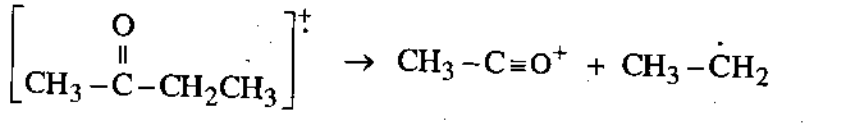
+ *Phổ MS* :

Trong phổ MS, anđehit và xeton thường tách ra thành gốc ankyl và ion axyli ở trạng thái cộng hưởng :

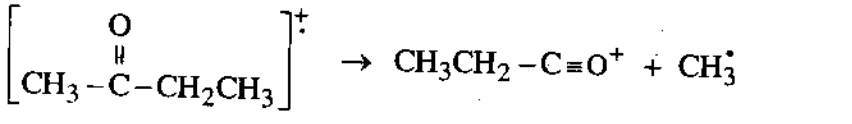


Sự phân mảnh của xeton thường theo hướng tạo gốc $R^\bullet$ hay $R_1^\bullet$ bền hơn. Thí dụ : phổ MS của butanon cho các pic có m/z như sau : 72 (M^+), 57 (M – 15, 15%), 43 (M – 29, 100%), 29 (20%).

Vậy sự phân mảnh có thể theo hai hướng sau :



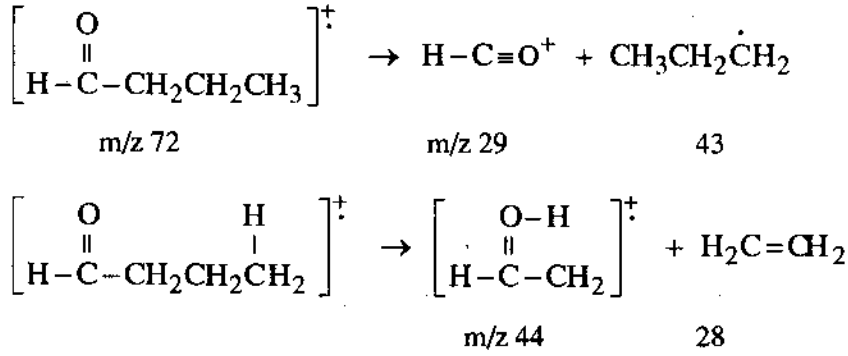
m/z 72 m/z 43 29 (1)



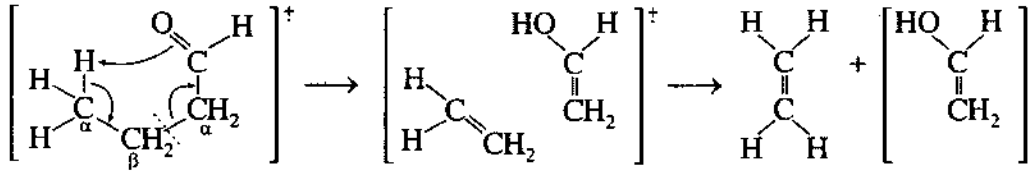
m/z 57 15 (2)

Vì gốc etyl bền hơn gốc metyl, nên sự phân mảnh chủ yếu theo hướng (1) và pic m/z = 43 là pic cơ bản (100%).

Sự sắp xếp lại Mac Lepfeti (Mc Lafferty) : Khi phân tử anđehit hay xeton có H_γ thì sự phân mảnh xảy ra ở giữa C_α và C_β kèm theo sự chuyển vị H_γ đến O. Thí dụ : Phổ MS của butanal cho các pic có m/z sau : 72 (M^+), 44 (M – 20, 100%), 29 (M – 43, 55%), 43 (80%), 28 (60%). Sự phân mảnh có thể như sau :



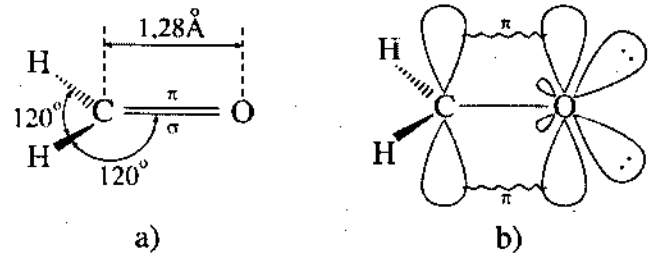
Sự phân mảnh chủ yếu theo hướng (2), vì tạo ra phân tử trung hoà bền hơn gốc ($CH_2=CH_2$ bền hơn $CH_3CH_2\dot{C}H_2$). Sự chuyển vị H_γ xảy ra như sau :



IV - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

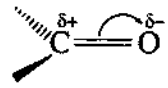
Đặc điểm của nhóm cacbonyl

Trong phân tử anđehit và xeton, nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl ở trạng thái lai hoá sp^2 với các góc hoá trị 120°. Hai nguyên tử cacbon và oxi nối với nhau bằng một liên kết σ và một liên kết π. Nguyên tử oxi hầu như ở trạng thái lai hoá sp^2. Vì vậy, hai cặp electron chưa liên kết của nguyên tử oxi chiếm hai obitan sp^2 (xem hình XI.1.b).



Hình XI.1. Cấu trúc phân tử $H_2C=O$

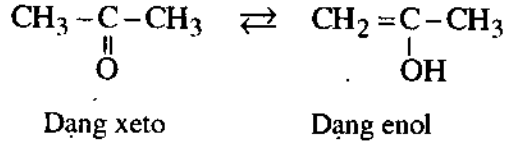
Liên kết C=O luôn phân cực về phía oxi vì oxi có độ âm điện lớn hơn cacbon. Sự phân cực đó biểu hiện ở giá trị momen lưỡng cực khá lớn của nhóm C=O (~ 2,7D). Nếu đem so với μ của nhóm C–O trong các ete (~ 1,2D), ta thấy sự phân cực của nhóm cacbonyl phần lớn do liên kết π gây nên. Do đó, ta có thể mô tả nhóm cacbonyl như sau :



Sự có mặt nhóm cacbonyl trong phân tử anđehit và xeton quyết định tính chất hoá học của các hợp chất đó vì các yếu tố sau :

+ Một là, nhóm cacbonyl có tính chất không no và phân cực đã trở thành trung tâm tấn công đối với các tác nhân nucleophin.

+ Hai là, sự phân cực của nhóm cacbonyl có ảnh hưởng lớn đến gốc hiđrocacbon. Nếu có gốc thơm, nhóm cacbonyl sẽ phản hoạt hoá vòng thơm liên kết trực tiếp với nó và định hướng *meta* trong phản ứng thế electrophin. Nếu có gốc no, nhóm cacbonyl sẽ hoạt hoá những nguyên tử hiđro ở vị trí α dẫn tới cân bằng xeto-enol :

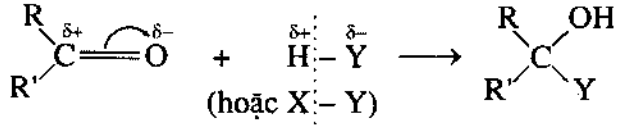


tạo điều kiện cho phản ứng enol hoá và các phản ứng thế ionic những nguyên tử hiđro đó.

Những phản ứng của hợp chất cacbonyl rất phong phú, chúng bao gồm ba loại chính : phản ứng cộng ở nhóm cacbonyl (cộng đơn thuần và cộng có kèm theo phản ứng tách, tạo ra sản phẩm thế nguyên tử oxi-cacbonyl) ; phản ứng thế ở gốc hiđrocacbon, và phản ứng oxi hoá – khử.

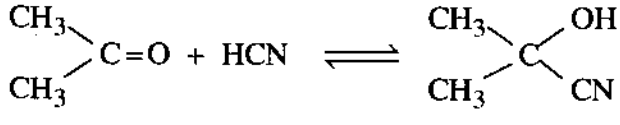
1. Phản ứng cộng nucleophin A_N

Hợp chất cacbonyl có thể tác dụng với nhiều tác nhân nucleophin khác nhau tạo thành sản phẩm cộng theo sơ đồ tổng quát sau :

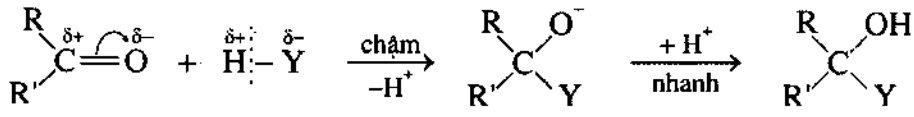


trong đó HY là H–OH, H–OC_2H_5, H–CN, H–SO_3Na, v.v..., còn XY thường là các hợp chất cơ – kim như CH_3–MgBr, CH≡CNa, v.v...

Thí dụ :

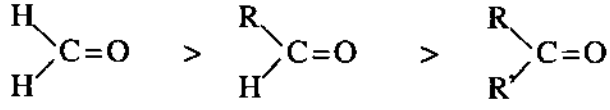


Các kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy rằng những phản ứng cộng đó là lưỡng phân tử và gồm hai giai đoạn chính : giai đoạn cộng phần mang điện âm của tác nhân vào nguyên tử cacbon mang điện dương của nhóm cacbonyl (chậm) và giai đoạn proton hoá sản phẩm trung gian (nhanh) :



Ta gọi đó là *phản ứng cộng nucleophin*, vì giai đoạn chậm quyết định tốc độ của toàn bộ phản ứng cộng là sự tấn công của tác nhân nucleophin. Do đó, muốn cho phản ứng cộng xảy ra dễ dàng, phần điện tích dương δ^+ ở nguyên tử cacbon-cacbonyl phải lớn, và nguyên tử đó không bị các gốc thế R và R' án ngữ không gian. Nói cách khác, khả năng phản ứng của nhóm cacbonyl căn bản phụ thuộc vào bản chất các gốc liên kết với nó.

Muốn cho điện tích δ^+ ở nhóm $>C=O$ lớn thì R và R' không thể là những nhóm đẩy electron như CH_3, CH_3CH_2, v.v... vì chúng có hiệu ứng +I. Vì thế các xeton nói chung kém hoạt động so với các anđehit ; trong dãy các anđehit béo, fomanđehit có khả năng phản ứng cao nhất :

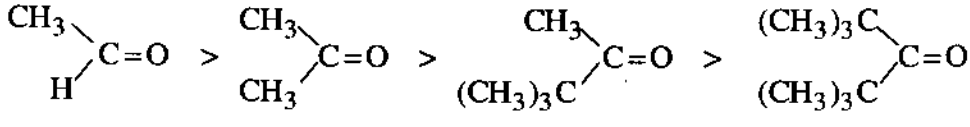


Trái lại, các nhóm hút electron (hiệu ứng –I) như CH_2Cl, CCl_3, CF_3, NO_2, v.v... làm tăng điện tích δ^+ ở nhóm $>C=O$, do đó làm cho phản ứng cộng nucleophin trở nên dễ dàng hơn :

$$O_2N \leftarrow CH_2 \leftarrow CH=O \quad > \quad Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow CH=O \quad > \quad CH_3 \rightarrow CH=O$$

Đối với các hợp chất cacbonyl thơm, ảnh hưởng của các nhóm thế ở những vị trí *meta* và *para* trong vòng đến tốc độ của phản ứng cộng tuân theo phương trình Hammet (Hammett) với $\rho > 0$.

Xét khả năng án ngữ không gian của R và R' đối với phản ứng của nhóm $>C=O$, ta thấy R và R' có kích thước càng lớn, sự án ngữ càng tăng, và do đó phản ứng càng khó :

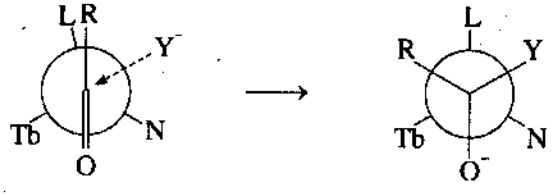


Đó là một nguyên nhân nữa khiến cho các xeton nói chung có khả năng phản ứng kém các anđehit, vì hiệu ứng electron và hiệu ứng không gian cùng tác dụng. Trong phản ứng cộng với HCN, đi*tert*-butyl xeton tác dụng chậm hơn axeton tới ~ 30 lần.

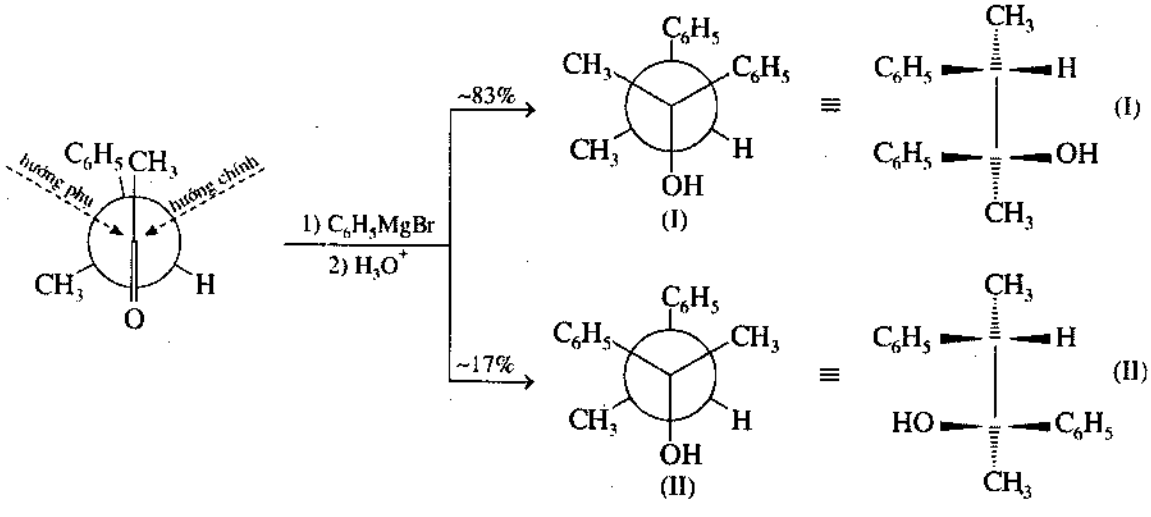
Về phương diện hoá lập thể, phản ứng cộng vào nhóm cacbonyl không có tính đặc thù, vì nhóm này có cấu trúc phẳng. Tuy vậy, vấn đề sẽ trở nên phức tạp nếu nhóm cacbonyl liên kết với một trung tâm bất đối. Bấy giờ phản ứng cộng sẽ tạo nên hỗn hợp hai *đồng phân quang học không đối quang (threo và erythro)* ; một trong hai đồng phân đó sẽ chiếm ưu thế hơn. Để dự đoán cấu hình của đồng phân chiếm ưu thế đó, tức là dự đoán hướng tấn công chủ yếu của tác nhân nucleophin, ta dựa vào *quy tắc Cram.*

Nội dung của quy tắc Cram căn bản như sau :

Nếu ba nhóm thế ở nguyên tử cacbon bất đối đính với nhóm cacbonyl có kích thước khác nhau (kí hiệu L : nhóm lớn, N : nhóm nhỏ và Tb : nhóm trung bình), *thì khi phản ứng, nhóm* $>C=O$ *sẽ chiếm vị trí xen kẽ giữa hai nhóm Tb và N, sau đó tác nhân nucleophin sẽ tấn công vào nhóm cacbonyl ưu tiên từ phía ít bị án ngữ không gian hơn.*



Thí dụ : trong phản ứng giữa 3-phenylpropan-2-on với phenyl magie bromua, sản phẩm cộng theo quy tắc Cram (I) nhiều gấp 5 lần sản phẩm trái với quy tắc đó (II) :

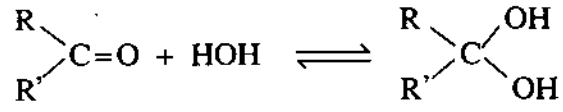


Quy tắc này chỉ đúng với phản ứng cộng hợp chất cơ – magie và hiđrua kim loại.

Dưới đây chúng ta sẽ xem xét cụ thể một số phản ứng cộng nucleophin đơn giản và phản ứng trùng hợp của hợp chất cacbonyl.

a) Phản ứng cộng nước

Khi hoà tan anđehit và xeton trong nước sẽ xảy ra tương tác giữa nước với nhóm cacbonyl (phản ứng hiđrat hoá) theo một cân bằng :



Hợp chất cacbonyl Hợp chất *gem*-điol

Fomanđehit bị hiđrat hoá gần như hoàn toàn, nghĩa là trong dung dịch nước nó tồn tại chủ yếu dưới dạng hợp chất *gem*-điol $CH_2(OH)_2$.

Thay thế nguyên tử hiđro trong HCHO bằng các nhóm metyl (hay ankyl nói chung) làm cho khả năng hiđrat hoá giảm đi nhiều (xem bảng XI.4). Trái lại, những nhóm hút electron như $-CCl_3$, $-CF_3$,... đính vào nhóm $>C=O$ làm cho khả năng hiđrat hoá tăng thêm.

***Bảng XI-4.* Mức độ hiđrat hoá của một số hợp chất cacbonyl**
(dung dịch loãng ở 20°C)

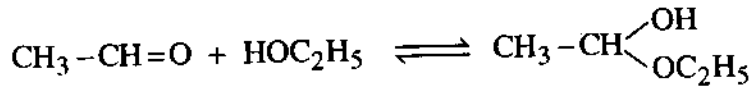
Hợp chất	*Mức độ hiđrat hoá, %*
HCHO	99,99
CH_3CHO	58
CH_3COCH_3	~ 0
C_6H_5CHO	vết
CCl_3CHO	100
CF_3CHO	100

Vì vậy, trong khi các *gem*-điol nói chung là những chất không bền, dễ bị tách nước trở thành hợp chất cacbonyl ban đầu, thì *gem*-điol của một số chất như cloral (CCl_3CHO) lại bền vững, có thể tách ra ở dạng kết tinh với t_{nc} 57°C. Hiđrat của cloral được gọi là *cloral hiđrat*, khi đun tới 100°C mới bị phân tích thành cloral và nước, nhưng để nguội chúng lại kết hợp với nhau.

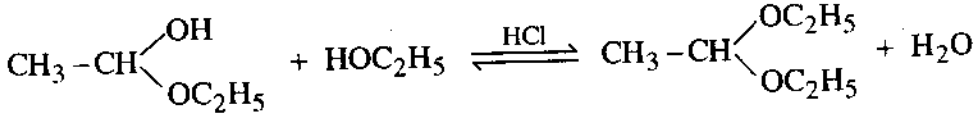
Phản ứng hiđrat hoá hợp chất cacbonyl được xúc tiến bằng axit hoặc bazơ.

b) Phản ứng cộng ancol

Ancol có thể cộng vào nhóm cacbonyl của anđehit tạo ra sản phẩm gọi là hemiaxetal. Đó là những chất ít bền, tương tự các hiđrat. Thí dụ :



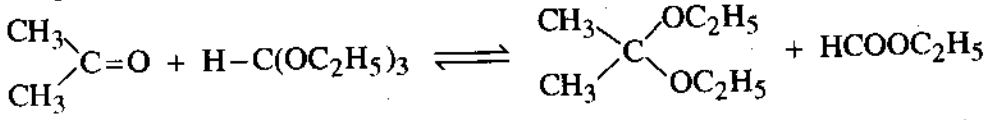
Khi đun với lượng dư ancol, lại có mặt hiđro clorua hemiaxetal sẽ tác dụng với một phân tử ancol nữa (ete hoá) tạo thành *axetal* là loại hợp chất bền vững có tính chất tương tự ete, nhưng khả năng phản ứng cao hơn ete nhiều



Hemiaxetal Axetal

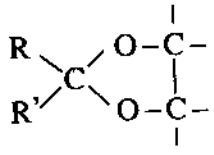
Mức độ tạo thành hemiaxetal và axetal phụ thuộc nhiều vào bản chất và kích thước của các gốc hiđrocacbon ở nhóm cacbonyl cũng như gốc hiđrocacbon trong ancol. Nói chung, mức độ tạo thành hemiaxetal và axetal càng giảm khi gốc hiđrocacbon càng lớn và cồng kềnh.

Những hợp chất tương tự axetal của xeton được gọi là *xetal*. Thông thường người ta không thể điều chế xetal bằng cách cho ancol tác dụng trực tiếp với xeton được, mà phải dùng este của axit orthofomic.



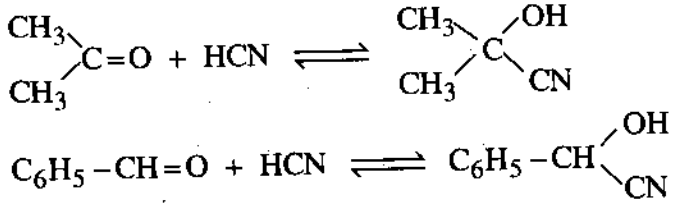
Etyl orthofomiat Xetal Etyl fomiat

Tuy vậy, xeton có thể tác dụng trực tiếp với 1,2-điol tạo thành xetal vòng



c) Phản ứng cộng hiđro xianua

Hiđro xianua cộng được vào nhiều anđehit và xeton tạo ra *xianhiđrin*. Thí dụ :

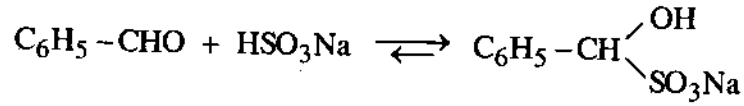


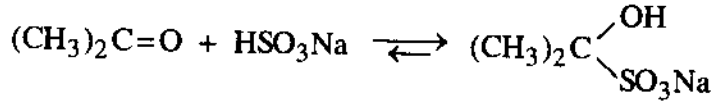
Những phản ứng trên được xúc tác bằng bazơ, vì bazơ làm tăng nồng độ ion CN^- trong hỗn hợp phản ứng. Không có bazơ, phản ứng không xảy ra hoặc chỉ xảy ra rất chậm.

Xianhiđrin được dùng để điều chế axit α-hiđroxicacboxylic.

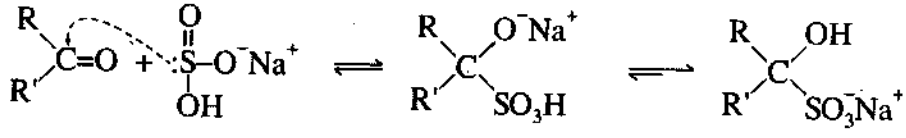
d) Phản ứng cộng natri bisunfit (natri hiđrosunfit)

Anđehit và metylxeton tác dụng với natri bisunfit (dung dịch đậm đặc trong nước) tạo thành sản phẩm cộng ở trạng thái tinh thể gọi là *hợp chất cộng bisunfit*. Thí dụ :



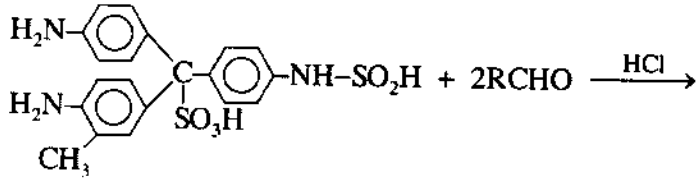


Hợp chất cộng bisunfit thực chất là những muối của axit α-hiđroxisunfonic. Nguyên tử lưu huỳnh có tính nucleophin mạnh tác dụng với nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl :

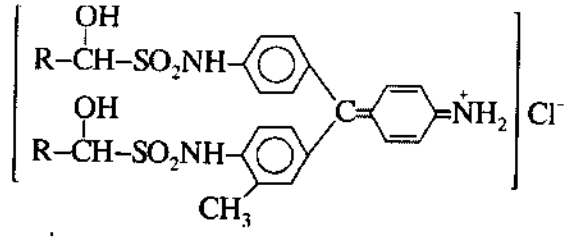


Các hợp chất đó dễ bị dung dịch axit phân tích thành hợp chất cacbonyl ban đầu và SO_2. Do những đặc điểm nói trên, phản ứng cộng bisunfit được dùng để tách các anđehit (hoặc xeton) ra khỏi hỗn hợp với các chất khác không tham gia phản ứng cộng này.

Anđehit phản ứng với dung dịch axit fucsinsunfurơ không màu thành sản phẩm cộng có màu đỏ tương tự phản ứng cộng natri bisunfit. Phản ứng này dùng để nhận biết anđehit :



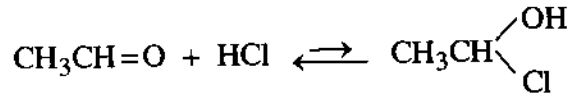
Axit fucsinsunfurơ



Sản phẩm cộng màu đỏ

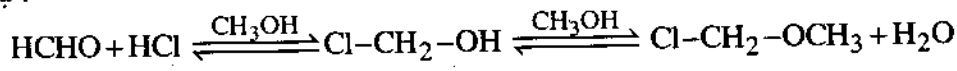
e) Phản ứng cộng hiđro halogenua

Hiđro clorua và hiđro bromua có thể cộng vào nhóm cacbonyl tạo thành clohiđrin hoặc bromhiđrin. Thí dụ :



Các halogenhiđrin nói chung có khả năng phản ứng rất cao và cân bằng trên dễ chuyển theo chiều nghịch đến mức không thể tách các halogenhiđrin ra ở trạng thái riêng rẽ được. Tuy vậy, ta có thể nhận biết nó bằng cách thực hiện phản ứng cộng trong ancol, khi ấy halogenhiđrin sinh ra tác dụng với ancol thành α-halogen ete là chất bền hơn và có thể phân lập được.

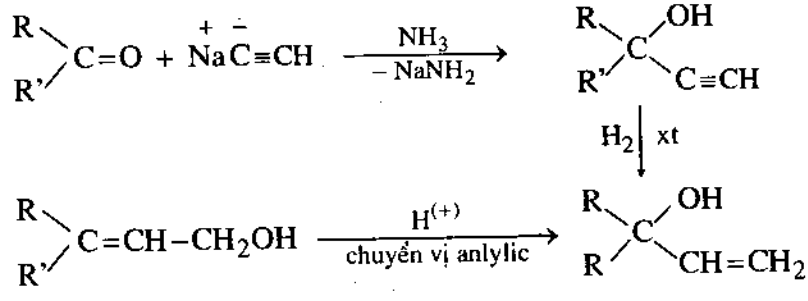
Thí dụ :



f) Phản ứng cộng hợp chất cơ – kim

Phản ứng cộng hợp chất cơ – kim vào hợp chất cacbonyl có ý nghĩa rất quan trọng trong tổng hợp hữu cơ. Chẳng hạn từ hợp chất cơ – magie và các anđehit hoặc xeton, ta tổng hợp ra các ancol có bậc khác nhau (xem chương X). Trong những phản ứng cộng đó, hợp chất cơ – magie tác dụng như một chất phân cực $\overset{\delta-}{R}\overset{\delta+}{Mg}Hal$ để tạo ra cacbanion.

Đáng chú ý nữa là phản ứng cộng natri axetilua vào hợp chất cacbonyl tạo ra etinylcacbinol, ancol này bị hiđro hoá trên *chất xúc tác Lindla* (Lindlar) (paladi đã bị đầu độc một phần) và chuyển vị nhờ tác dụng của axit sẽ tạo ra ancol loại anlylic dùng trong tổng hợp hữu cơ :

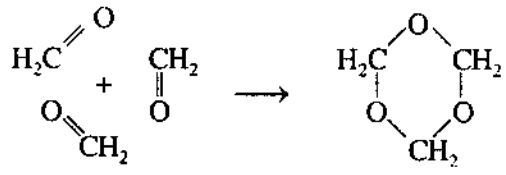


g) Phản ứng trùng hợp

Phản ứng trùng hợp chỉ xảy ra ở một số anđehit không vòng đầu dãy đồng đẳng(*) vì trong phân tử của chúng hiệu ứng không gian không đáng kể ; khi ấy tuỳ theo điều kiện phản ứng sẽ tạo ra sản phẩm mạch không vòng hay mạch vòng.

Fomanđehit ở trạng thái khí có thể tự oligome hoá thành trime dạng vòng gọi là *trioximetilen* (t_{nc} 62°C) :

(*) Các xeton không tham gia phản ứng trùng hợp ; chỉ mãi gần đây người ta mới thành công trong việc trùng hợp axeton thành polime mạch không vòng.



Trioximetilen (Trioxan)

Ở trạng thái dung dịch 40% trong nước (fomalin), fomanđehit cũng tự trùng hợp tạo thành polime mạch hở có dạng kết tủa trắng, gọi là *polioximetilen* hay là *parafomanđehit* :

$$nCH_2{=}O \rightarrow (-CH_2O-)_n \qquad n = 10 \div 100$$

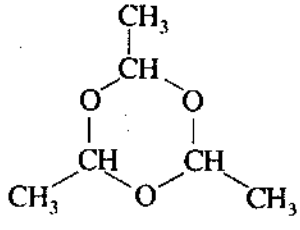
Thực ra khi tạo thành polioximetilen có phân tử nước tham gia phản ứng, do đó ở cả hai đầu mạch polime đều có nhóm –OH

$$nCH_2{=}O + H_2O \rightarrow HO\text{-}(CH_2O)_n\text{-}H$$

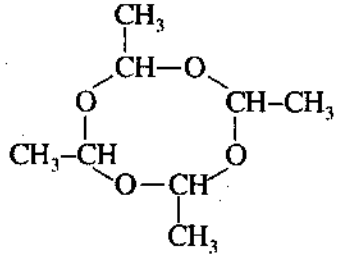
Polioximetilen tan được trong nước. Khi đun trong dung dịch kiềm, nó bị phản trùng hợp tạo thành fomanđehit.

Khi trùng hợp fomanđehit khan nhờ tác dụng của BF_3, người ta được *polifomanđehit* có phân tử khối rất lớn, khoảng 150000 ; tỉ khối 1,4 ; nóng chảy ở 175 – 180°C.

Axetanđehit khi có mặt axit cũng có thể oligome hoá thành trime gọi là *paranđehit* (t_s 124°C). Nếu thực hiện oligome hoá ở nhiệt độ dưới 0°C, axetanđehit sẽ tạo ra tetrame gọi là *metanđehit*, dùng làm chất đốt rắn mang tên "cồn khô".



Paranđehit

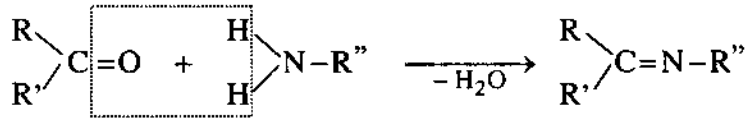


Metanđehit

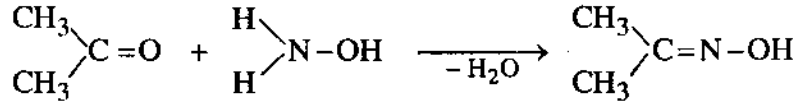
Khi đun với vài giọt axit sunfuric, cả hai sản phẩm trên đều có thể bị giải trùng thành axetanđehit.

2. Phản ứng ngưng tụ với các dẫn xuất thế một lần của amoniac

Các dẫn xuất một lần thế của amoniac $R''NH_2$ tác dụng tương đối dễ dàng với anđehit và xeton tạo ra sản phẩm ngưng tụ chứa liên kết đôi C=N là *những dẫn xuất ở nhóm chức* của các hợp chất cacbonyl đó :

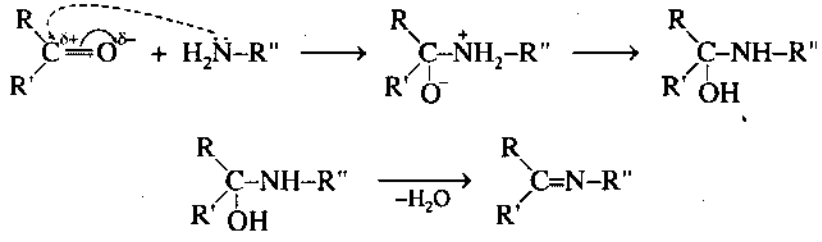


Thí dụ :



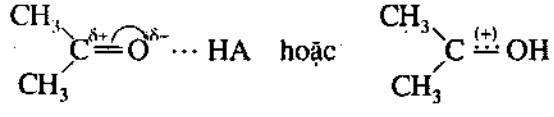
Axeton Hiđroxylamin Axetoxim

Theo những quan niệm hiện nay, ta có thể mô tả cơ chế của phản ứng ngưng tụ ở trên như sau :



Như vậy, về thực chất đây là phản ứng cộng nucleophin vào nhóm cacbonyl, tạo ra sản phẩm cộng trung gian rất không bền và bị tách nước ngay thành sản phẩm ngưng tụ, hay là sản phẩm thế nguyên tử oxi-cacbonyl.

Tốc độ của phản ứng phụ thuộc vào pH của môi trường. Thí dụ, đối với phản ứng giữa axeton và hiđroxylamin, pH thích hợp nhất là ~ 5, ở khoảng đó axeton được hoạt hoá khá mạnh nhờ axit :

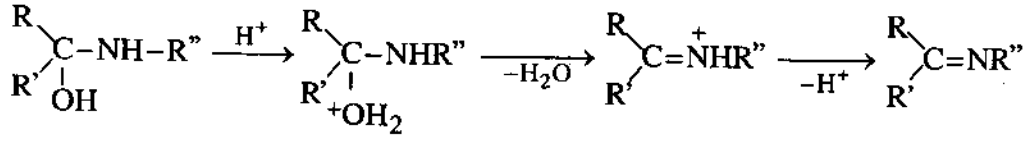


còn hiđroxylamin phần lớn vẫn ở trạng thái tự do.

Trong môi trường axit mạnh hơn (pH < 5), số phân tử axeton đã được hoạt hoá tăng lên, nhưng hiđroxylamin hầu như bị proton hoá hết tạo thành $H_3\overset{+}{N}OH$ khó phản ứng.

Trong môi trường axit yếu hơn (pH > 5), tuy hiđroxylamin ở trạng thái tự do nhiều hơn nhưng axeton lại không được hoạt hoá mạnh.

Giai đoạn tách nước của phản ứng ngưng tụ thường nhanh hơn giai đoạn cộng nucleophin và cũng xúc tác bằng axit (hoặc bằng bazơ). Có thể mô tả chi tiết quá trình tách nước trong môi trường axit như sau :

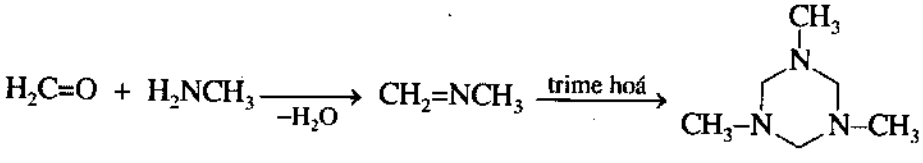


a) Tác dụng với amin bậc nhất

Anđehit tác dụng khá dễ dàng với amin bậc nhất (thường không cần chất xúc tác) tạo ra *azometin* hay còn gọi là *bazơ Ship* (Schiff). Thí dụ benzanđehit tác dụng với anilin tạo ra benzyliđenanilin :

Bazơ Ship dễ bị thuỷ phân trong môi trường axit trở lại anđehit và amin ban đầu.

Cần chú ý rằng, chỉ những bazơ Ship sinh ra từ anđehit thơm và amin thơm mới bền vững. Các bazơ Ship điều chế từ anđehit và amin béo thường không bền, dễ trime hoá thành hợp chất dị vòng. Thí dụ :

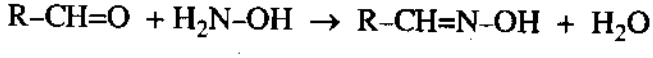


1,3,5-Trimetylhexahiđrotriazin

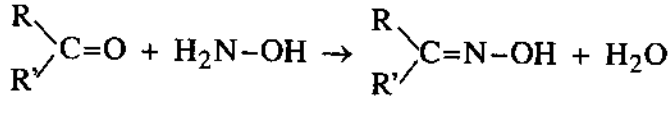
Các xeton rất khó phản ứng với amin bậc một, thường phải dùng những chất xúc tác mạnh như $ZnCl_2$, HCl, v.v...

b) Tác dụng với hiđroxylamin

Anđehit tác dụng với hiđroxylamin tạo thành anđoxim, còn xeton tạo ra xetoxim :



Anđoxim

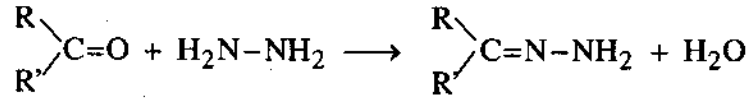


Xetoxim

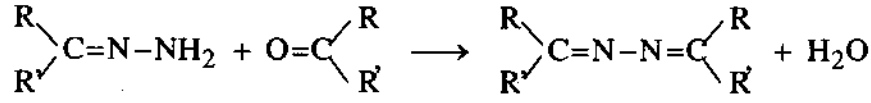
Người ta thường thực hiện phản ứng trong môi trường axit yếu. Các axit mạnh phân tách oxim trở lại các hợp phần ban đầu.

c) Tác dụng với các hiđrazin

Hiđrazin tác dụng với hợp chất cacbonyl tạo ra *hiđrazon* hoặc *azin* tuỳ theo tỉ lệ các chất tham gia phản ứng :



Hiđrazin Hiđrazon



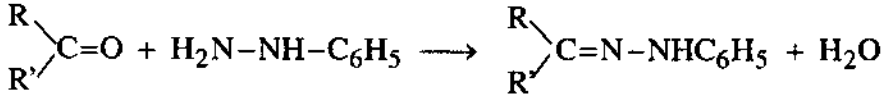
Azin

Người ta phân biệt *anđazin* và *xetazin*. Xetazin khó tạo ra hơn anđazin, cho nên phản ứng giữa xeton với hiđrazin thường dừng ở giai đoạn hiđrazon (do án ngữ không gian).

Hiđrazon và azin đều là những chất rắn, kết tinh với nhiệt độ nóng chảy đặc trưng, lại dễ bị thuỷ phân (môi trường axit) tạo ra hợp chất cacbonyl ban đầu. Vì vậy, người ta có thể dùng phản ứng với hiđrazin để nhận biết hợp chất cacbonyl.

Từ hiđrazon, ta có thể điều chế ra hiđrocacbon (phản ứng Kizne-Vonfơ (Kishner-Wolff) xem mục 4.b).

Phenylhiđrazin cũng dễ dàng tác dụng với hợp chất cacbonyl sinh ra phenylhiđrazon :

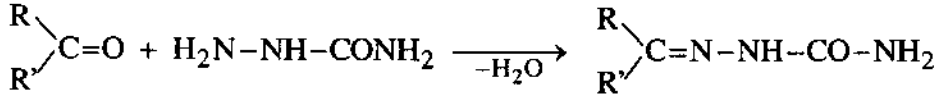


Phenylhiđrazin Phenylhiđrazon

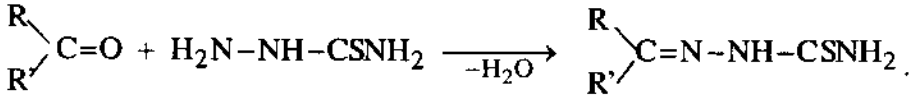
Phenylhiđrazon cũng là chất rắn, kết tinh, dễ bị thuỷ phân trong môi trường axit tạo thành hợp chất cacbonyl ban đầu, và do đó thường được dùng để nhận biết hoặc là phản ứng đặc trưng cho hợp chất cacbonyl. Với mục đích đó, bên cạnh phenylhiđrazin người ta hay dùng *p*-nitrophenylhiđrazin và 2,4-đinitrophenylhiđrazin.

d) Tác dụng với hemicacbazit và thiohemicacbazit

Sản phẩm ngưng tụ sinh ra được gọi là *hemicacbazon* và *thiohemicacbazon*



Hemicacbazit Hemicacbazon

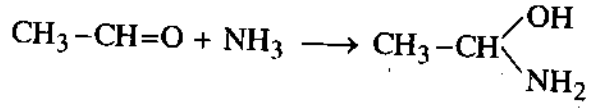


Thiohemicacbazit Thiohemicacbazon

e) Tác dụng với amoniac

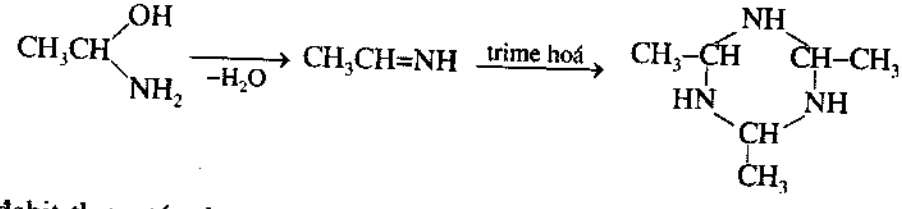
Phản ứng giữa hợp chất cacbonyl với amoniac phức tạp hơn so với các dẫn xuất của nó.

Anđehit béo có thể tham gia phản ứng cộng với amoniac tạo thành sản phẩm ít bền là *anđehit-amoniac*(*). Thí dụ :

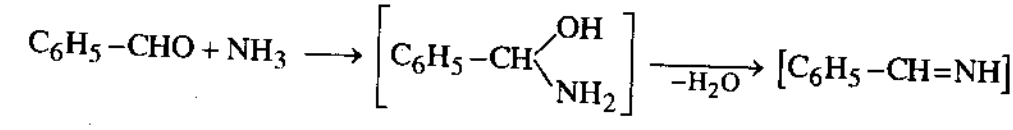


Axetanđehit-amoniac (t_{nc} 97°C)

Anđehit-amoniac dễ bị tách nước và trime hoá thành hợp chất dị vòng loại triazin :

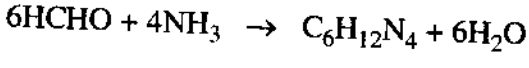


Anđehit thơm tác dụng với amoniac tạo thành hiđrobenzamit có lẽ cũng qua giai đoạn tạo thành anđehit-amoniac và anđimin :

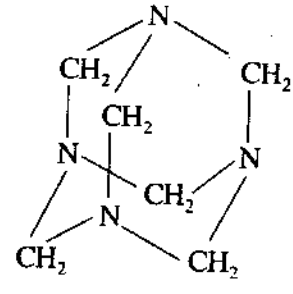


Hiđrobenzamit

Fomanđehit tác dụng với amoniac lại sinh ra hexametilentetramin hay còn gọi là *urotropin*

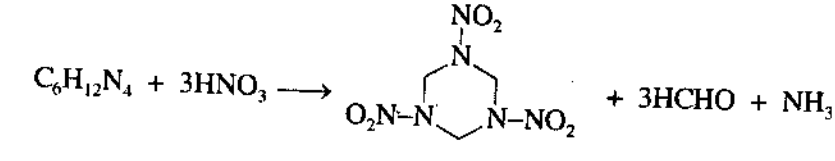


Urotropin



Urotropin

Urotropin tác dụng với axit nitric trong anhiđrit axetic tạo ra hexogen (xiclonit) là một chất nổ mạnh được dùng nhiều trong đại chiến thứ hai :

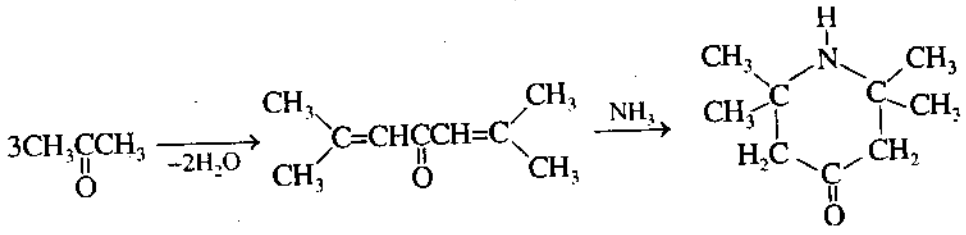


Xeton cũng có thể tác dụng với amoniac qua nhiều giai đoạn phức tạp. Trong trường hợp xeton phản ứng, thoạt tiên tạo ra mezityl oxit và phoron (xem mục 3c), những chất này cộng thêm phân tử amoniac tạo thành điaxetonamin và triaxetonamin :

(*) Có một số anđehit-amoniac tương đối bền, thí dụ tricloaxetanđehit-amoniac $Cl_3CCH(OH)NH_2$.

$$2CH_3-CO-CH_3 \rightarrow (CH_3)_2C=CH-CO-CH_3 \xrightarrow{NH_3} (CH_3)_2\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$$

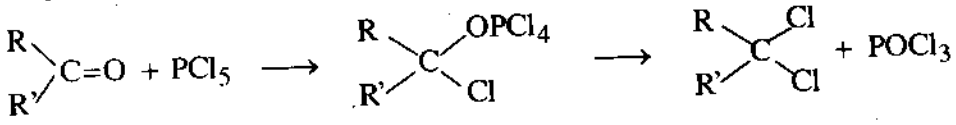
Mezityl oxit — Điaxetonamin



Phoron — Triaxetonamin

Ngoài những phản ứng thế nguyên tử oxi-cacbonyl bằng nguyên tử nitơ như vừa trình bày ở trên, người ta còn có thể thực hiện các phản ứng thế nguyên tử oxi đó bằng những nguyên tử khác như cacbon (xem phản ứng croton hoá, 3.a), hiđro (xem phản ứng khử 4.b) hoặc clo.

Muốn thay thế nguyên tử oxi bằng clo, người ta cho hợp chất cacbonyl tác dụng với photpho pentaclorua, khi ấy có lẽ cũng tạo ra sản phẩm cộng trung gian :



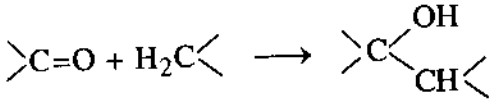
Hợp chất cacbonyl — Sản phẩm cộng trung gian — Dẫn xuất *gem*-đihalogen

3. Phản ứng với các hợp chất có nhóm metylen linh động

Anđehit và một số xeton có thể tác dụng với những hợp chất có nhóm metylen đã được hoạt hoá bởi nhóm thế hút electron ở vị trí α như $>C=O$, $-COOH$, $-COOC_2H_5$, $-C\equiv N$, $-NO_2$, v.v... Những hợp chất đó được gọi là *hợp phần metylen.*

Phản ứng giữa hợp chất cacbonyl với hợp phần metylen có thể xảy ra theo ba kiểu, tạo ra ba loại sản phẩm khác nhau.

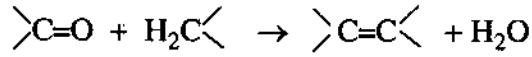
+ Một là, hợp chất cacbonyl tác dụng với hợp phần metylen tạo ra sản phẩm cộng :



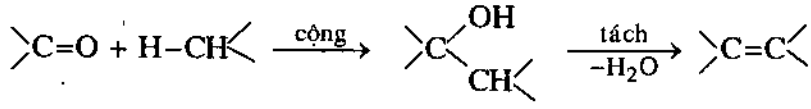
Những phản ứng như vậy được gọi là *phản ứng cộng anđol* hay là *phản ứng anđol hoá*, vì sản phẩm cộng hai phân tử axetanđehit (trường hợp đơn giản nhất) có tên là *anđol*, có nghĩa là vừa có nhóm chức *anđehit* lại vừa có nhóm OH *ancol* :

$$CH_3\text{–}CH{=}O + HCH_2CHO \rightarrow \underset{\text{Anđol}}{CH_3\text{–}CHOH\text{–}CH_2\text{–}CHO}$$

+ Hai là, hợp chất cacbonyl tác dụng với hợp phần metylen tạo ra sản phẩm thế nguyên tử oxi bằng cách tách một phân tử nước :



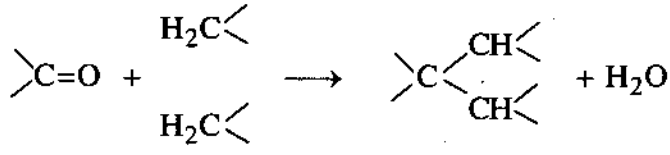
Thật ra, phản ứng trên cũng phải qua giai đoạn cộng anđol, tiếp sau đó là giai đoạn tách phân tử nước tạo thành nối đôi :



Loại phản ứng như vậy được gọi là *phản ứng ngưng tụ croton* hay là *phản ứng croton hoá*, vì trong trường hợp đơn giản : ngưng tụ hai phân tử axetanđehit tạo ra *anđehit crotonic*.

$$2CH_3CH{=}O \longrightarrow \underset{\text{Anđol}}{CH_3\text{–}CHOH\text{–}CH_2\text{–}CH{=}O} \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\text{Anđehit crotonic}}{CH_3\text{–}CH{=}CH\text{–}CH{=}O}$$

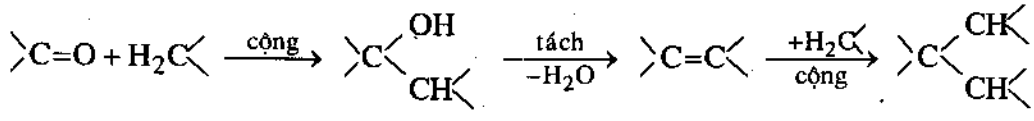
+ Ba là, hợp chất cacbonyl tác dụng với hai phân tử hợp phần metylen tạo ra sản phẩm thế nguyên tử oxi theo sơ đồ :



Phản ứng này được gọi là *phản ứng Maicơn* (Michael). Thí dụ :

$$C_6H_5CH{=}O + 2CH_3\text{–}COC_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH(CH_2COC_6H_5)_2 + H_2O$$

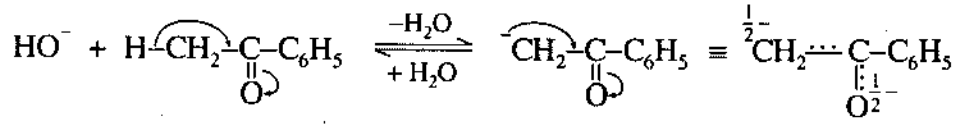
Người ta nhận thấy phản ứng Maicơn xảy ra qua các giai đoạn anđol hoá, croton hoá và sau cùng là cộng một phân tử hợp phần metylen vào sản phẩm của sự ngưng tụ croton.



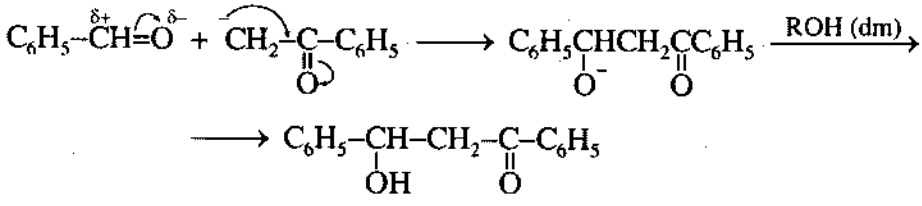
– Cơ chế phản ứng anđol hoá

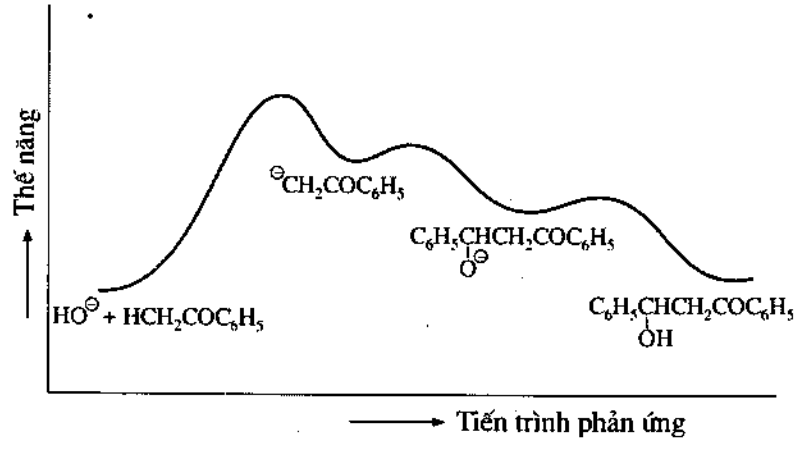
Những phản ứng trình bày ở trên có thể được *xúc tác bằng bazơ hoặc axit*. Để hiểu rõ cơ chế của các phản ứng đó, ta chỉ cần tìm hiểu cơ chế cộng anđol và cơ chế tách nước.

Vai trò của bazơ trong phản ứng cộng anđol là hoạt hoá hợp phần metylen để cho hợp phần này dễ dàng cộng vào nhóm cacbonyl. Thí dụ trong trường hợp phản ứng giữa benzanđehit và axetophenon trong môi trường kiềm : thoạt tiên bazơ tác dụng với axetophenon (hợp phần metylen), tạo ra cacbanion liên hợp :



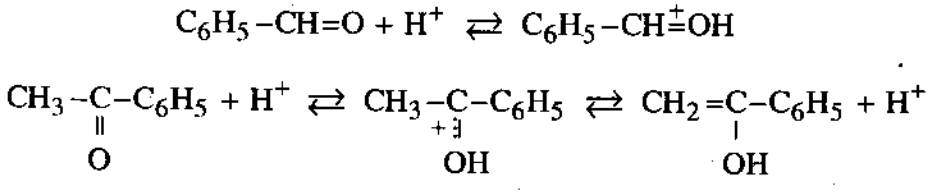
Cacbanion này cộng vào nhóm cacbonyl của benzanđehit thành β-hiđroxixeton (hình XI.2)



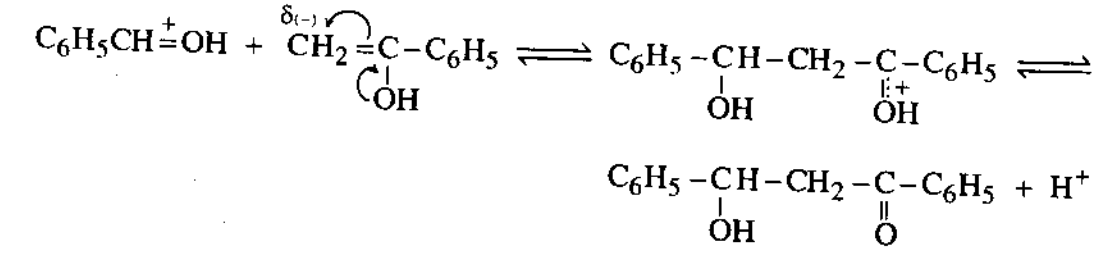


Hình XI.2. Giản đồ năng lượng của phản ứng anđol hoá

Vai trò của chất xúc tác axit là hoạt hoá nhóm cacbonyl của anđehit và enol hoá hợp phần metylen.



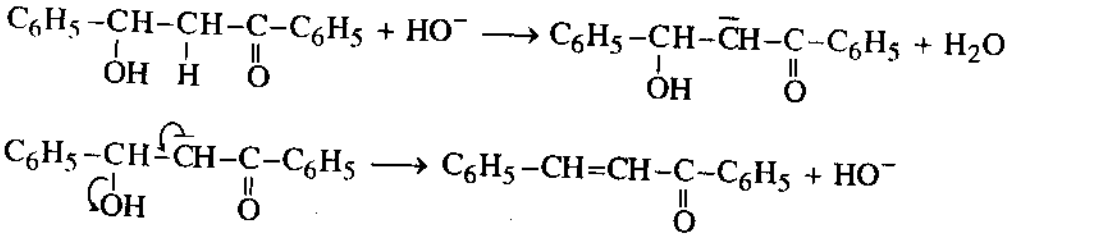
Enol sẽ cộng vào anđehit đã được hoạt hoá, sản phẩm cộng bị tách proton thành β-hiđroxixeton.



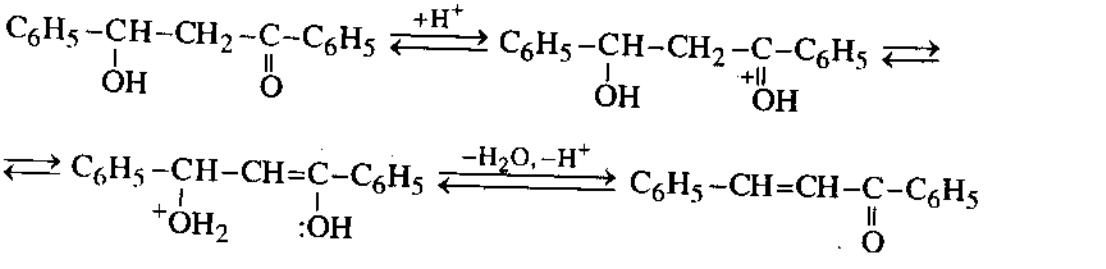
– Cơ chế phản ứng croton hoá :

β-hiđroxixeton sinh ra sẽ bị tách nước ngay bằng bazơ hoặc axit tạo ra sản phẩm không no.

Trong *môi trường bazơ mạnh*, phản ứng tách của β-hiđroxixeton xảy ra theo *cơ chế E1cb* (cb : cacbanion), tức là đi qua một cacbanion trung gian :



Trong *môi trường axit*, β-hiđroxixeton bị enol hoá, chính enol sinh ra mới bị tách nước thành sản phẩm cuối cùng

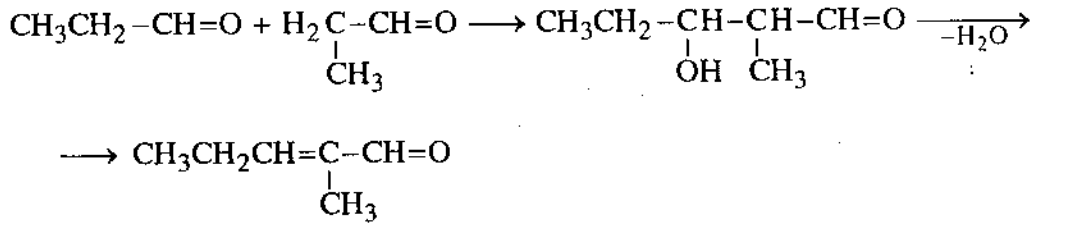


Sau đây, chúng ta sẽ xem xét cụ thể các phản ứng giữa hợp chất cacbonyl và những hợp phần metylen khác nhau.

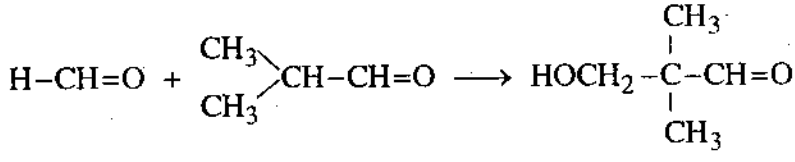
a) Phản ứng giữa các anđehit với nhau

Phản ứng giữa hai phân tử anđehit axetic tạo thành anđol có thể thực hiện nhờ tác dụng của chất xúc tác bazơ (NaOH, Na_2CO_3, $KHCO_3$, v.v...) hoặc chất xúc tác axit (HCl, H_2SO_4, v.v...). Anđol thu được (ở thể lỏng) rất dễ bị đehiđrat hoá tạo thành anđehit crotonic do đun nóng hoặc do tác dụng của chất xúc tác có sẵn trong môi trường phản ứng. Vì vậy, trong những điều kiện khắc nghiệt hơn (dùng dư xúc tác, nhiệt độ cao) phản ứng ngưng tụ không dừng ở giai đoạn anđol hoá.

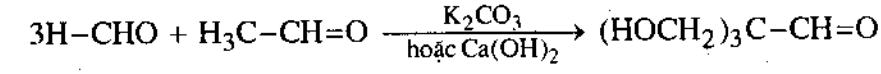
Các đồng đẳng của axetanđehit cũng tham gia các phản ứng ngưng tụ. Thí dụ :



Hai anđehit khác nhau có thể tham gia ngưng tụ với nhau, miễn là một trong hai anđehit có chứa nhóm C–H linh động. Thí dụ :



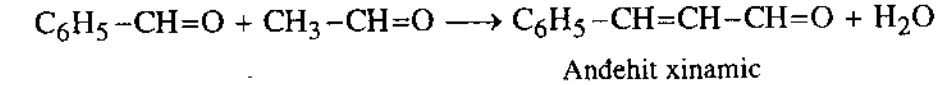
Chú ý rằng fomanđehit dễ phản ứng đến mức nó có thể tác dụng với tất cả các nguyên tử hiđro linh động ở hợp phần metylen tạo ra điol hoặc triol. Thí dụ :



Trihiđroximetylenaxetanđehit

Trihiđroximetylenaxetanđehit lại có thể tác dụng với một phân tử fomanđehit nữa theo kiểu phản ứng Cannizaro (Cannizzaro S.) (xem mục 4.d) tạo ra pentaeritritol $C(CH_2OH)_4$, dùng làm nguyên liệu điều chế ra chất nổ pentaeritrityl tetranitrat $C(CH_2ONO_2)_4$.

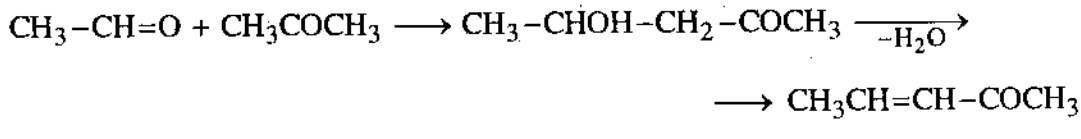
Các anđehit thơm dễ dàng ngưng tụ với các anđehit khác có chứa nhóm metylen linh động, tạo ra anđehit không no do sự ngưng tụ croton. Thí dụ :



Anđehit xinamic

b) Phản ứng giữa anđehit và xeton

Anđehit có thể tác dụng với xeton có nhóm metylen linh động. Thí dụ :

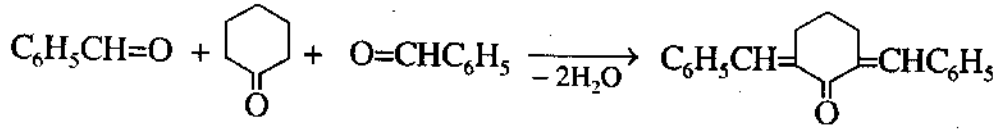


Người ta có thể dùng dư anđehit để tạo ra sản phẩm ngưng tụ từ hai phía của xeton. Thí dụ :

$$C_6H_5-CH=O + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + O=CH-C_6H_5 \xrightarrow[-2H_2O]{}$$

$$\longrightarrow C_6H_5-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-C_6H_5$$

Đibenzalaxeton



Đibenzalxiclohexanon

Anđehit thơm dễ dàng phản ứng với xeton thơm tạo thành sản phẩm croton hoá :

$$C_6H_5-CH=O + CH_3-CO-C_6H_5 \xrightarrow{\text{croton hoá}} C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5 + H_2O$$

Benzalaxetophenon

c) Phản ứng giữa các xeton với nhau

Nói chung các xeton khó ngưng tụ với nhau, vì nhóm cacbonyl trong phân tử xeton không những kém hoạt động mà còn bị án ngữ không gian bởi hai nhóm thế.

Trường hợp axeton, khi có mặt chất xúc tác bazơ sẽ có một số phân tử tham gia phản ứng cộng anđol :

$$(CH_3)_2C=O + CH_3-CO-CH_3 \xrightleftharpoons{Ca(OH)_2} (CH_3)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Ancol điaxetonic

Nếu đun nóng với axit, ancol điaxetonic sẽ bị tách nước thành mezityl oxit

$$(CH_3)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O$$

Mezityl oxit

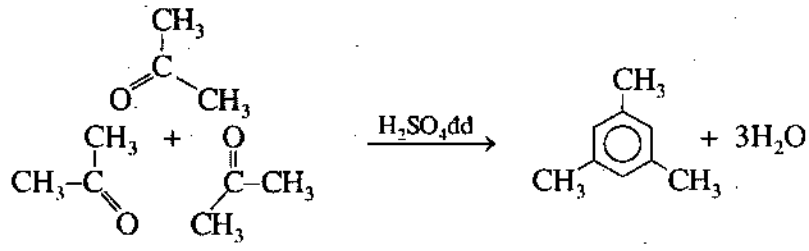
Nếu đun nóng axeton trong môi trường axit thì ngoài mezityl oxit ra người ta còn thu được phoron theo sơ đồ phản ứng :

$$(CH_3)_2C=O + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + O=C(CH_3)_2 \xrightarrow{H^+}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2C=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=C(CH_3)_2 + 2H_2O$$

Phoron

Trong trường hợp dùng axit sunfuric đậm đặc làm chất xúc tác, có thể xảy ra phản ứng ngưng tụ đồng thời khép vòng thành mezitilen :



Mezitilen

d) Phản ứng giữa anđehit và dẫn xuất của axit cacboxylic

– *Phản ứng Peckin* (Perkin). Khi đun benzanđehit (hoặc một anđehit thơm khác, nhất là khi có nguyên tử clo hoặc nhóm nitro trong vòng) với anđehit axetic và natri axetat, người ta được axit α, β-không no.

$$C_6H_5CH{=}O + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COONa} \underset{\text{Axit xinamic}}{C_6H_5CH{=}CHCOOH} + CH_3COOH + H_2O$$

Phản ứng với anhiđrit propionic và natri propionat cũng xảy ra tương tự như vậy :

$$C_6H_5{-}CH{=}O + (CH_3CH_2CO)_2O \xrightarrow{CH_3CH_2COONa} \underset{\text{Axit α-metylxinamic}}{C_6H_5{-}CH{=}C(CH_3){-}COOH} +$$

$$+ CH_3CH_2COOH + H_2O$$

Vai trò của các muối natri trong phản ứng Peckin như là một chất xúc tác bazơ. Ta có thể mô tả cơ chế phản ứng như sau :

$$CH_3COO^- + H{-}CH_2CO{-}O{-}COCH_3 \rightleftharpoons {}^-CH_2{-}CO{-}O{-}CO{-}CH_3 + CH_3COOH$$

$$C_6H_5{-}CH{=}O + {}^-CH_2{-}CO{-}O{-}COCH_3 \rightleftharpoons C_6H_5{-}\underset{\underset{O^-}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CO{-}O{-}COCH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons}$$

$$\rightleftarrows C_6H_5{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CO{-}O{-}COCH_3 \xrightarrow{-H_2O} \underset{(I)}{C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO{-}OCOCH_3} \xrightarrow{H_2O}$$

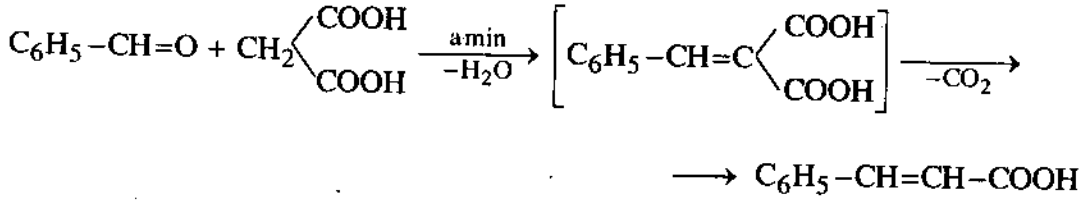
$$\longrightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH{-}COOH + CH_3COOH$$

Sơ đồ phản ứng trên được chứng minh bằng dữ kiện là có thể thay natri axetat bằng một bazơ khác mà phản ứng vẫn xảy ra được. Hơn nữa, trong nhiều trường hợp người ta đã phân lập được những sản phẩm trung gian như (I).

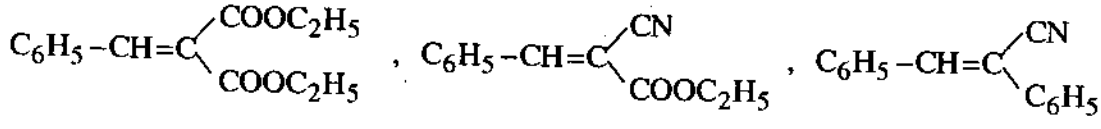
Chú ý rằng các anđehit dãy béo không tham gia phản ứng Peckin.

– *Phản ứng Knoevenagen* (Knoevenagel). Anđehit thơm cũng như anđehit thuộc dãy béo, khi có mặt xúc tác bazơ đều có thể ngưng tụ với axit malonic và các hợp chất khác có chứa nhóm metylen linh động, như CH_3–CN, CH_3NO_2, v.v... theo kiểu ngưng tụ croton. Đó là phản ứng Knoevenagen.

Thí dụ : khi có mặt amin hoặc piriđin, benzanđehit tác dụng với axit malonic tạo thành axit xinamic theo sơ đồ



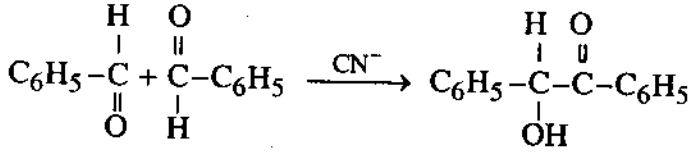
Sự ngưng tụ benzanđehit với etyl malonat $CH_2(COOC_2H_5)_2$, etyl α-xianaxetat NC–$CH_2COOC_2H_5$, benzyl xianua NC–$CH_2C_6H_5$ tạo ra các sản phẩm không no tương ứng dưới đây :



Ngoài ra, khi có mặt những chất xúc tác bazơ rất mạnh, anđehit (và cả một số xeton) có thể tham gia những phản ứng ngưng tụ phức tạp với este của axit sucxinic (phản ứng Stopbe – Stobbe), este của axit cloaxetic (phản ứng Đaczen – Darzens), v.v...

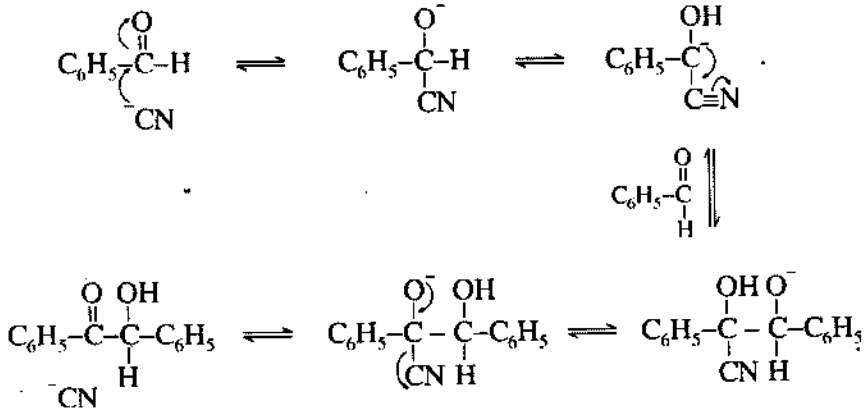
– *Phản ứng benzoin hoá và axyloin hoá*

Khi có mặt kali xianua, anđehit thơm tham gia một phản ứng đặc trưng rất giống phản ứng cộng anđol về mặt hình thức. Đó là *phản ứng benzoin hoá.*



Benzanđehit Benzoin

Trong phản ứng trên thoạt tiên anion CN^- cộng vào nhóm cacbonyl của anđehit tạo thành xianhiđrin, tương tự trong phản ứng giữa anđehit với HCN, sau đó xảy ra sự cộng hợp xianhiđrin vào nhóm cacbonyl của phân tử anđehit khác.



Các anđehit béo không có H_α khi có mặt KCN thường tham gia phản ứng axyloin hoá. Đặc biệt, fomanđehit khi có mặt $Ca(OH)_2$ hoặc TlOH có thể axyloin hoá thành α-hiđroxiaxetanđehit, nhưng sản phẩm này lại anđol hoá ngay thành hỗn hợp hexozơ gọi là fomo :

$$H-CHO + HCHO \xrightarrow{\text{axyloin hoá}} HOCH_2-CH=O$$

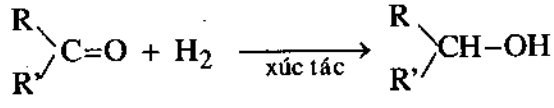
$$HOCH_2CH=O + HOCH_2CH=O + HOCH_2CH=O \xrightarrow{\text{anđol hoá}} C_6H_{12}O_6$$

Butlerop (Butlerov) là người đầu tiên thực hiện phản ứng này vào năm 1879.

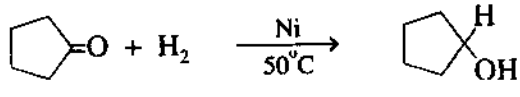
4. Các phản ứng khử và oxi hoá

a) Các phản ứng khử thành ancol

Phương pháp khử đơn giản nhất để chuyển hoá hợp chất cacbonyl thành ancol với quy mô lớn là hiđro hoá trên bề mặt chất xúc tác kim loại :



Chất xúc tác thường dùng là niken, palađi, platin, đồng cromit, v.v... Thí dụ :



Phản ứng hiđro hoá nhóm cacbonyl (a) xảy ra chậm hơn phản ứng hiđro hoá nối đôi C=C (b) và cần những điều kiện khắc nghiệt hơn, vì ΔH của phản ứng (b) (–30 kcal/mol) lớn hơn của phản ứng (a) (– 12 kcal/mol).

$$>C=C< + H_2 \xrightarrow{Ni} >CH-CH< \qquad \Delta H = -70kcal/mol \text{ (b)}$$

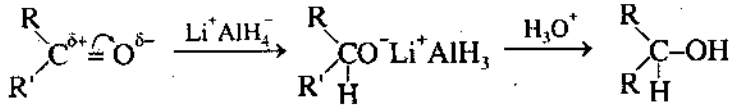
$$>C=O< + H_2 \xrightarrow{Ni} >CH-OH \qquad \Delta H = -12kcal/mol \text{ (a)}$$

Những chất khử có ý nghĩa quan trọng nổi bật được dùng nhiều trong những năm gần đây là các hiđrua phức kim loại như $LiAlH_4$. Sơ đồ phản ứng khử fomanđehit bằng các hiđrua như sau :

$$4HCH{=}O + LiAlH_4 + 4H_2O \rightarrow 4CH_3{-}OH + LiOH + Al(OH)_3$$

$$4HCH{=}O + NaBH_4 + 3H_2O \rightarrow 4CH_3OH + NaH_2BO_3$$

Phản ứng khử nhóm cacbonyl bằng các hiđrua thực chất là một phản ứng cộng nucleophin. Ion phức AlH_4^- chẳng hạn, đóng vai trò một chất nhường ion hiđrua và là tác nhân nucleophin.

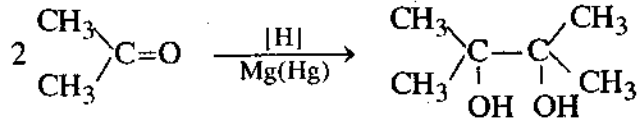


Trong phòng thí nghiệm, người ta còn áp dụng phản ứng khử hợp chất cacbonyl theo Mevai - Pondoc - Veclây nhờ nhôm isopropylat trong ancol isopropylic

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=O + (CH_3)_2CH-OH \xrightarrow{Al(Oi-C_3H_7)_3} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CH-OH + (CH_3)_2C=O$$

Muốn khử hợp chất cacbonyl thành ancol, ta còn có thể dùng natri kim loại hoặc hỗn hống natri trong nước hay trong ancol.

Tuy nhiên, nếu khử xeton bằng hỗn hống của các kim loại như Mg, Al, v.v... trong môi trường nước hay kiềm ta sẽ được các α-glicol. Thí dụ :



Pinacol

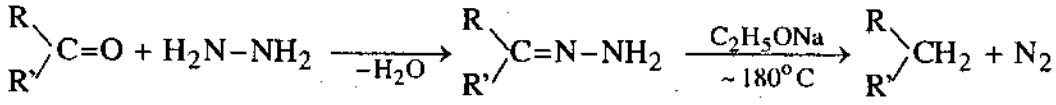
b) Phản ứng khử thành hiđrocacbon

Muốn chuyển hoá nhóm C=O thành nhóm CH_2 có thể dùng *phương pháp Clemmensen*, tức là dùng hỗn hống kẽm trong axit clohiđric đậm đặc làm chất khử :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=O \xrightarrow{Zn\,(Hg)\,;\,HCl} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CH_2$$

Nếu phân tử hợp chất cacbonyl có nhóm thế không bền trong môi trường axit mạnh thì người ta dùng *phương pháp Kizne-Vonfơ*. Khi ấy, hợp chất cacbonyl trước hết

được chuyển thành hiđrazon (xem mục 2.c), sau đó đun hiđrazon với natri etylat trong nồi hấp

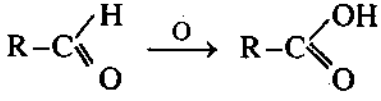


c) Phản ứng oxi hoá thành axit cacboxylic

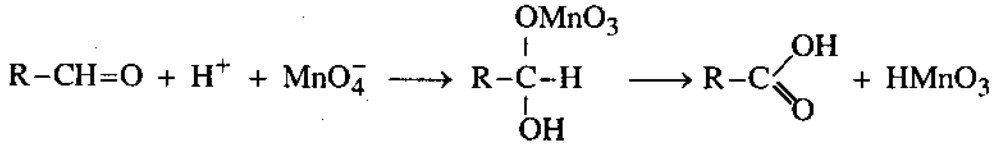
Anđehit và xeton rất khác nhau về khả năng phản ứng đối với các chất oxi hoá.

Anđehit có thể dễ dàng bị oxi hoá bởi các chất oxi hoá mạnh như kali bicromat, kali pemanganat, hoặc các chất oxi hoá yếu như *thuốc thử Tolen* (Tollens) (cation phức $[Ag(NH_3)_2]^+$), *thuốc thử Felinh* (Fehling) (phức của Cu^{2+} với ion tactrat), v.v...

Sơ đồ chung của các phản ứng oxi hoá như sau :



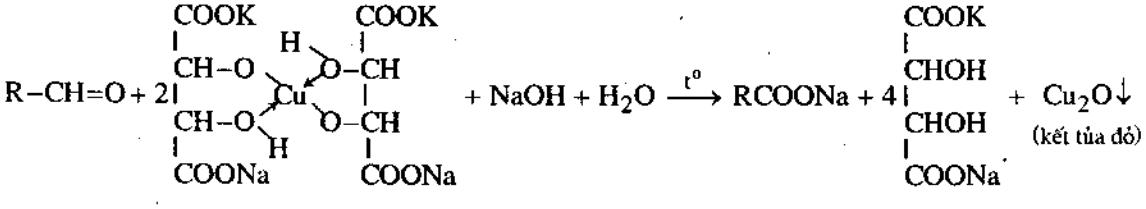
Cơ chế của phản ứng oxit hoá bằng axit pemanganic, axit cromic,... là tạo ra este của các axit đó như những sản phẩm trung gian



Cơ chế của các phản ứng oxi hoá bằng những chất oxi hoá yếu như phức của Ag^+ hoặc Cu^{2+} chưa thật sự rõ ràng. Tuy vậy, những phản ứng đó thường cho những dấu hiệu định tính đặc trưng, nên được dùng rất phổ biến để nhận biết nhóm chức anđehit :

$$R-CH=O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{\text{đun nóng}} R-COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

gương bạc



Phức đồng tactrat

Trong các phản ứng trên, chỉ có phản ứng với $[Ag(NH_3)_2]^+$ là dùng được cho cả anđehit béo lẫn anđehit thơm, còn phức của Cu^{2+} với các ion tactrat hay xitrat chỉ oxi hoá anđehit béo.

Anđehit nói chung dễ tham gia *phản ứng tự oxi hoá* khi tiếp xúc với không khí, khi được xúc tiến bằng ánh sáng hay một số ion kim loại như Fe^{2+}, Mn^{2+}. Thí dụ :

$$2C_6H_5CH{=}O + O_2 \rightarrow 2C_6H_5{-}COOH$$

Anđehit axetic cũng tự oxi hoá tương tự anđehit benzoic, nhưng fomanđehit trong dung dịch nước rất bền vì nó tồn tại ở dạng hiđrat.

Khác với anđehit, *xeton* chỉ bị oxi hoá khi đun nóng với các chất oxi hoá mạnh. Khi ấy mạch cacbon của phân tử bị đứt ra ở hai bên nhóm cacbonyl tạo thành hỗn hợp các axit cacboxylic. Thí dụ :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2CH_2{-}COOH + CH_3CH_2COOH + CH_3CH_2CH_2CH_2COOH + CH_3COOH$$

Nếu dùng chất oxi hoá là một peaxit, thí dụ C_6H_5COOOH, CF_3COOOH, ta có thể oxi hoá xeton thành este (phản ứng oxi hoá Bayơ - Viligiơ (Bayer-Villiger)) :

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R \xrightarrow[-R'COOH]{R'COOOH} R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OR$$

Phản ứng diễn ra theo cơ chế chuyển vị gốc ankyl sau khi cộng :

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R + R'COOOH \rightarrow R{-}\overset{O\overset{\nwarrow}{O}COR'}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{-}R \xrightarrow{-R'COO^-} R{-}\overset{RO}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{\oplus} \xrightarrow{-H^+} R{-}\overset{OR}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}$$

Thí dụ : Nhờ phản ứng trên người ta đã oxi hoá xiclohexanon thành γ-caprolacton.

Ngoài phản ứng oxi hoá làm đứt mạch như trên, những xeton có nhóm CH_2 ở cạnh nhóm cacbonyl có thể bị oxi hoá thành hợp chất đicacbonyl nhờ selen oxit. Thí dụ :

$$C_6H_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + SeO_2 \xrightarrow{CH_3COOH} C_6H_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH{=}O + Se + H_2O$$

Axetophenon — Phenylglioxal

d) Các phản ứng oxi hoá - khử dị hoá của các anđehit không có H_α

– *Phản ứng Cannizaro.* Các anđehit thơm như benzanđehit khi có tác dụng của kiềm đậm đặc sẽ oxi hoá – khử lẫn nhau tạo thành axit và ancol thơm tương ứng (gọi là oxi hoá – khử dị hoá) theo sơ đồ phản ứng :

$$C_6H_5-CH=O + C_6H_5-CH=O \xrightarrow{HO^-} C_6H_5COO^- + C_6H_5-CH_2-OH$$

Anđehit benzoic — Anion benzoat — Ancol benzylic

Đó là phản ứng Cannizaro.

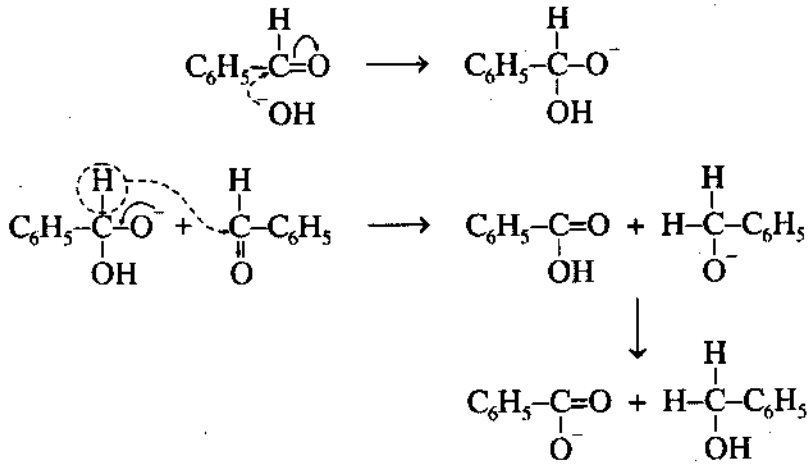
Các anđehit dãy béo nếu không có nguyên tử hiđro ở vị trí α, thí dụ như HCHO, $(CH_3)_3CCHO$..., cũng có thể tham gia phản ứng Cannizaro. Thí dụ :

$$HCHO + HCHO \xrightarrow{HO^-} HCOO^- + CH_3OH$$

Hỗn hợp hai anđehit khác nhau cũng có thể tham gia phản ứng được. Thí dụ :

$$HCHO + C_6H_5CHO \xrightarrow{HO^-} HCOO^- + C_6H_5CH_2OH$$

Bản chất của phản ứng Cannizaro là sự chuyển dịch ion hiđrua từ phân tử anđehit này sang phân tử anđehit khác. Ta có thể mô tả cơ chế phản ứng bằng sơ đồ :



Để chứng minh cho sự chuyển dịch trực tiếp ion hiđrua từ phân tử anđehit này sang phân tử anđehit khác không qua dung môi, người ta dùng D_2O làm môi trường thay cho H_2O. Kết quả cho thấy ancol benzylic sinh ra không chứa đơteri. Trái lại, khi dùng benzanđehit chứa đơteri và thực hiện phản ứng trong nước thường, thì lại thu được ancol benzylic chứa đơteri :

$$2C_6H_5CD=O \xrightarrow{HO^-} C_6H_5COO^- + C_6H_5CD_2OH$$

– *Phản ứng Tisenco* (Tischenko). Những anđehit loại béo có chứa H_α không tham gia phản ứng Cannizaro được (vì trong dung dịch kiềm phản ứng cộng anđol chiếm ưu

thế) sẽ tham gia phản ứng oxi hoá – khử lẫn nhau tạo thành este, nếu có tác dụng của nhôm ancolat hoặc titan ancolat. Thí dụ :

$$\underset{\text{Axetanđehit}}{CH_3-CH=O + CH_3CH=O} \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} \underset{\text{Etyl axetat}}{CH_3-COOC_2H_5}$$

Đó là phản ứng Tisenco. Phản ứng Tisenco được áp dụng trong công nghiệp.

5. Các phản ứng thế ở gốc hiđrocacbon

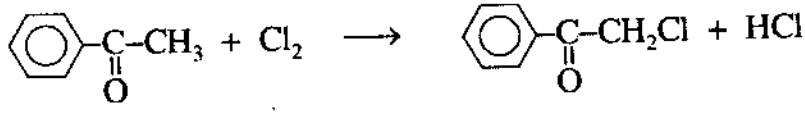
a) Phản ứng thế H_α

– Phản ứng halogen hoá

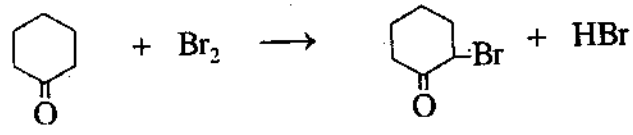
Do sự phân cực mạnh của nhóm cacbonyl, nguyên tử hiđro ở vị trí α đối với nhóm đó trở nên linh động, và hợp chất cacbonyl (anđehit cũng như xeton) dễ bị clo hoá, brom hoá và thậm chí iot hoá ở vị trí này. Thí dụ :

$$CH_3-CH=O + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{Cloaxetanđehit}}{CH_2Cl-CH=O} + HCl$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{Bromaxeton}}{CH_2Br-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3} + HBr$$



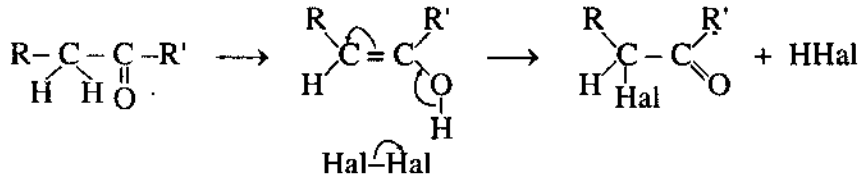
α-Cloaxetophenon



α-Bromxiclohexanon

Khi dùng dư halogen ta sẽ có thể thế được hết các nguyên tử H_α.

Phản ứng thế đã xảy ra qua giai đoạn enol hoá hợp chất cacbonyl (chậm) sau đó đến giai đoạn cộng halogen vào enol (nhanh hơn). Chính vì thế mà sự clo hoá và sự iot hoá xảy ra với tốc độ như sự brom hoá. Sơ đồ cơ chế phản ứng halogen hoá xeton như sau :



Vì quá trình enol hoá có thể được xúc tác bằng axit hoặc bằng bazơ, cho nên trong sự halogen hoá hợp chất cacbonyl cũng có thể dùng chất xúc tác là axit hoặc bazơ.

Trường hợp halogen hoá trong môi trường kiềm các hợp chất metyl cacbonyl kiểu R–CO–CH_3 (R : H, ankyl hoặc aryl) cho ngay dẫn xuất trihalogen R–CO–$CHHal_3$

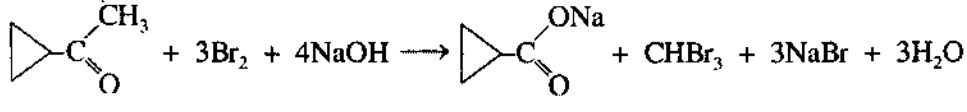
$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3Hal_2 + 3NaOH \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CHal_3 + 3NaHal + 3H_2O$$

Trong điều kiện phản ứng như vậy, dẫn xuất trihalogen bị *phân cắt halofom* thành muối của axit cacboxylic RCOONa và halofom $CHHal_3$ *(phản ứng halofom)*.

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CHal_3 + NaOH \longrightarrow CHHal_3 + R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa$$

Trong thực tế, các halofom cụ thể là clorofom $CHCl_3$, bromofom $CHBr_3$ và iođofom CHI_3 được điều chế từ axeton hoặc ancol etylic (ancol này sẽ bị oxi hoá thành axetanđehit) trong môi trường kiềm.

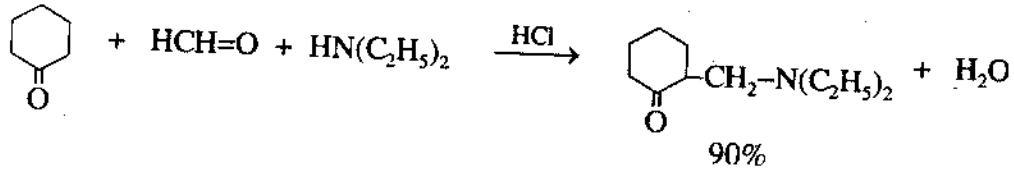
Phản ứng halofom, nhất là phản ứng iođofom được dùng để nhận biết metylxeton vì iođofom là chất rắn, màu vàng sáng, ít tan trong nước, và có mùi đặc trưng. Dùng phản ứng halofom đôi khi rất tiện để điều chế axit cacboxylic từ metylxeton, là nguyên liệu dễ kiếm hơn. Thí dụ :



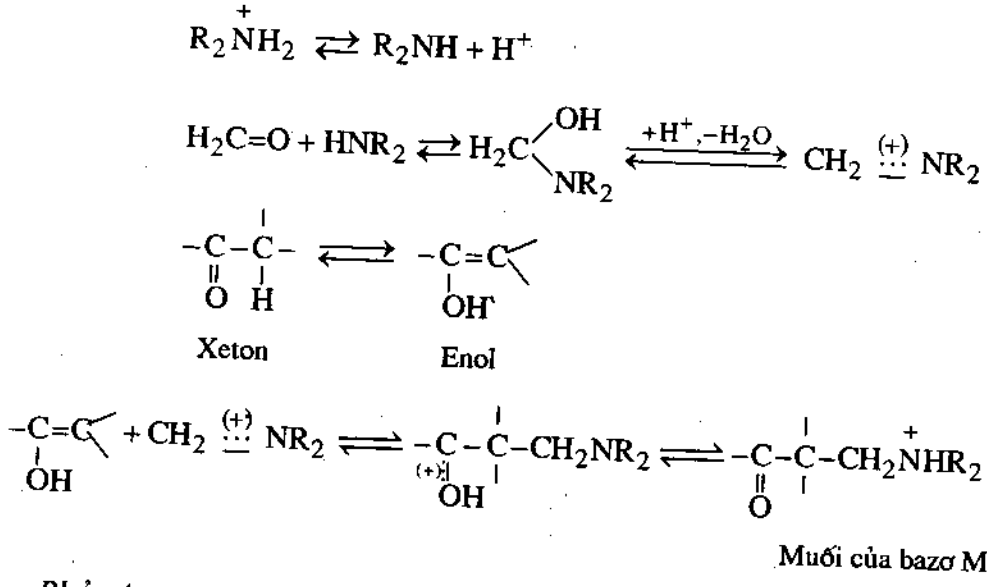
– *Phản ứng aminoankyl hoá xeton*. Những xeton có chứa H_α tác dụng được với fomanđehit và amin bậc hai như đimetylamin, piperiđin, v.v... tạo thành những β-aminoxeton tương ứng. Người ta gọi những aminoxeton đó là *bazơ Mannic* (Mannich), còn phản ứng aminoankyl hoá được gọi là *phản ứng Mannic*. Thí dụ :

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + HCH{=}O + HN(CH_3)_2 \xrightarrow{HCl} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_2N(CH_3)_2 + H_2O$$

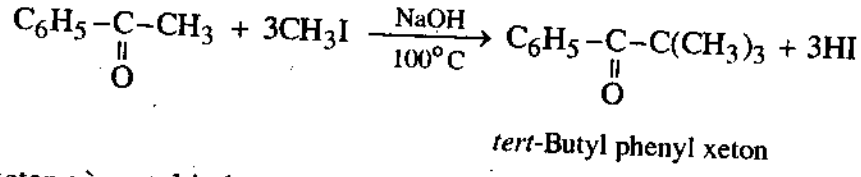
85%



Phản ứng thường tiến hành trong môi trường axit và xảy ra qua các giai đoạn theo sơ đồ sau :

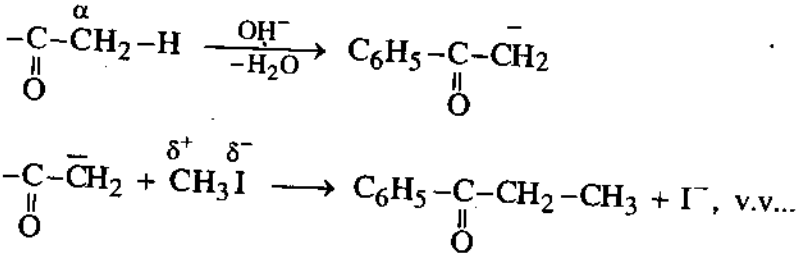


– *Phản ứng metyl hoá xeton – phản ứng Nefơ* (Nef). Khác với anđehit, xeton khá bền vững trong môi trường kiềm, do đó người ta có thể metyl hoá các xeton ở vị trí α nhờ tác dụng của CH_3I, có mặt NaOH hoặc $NaNH_2$. Thí dụ :



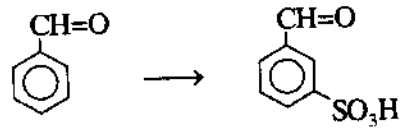
Nếu dùng xeton và metyl iođua theo tỉ lệ đẳng phân tử sẽ sinh ra hỗn hợp các sản phẩm một, hai hay ba lần thế ở vị trí α.

Vai trò của NaOH trong phản ứng là chuyển xeton thành cacbanion, như trong phản ứng cộng anđol, sau đó cacbanion tác dụng với CH_3I.



b) Phản ứng thế ở nhân thơm

Nhóm cacbonyl đính trực tiếp vào nhân thơm là những nhóm phản hoạt hoá và định hướng *meta* trong phản ứng thế electrophin vào nhân thơm. Chẳng hạn, khi sunfo hoá benzanđehit tạo ra axit *m*-fomylbenzensunfonic là chính :



Do ảnh hưởng của nhóm axetyl, axetophenon phản ứng với các tác nhân thế electrophin vào vòng benzen rất kém.

c) Phản ứng của riêng nhóm C=C

– *Phản ứng khử* : Chọn những điều kiện thích hợp như dùng hỗn hống natri trong nước, kẽm trong axit axetic, ta có thể khử hợp chất cacbonyl không no thành hợp chất cacbonyl no. Thí dụ :

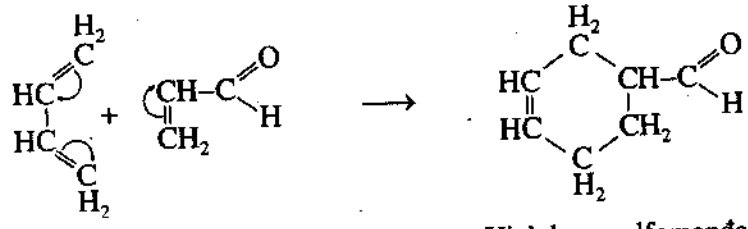
$$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3 \xrightarrow{2H} C_6H_5-CH_2-CH_2-CO-CH_3$$

– *Phản ứng halogen hoá* : Halogen có thể tác dụng với hợp chất cacbonyl α, β– không no tạo ra dẫn xuất α, β-đihalogen theo cơ chế cộng electrophin. Thí dụ :

$$CH_2=CH-CH=O + Br_2 \longrightarrow CH_2Br-CHBr-CH=O$$

– *Phản ứng Đinxơ-Anđơ* : Một số hợp chất cacbonyl không no như acrolein, metyl vinyl xeton, v.v... được dùng làm chất đienophin trong *tổng hợp Đinxơ-Anđơ*.

Thí dụ :



Butađien — Xiclohexenylfomanđehit

– *Phản ứng cộng 1,4* :

Các xeton α, β - không no thường có phản ứng cộng vào liên kết đôi có sự tham gia của nhóm cacbonyl theo kiểu cộng 1,4 :

$$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3 + C_2H_5MgCl \longrightarrow C_6H_5-\underset{C_2H_5}{CH}-CH=\underset{OMgCl}{C}-CH_3 \xrightarrow[-MgClOH]{+H_2O}$$

$$\longrightarrow C_6H_5-\underset{C_2H_5}{CH}-CH=\underset{OH}{C}-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-\underset{C_2H_5}{C}=CH-\underset{O}{C}-CH_3$$

V - CHẤT TIÊU BIỂU

1. Fomanđehit, HCH=O

Trong tự nhiên, thường có một lượng rất nhỏ fomanđehit sinh ra khi đốt cháy không hoàn toàn nhiều chất hữu cơ như gỗ, đường, than, hiđrocacbon, v.v..., vì vậy trong khói bếp thường có chút ít fomanđehit, góp phần làm cho khói có tính sát trùng.

Trong công nghiệp, người ta điều chế fomanđehit từ metanol hoặc từ metan. Dung dịch 40% fomanđehit trong nước gọi là *fomon* hay *fomalin*, trong đó fomanđehit tồn tại chủ yếu ở dạng hiđrat hoặc polime. Ta có thể cô đặc dung dịch tới 80%.

Fomanđehit là chất khí, có mùi rất xốc. Do tính độc đối với vi khuẩn, fomanđehit ở dạng khí hoặc trong dung dịch được dùng làm chất sát trùng, tẩy uế. Fomanđehit làm biến tính protein, biến protein thành chất đàn hồi, do đó nó được dùng trong việc chuẩn bị các mẫu giải phẫu.

Một khối lượng lớn fomanđehit được dùng trong công nghiệp nhựa tổng hợp, thí dụ nhựa bakelit (điều chế từ fomanđehit và phenol, xem chương XVII), nhựa cacbamit (điều chế từ fomanđehit và ure), nhựa galalit (điều chế từ fomanđehit và cazein), v.v...

Fomanđehit còn được dùng để tổng hợp nhiều phẩm nhuộm (fucsin, acriđin,...), chất khử trong công nghiệp nhuộm (rongalit C), dược phẩm, v.v...

2. Axetanđehit, $CH_3CH=O$

Axetanđehit được điều chế trong công nghiệp từ etilen (oxi hoá) hoặc axetilen (hiđrat hoá), hoặc từ etanol (đehiđro hoá), hiện nay chủ yếu là đi từ etilen. Chẳng hạn, năm 1970 sản lượng axetanđehit trên thế giới là 2 triệu tấn, 60% trong số đó là do oxi hoá etilen, phần còn lại là do hiđrat hoá axetilen.

Axetanđehit dùng để điều chế axit axetic (oxi hoá), etyl axetat (phản ứng Tisencô), paranđehit và metanđehit (trùng hợp).

– *Triclouxetanđehit* hay *cloral*, $Cl_3CCH=O$, được điều chế từ etanol hoặc từ axetanđehit.

Cloral là chất lỏng, sôi ở 97,7°C, tan trong nước tạo thành *cloralhiđrat* là chất rắn nóng chảy ở 57°C. Khi đun nóng đến 100°C, cloralhiđrat bị phân tích thành cloral và nước, nhưng khi để nguội chúng lại hoá hợp với nhau.

Cloral cũng tham gia các phản ứng cộng với $NaHSO_3$, HCN, v.v... tương tự như axetanđehit. Cloral được dùng để điều chế $CHCl_3$ và thuốc thú y.

3. Benzanđehit, $C_6H_5CH{=}O$

Benzanđehit có trong dầu hạnh nhân và một số hạt quả như đào, mận, v.v... dưới dạng glicozit gọi là *amiđalin*. Đem thuỷ phân amiđalin sẽ được benzanđehit.

Trong công nghiệp, benzanđehit được điều chế từ benzyliđen clorua (thuỷ phân kiềm), benzyl clorua (thuỷ phân – oxi hoá), benzen (phản ứng Gattecman).

Benzanđehit là chất lỏng, không màu, sôi ở 180°C, có mùi thơm hắc đặc trưng (mùi dầu hạnh nhân) tương tự mùi thơm của nitrobenzen.

Benzanđehit tham gia phản ứng màu với axit fucsin sunfurơ, tạo gương bạc với thuốc thử Tolen.

Người ta dùng benzanđehit trong việc tổng hợp phẩm nhuộm (xanh malachit), và một số hoá chất.

4. Axeton, $CH_3{-}CO{-}CH_3$

Axeton được điều chế trong công nghiệp theo nhiều cách khác nhau :

a) Cất khan gỗ, thu được axeton cùng với metanol.

b) Cất khan canxi axetat, là sản phẩm trung hoà dung dịch axit axetic thu được khi cất khan gỗ.

c) Nhiệt phân axit axetic nhờ xúc tác (CaO, ThO_2).

d) Đehiđro hoá propan-2-ol, sản phẩm hiđrat hoá propen của công nghiệp dầu mỏ.

e) Oxi hoá cumen, thu được axeton cùng với phenol.

Quan trọng nhất là hai phương pháp d) và e), xuất phát từ các sản phẩm dầu mỏ.

Axeton là chất lỏng, không màu, sôi ở 56°C, tan vô hạn trong nước, hoà tan được nhiều chất hữu cơ khác nhau, trong đó có những chất cao phân tử như xenlulozơ nitrat. Vì thế, những lượng lớn axeton được dùng để làm dung môi trong sản xuất tơ nhân tạo, dung môi để hoà tan axetilen, để gelatin hoá xenlulozơ nitrat khi chế thuốc súng không khói, v.v...

Axeton còn là nguyên liệu rất giá trị để tổng hợp nhiều hợp chất hữu cơ quan trọng như clorofom, iodofom, sunfonal (thuốc an thần), ionon (chất thơm), ancol điaxetonic (dung môi), metyl metacrylat (nguyên liệu tổng hợp thuỷ tinh hữu cơ), v.v...

5. Xiclohexanon, $C_6H_{10}O$

Xiclohexanon là chất lỏng, sôi ở 156,5°C. Trong công nghiệp, người ta điều chế xiclohexanon từ phenol qua hai giai đoạn : hiđro hoá và oxi hoá.

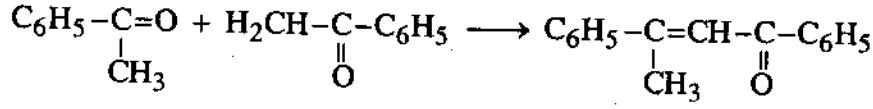
Xiclohexanon được dùng trong tổng hợp hữu cơ, điều chế nilon-6 và nilon-6,6.

6. Axetophenon, CH_3–CO–C_6H_5

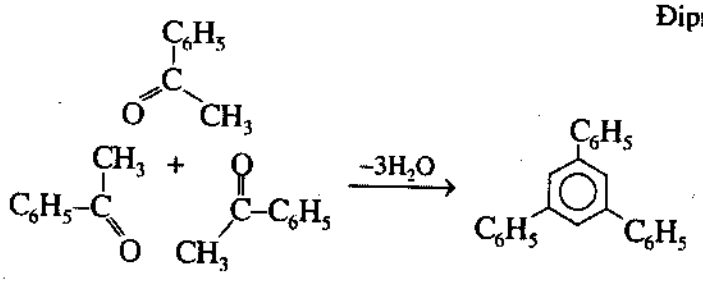
Axetophenon là chất lỏng, t_{nc} 20°C, t_s 202,3°C, có mùi thơm. Trong công nghiệp, axetophenon được điều chế từ etylbenzen.

Axetophenon có các đặc tính hoá học gần giống axeton.

Axetophenon không tham gia phản ứng trùng hợp nhưng có thể ngưng tụ croton thành đipnon và triphenylbenzen.



Đipnon



1,3,5-Triphenylbenzen

Axetophenon dễ bị halogen hoá ở vị trí α tạo thành các halogenaxetophenon.

α-Cloaxetophenon là chất lỏng có tác dụng kích thích màng nhày, làm chảy nước mắt, nước mũi (vì thế trước đây được dùng trong chiến tranh). Độ hoạt động của nguyên tử clo trong phân tử α-cloaxetophenon rất cao, nên α-cloaxetophenon có thể tác dụng với natri axetat tạo thành phenaxyl axetat CH_3–COO–$CH_2COC_6H_5$.

7. Benzophenon, C_6H_5–CO–C_6H_5

Benzophenon là chất rắn, tồn tại ở ba dạng tinh thể khác nhau (α-, β- và γ-). Nhóm cacbonyl trong phân tử bị án ngữ bởi hai vòng benzen nên rất kém hoạt động, không phản ứng với HCN và $NaHSO_3$, chỉ phản ứng chậm với NH_2OH và NH_2NH_2.

Tác dụng của tia tử ngoại làm cho benzophenon bị kích thích, do đó benzophenon được dùng làm *chất cảm quang* trong quá trình quang hoá.

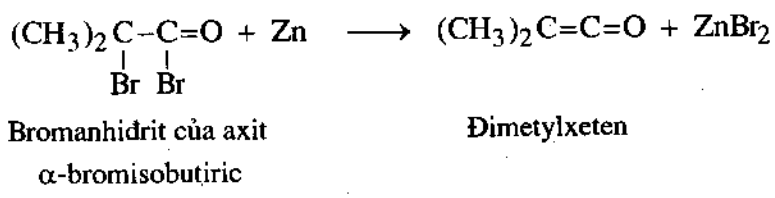
8. Xeten

Xeten là những hợp chất có nhóm không no $>C=C=O$.

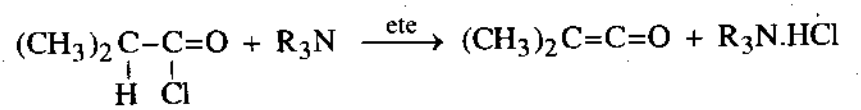
Xeten đơn giản nhất là $H_2C=C=O$ và những dẫn xuất một lần thế RCH=C=O (R : ankyl, aryl) được gọi là *anđoxeten*, còn các dẫn xuất hai lần thế, kiểu $R_2C=C=O$ được gọi là *xetoxeten*.

a) Phương pháp điều chế

Phương pháp kinh điển nhất để điều chế xeten là cho kẽm tác dụng với α-bromaxyl bromua hoặc α-cloaxyl clorua. Thí dụ :

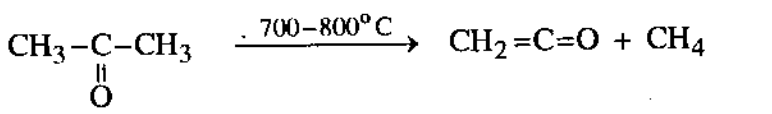


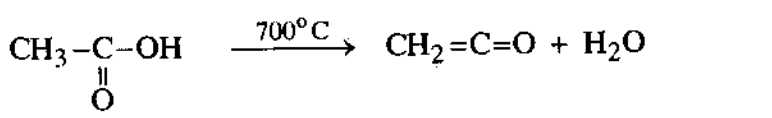
Người ta có thể điều chế xeten từ clorua axit (cloanhiđrit axit) bằng cách tách HCl nhờ tác dụng của một amin bậc ba. Thí dụ :



Tuy vậy, xeten sinh ra trong những điều kiện đó thường đime hoá ngay.

Xeten đơn giản nhất được điều chế bằng cách nhiệt phân axeton hoặc axit axetic



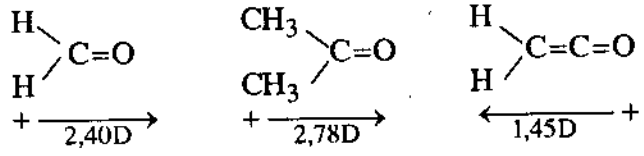


Cả hai phương pháp trên đều được dùng trong công nghiệp.

b) Tính chất

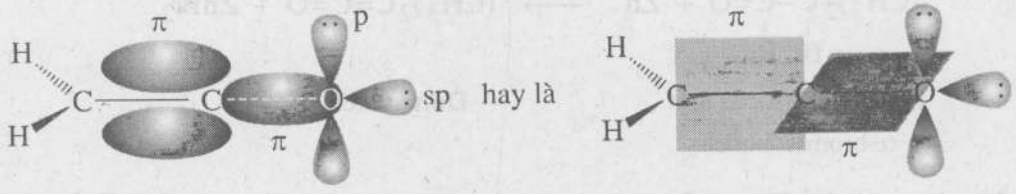
Xeten đơn giản nhất là chất khí, t_s – 41°C, đimetylxeten là chất lỏng, t_s 34°C.

Sự có mặt nhóm không no >C=C=O làm cho xeten có những tính chất khác biệt so với các loại hợp chất cacbonyl khác. Chẳng hạn, trong khi axetanđehit và axeton là những chất không màu thì đimetylxeten có màu vàng ; trong khi các hợp chất cacbonyl no có momen lưỡng cực khoảng 2,7D và phương của momen hướng về nguyên tử oxi, thì momen lưỡng cực của xeten chỉ bằng 1,45D với phương ngược lại.



Sự đổi phương và giảm giá trị momen lưỡng cực ở xeten so với hợp chất cacbonyl thông thường chứng tỏ trong phân tử xeten có sự liên hợp giữa obitan π của liên kết C=C với obitan *p* của nguyên tử oxi :

Sở dĩ ở xeten có sự liên hợp như vậy vì nguyên tử oxi hầu như ở trạng thái lai hoá sp, trục của obitan *p* của nguyên tử oxi thẳng góc với trục nối ba nguyên tử cacbon-cacbon-oxi và ở trên mặt phẳng trùng với mặt phẳng π của liên kết đôi C=C (xem hình XI.3).

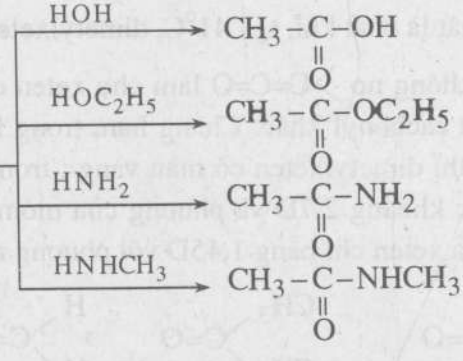


Hình XI.3. Cấu trúc phân tử xeten

Do sự liên hợp nói trên, nhóm C=O rất kém hoạt động và gần như không biến đổi trong nhiều phản ứng hoá học, còn nhóm C=C thì ngược lại, có khả năng phản ứng rất cao, đặc biệt là có thể tác dụng với các tác nhân electrophin cũng như tác nhân nucleophin. Đối với một nối đôi C=C biệt lập, phản ứng cộng electrophin là bình thường, còn phản ứng cộng nucleophin thường rất khó xảy ra. Cho nên, sự dễ dàng cộng hợp tác nhân nucleophin vào liên kết C=C của xeten có thể do độ âm điện rất cao của nguyên tử cacbon ở giữa gây nên.

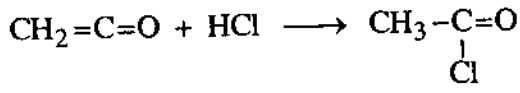
Dựa vào công thức cấu tạo của các sản phẩm, ta có thể chia các phản ứng cộng của xeten ra thành hai loại chính : axyl hoá và khép vòng.

– *Phản ứng cộng tạo thành dẫn xuất axyl*. Xeten được coi là tác nhân axyl hoá mạnh đối với các hợp chất kiểu ROH và RNH_2. Thí dụ :

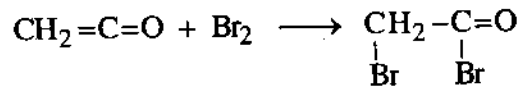


Tương tự như vậy, xeten có thể axyl hoá phenol thành phenyl axetat $CH_3COOC_6H_5$, axit axetic thành anhiđrit axetic $CH_3COOCOCH_3$, axeton thành isopropenyl axetat $CH_3COOC(CH_3)=CH_2$, v.v...

Đáng lưu ý là xeten có thể axyl hoá cả những hợp chất như hiđro clorua và brom tạo ra các halogenua axit tương ứng theo các phương trình phản ứng cộng sau đây :



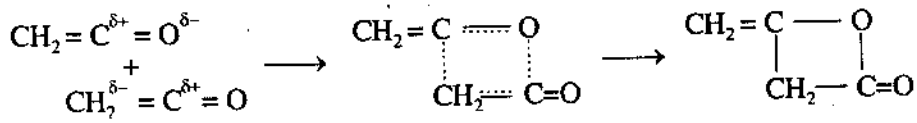
Axetyl clorua



α-Bromaxetyl bromua

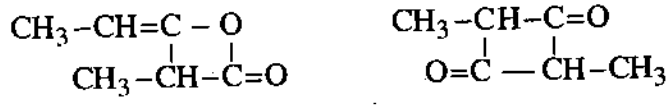
Muốn tạo ra α-cloaxetyl clorua, người ta cho xeten tác dụng với clo hoặc photpho pentaclorua.

– *Phản ứng cộng tạo thành hợp chất vòng.* Sự cộng hợp hai phân tử xeten với nhau (đime hoá) tạo thành sản phẩm có cấu tạo vòng bốn cạnh gọi là đixeten.



Xeten Phức chuyển tiếp Đixeten

Đime của metylxeten gồm có hai dạng : một dạng có cấu tạo β-lacton còn dạng khác có cấu tạo xiclobutađion.



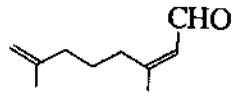
9. Một số hợp chất cacbonyl thiên nhiên

a) *Geranial* (xitral A), $C_{10}H_{16}O$, có cấu hình *trans*, có hai dạng :

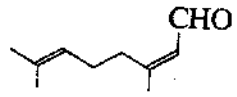
α β

Geranial sôi ở 100 – 112°C/12 mmHg, mùi thơm dễ chịu, có trong tinh dầu sả, tinh dầu chanh,... dùng làm hương liệu.

b) *Neral* (xitral B), $C_{10}H_{16}O$, có cấu hình *cis*, có hai dạng α và β :



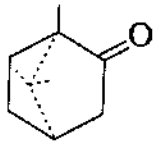
α



β

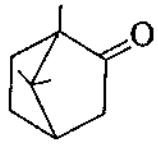
Neral sôi ở 102 – 104°C/12 mmHg, mùi thơm dễ chịu, có trong tinh dầu sả, tinh dầu chanh,... dùng làm hương liệu.

c) *Campho*, $C_{10}H_{16}O$, thuộc loại hợp chất bixiclo, có hai đồng phân cấu hình 1R, 4R và 1S, 4S :



1R, 4R

t_{nc} 178°C ; t_s 207,4°C

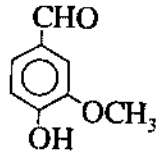


1S, 4S

t_{nc} 178,6°C ; t_s 204°C

Campho có mùi thơm mạnh, vị cay, có trong tinh dầu long não, dùng trong y tế và làm chất hoá dẻo polime.

d) *Vanilin*, $C_8H_8O_3$, là một anđehit thơm, có công thức :

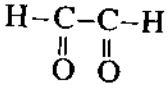


Vanilin là chất rắn, kết tinh hình kim, không màu, nóng chảy ở 82°C, có trong vỏ quả vani dưới dạng glicozit. Vanilin có mùi thơm hấp dẫn, dùng làm gia vị và chất thơm cho bánh kẹo.

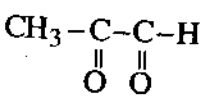
10. Hợp chất đicabonyl

a) Hợp chất 1,2-đicabonyl

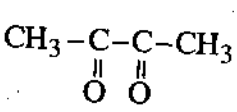
Cũng như các hợp chất đicabonyl khác, hợp chất 1,2-đicabonyl có thể là đianđehit, xetoanđehit hoặc đixeton. Thí dụ :



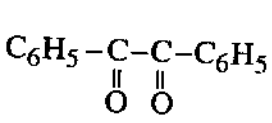
Glioxal
(etađial)



Metylglioxal
(2-oxopropanal)



Biaxetyl
(butan-2,3-đion)



Benzil
(điphenylglioxal)

* *Phương pháp điều chế*

– Oxi hoá nhóm α-metylen của hợp chất monocacbonyl.

Thí dụ :

$$CH_3\text{–}CHO + SeO_2 \rightarrow CHO\text{–}CHO + H_2O + Se$$

$$CH_3\text{–}CO\text{–}CH_3 + SeO_2 \rightarrow CH_3\text{–}CO\text{–}CHO + H_2O + Se$$

$$CH_3\text{–}CO\text{–}CH_2\text{–}CH_3 + SeO_2 \rightarrow CH_3\text{–}CO\text{–}CO\text{–}CH_3 + H_2O + Se$$

– Oxim hoá nhóm α-metylen của hợp chất monocacbonyl rồi thuỷ phân.

Thí dụ :

$$CH_3\text{–}CO\text{–}CH_3 + HNO_2 \longrightarrow CH_3\text{–}CO\text{–}CH{=}NOH + H_2O$$

$$CH_3\text{–}CO\text{–}CH{=}N\text{–}OH + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3\text{–}CO\text{–}CH{=}O + NH_2OH$$

– Oxi hoá hoặc đehiđro hoá α-glicol hoặc α-hiđroxixeton. Thí dụ :

$$CH_2OH\text{–}CH_2OH \xrightarrow[t^o]{Cu} CHO\text{–}CHO + 2H_2$$

$$CH_3\text{–}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{–}CO\text{–}CH_3 \xrightarrow[t^o]{Cu} CH_3\text{–}CO\text{–}CO\text{–}CH_3 + H_2$$

** Tính chất hoá học*

Do ảnh hưởng qua lại giữa hai nhóm cacbonyl, hợp chất 1,2-đicacbonyl có khả năng phản ứng rất cao, đặc biệt ở glioxal.

Trừ một số hợp chất đicacbonyl thơm như benzil, còn tất cả các hợp chất 1,2-đicabonyl đều tham gia các phản ứng của hợp chất monocacbonyl như các phản ứng cộng (HCN, $NaHSO_3$, v.v...), anđol hoá, ngưng tụ với hiđroxylamin, v.v...

Ngoài ra, chúng còn tham gia những phản ứng hoá học khác, đặc trưng cho hai nhóm cacbonyl ở kề bên nhau :

Phản ứng với H_2O_2 làm đứt liên kết giữa hai nhóm C=O. Thí dụ :

$$CH_3\text{–}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{–}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{–}CH_3 + HO\text{–}OH \longrightarrow 2CH_3\text{–}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{–}OH$$

Phản ứng khử một nhóm C=O tạo thành hiđroxixeton :

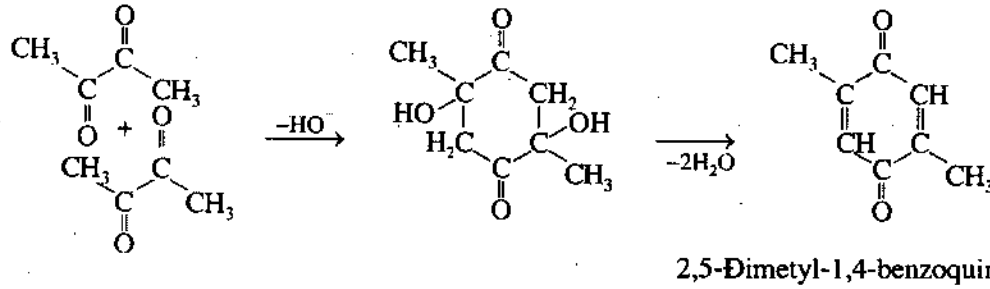
$$C_6H_5\text{–}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{–}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{–}C_6H_5 \xrightarrow{[H]/Pd} C_6H_5\text{–}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{–}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{–}C_6H_5$$

Phản ứng Cannizaro nội phân tử tạo thành α-hiđroxiaxit. Phản ứng này chỉ xảy ra đối với điandehit hoặc anđehit-xeton. Thí dụ :

$$CHO-CHO + H_2O \xrightarrow{HO^-} CH_2OH-COOH$$

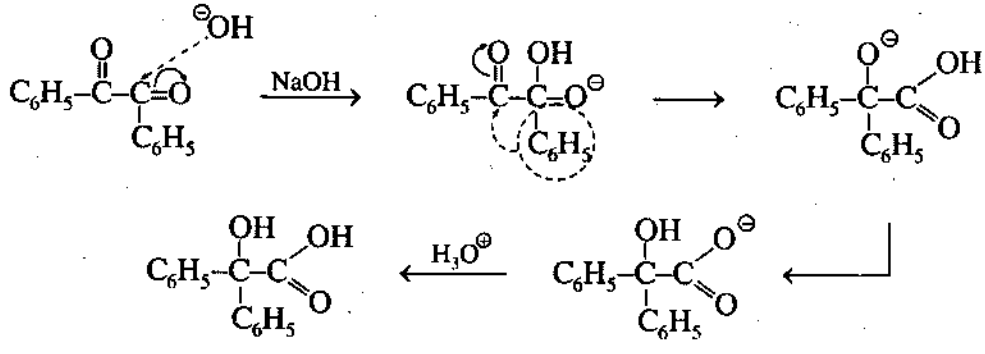
$$CH_3-CO-CHO + H_2O \xrightarrow{HO^-} CH_3-CHOH-COOH$$

Phản ứng ngưng tụ croton thành quinon. Thí dụ :

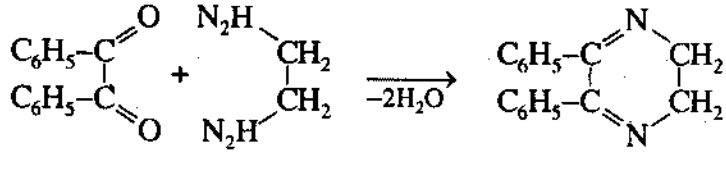


2,5-Đimetyl-1,4-benzoquinon

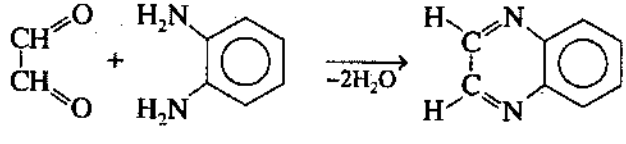
Chuyển vị benzilic. Khi đun nóng benzil trong môi trường kiềm, sẽ xảy ra sự chuyển vị một nhóm C_6H_5 tạo thành axit α-hiđroxiđiphenylaxetic hay còn gọi là axit benzilic :



Ngưng tụ với dẫn xuất của amoniac. Hợp chất 1,2-đicacbonyl ngưng tụ với 1,2-điamin tạo ra hợp chất dị vòng. Thí dụ :

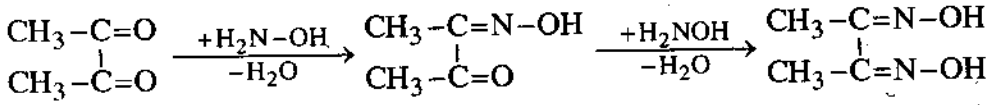


Etylenđiamin 2,3-Điphenyl-5,6-đihiđropirazin

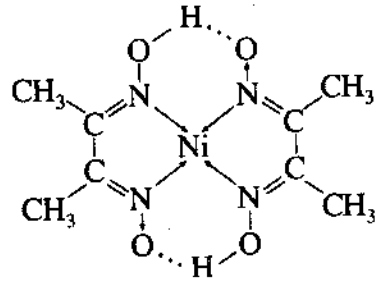


o-Phenylenđiamin Quinoxalin

Sự ngưng tụ với hiđroxylamin tạo thành monoxim hoặc đioxim :



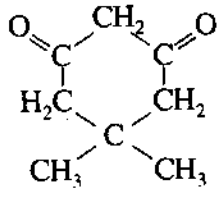
Đimetylglioxim dễ dàng tạo phức màu hồng với Ni^{2+} nên được dùng trong Hoá Phân tích :



b) Hợp chất 1,3-đicacbonyl

Hợp chất 1,3-đicacbonyl cũng có thể là đianđehit, xetoanđehit hay đixeton. Thí dụ :

$O=CH-CH_2-CH=O$	$CH_3-CO-CH_2-CH=O$	$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$
Anđehit malonic (propanđial)	Anđehit axetoaxetic (3-oxobutanal hoặc fomylaxeton)	Axetylaxeton (pentan -2,4-đion)



Đimedon
(5,5-đimetylxiclohexan-1,3-đion)

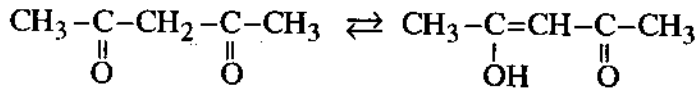
$C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH_3$
Benzoylaxeton
(1-phenylbutan-1,3-đion)

Nhóm metylen ở giữa hai nhóm cacbonyl có độ hoạt động hoá học rất cao làm cho các đianđehit hoặc xetoanđehit tự ngưng tụ và do đó rất khó phân lập chúng.

Ta có thể nghiên cứu cấu tạo và tính chất hoá học của các hợp chất 1,3-đicacbonyl trên cơ sở chất tiêu biểu là *axetylaxeton*.

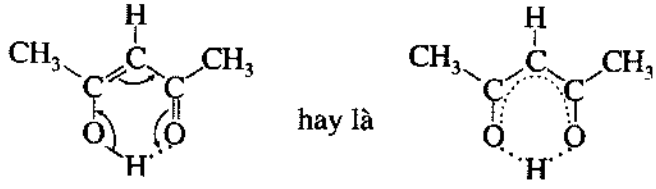
** Cấu tạo*

Axetylaxeton tồn tại ở hai dạng theo một cân bằng. Đó là *dạng cacbonyl* và *dạng enol*.



Dạng cacbonyl Dạng enol

Khác với axeton chỉ có $2,5.10^{-4}$% ở dạng enol, axetylaxeton tồn tại ở dạng enol tới 85% (tỉ lệ này biến đổi theo bản chất của dung môi). Đó là vì ở dạng enol của axetylaxeton có sự liên hợp và liên kết hiđro nội phân tử :

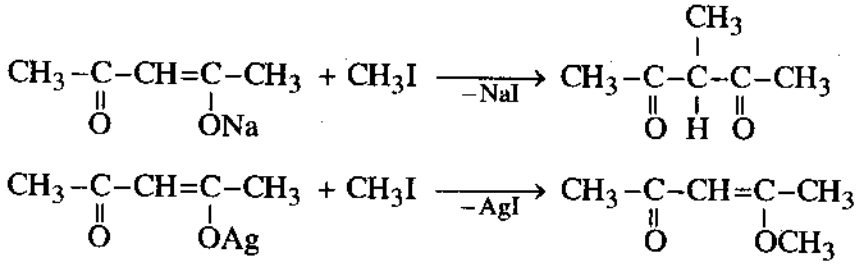


* *Tính chất hoá học*

Sự tồn tại đồng thời hai dạng cacbonyl và enol làm cho axetylaxeton có đặc tính hoá học phong phú và đặc trưng.

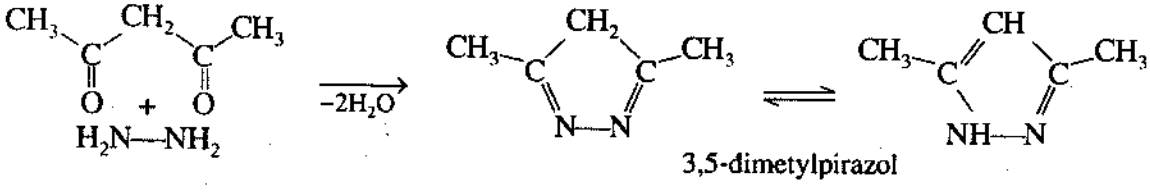
– Phản ứng ankyl hoá

Dạng enol của axetylaxeton có thể tác dụng với kiềm tạo thành enolat kim loại gọi là axetyl axetonat kim loại. Axetyl axetonat kim loại tác dụng với tác nhân ankyl hoá tạo ra *dẫn xuất O-ankyl*, hoặc *dẫn xuất C-ankyl*. Chẳng hạn metyl iođua phản ứng với natri axetyl axetonat sinh ra dẫn xuất C-metyl, nhưng phản ứng với bạc axetyl axetonat lại sinh ra dẫn xuất O-metyl :

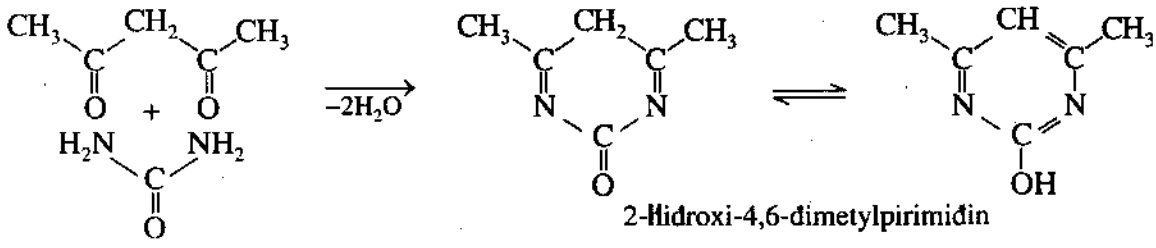


– Phản ứng ngưng tụ với hợp chất chứa nitơ tạo thành dị vòng

Axetylaxeton tác dụng với nhiều hợp chất chứa nitơ như hiđrazin, ure, v.v... tạo thành các dị vòng pirazol, pirimiđin, v.v...



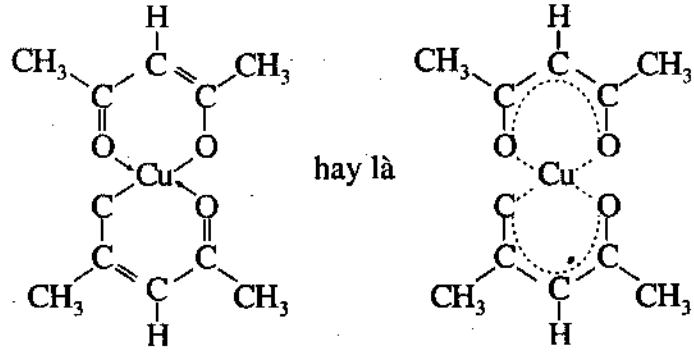
3,5-đimetylpirazol



2-Hiđroxi-4,6-đimetylpirimiđin

– Phản ứng tạo phức

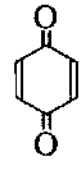
Dạng enol của axetylaxeton tham gia phản ứng tạo phức màu kiểu *chelat (phức vòng càng cua)* với nhiều kim loại đa hoá trị như Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, v.v... Thí dụ đồng axetyl axetonat có công thức



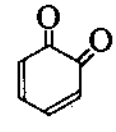
Điều kiện hình thành cũng như màu của các axetyl axetonat không giống nhau, nên axetylaxeton được dùng trong Hoá Phân tích.

c) Quinon

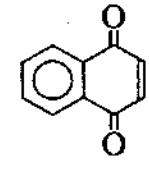
Khi oxi hoá một số điphenol, ta được những đixeton loại vòng liên hợp, gọi chung là *quinon*. Không phải bất kì quinon nào cũng phải điều chế từ điphenol, tuy vậy tuỳ theo đặc điểm của vòng thơm trong điphenol tương ứng, người ta phân biệt : benzoquinon, naphtoquinon, antraquinon, phenantroquinon, v.v...



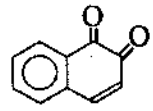
1,4-Benzoquinon
(*p*-benzoquinon)
màu vàng chanh, t_{nc} 116°C



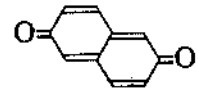
1,2-Benzoquinon
(*o*-benzoquinon)
màu đỏ, phân huỷ ở 60°C



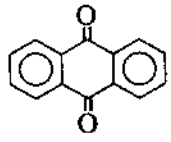
1,4-Naphtoquinon
(*p*-naphtoquinon)
màu vàng, t_{nc} 125°C



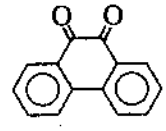
1,2-Naphtoquinon
(*o*-naphtoquinon)
màu đỏ, phân huỷ ở 120°C



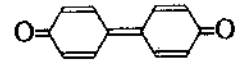
2,6-Naphtoquinon
(*amphi*-naphtoquinon)
màu đỏ gạch, phân huỷ ở 130 - 135°C



9,10-Antraquinon
màu vàng, t_{nc} 80°C

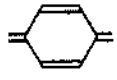


9,10-Phenantroquinon
màu da cam, t_{nc} 208°C

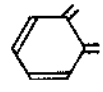


Điphenoquinon
màu vàng, t_{nc} 165°C

Hệ thống các liên kết đôi trong phân tử quinon được gọi là nhóm quinoit :



p-Quinoit



o-Quinoit

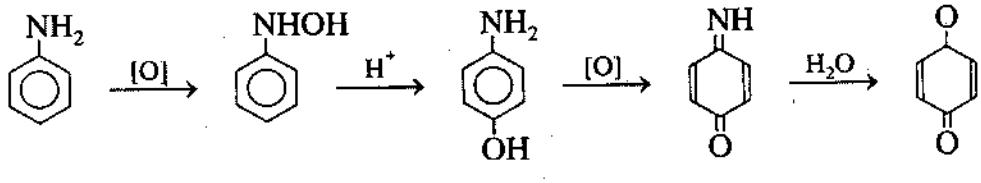
Quinoit là *nhóm mang màu*, đặc trưng cho nhiều phẩm nhuộm.

Sau đây ta đề cập tới *p*- và *o*-benzoquinon là hai hợp chất quinon điển hình.

Benzoquinon

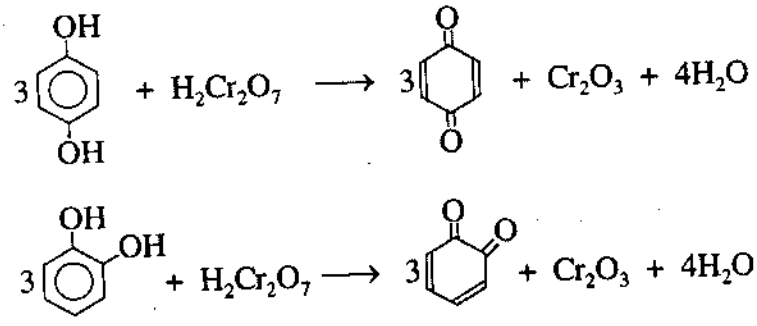
p-Benzoquinon được Voxkresenxki (Voskressensky) tìm ra năm 1838, khi oxi hoá axit quinaic (từ đó có tên gọi quinon).

Hiện nay, người ta điều chế *p*-benzoquinon bằng cách oxi hoá anilin nhờ axit cromic. Phản ứng xảy ra qua nhiều bước, trong đó có bước tạo thành *p*-aminophenol :

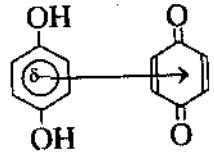


Phenylhiđroxylamin p-Aminophenol Monoquinonimin

Vì thế, người ta có thể điều chế *p*-benzoquinon xuất phát từ *p*-aminophenol. Tương tự như vậy, người ta oxi hoá hiđroquinon và đồng phân *ortho* của nó (pirocatechol) thành *p*- và *o*-benzoquinon (*o*-benzoquinon rất không bền).

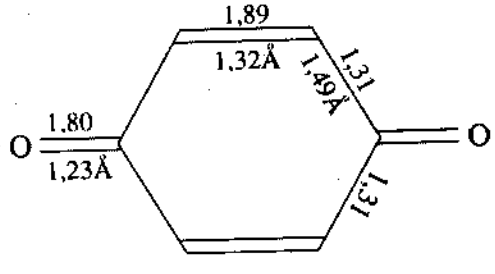


Cần chú ý rằng trong quá trình điều chế *p*-benzoquinon thường dễ tạo ra sản phẩm trung gian khó tan trong nước, gọi là quinhiđron. Quinhiđron là phức chuyển dịch điện tích từ nhân hiđroquinon giầu electron sang nhân quinon nghèo electron :

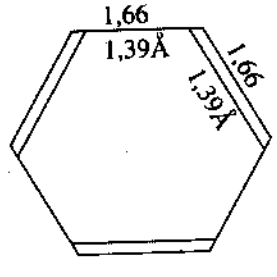


Vì vậy, cần dùng dư chất oxi hoá.

Benzoquinon có cấu tạo của một hợp chất cacbonyl α, β-không no, trong đó các nối đôi C=C và C=O tương đối biệt lập, và mức độ thăng bằng các liên kết trong phân tử quinon tương đối thấp, không giống trong phân tử benzen. Điều này thể hiện ở các số liệu về bậc liên kết, cũng như về độ dài liên kết trong phân tử.



p-Benzoquinon



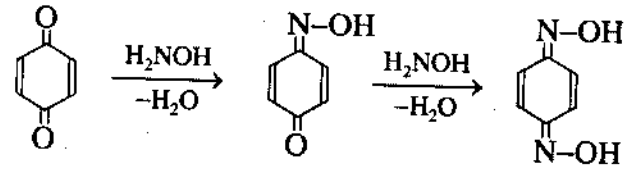
Benzen (công thức Kekule)

Do đặc điểm cấu tạo như vậy, quinon có những tính chất của nhóm cacbonyl và của nối đôi riêng rẽ, đồng thời cũng có những phản ứng đặc trưng cho hệ liên hợp.

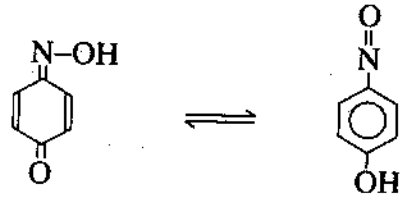
– Phản ứng của nhóm C=O

Benzoquinon tác dụng được với các tác nhân phản ứng của nhóm cacbonyl, như hiđroxylamin, phenylhiđrazin, hợp chất cơ – magie, v.v... Khi ấy có thể chỉ một hoặc cả

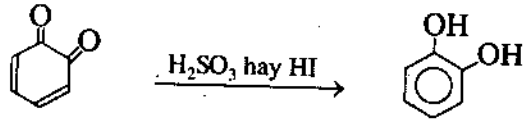
hai nhóm C=O cùng tham gia phản ứng. Thí dụ : *p*-benzoquinon với hiđroxylamin có thể tạo ra monoxim hoặc đioxim



Monoxim của *p*-benzoquinon là dạng tautome của *p*-nitrozophenol

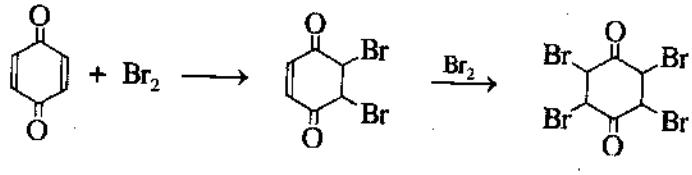


Các benzoquinon cũng dễ bị khử thành đihiđroxibenzen tương ứng, đặc biệt *o*-benzoquinon được coi là chất oxi hoá mạnh. Thí dụ :

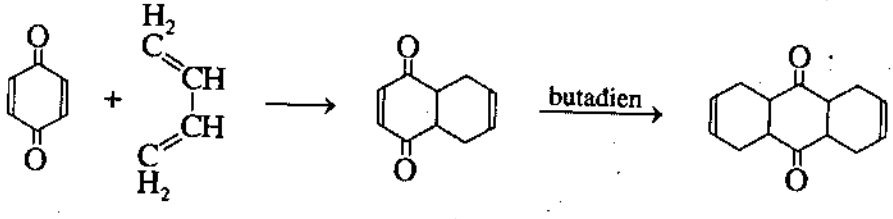


– Phản ứng của nhóm C=C

Benzoquinon tham gia phản ứng cộng vào nối đôi C=C theo hai bước. Chẳng hạn nó có thể cộng hai nguyên tử brom tạo thành dẫn xuất đibrom rồi cộng tiếp hai nguyên tử nữa sinh ra dẫn xuất tetrabrom.



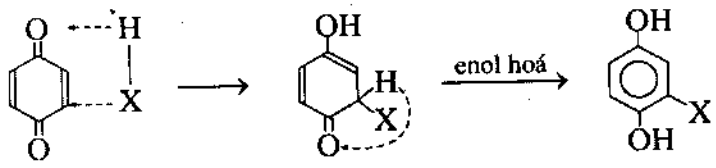
Benzoquinon cũng còn là một đienophin. Phản ứng giữa benzoquinon và buta-1,3-đien tạo ra tetrahiđronaphtoquinon rồi thành octahiđroantraquinon :



Tetrahiđronaphtoquinon Octahiđroantraquinon

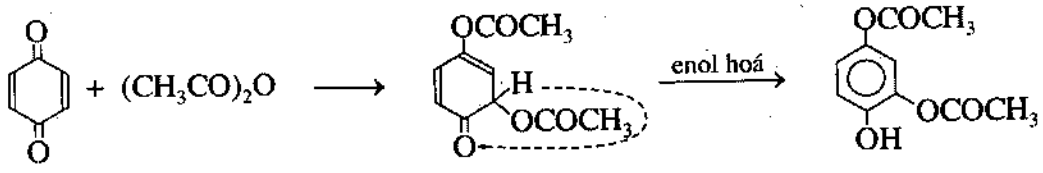
– Phản ứng của hệ liên hợp

Nhiều axit vô cơ yếu và trung bình, axit hữu cơ, ancol, amin bậc một và bậc hai,... tác dụng với *p*-benzoquinon, tương tự như với xeton α, β-không no tạo ra các dẫn xuất của hiđroquinon.



(X : Cl, CN, OCH_3, $OCOCH_3$, NHC_6H_5, v.v...)

Anhiđrit axetic cũng có thể tác dụng với benzoquinon tương tự như trên, tạo ra dẫn xuất điaxetyl của 1,2,4-trihiđroxibenzen.



Sản phẩm thu được dễ dàng bị thuỷ phân trong môi trường axit tạo thành 1,2,4-trihiđroxibenzen.

Câu hỏi ôn tập

1. Thế nào là hợp chất cacbonyl ? Có mấy loại hợp chất cacbonyl ? Có mấy cách gọi tên anđehit và xeton theo IUPAC ? Cho thí dụ.
2. Hãy tìm các phương pháp đi từ các nguyên liệu khác nhau để điều chế :

   a) Propanal

   b) Butanon

   c) Benzanđehit

   d) Axetophenon
3. Nêu đặc điểm cấu tạo của nhóm cacbonyl, những loại phản ứng chính của hợp chất cacbonyl. Cho thí dụ.
4. Anđehit có phản ứng gì khác xeton ? Anđehit không có H_α có những phản ứng riêng biệt gì ?
5. Các hợp chất đicacbonyl có những phản ứng gì khác các hợp chất monocacbonyl ?
6. Các hợp chất benzoquinon có phản ứng gì khác các hợp chất đicacbonyl và anken ?

Chương XII

AXIT CACBOXYLIC VÀ DẪN XUẤT

Axit cacboxylic là những hợp chất hữu cơ mà trong phân tử có chứa nhóm cacboxyl ($-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$ hay $-COOH$) liên kết với gốc hiđrocacbon (trường hợp đặc biệt, nhóm cacboxyl liên kết với nguyên tử hiđro, đó là axit fomic : HCOOH). Dựa vào cấu tạo của gốc hiđrocacbon và số lượng nhóm cacboxyl có trong phân tử mà người ta chia axit cacboxylic thành nhiều loại khác nhau :

+ Nếu trong phân tử chỉ có 1 nhóm cacboxyl, ta có axit monocacboxylic. Thí dụ :

– Axit monocacboxylic béo là những axit cacboxylic mạch hở mà gốc hiđrocacbon có thể no hay không no.

Axit béo, no tạo thành dãy đồng đẳng của axit fomic có công thức tổng quát :

$$C_nH_{2n+1}COOH \quad \text{với } n \geq 0$$

Thí dụ : $n = 0$, ta có HCOOH : Axit fomic

$n = 1$, ta có CH_3COOH : Axit axetic

Axit mạch hở, không no : gốc hiđrocacbon có nối đôi hay nối ba.

$CH_2=CH-COOH$: Axit acrylic

$HC\equiv C-COOH$: Axit propiolic

$CH_3-C\equiv C-COOH$: Axit tetrolic

$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$: Axit linoleic

– Axit monocacboxylic thơm có công thức chung :

$$C_nH_{2n-7}COOH \quad \text{với } n \geq 6$$

$n = 6$, có axit benzoic : C_6H_5COOH.

Axit béo, thơm : $C_nH_{2n-7}(CH_2)_mCOOH$ với $n \geq 6$ và $m \geq 1$.

$n = 6$ và $m = 1$: $C_6H_5CH_2COOH$ Axit phenylaxetic.

– Axit monocacboxylic vòng no : $C_nH_{2n-1}COOH$ với $n \geq 3$.

COOH : Axit xiclopentancacboxylic

+ Nếu trong phân tử có hai nhóm cacboxyl, ta có axit đicacboxylic.

Thí dụ :

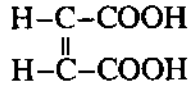
– Axit đicacboxylic loại béo, no.

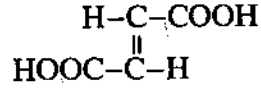
$HOOC(CH_2)_nCOOH$ với $n \geq 0$

$n = 0$, ta có HOOC–COOH : Axit oxalic

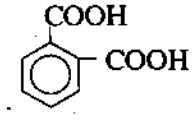
$n = 1$, $HOOCCH_2COOH$: Axit malonic

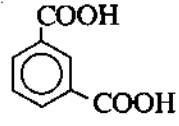
– Axit đicacboxylic béo, không no :

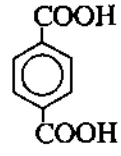

Axit maleic


Axit fumaric

– Axit đicacboxylic thơm

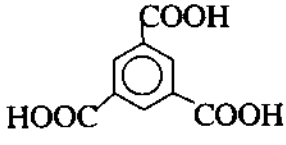

Axit phtalic

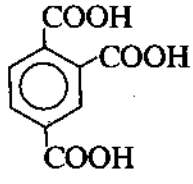

Axit isophtalic

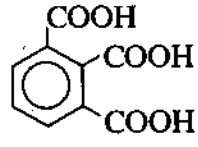

Axit terephtalic

+ Trong phân tử axit hữu cơ có thể có 3 nhóm cacboxyl hay nhiều hơn nữa. Đó là axit policacboxylic.

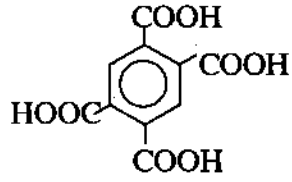
Thí dụ : – Axit hữu cơ có 3 nhóm cacboxyl :


Axit benzen-1,3,5-tricacboxylic
(hay axit trimesic)

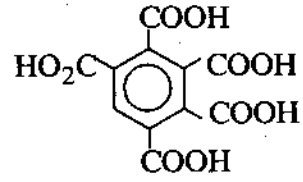

Axit benzen-1,2,4-tricacboxylic
(axit trimelitic)


Axit benzen-1,2,3-tricacboxylic
(axit gemimelitic)

– Axit có 4 nhóm cacboxyl và 5 nhóm cacboxyl :

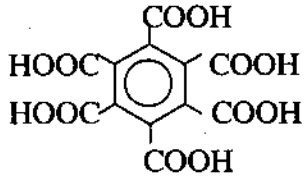


Axit benzen-1,2,4,5-tetracacboxylic
(axit piromelitic)



Axit benzen-1,2,3,4,6- pentacacboxylic

– Axit hữu cơ có 6 nhóm cacboxyl :



Axit benzen-1,2,3,4,5,6-hexacacboxylic
(hoặc axit benzenhexacacboxylic)

Dẫn xuất của các axit cacboxylic là những sản phẩm thu được khi thay thế nhóm –OH hoặc nhóm =O của nhóm cacboxyl hoặc thay thế cả hai nhóm –OH và =O.

+ Khi thay thế nhóm –OH của nhóm cacboxyl –COOH bằng nhóm –Z ta được các chất sau :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-H \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Z$$

- Z là halogen (Cl, Br, I) $\longrightarrow$ $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Hal$: Halogenua axit
- R'O $\longrightarrow$ $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR'$: Este
- NH_2 (NHR', NR_2') $\longrightarrow$ $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$ ($R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHR'$, $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NR_2'$)
  Amit — Amit thế
- $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O$ $\longrightarrow$ $(R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-)_2O$: Anhiđrit axit
- N_3 $\longrightarrow$ $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N_3$: Azit
- $NHNH_2$ $\longrightarrow$ $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHNH_2$: Axyl hiđrazin
- NHOH $\longrightarrow$ $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHOH$: Axit hiđroxamic

+ Thế nhóm =O hoặc cả hai nhóm –OH và =O.

– Thế nhóm =O bằng nhóm =NH ⟶ $R-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-OH$: Axit hiđroximic

– Thế cả hai nhóm =O và –OH ⟶ R–C≡N : Hợp chất nitrin

Sau đây, chúng ta sẽ khảo sát axit cacboxylic và các dẫn xuất của chúng.

§1. AXIT CACBOXYLIC

I - ĐỒNG ĐẲNG, ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

1. Đồng đẳng

Mỗi loại axit cacboxylic có một dãy đồng đẳng ứng với một công thức chung.

a) Dãy đồng đẳng của axit monocacboxylic mạch hở, no :

$$C_nH_{2n+1}COOH \text{ với } n \geq 0.$$

n = 0, ta có axit fomic, HCOOH, là axit đứng đầu dãy đồng đẳng.

b) Dãy đồng đẳng của axit monocacboxylic mạch hở, có liên kết bội :

– Phân tử có chứa 1 liên kết đôi :

$$C_nH_{2n-1}COOH \quad \text{với } n \geq 2$$

n = 2, CH_2=CH–COOH : axit acrylic, đứng đầu dãy đồng đẳng.

– Phân tử có chứa 1 liên kết ba :

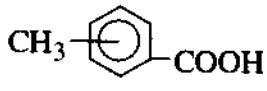
$$C_nH_{2n-3}COOH \quad (n \geq 2)$$

n = 2, HC≡C–COOH : axit propiolic, đứng đầu dãy đồng đẳng.

c) Dãy đồng đẳng của axit monocacboxylic thơm :

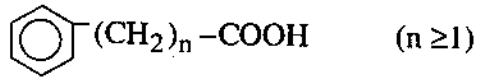
$$C_nH_{2n-7}COOH \quad (n \geq 6)$$

n = 6, ta có C_6H_5–COOH : Axit benzoic ;

n = 7, 

: Axit *o*-, *m*- và *p*-toluic.

d) Dãy đồng đẳng của axit monocacboxylic béo thơm :



$(CH_2)_n-COOH$ $(n \geq 1)$

n = 1, $C_6H_5CH_2COOH$: Axit phenylaxetic.

2. Đồng phân

Số lượng đồng phân của axit cacboxylic phụ thuộc vào số lượng nhóm cacboxyl (-COOH) có trong phân tử, cấu tạo gốc hiđrocacbon và vị trí của nhóm chức cacboxyl trong mạch.

Thí dụ : Axit monocacboxylic loại béo, no có số đồng phân axit bằng số đồng phân của hiđrocacbon no có 1 nhóm thế. Từ đồng phân cấu tạo, chúng ta mới đi tìm đồng phân cấu hình (đồng phân quang học, đồng phân hình học).

3. Danh pháp

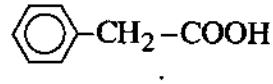
Danh pháp của axit cacboxylic gồm hai loại chính : danh pháp thông thường và danh pháp IUPAC.

a) Danh pháp thông thường

Nhiều axit hữu cơ có tên gọi mang tính chất lịch sử, tức là xuất phát từ nguồn gốc tự nhiên để tách ra được axit đó hoặc từ nguồn nguyên liệu để điều chế axit. Chẳng hạn như : HCOOH, được gọi là axit fomic vì axit này được tách ra từ một loài kiến lửa có tên là formicarupa ; Axit axetic, CH_3COOH, có trong giấm lấy từ chữ acetic là thuộc giấm ; Axit butyric, $CH_3CH_2CH_2COOH$, được lấy từ chữ La Tinh butyrum có nghĩa là dầu, vì axit này sánh như dầu và axit butyric cũng đóng góp phần chính vào mùi ôi của bơ, nhưng este của nó là n-butyl butyrat lại có mùi thơm của dứa ; Các axit khác như axit caproic, $CH_3(CH_2)_4COOH$, axit caprilic, $CH_3(CH_2)_6COOH$ và axit caprinic $CH_3(CH_2)_8COOH$ có trong thành phần mỡ dê (từ chữ caper là dê).

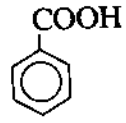
Nhiều axit khác được coi là axit axetic thế. Đó là axit ankylaxetic, axit ankenylaxetic, axit arylaxetic.

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-COOH \quad , \quad CH_2=CH-CH_2-COOH \quad ,$$

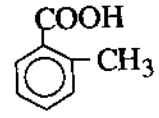


Axit pivalic (axit trimetylaxetic) | Axit vinylaxetic | Axit phenylaxetic

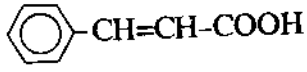
Một số axit thơm :



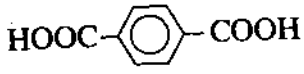
Axit benzoic



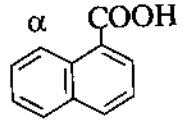
Axit *o*-toluic



Axit xinamic

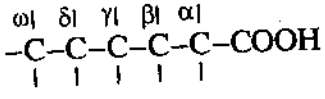


Axit terephtalic



Axit α-naphtoic

Người ta còn dùng chữ Hi Lạp để chỉ vị trí nhóm thế trong mạch :



b) Danh pháp IUPAC

+ Axit monocacboxylic và đicacboxylic mạch hở được gọi theo tên của hiđrocacbon tương ứng (hiđrua nền) với tiếp đầu ngữ là axit và tiếp vĩ ngữ là oic (đối với axit monocacboxylic) và đioic (đối với axit đicacboxylic). Thí dụ :

$HCOOH$ — Axit metanoic

CH_3-COOH — Axit etanoic

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$ — Axit 2-metylbutanoic

$HOOC-COOH$ — Axit etanđioic

$HOOC(CH_2)_6COOH$ — Axit octađioic

$CH_2=CH-CH(CH_3)-COOH$ — Axit 2-metylbut-3-enoic

$CH_3-CH=CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ — Axit 2-aminohex-4-enoic

$HC\equiv C-C\equiv C-CH_2-COOH$ — Axit hexa-3,5-điinoic

+ Khi trong phân tử có hai hay nhiều nhóm chức khác nhau thì thứ tự ưu tiên sẽ như sau : $-COOH > -SO_3H > -SO_2NH_2, -SO_2R > -CONH_2, -CN, -COOR > -CHO$

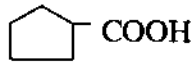
Các nhóm khác được coi là nhóm thế.

Thí dụ: $H_2N(CH_2)_6COOH$ — Axit 7-aminoheptanoic

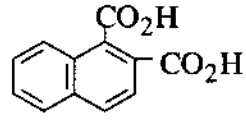
$CH_3(CH_2)_2-CH(CO-CH_3)-CH_2CH_2COOH$ — Axit 4-axetylheptanoic

+ Khi nhóm cacboxyl (-COOH) được coi là nhóm thế của hiđrocacbon thì nhóm cacboxyl có thể đọc là cacboxi hoặc đọc tên của hiđrocacbon với tiếp đầu ngữ là axit và tiếp vĩ ngữ là cacboxylic, đicacboxylic hay tricacboxylic (tên hiđrocacbon hay hiđrua nền không tính đến nguyên tử cacbon trong nhóm cacboxyl).

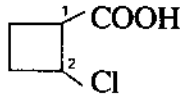
Thí dụ :



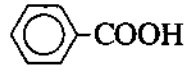
Axit xiclopentancacboxylic



Axit naphtalen-1,2-đicacboxylic



Axit 2-cloxiclobutancacboxylic



Axit benzencacboxylic

CH_3COOH

Axit metancacboxylic

$$HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{}{\overset{CH_2COOH}{\overset{|}{CH}}}-CH_2-COOH$$

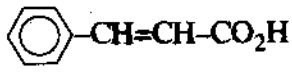
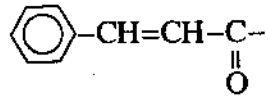
Axit 3-(cacboximetyl)heptanđioic

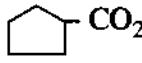
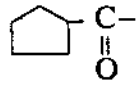
+ Tên của nhóm axyl $(R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-)$ hay aroyl $(Ar-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-)$

Nhóm cacboxyl (-COOH) khi bỏ bớt nhóm -OH, ta có nhóm aroyl $(Ar-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-)$, axyl $(R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-)$. Tên của nhóm này được hình thành bằng cách đổi "axit...-ic" thành "...-yl", "axit... -oic" thành "...-oyl" và "axit... cacboxylic" thành "... cacbonyl". Có trường hợp ngoại lệ ở axit acrylic và axit xinamic,...

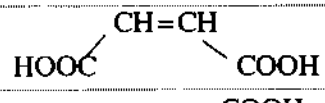
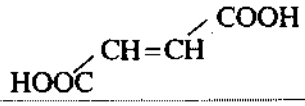
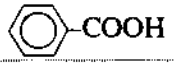
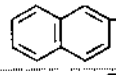
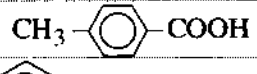
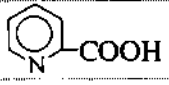
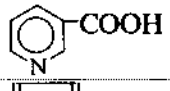
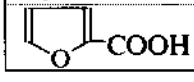
Thí dụ :

Axit axetic,	$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$	→	$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$	Axetyl
Axit fomic,	$H-COOH$	→	$H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$	Fomyl
Axit benzoic,	C_6H_5COOH	→	$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$	Benzoyl
Axit acrylic,	$CH_2=CH-CO_2H$	→	$CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$	Acryloyl

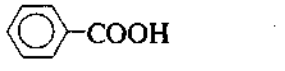
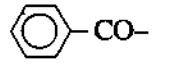
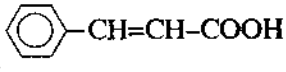
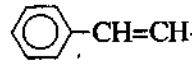
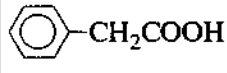
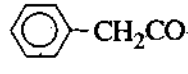
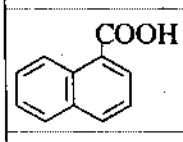
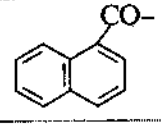
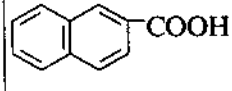
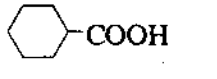
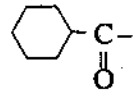
Axit xinamic,  →  Xinamoyl

Axit xiclopentan--cacboxylic  →  Xiclopentan--cacbonyl

***Bảng XII-1.* Tên gọi của một số axit cacboxylic**

Công thức	*Tên thông thường* *Axit + ... -ic*	*Tên IUPAC* *Axit + hiđrua nền + oic hay* *Axit + hiđrua nền + cacboxylic*
HCOOH	Axit fomic	Axit metanoic
CH_3COOH	" axetic	" etanoic
CH_3CH_2COOH	" propionic	" propanoic
$CH_3CH_2CH_2COOH$	" butiric	" butanoic
$(CH_3)_2CHCOOH$	" isobutiric	" 2-metylpropanoic
$CH_3(CH_2)_3COOH$	" valeric	" pentanoic
$CH_2=CH-COOH$	" acrylic	" propenoic
$HC\equiv C-COOH$	" propiolic	" propinoic
$CH_2=CH-CH_2-COOH$	" vinylaxetic	" but-3-enoic
$CH_3-CH=CH-COOH$	" crotonic	" but-2-enoic
$CH_2=C(CH_3)-COOH$	" metacrylic	" 2-metylpropenoic
	" maleic	" *cis*-butenđioic
	" fumaric	" *trans*-butenđioic
HOOC–COOH	" oxalic	" etanđioic
$HOOC-CH_2-COOH$	" malonic	" propanđioic
$HOOC(CH_2)_2COOH$	" sucxinic	" butanđioic
	" benzoic	" benzencacboxylic
	" β-naphtoic	" naphtalencacboxylic
	" *p*-toluic	" 4-metylbenzencacboxylic
	" picolic	" piriđin-2-cacboxylic
	" nicotinic	" piriđin-3-cacboxylic
	" furoic	" furan-2-cacboxylic

Bảng XII-2. **Tên thông thường của một số axit cacboxylic và nhóm axyl hay aroyl của chúng**

Công thức	*Tên Axit + ...*	*Nhóm axyl hay aroyl*	*Tên*
HCOOH	Axit fomic	HCO–	fomyl
CH_3COOH	" axetic	CH_3CO–	axetyl
CH_3CH_2COOH	" propionic	CH_3CH_2CO–	propionyl
$CH_3CH_2CH_2COOH$	" n-butiric	$CH_3CH_2CH_2CO$–	n–butiryl
$(CH_3)_2CHCOOH$	" isobutiric	$(CH_3)_2CHCO$–	isobutiryl
$CH_3(CH_2)_3COOH$	" valeric	$CH_3(CH_2)_3CO$–	n-valeryl
$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	" isovaleric	$(CH_3)_2CHCH_2CO$–	isovaleryl
$(CH_3)_3CCOOH$	" pivalic	$(CH_3)_3CCO$–	pivalyl
CH_2=CH–COOH	" acrylic	CH_2=CH–CO–	acryloyl
	" benzoic		benzoyl
	" xinamic		xinamoyl
	" phenylaxetic		phenylaxetyl
	" α-naphtoic		α-naphtoyl
	" β-naphtoic	β–$C_{10}H_7CO$–	β-naphtoyl
$HOOCCH_2COOH$	" malonic	–$OCCH_2CO$–	malonyl
	" xiclohexan--cacboxylic		xiclohexan--cacbonyl

II - PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

1. Oxi hoá các hợp chất hữu cơ

Axit cacboxylic có thể thu được bằng phương pháp oxi hoá các hợp chất hữu cơ, như hiđrocacbon (ankan, xicloankan, anken, đien, ankin, aren...), ancol, anđehit và xeton.

a) Oxi hoá ankan

Ankan bị oxi hoá bằng oxi không khí với chất xúc tác là muối mangan ở nhiệt độ 100°C :

$$R-CH_3 \xrightarrow{[O]} RCH_2OH \xrightarrow{[O]} RCHO \xrightarrow{[O]} RCOOH$$

Các ankan mạch dài (đến 30C) bị oxi hoá gẫy mạch thành các axit cacboxylic mạch ngắn (từ 2C đến 22C).

$$RCH_2CH_2R' \xrightarrow{[O]} RCOOH + R'COOH$$

Phản ứng oxi hoá ankan được áp dụng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất xà phòng. Xà phòng là muối Na hay K của các axit béo cao (từ 10 đến 20C).

b) Oxi hoá anken

Các anken bị oxi hoá làm đứt liên kết đôi tạo ra một hỗn hợp axit cacboxylic hoặc xeton.

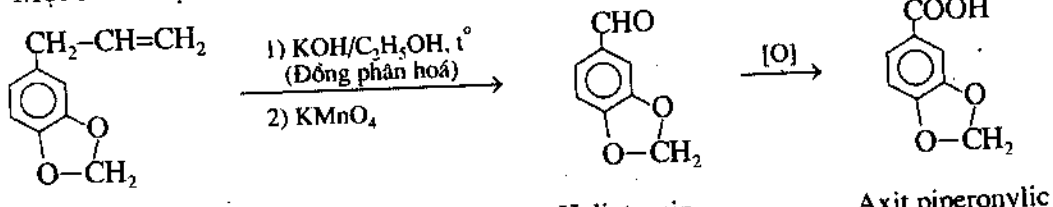
$$RCH=CHR' \xrightarrow{[O]} RCOOH + R'COOH$$

Chất oxi hoá thường dùng là hỗn hợp sunfocromic ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ đặc) hoặc hỗn hợp sunfopemanganat ($KMnO_4 + H_2SO_4$).

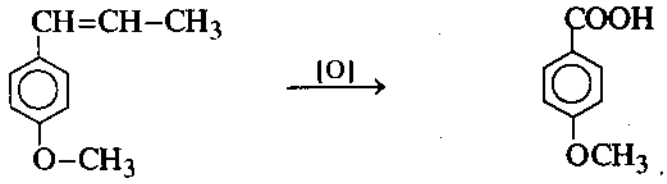
Thí dụ :

$$CH_3CH=C(CH_3)_2 \xrightarrow{[O]} CH_3COOH + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Một số thí dụ khác :



Safrol (trong dầu xá xị) — Heliotropin — Axit piperonylic

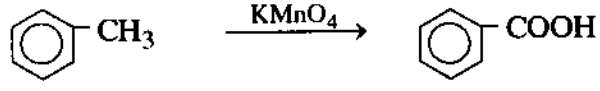


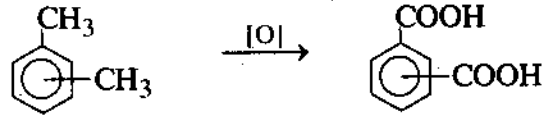
Anetol (trong dầu hồi) — Axit anicovic

$$CH_3CH{=}C(C_6H_5)_2 \xrightarrow{CrO_3} CH_3COOH + (C_6H_5)_2C{=}O$$

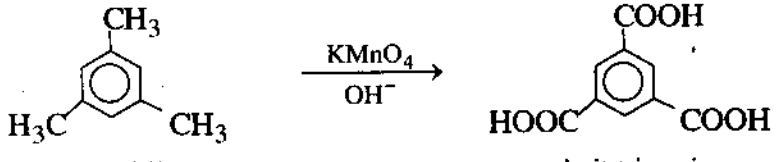
c) Oxi hoá hiđrocacbon thơm

Các ankylaren, ankenylaren dễ bị oxi hoá tạo ra axit cacboxylic. Thí dụ :

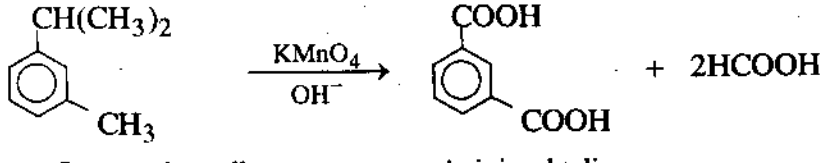




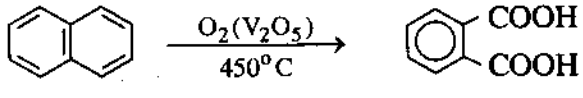
(*o, m, p*)-Xilen — Axit benzenđicacboxylic (axit phtalic, axit isophtalic, axit terephtalic)



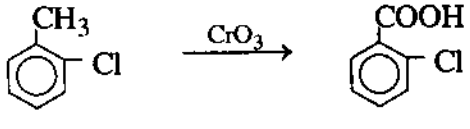
Mesitilen — Axit trimesic

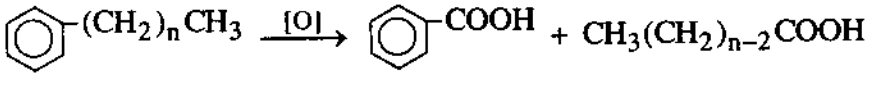


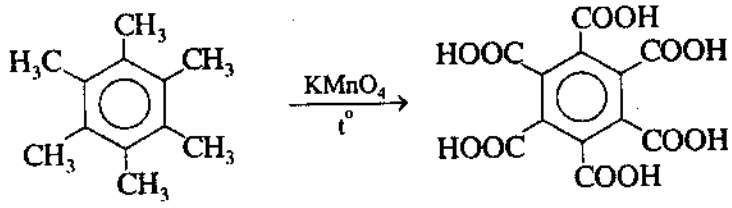
m-Isopropylmetylbenzen — Axit isophtalic



Naphtalen — Axit phtalic







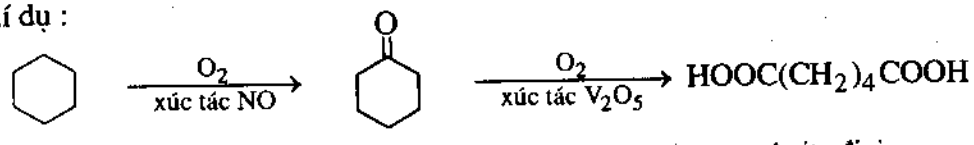
1,2,3,4,5,6-Hexametylbenzen Axit benzen-1,2,3,4,5,6-hexacacboxylic

Ankylbenzen dù có số nguyên tử C lớn, nhưng chỉ nguyên tử C ở bên cạnh nhân thơm mới bị oxi hoá để tạo ra axit thơm.

d) Oxi hoá xicloankan

Xicloankan bị oxi hoá bởi oxi không khí cũng cho sản phẩm là axit cacboxylic.

Thí dụ :



Xiclohexan Xiclohexanon Axit ađipic

e) Oxi hoá ancol

Các ancol bị oxi hoá theo nhiều hướng khác nhau : Ancol bậc I bị oxi hoá thành anđehit và anđehit lại bị oxi hoá thành axit giữ nguyên mạch cacbon.

$$RCH_2OH \xrightarrow{[O]} RCHO \xrightarrow{[O]} RCOOH$$

Ancol bậc II bị oxi hoá thành xeton.

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-OH \xrightarrow{[O]} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O$$

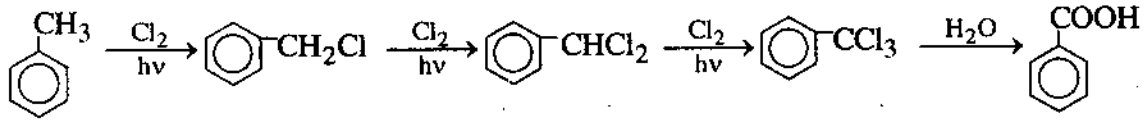
Xeton chỉ bị oxi hoá khi dùng tác nhân oxi hoá mạnh và đun nóng. Mạch cacbon của xeton bị gãy ở hai bên của nhóm cacbonyl và cho một hỗn hợp axit.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{a}{\downarrow}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}\overset{b}{\downarrow}-CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} \begin{cases} \xrightarrow{a} CH_3CH_2CH_2COOH + CH_3CH_2COOH \\ \xrightarrow{b} CH_3(CH_2)_3COOH + CH_3COOH \end{cases}$$

2. Phản ứng thuỷ phân

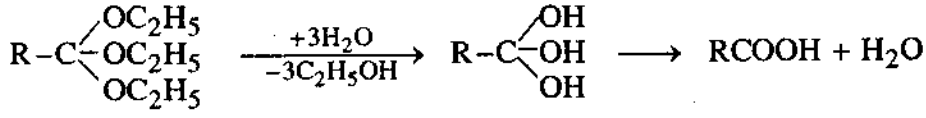
a) Thuỷ phân các dẫn xuất gem-trihalogen trong dung dịch kiềm đặc, đun nóng.

$$RCCl_3 + 3NaOH \xrightarrow{t^o} RCOOH + 3NaCl + H_2O$$



Toluen Benzyl clorua Benzal clorua Benzo clorua Axit benzoic

Tương tự, có thể thuỷ phân dẫn xuất của axit octofomiat.



b) Thuỷ phân các nitrin

Thuỷ phân các nitrin bằng axit hay bazơ sẽ thu được axit cacboxylic. Thí dụ :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CN + 2H_2O \xrightarrow{HCl} CH_3CH_2CH_2CH_2COOH + NH_4Cl$$

Các nitrin mạch hở thường được điều chế từ dẫn xuất halogen và muối xianua (KCN).

Thí dụ :

$$HC{\equiv}CNa + Br(CH_2)_3Cl \xrightarrow{NH_3} HC{\equiv}C(CH_2)_3Cl + NaBr$$

$$Cl(CH_2)_3C{\equiv}CH \xrightarrow{NaNH_2,\ NH_3} Cl(CH_2)_3C{\equiv}CNa \xrightarrow{Br(CH_2)_3Cl}$$

$$\longrightarrow Cl(CH_2)_3C{\equiv}C(CH_2)_3Cl \xrightarrow[\text{axeton, cất hồi lưu}]{2KCN} NC(CH_2)_3C{\equiv}C(CH_2)_3CN$$

$$\xrightarrow[\text{cất hồi lưu}]{H_2SO_4,\ H_2O} HOOC(CH_2)_3C{\equiv}C(CH_2)_3COOH$$

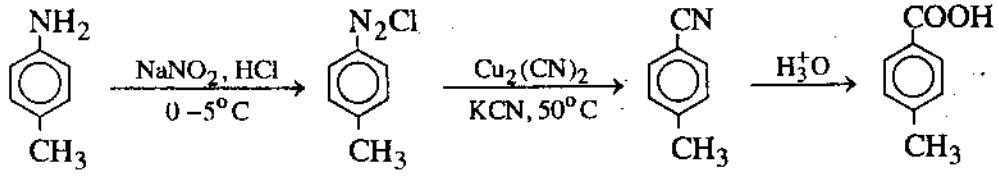
Axit đeka-5-in-1,10-đioic

Phản ứng ở dạng tổng quát :

$$RHal \xrightarrow[-KHal]{KCN} RCN \xrightarrow[-NH_4^+]{H_3^+O} RCOOH$$

Đối với các nitrin thơm, giai đoạn đầu không thể áp dụng phương pháp trên mà phải đi qua muối aryl điazoni.

Thí dụ :

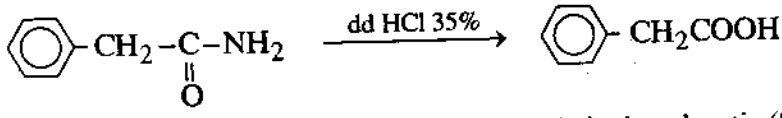


p-Metylbenzonitrin (70%)

c) Thuỷ phân các dẫn xuất của axit :

(Z : Hal, R'O, NH_2, RCOO)

Thí dụ :

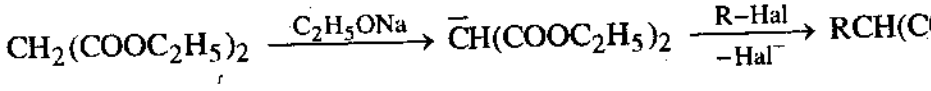


Phenyl axetamit — Axit phenylaxetic (80%)

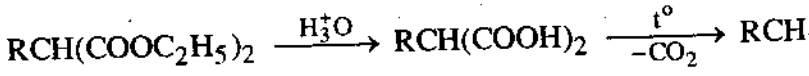
3. Tổng hợp axit cacboxylic qua este malonat, xianoaxetat và este axetoaxetat

a) Tổng hợp từ este malonat $CH_2(COOC_2H_5)_2$

Phản ứng ankyl hoá este malonat tiến hành trong môi trường kiềm. Do ảnh hưởng của hai nhóm cacboxylat trong este mà nguyên tử hiđro ở vị trí α rất linh động. Trong môi trường kiềm, nó biến thành cacbanion và tác dụng với ankyl halogenua.



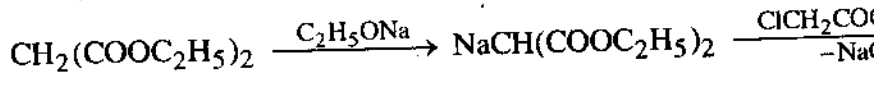
Các este ankyl malonat dễ bị thuỷ phân, rồi bị đecacboxyl hoá bởi nhiệt.

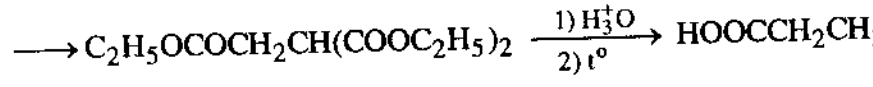


Axit monocacboxylic tạo ra sẽ tăng 2 cacbon so với gốc ankyl halogenua.

Phương pháp này cũng có thể tổng hợp được axit đicacboxylic.

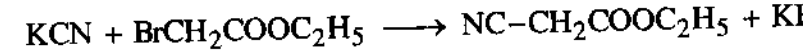
Thí dụ :





Axit sucxinic

b) Từ xianoaxetat, axit xianoaxetic hay axit malonic



Tương tự với este malonat :

$$RHal + N{\equiv}C{-}CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} NC{-}\underset{\underset{R}{|}}{C}HCOOC_2H_5 \xrightarrow{H^+ \text{ hay } OH^-}$$

$$\longrightarrow RCH\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix} \xrightarrow{-CO_2} RCH_2COOH$$

$$CH_3CH{=}CH{-}CHO + CH_2(COOH)_2 \xrightarrow[-CO_2,\,-H_2O]{\text{piriđin, } 100^\circ C} \underset{(30\%)}{CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH}$$

(Phản ứng Doebner)

c) Từ este axetoaxetat : $CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}COOR$

Phản ứng xảy ra tương tự este malonat.

$$R'Hal + CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2COOR \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{R'}{|}}{C}HCOOR \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[2)\,H^+]{1)\,OH^-} R'CH_2COOH$$

Bảng XII-3. **Các hợp chất cơ sở để tạo ra cacbanion cho phản ứng ankyl hoá**

$CH_2\begin{matrix}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{matrix}$	$CH_2\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown COOR\end{matrix}$	$CH_2\begin{matrix}\diagup COCH_3\\ \diagdown COCH_3\end{matrix}$	$CH_2\begin{matrix}\diagup COCH_3\\ \diagdown COOR\end{matrix}$	$CH_2\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown COOR\end{matrix}$
Este malonic	Este xianoaxetat	Axetylaxeton	Este axetoaxetic	Este nitroaxetic
$CH_2\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown CN\end{matrix}$	$\begin{matrix}R\diagdown\\ CH_2\diagdown\end{matrix}SO_2\diagdown C{=}O$, $\left.\begin{matrix}R'\\ R'O\end{matrix}\right\}\diagdown$	$\begin{matrix}R\diagdown\\ CH_2\diagdown\end{matrix}C{=}O$, $\diagdown COOR'$	$\begin{matrix}R\diagdown\\ CH_2\diagdown\end{matrix}C{=}O$, $\diagdown C{=}O$, R'	$\begin{matrix}R\diagdown\\ CH_2\diagdown\end{matrix}C{=}O$, $\diagdown CHO$
Malononitrin	β-Xetosunfon và Sunfon-Este	Este β-xeto-	β-Đixeton	β-Andehit-xeton

4. Phương pháp cacboxylic hoá và cacbonyl hoá một số hợp chất hữu cơ

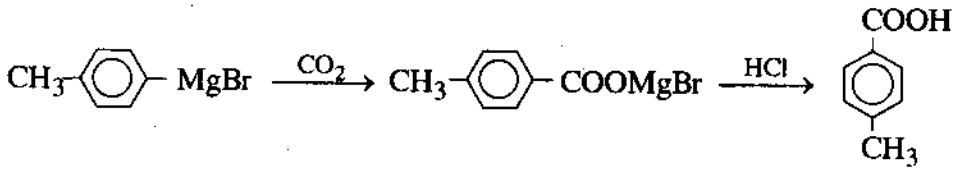
Đây là phương pháp đưa nhóm cacboxyl (–COOH) và cacbonyl ($>$C=O) vào phân tử hợp chất hữu cơ để tạo ra axit cacboxylic.

a) Cacboxyl hoá hợp chất cơ – kim

Khi cho cacbonic (CO_2) tác dụng với hợp chất cơ – kim, sau đó thuỷ phân ta được axit cacboxylic có số nguyên tử cacbon tăng thêm 1 so với hợp chất cơ – kim ban đầu :

$$RMgHal \xrightarrow{CO_2} R-COOMgHal \xrightarrow{HCl} RCOOH + Mg\begin{cases}Cl\\Hal\end{cases}$$

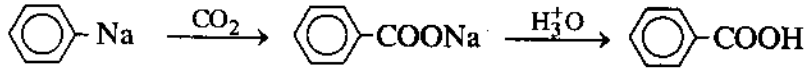
Thí dụ :



Axit *p*-toluic
(hiệu suất 90%)

Hoặc :

$$CH_3Li \xrightarrow{CO_2} CH_3COOLi \xrightarrow[H_2O]{HCl} CH_3COOH + LiOH$$



b) Phản ứng cacboxyl hoá anken (phương pháp Reppe)

Cacbon monooxit (CO) cộng hợp vào anken nhờ xúc tác niken cacbonyl, $Ni(CO)_4$, sau đó thuỷ phân cho axit cacboxylic :

$$CH_2{=}CH_2 + CO \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ Ni(CO)_4} CH_3CH_2COOH$$

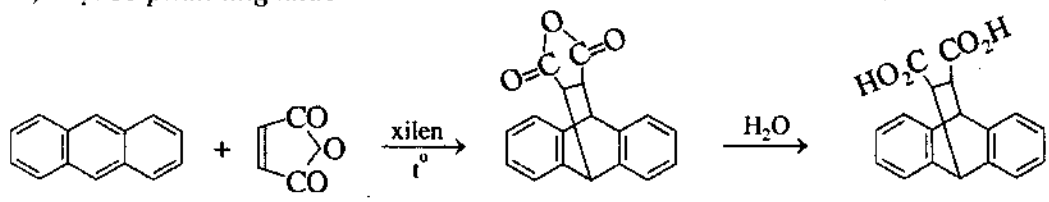
Phản ứng xảy ra qua 2 giai đoạn như sau :

$$CH_2{=}CH_2 + CO \xrightarrow[(1)]{Ni(CO)_4} \left[\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ O \end{array}\right] \xrightarrow[(2)]{H_2O} CH_3CH_2COOH$$

Nếu căn cứ vào giai đoạn (1), thì có thể cho đây là phản ứng cacbonyl hoá, nhưng dựa cả vào quá trình (1) và (2) thì là phản ứng cacboxyl hoá. Sau này phản ứng được cải tiến bằng cách cho cacbon monooxit tác dụng vào anken trong dung dịch axit sunfuric đặc. Axit tạo ra có cấu tạo nhánh :

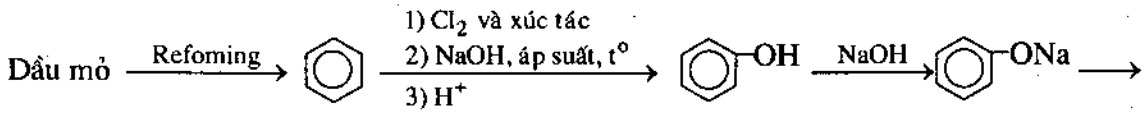
$$R-CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} R-\overset{+}{C}H-CH_3 \xrightarrow{CO+H_2O} R-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H-COOH + H^+$$

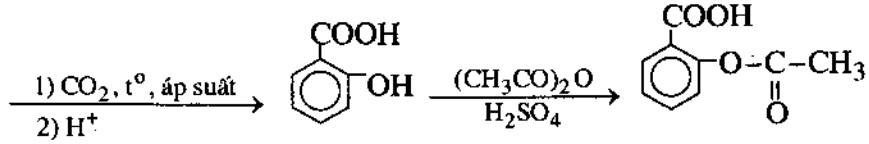
c) Một số phản ứng khác



Anthraxen Anhiđrit maleic Điaxit

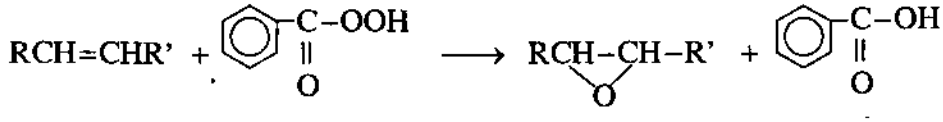
Điều chế aspirin từ dầu mỏ có thể đi qua một quy trình tổng hợp sau :





Axit salixylic Aspirin

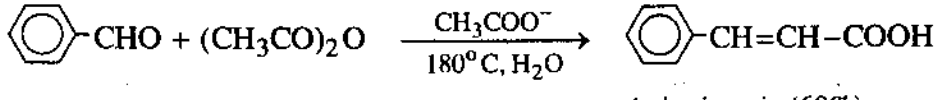
Để điều chế axit cacboxylic, người ta có thể cho peaxit tác dụng với hợp chất chưa no. Phản ứng Prilezaep (Prilechajew) :



Axit perbenzoic Axit benzoic

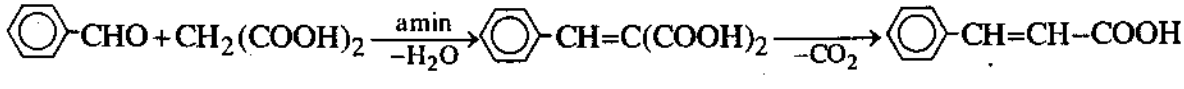
Ngoài ra có thể sử dụng phương pháp ngưng tụ để điều chế axit không no (phương pháp Peckin (Perkin) :

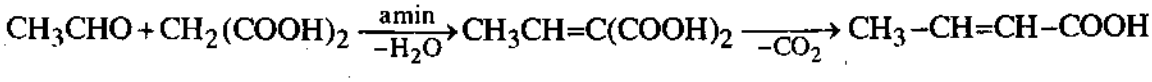
– Khi cho anđehit thơm tác dụng với anhiđrit axit béo và muối cacboxylat tương ứng của nó sẽ điều chế được axit. Thí dụ điều chế axit xinamic :



Axit xinamic (60%)

– Anđehit thơm hoặc anđehit béo ngưng tụ với hợp chất có nhóm metylen đã được hoạt hoá, như axit malonic $CH_2(COOH)_2$ hay dẫn xuất của nó $CH_2(COOR)_2$, có thể điều chế axit không no : Phương pháp Knovenagen (Knoevenagel).





d) Phương pháp cacbonyl hoá kiềm hoặc ancolat kim loại

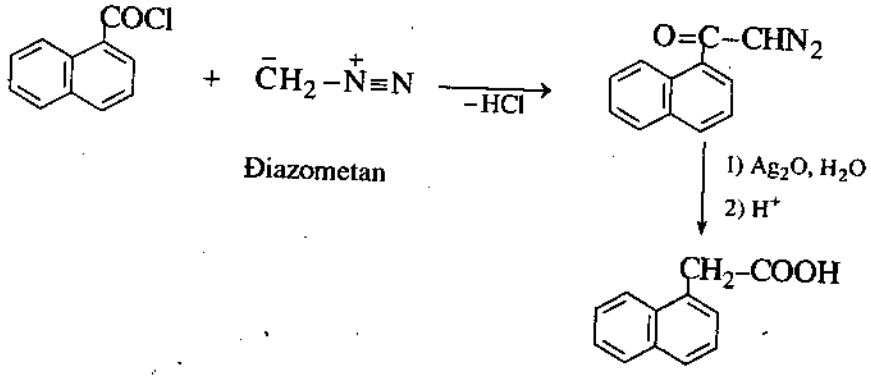
Cho cacbon monooxit (CO) tác dụng với kiềm hoặc với ancolat của kim loại kiềm ở khoảng nhiệt độ 120 – 130°C và áp suất 6 – 8 atm sẽ cho muối fomiat và muối của axit cacboxylic.

$$HONa + CO \xrightarrow{t^o, p} HCOONa \xrightarrow{H^+} HCOOH \quad (1)$$

$$RONa + CO \xrightarrow{t^o, p} RCOONa \xrightarrow{H^+} RCOOH \quad (2)$$

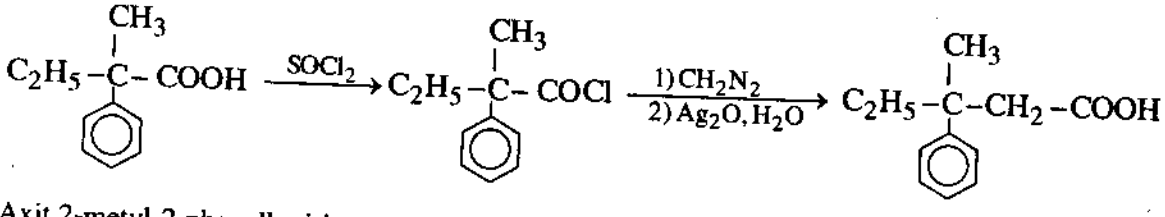
Phản ứng (1) được áp dụng trong công nghiệp để điều chế axit fomic.

5. Phương pháp điazometin hoá clorua axit



Axit α-naphtylaxetic (hiệu suất 45%)

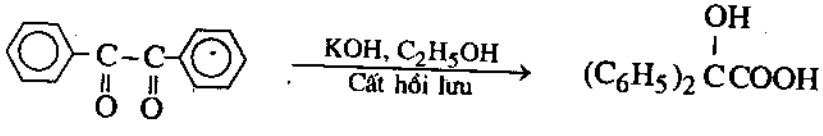
Nếu đi từ axit cacboxylic, bằng phương pháp này sẽ cho axit cacboxylic tăng 1 C so với axit cacboxylic đầu.



Axit 2-metyl-2-phenylbutiric

Axit 3-metyl-3-phenylvaleric (hiệu suất 52%)

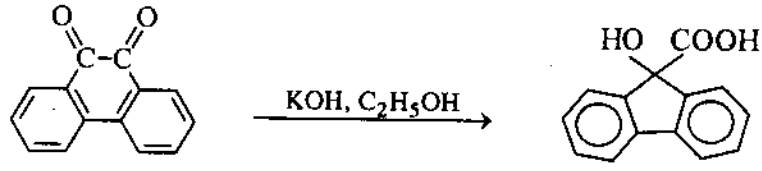
Ngoài ra, áp dụng phương pháp chuyển vị axit benzylic, một số hợp chất α-đixeton có thể chuyển hoá thành α-hiđroxiaxit nhờ xúc tác bazơ :



Benzil

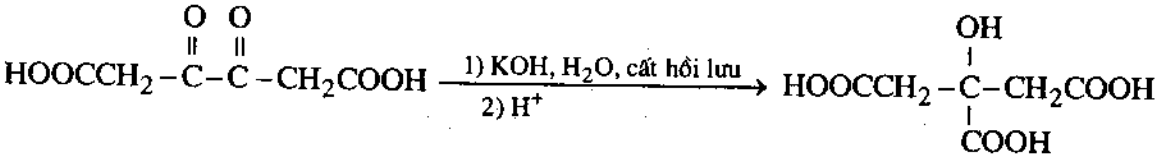
Axit benzilic

Thí dụ 1 :



9,10-Phenanthrenquinon — Axit 9-hiđroxi-9-florencacboxylic

Thí dụ 2 :



Axit xetopinic — Axit xitric

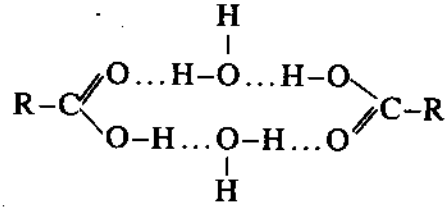
III - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. Tính chất vật lí thông thường

Ở điều kiện bình thường, các axit béo đầu dãy đồng đẳng là các chất lỏng, có mùi kích thích : Axit fomic có mùi hắc ; Axit axetic có mùi thơm, vị chua, tan tốt trong nước. Các axit béo đồng đẳng cao là những chất rắn, không tan trong nước. Các axit cacboxylic thơm cũng là các chất rắn, dễ thăng hoa.

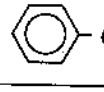
Khi tăng số nguyên tử cacbon trong mạch của axit cacboxylic, độ tan trong nước giảm nhưng hợp chất lại dễ tan trong các dung môi hữu cơ. Độ tan trong nước giảm vì gốc hiđrocacbon tăng làm tăng tính chất kị nước của chúng.

Khả năng tan trong nước của axit cacboxylic tốt hơn ancol có cùng số nguyên tử C, nhất là các axit béo thấp phân tử vì có thể tạo liên kết hiđro bền hơn.

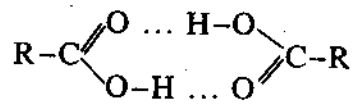


Axit cacboxylic tạo được liên kết hiđro mạnh hơn ancol vì nhóm O–H trong nhóm cacboxyl phân cực nhiều hơn. Mặt khác, axit cacboxylic có khả năng tạo liên kết hiđro với nguyên tử oxi âm điện lớn của lưỡng cực cacbonyl hơn là với oxi của nhóm hiđroxyl khác.

Bảng XII.4. Tính chất vật lí của một số axit cacboxylic

Tên axit	*Công thức*	*Nhiệt độ nóng chảy (^oC)*	*Nhiệt độ sôi (^oC)*	*pK_a*	*Tỉ khối*
Axit fomic	HCOOH	8,40	101	3,77	1,22
" axetic	CH_3COOH	17,00	118	4,76	1,05
" propionic	CH_3CH_2COOH	– 22,00	141	4,88	0,99
" n-butiric	$CH_3(CH_2)_2COOH$	– 5,00	163	4,82	0,96
" isobutiric	$(CH_3)_2CHCOOH$	– 47,00	154	4,85	0,95
" n-valeric	$CH_3(CH_2)_3COOH$	– 35,00	187	4,86	0,94
" caproic	$CH_3(CH_2)_4COOH$	– 2,00	205	4,85	0,93
" glicolic	$HO–CH_2–COOH$	79,00	–	3,90	–
" lactic	$CH_3CH(OH)COOH$	17,00	122	3,87	1,25
" acrylic	$CH_2=CH–COOH$	13,00	141	4,26	–
" oxalic	HOOC–COOH	180,00	–	1,27	1,90
" malonic	$HOOCCH_2COOH$	135,00	–	2,85	–
" sucxinic	$HOOC(CH_2)_2COOH$	183,00	–	4,21	–
" glutaric	$HOOC(CH_2)_3COOH$	98,00	303	4,33	–
" adipic	$HOOC(CH_2)_4COOH$	153,00	338	4,43	–
" tactric	$HOOCCH(OH)CH(OH)CO_2H$	174,00	–	3,02	–
" maleic	HOOCCH=CH–COOH (*cis*)	130,00	–	1,91	–
" fumaric	HOOCCH=CH–COOH (*trans*)	270,00	–	3,10	–
" benzoic	COOH	122,00	249	4,20	1,31
" phtalic	COOH COOH	206–208	–	2,95	1,59
" salixylic	COOH OH	158	256	2,94	1,44
" anthranilic	COOH NH_2	147	–	4,8	–
" xinamic	 CH=CH – CO_2H (*trans*)	133	300	4,43	–

Các axit cacboxylic ở dạng lỏng và rắn phần lớn tồn tại dưới dạng đime vòng do tạo liên kết hiđro.

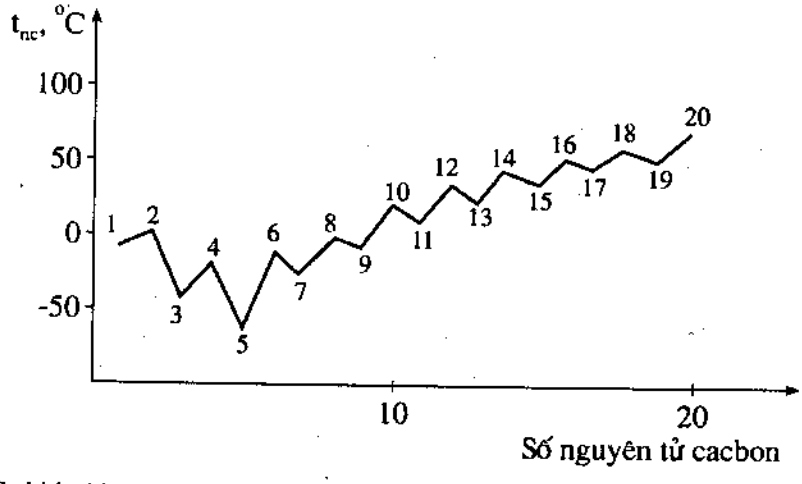


Ở trạng thái hơi và trong dung dịch loãng, dạng đime vòng vẫn tồn tại.

Các axit cacboxylic có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao hơn hẳn so với ancol và dẫn xuất halogen. Điều đó phụ thuộc vào mức độ tạo liên kết hiđro.

Nhiệt độ sôi của các axit cacboxylic mạch hở, no tăng dần theo số lượng nguyên tử cacbon, nhưng nhiệt độ nóng chảy của chúng lại có một số điểm đặc biệt vì chúng có cấu tạo tinh thể khác nhau.

Khi mạch cacbon trong phân tử axit cacboxylic tăng thì nhiệt độ nóng chảy tăng nhưng các đồng đẳng có số nguyên tử cacbon chẵn trong mạch có nhiệt độ nóng chảy cao hơn các đồng đẳng có số nguyên tử cacbon lẻ đứng trước và sau (xem bảng XII.4 và hình XII.1)



Hình XII.1. Sự biến thiên nhiệt độ nóng chảy của dãy đồng đẳng axit monocacboxylic no, mạch hở

2. Tính chất phổ

a) Phổ hồng ngoại (IR) :

– Dao động hoá trị, ν_{OH} có liên kết hiđro : 3300 – 2500 cm^{-1}. (Dao động hoá trị của nhóm –OH trong ancol, phenol có liên kết hiđro : 3600 – 3200 cm^{-1}, còn dao động hoá trị của nhóm –OH tự do là 3650 – 3590 cm^{-1}).

– Dao động hoá trị của nhóm $>$ C=O trong nhóm cacboxyl –COOH ở axit no là 1725 – 1700 cm^{-1}, ở α, β– chưa no là 1715 – 1690 cm^{-1}, ở axit cacboxylic có gốc aryl

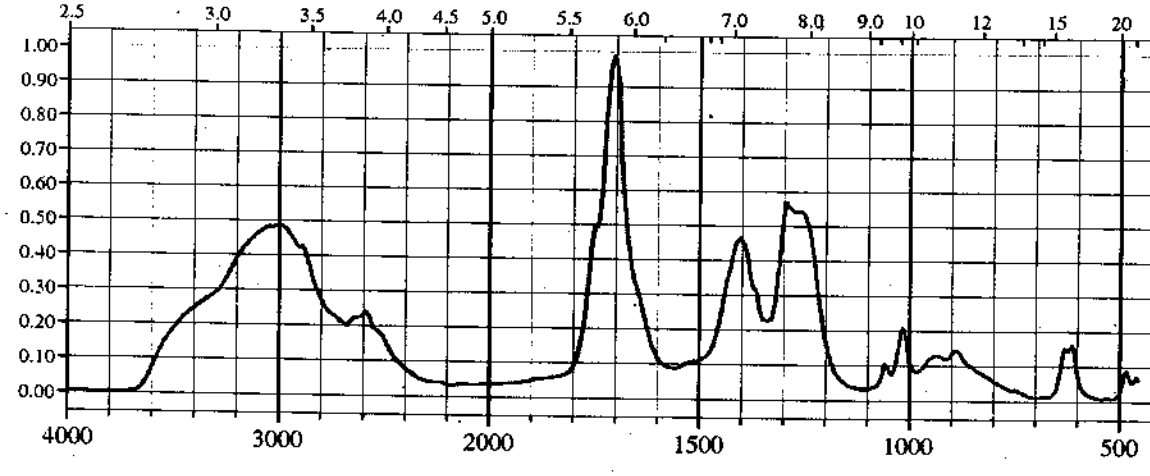
là 1700 - 1680 cm^{-1}, axit có α-halogen là 1740 - 1720 cm^{-1}. Dao động hoá trị của nhóm $>$C=O tự do ở vùng 1780 cm^{-1} nhưng hiếm khi quan sát thấy.

b) Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR

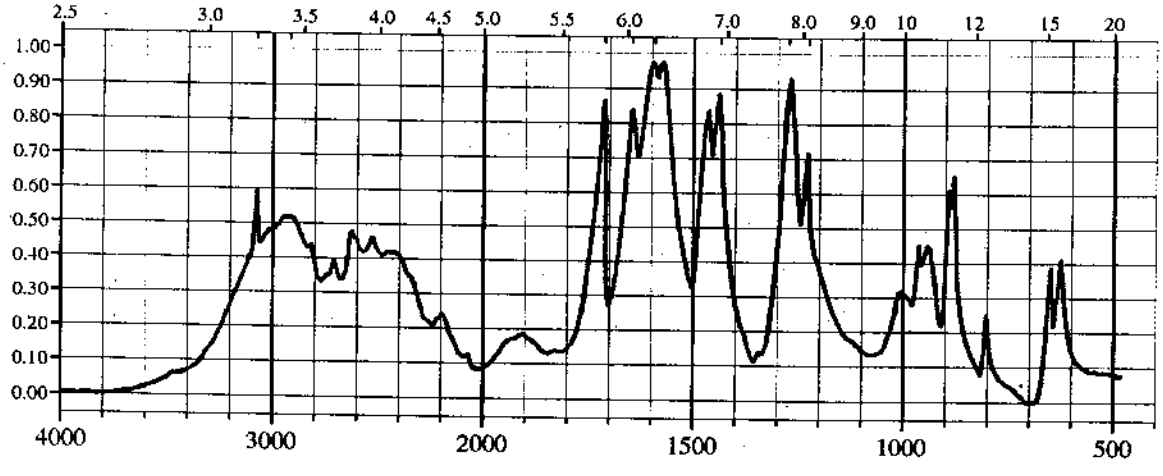
Độ chuyển dịch hoá học δ của proton trong nhóm cacboxyl –COOH là từ 9 - 13 ppm. (Trong khi đó δ của ancol là 0,5 - 4,5 ppm, phenol là 4,5 - 10 ppm, ArSH là 3 - 4 ppm, RSH là 1 - 2 ppm, $RCONH_2$ và RCONHR là 5 - 12 ppm ...)

Hình XI1.2. Phổ IR của một số hợp chất

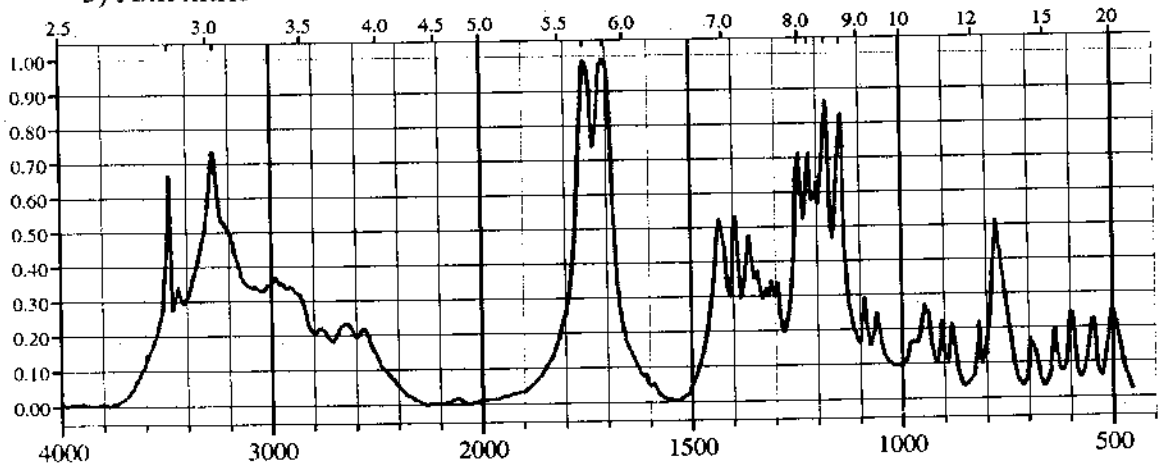
1) Axit axetic



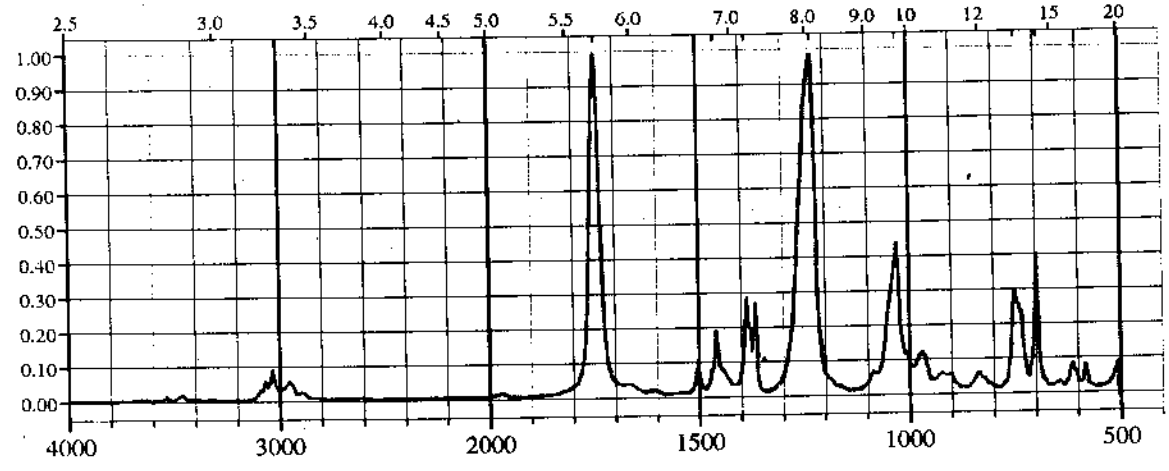
2) Axit maleic



3) Axit xitric



4) Benzyl axetat



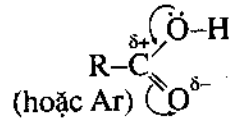
IV - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Trước khi khảo sát tính chất hoá học của axit cacboxylic, chúng ta hãy phân tích đặc điểm cấu tạo của nhóm chức đặc trưng cho axit cacboxylic, nhóm cacboxyl $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-H$. Trên cơ sở đó dẫn đến các trung tâm phản ứng của chúng.

Nhóm cacboxyl -COOH ($-CO_2H$ hay $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$ là) sự tổ hợp giữa nhóm cacbonyl $>C=O$ của hợp chất oxo và nhóm hiđroxyl -OH của ancol hay phenol.

Sự tổ hợp đó không phải là sự cộng tính đơn giản mà thực tế hai nhóm chức này đã ảnh hưởng tương hỗ lẫn nhau, chúng không còn giữ được tính chất của hai nhóm riêng rẽ đó một cách nguyên vẹn.

Sự tổ hợp của hai nhóm làm xuất hiện hiệu ứng liên hợp giữa các electron tự do của oxi trong nhóm OH với các electron trong liên kết đôi của nhóm cacbonyl $>C=O$.

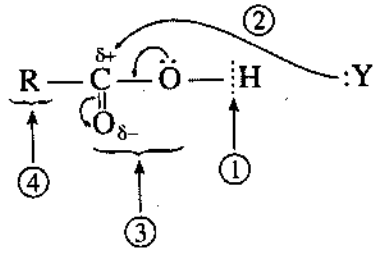


Kết quả là điện tích dương (δ^+) ở nguyên tử cacbon – cacbonyl giảm ($>C^{\delta+}=O^{\delta-}$) và khả năng phản ứng A_N cũng giảm so với hợp chất oxo. Mật độ electron ở nguyên tử oxi của nhóm –OH cũng giảm và nguyên tử hiđro dễ tách ra hơn so với ở ancol.

Nhóm cacboxyl còn gây ảnh hưởng đến gốc hiđrocacbon R hay Ar (trừ axit fomic là H).

Gốc hiđrocacbon có thể là béo hoặc thơm, có thể là no hoặc chưa no và có các phản ứng của gốc hiđrocacbon. Do ảnh hưởng của nhóm cacboxyl, nếu gốc R là ankyl thì H_α sẽ linh động, tiếp theo là H_β, H_γ..., nếu gốc hiđrocacbon là thơm (Ar) thì phản ứng thế electrophin vào nhân sẽ định hướng vào vị trí *meta*.

Dựa vào đặc điểm cấu tạo trên, ta thấy axit cacboxylic có 4 trung tâm phản ứng :



– Phản ứng làm đứt liên kết O–H.

– Phản ứng vào nhóm cacbonyl.

– Phản ứng đecacboxyl hoá.

– Phản ứng ở gốc hiđrocacbon.

1. Tính axit của axit cacboxylic

a) Nguyên nhân của sự phân li axit

So với các axit vô cơ mạnh như axit clohiđric HCl, axit sunfuric H_2SO_4, axit nitric HNO_3 thì axit cacboxylic là những axit yếu. Trong nước, axit cacboxylic phân li tương đối yếu theo phương trình :

$$RCOOH + H_2O \overset{K}{\rightleftharpoons} RCOO^- + H_3^+O$$

Dựa vào định luật tác dụng khối lượng đối với dung dịch loãng, ta có :

$$K = \frac{[RCOO^-][H_3^+O]}{[RCOOH][H_2O]}$$

Với K là hằng số cân bằng của axit. Đối với dung dịch rất loãng, nồng độ nước trong biểu thức trên là một hằng số, ta có :

$$K[H_2O] = \frac{[RCOO^-][H_3^+O]}{[RCOOH]} = K_a$$

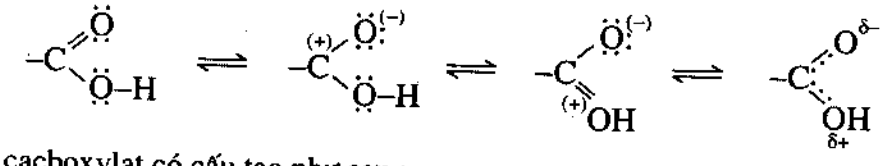
K_a là hằng số ion hoá, hằng số phân li của axit cacboxylic. K_a là một đại lượng để đo lực axit, nó phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ và đặc tính của axit.

Đối với axit cacboxylic, K_a vào khoảng 10^{-5}. Ngoài K_a, người ta còn dùng $pK_a = -lgK_a$. K_a càng lớn thì tính axit càng mạnh, pK_a càng lớn thì tính axit càng yếu và ngược lại. Đối với axit axetic CH_3COOH ta có :

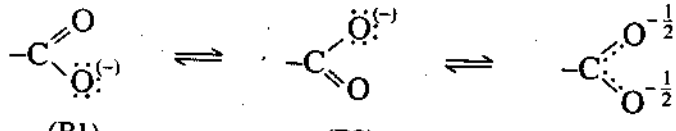
$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3^+O]}{[CH_3COOH]} = 1,75.10^{-5}$$

và $pK_a = -\lg(1,75.10^{-5}) = 4,76$.

Nhóm cacboxyl trong axit cacboxylic có cấu tạo như sau :



và anion cacboxylat có cấu tạo như sau :



(B1) (B2) (B3)

Anion cacboxylat bền hơn axit cacboxylic.

Hai liên kết C–O trong anion cacboxylat hoàn toàn tương đương (độ dài liên kết C–O vào khoảng 1,27Å, và đều mang điện tích là $-\frac{1}{2}$).

Khi khảo sát quang phổ IR của anion cacboxylat không thấy xuất hiện vạch dao động của liên kết C=O (khoảng từ 1740 - 1650 cm^{-1}) mà xuất hiện hai vạch ở vùng 1610 - 1550 cm^{-1} và 1400 - 1300 cm^{-1} ứng với dao động của nhóm $-COO^-$.

Rõ ràng ion cacboxylat được bền hoá bởi cấu tạo B3. Anion này có độ bền cao hơn anion RO^- của ancol, điều đó là cơ sở để giải thích tại sao axit cacboxylic lại có tính axit lớn hơn ancol. Mặc dù axit cacboxylic là axit yếu, nhưng nó vẫn mang đầy đủ tính chất của một axit. Thí dụ các axit cacboxylic làm đỏ quỳ tím, tác dụng với muối của axit hoạt động kém hơn, tác dụng với các kim loại đứng trước hiđro trong dãy hoạt động hoá học, tác dụng với bazơ kiềm. Đồng thời nó cũng bị axit mạnh hơn đẩy ra khỏi muối.

b) Ảnh hưởng của cấu tạo gốc hiđrocacbon

Tính axit của axit cacboxylic phụ thuộc rất nhiều vào hiệu ứng electron của gốc hiđrocacbon. Gốc hiđrocacbon càng hút electron thì liên kết O–H càng dễ tách và ion cacboxylat sinh ra càng bền, K_a càng tăng lên. Ngược lại, nếu gốc hiđrocacbon đẩy electron thì O–H càng phân li kém, ion cacboxylat càng kém bền và K_a càng giảm.

Dung môi sẽ hoạt hoá các ion phân li ra, nên có ảnh hưởng lớn tới K_a của axit (xem bảng XII.5).

***Bảng XII-5.* Ảnh hưởng của dung môi đến sự phân li axit axetic ở 25°C**

Dung môi	K_a	pK_a
H_2O	$1,75 \times 10^{-5}$	4,76
20% đioxan – 80% H_2O	$5,11 \times 10^{-6}$	5,29
45% đioxan – 55% H_2O	$4,93 \times 10^{-7}$	6,31
70% đioxan – 30% H_2O	$4,78 \times 10^{-9}$	8,32
82% đioxan – 18% H_2O	$7,24 \times 10^{-11}$	10,14
10% metanol – 90% H_2O	$1,25 \times 10^{-5}$	4,90
20% metanol – 80% H_2O	$8,34 \times 10^{-6}$	5,08
100% benzen	Nhỏ quá không đo được	

Sau đây, chúng ta sẽ so sánh tính axit giữa các loại axit cacboxylic :

+ Dãy axit béo, no có hiệu ứng +I hoặc +H làm giảm K_a

$$HCOOH > CH_3COOH > CH_3CH_2COOH$$

pK_a : 3,77 4,76 4,88

+ Dãy axit béo, no, có nhóm hút electron (–I) làm tăng K_a :

	$F-CH_2COOH$ <	$NC-CH_2COOH$ <	O_2N-CH_2COOH <	$F_3C-COOH$
pK_a :	2,57	2,4	1,68	0,23

– Axit cacboxylic càng có nhiều nhóm hút electron (hiệu ứng –I) càng làm tăng tính axit :

	$F_3C-COOH$ >	$F_2CH-COOH$ >	$F-CH_2-COOH$
pK_a :	0,23	1,24	2,57

– Nhóm thế có hiệu ứng –I càng gần nhóm cacboxyl thì tính axit càng tăng :

	$CH_3CH_2\overset{\alpha}{C}H(Cl)-COOH$ >	$CH_3\overset{\beta}{C}H(Cl)CH_2-COOH$ >	$\overset{\gamma}{C}H_2(Cl)CH_2CH_2-COOH$
pK_a :	2,84	4,06	4,52

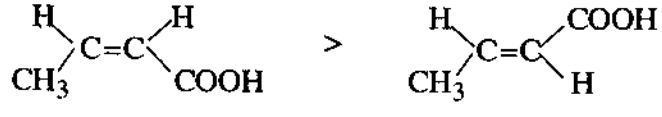
+ Dãy axit chưa no, có hiệu ứng –I và +C có tính axit mạnh hơn các axit cacboxylic no tương ứng vì độ âm điện của chúng khác nhau :

	$HC\equiv C-COOH$ >	$CH_2=CH-COOH$ >	CH_3CH_2COOH
pK_a :	1,84	4,25	4,88

– Dãy axit cacboxylic chưa no có liên kết bội ở các vị trí khác nhau có tính axit mạnh, yếu khác nhau :

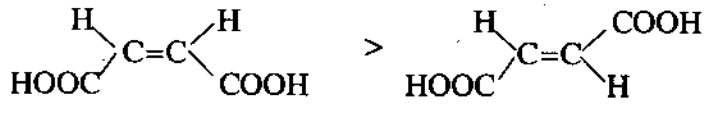
	$CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$ >	$CH_3CH_2CH=CH-COOH$
	(–I)	(–I, +C)
pK_a :	4,48	4,83

– Các axit cacboxylic chưa no dạng *cis* luôn có tính axit mạnh hơn dạng *trans* do hai nhóm thế ở dạng *cis* có sự tương tác với nhau :



pK_a :	4,08	4,82

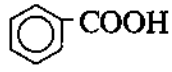
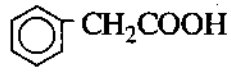
Axit maleic và fumaric cũng như vậy :



pK_a :	1,91	3,91

+ Trong dãy axit thơm, axit benzoic C_6H_5COOH là axit đơn giản và tiêu biểu nhất, pK_a của nó bằng 4,20.

Khi thay H trong axit fomic HCOOH bằng các gốc hiđrocacbon khác nhau $C_6H_5^-$, CH_3^-, $C_6H_5CH_2^-$, ta có thể so sánh tính axit trong dãy thơm và dãy béo, no :

	HCOOH			CH_3COOH
pK_a :	3,77	4,20	4,30	4,76
Hiệu ứng :	(0)	(–I, +C)	(–I)	(+I)

Axit benzoic có nhóm thế trong nhân benzen ở các vị trí khác nhau có tính axit mạnh yếu khác nhau (xem bảng XII.6). Qua bảng XII.6, có thể rút ra một số nhận xét :

– Các nhóm thế ở vị trí *ortho*, dù hút electron hay đẩy electron, đều làm tăng tính axit so với axit benzoic. Hiệu ứng đặc biệt này gọi là *hiệu ứng ortho*. Hiệu ứng ortho là tổ hợp của nhiều loại hiệu ứng (hiệu ứng không gian loại I, hiệu ứng không gian loại II, tạo liên kết H và hiệu ứng cảm ứng).

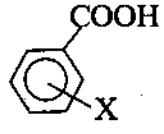
– Các nhóm thế ở vị trí *meta* và *para* của axit benzoic làm thay đổi tính axit theo quy luật đáng chú ý : các nhóm thế đẩy electron do hiệu ứng +I, +C hay +H luôn làm giảm tính axit, còn các nhóm thế hút electron do hiệu ứng –I hay –C luôn làm tăng tính axit, như nhóm $-NO_2$ hay $-C{\equiv}N$. Hai nhóm thế $-NO_2$, –CN ở vị trí *para* thì cả hai hiệu ứng –I và –C đều phát huy được tác dụng cho nên tính axit tăng hơn ở vị trí *meta*. Vì ở vị trí *meta*, các nhóm thế này chỉ có hiệu ứng –I, còn hiệu ứng –C không phát huy được tác dụng.

Ngoài cách dựa vào hiệu ứng để giải thích tính axit còn có thể dựa vào độ ổn định của anion cacboxylat, khi các nhóm thế này ở vị trí *para* sẽ ổn định hơn ở vị trí *meta*.

Đối với các nhóm thế –OH và RO–, thì ở vị trí *para* chúng phát huy được cả hai hiệu ứng –I và +C nên tính axit giảm ; khi các nhóm thế này ở vị trí *meta*, chủ yếu chỉ có hiệu ứng –I nên tính axit tăng. Các halogen (F, Cl, Br, I) gắn vào nhân benzen có hiệu ứng –I > +C, ở vị trí *meta*, chúng chỉ có hiệu ứng –I nên tính axit tăng, còn ở vị trí *para*, hiệu ứng –I > +C làm cho tính axit giảm hơn ở vị trí *meta* (xem bảng XII.6).

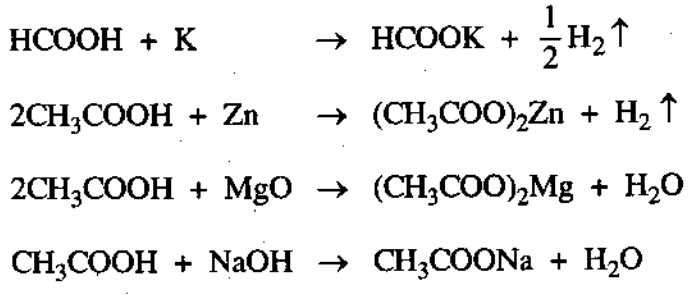
Bảng XII-6. pK_a của một số axit benzoic thế

Axit \ Vị trí	ortho	meta	para
$CH_3-C_6H_4-COOH$	3,91	4,27	4,36
$H_2N-C_6H_4-COOH$	4,97	4,78	4,92
$F-C_6H_4-COOH$	3,27	3,87	4,14
$Cl-C_6H_4-COOH$	2,92	3,82	3,98
$Br-C_6H_4-COOH$	2,85	3,81	3,97
$I-C_6H_4-COOH$	2,86	3,85	4,02
$HO-C_6H_4-COOH$	2,97	4,06	4,48
$CH_3O-C_6H_4-COOH$	4,09	4,09	4,47
$NC-C_6H_4-COOH$	3,14	3,84	3,55
$O_2N-C_6H_4-COOH$	2,16	3,47	3,41



c) Khả năng tạo muối

Vì có tính axit, nên axit cacboxylic dễ dàng phản ứng với kim loại, oxit kim loại và kiềm để tạo muối cacboxylat.



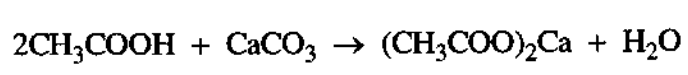
$$HCOOH + K \rightarrow HCOOK + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

$$2CH_3COOH + Zn \rightarrow (CH_3COO)_2Zn + H_2\uparrow$$

$$2CH_3COOH + MgO \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2O$$

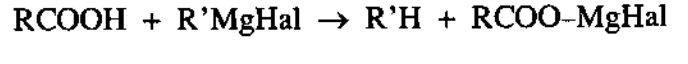
$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

Ngoài ra, axit cacboxylic còn tác dụng với muối của axit yếu hơn nó :



$$2CH_3COOH + CaCO_3 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O + CO_2\uparrow$$

Hoặc tác dụng với hợp chất cơ – kim :



$$RCOOH + R'MgHal \rightarrow R'H + RCOO\text{-}MgHal$$

2. Phản ứng ở nhóm cacbonyl của axit cacboxylic

Đây là phản ứng cộng nucleophin vào nhóm cacbonyl của axit và sau đó là tách nhóm –OH. Phản ứng này được ứng dụng để điều chế các dẫn xuất của axit.

$$RCOOH \xrightarrow{Y^-} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Y$$

Y : Halogen, OR, OAr, NH_2 ...

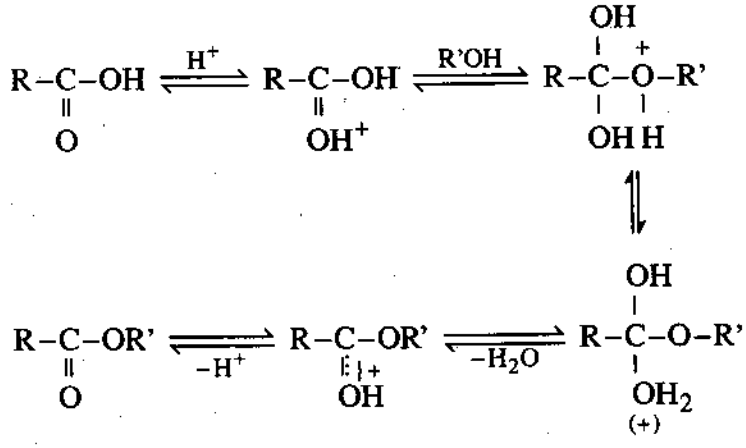
Ở phản ứng cộng – tách này, giai đoạn đầu chậm và khả năng phản ứng A_N yếu hơn so với A_N vào anđehit – xetôn.

a) Phản ứng este hoá

Este có thể được điều chế bằng cách đun nóng ancol với axit cacboxylic, có axit mạnh xúc tác (xem chương ancol – phenol) :

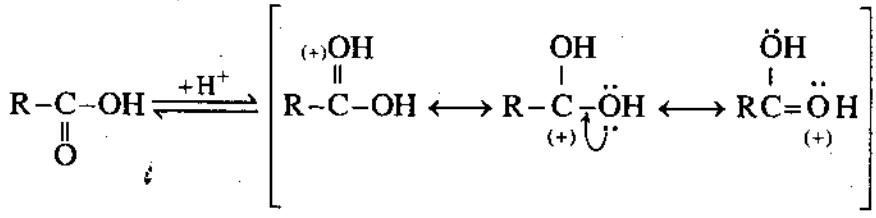
$$\underset{\text{Axit cacboxylic}}{RCOOH} + \underset{\text{Ancol}}{R'OH} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Este}}{R-COOR'} + \underset{\text{Nước}}{H_2O} \qquad (1)$$

Cơ chế phản ứng như sau :



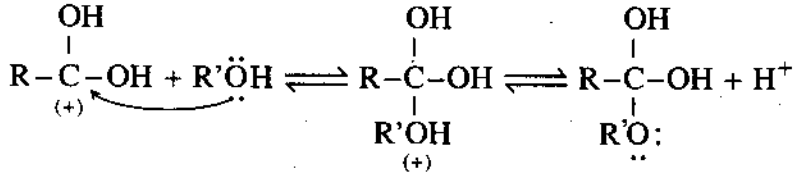
Cơ chế phản ứng este hoá theo Fisơ (Fischer) là proton hoá và loại proton cùng với giai đoạn cộng và tách. Đầu tiên nhóm cacbonyl của axit cacboxylic bị proton hoá bởi xúc tác axit. Sau đó, ancol tấn công nucleophin yếu vào cacbon – cacbonyl. Có thể chia cơ chế này thành ba giai đoạn :

– *Giai đoạn 1* : Proton hoá axit cacboxylic



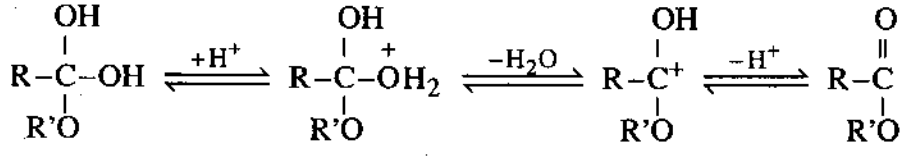
Cấu trúc cộng hưởng cho axit cacboxylic proton hoá

– *Giai đoạn 2* : Phản ứng cộng của ancol R'OH và loại H^+.



– *Giai đoạn 3* : Proton hoá, tách và loại proton.

Trong giai đoạn này nhóm –OH được proton hoá sau đó tách nước và cuối cùng là loại proton cho este.



Hỗn hợp phản ứng ở đây là hỗn hợp cân bằng. Từ nồng độ chất phản ứng và sơ đồ có thể dùng để xác định hằng số cân bằng K. Từ phương trình (1) ta có :

$$K = \frac{[RCOOR'][H_2O]}{[RCOOH][R'OH]}$$

Hằng số cân bằng của phản ứng este hoá theo Fisơ là nhỏ hơn 4.

Thí dụ, nếu K = 4 và tỉ lệ về số mol của ancol và axit cacboxylic là 1 : 1 thì sản phẩm este thu được cao nhất là 67%.

Nồng độ các chất tại thời điểm cân bằng khi tỉ lệ về số mol của các chất phản ứng là 1 : 1 và K = 4 là :

$[RCOOR'] = 0,67$ mol/*l*

$[H_2O] = 0,67$ mol/*l*

$[RCOOH] = 0,33$ mol/*l*

$[R'OH] = 0,33$ mol/*l*

Phản ứng este hoá có hai đặc điểm :

+ Đặc điểm thứ nhất là phản ứng cần có xúc tác, nhiệt độ và xảy ra chậm theo cả hai hướng.

Thí dụ : $CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

Khi không có xúc tác, với tỉ lệ tương đương của các chất phản ứng, nếu ở nhiệt độ phòng thì phải mất 16 năm mới đạt tới trạng thái cân bằng ; Nếu ở 100°C phải cần 32 giờ mới đạt hiệu suất 50% ; Nếu ở 150°C phải cần 24 giờ mới đạt hiệu suất 50%.

Phản ứng được xúc tiến nhanh nhờ chất xúc tác là ion H^+ của axit H_2SO_4 hay hiđro clorua khan. Với phản ứng trên, dùng xúc tác là H_2SO_4 đặc, ở 140°C thì cần 6 giờ và cho hiệu suất 67% so với lí thuyết. Lượng xúc tác H_2SO_4 cần từ 5 - 10% so với lượng ancol.

+ Đặc điểm thứ hai là phản ứng thuận nghịch.

Chiều thuận là phản ứng este hoá, cần xúc tác là ion H^+. Chiều nghịch là phản ứng thuỷ phân, cần xúc tác là axit hoặc bazơ. Nếu dùng xúc tác là bazơ kiềm như NaOH, KOH thì gọi là phản ứng xà phòng hoá và phản ứng xảy ra một chiều.

Phản ứng este hoá cho một hỗn hợp cân bằng giữa các chất phản ứng và các sản phẩm phản ứng.

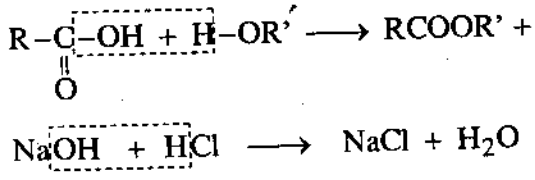
Muốn chuyển dịch cân bằng, người ta có nhiều cách. Thí dụ muốn chuyển dịch cân bằng theo chiều thuận, cần phải :

- Tăng nồng độ các chất phản ứng (ancol hoặc axit, thường thì tăng nồng độ ancol).

- Tách lấy một sản phẩm ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng cách chưng cất song song với việc tiến hành phản ứng.

Đối với chiều nghịch : Muốn cho phản ứng xảy ra hoàn toàn, cần dùng dung dịch NaOH hoặc KOH sẽ cho phản ứng xảy ra một chiều.

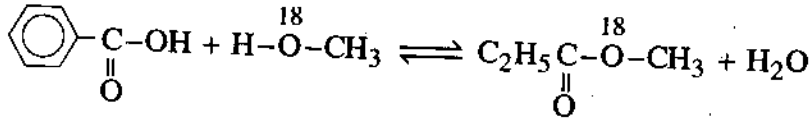
Có thể so sánh phản ứng este hoá và phản ứng trung hoà. Hai phản ứng này đều giống nhau là sản phẩm có tạo ra nước, nhưng sự tách nước lại khác nhau.



$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + H-OR' \longrightarrow RCOOR' + H_2O$$

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

Người ta đã dùng nguyên tử đánh dấu (đồng vị O^{18}) để khảo sát phản ứng este hoá và chứng minh được rằng oxi nặng nằm trong cấu tạo của este, còn H_2O thì không có.



Trong phản ứng este hoá, khả năng phản ứng của ancol và axit cacboxylic cũng thay đổi theo thứ tự sau :

$$HCOOH > CH_3COOH > CH_3CH_2COOH > (CH_3)_2CHCOOH$$

$$CH_3OH > CH_3CH_2OH > (CH_3)_2CHOH > (CH_3)_3C\text{-}OH$$

b) Phản ứng tạo halogenua axit

Phản ứng thế nhóm –OH trong nhóm cacboxyl bằng nguyên tử halogen (Br, Cl) để tạo ra halogenua axit với các tác nhân là photpho pentaclorua PCl_5, photpho triclorua PCl_3, thionyl clorua $SOCl_2$, hoặc photgen $COCl_2$,...

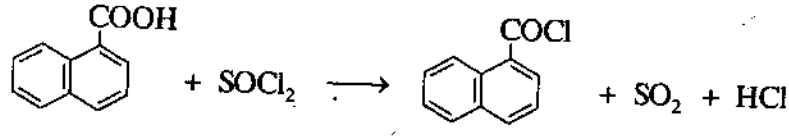
$$R\text{-}COOH + PCl_5 \rightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl$$

$$3R\text{-}COOH + PCl_3 \rightarrow 3RCOCl + H_3PO_3$$

$$R\text{-}COOH + SOCl_2 \rightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$

$$R\text{-}COOH + COCl_2 \rightarrow RCOCl + CO_2 + HCl$$

Thí dụ :



Axit naphthoic

c) Phản ứng tạo ra anhiđrit axit

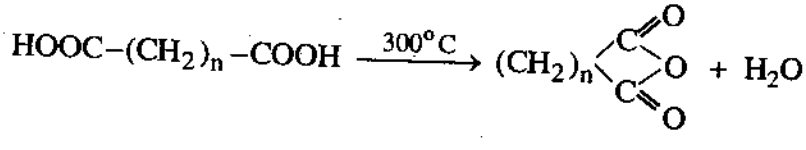
+ Tách nước từ hai nhóm cacboxyl của hai phân tử axit cacboxylic hay từ một điaxit. Tác nhân hút nước thường dùng là P_2O_5.

$$2RCOOH \xrightarrow{P_2O_5} (RCO)_2O + H_2O$$

$$2CH_3COOH \xrightarrow{P_2O_5} (CH_3CO)_2O + H_2O$$

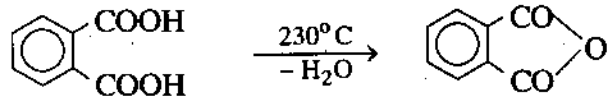
Anhiđrit axetic

Hoặc tác dụng của nhiệt :

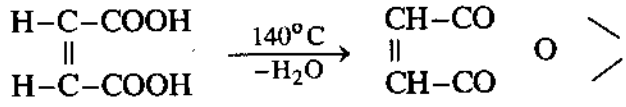


n = 2, axit sucxinic, cho ta anhiđrit sucxinic

n = 3, axit glutaric, cho ta anhiđrit glutaric

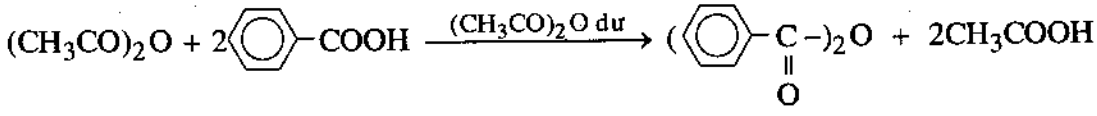


Axit phtalic cho ta anhiđrit phtalic



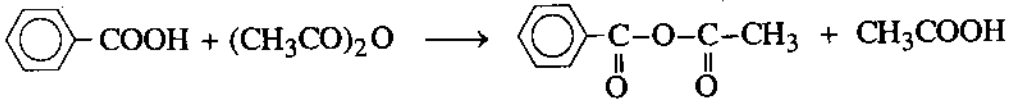
Axit maleic — Anhiđrit maleic (viết tắt là AM)

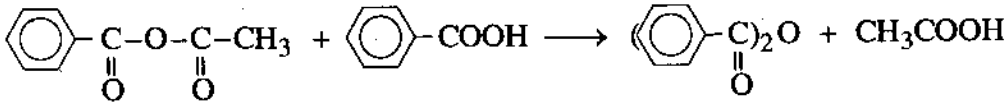
+ Một số phương pháp chuyển hoá khác :

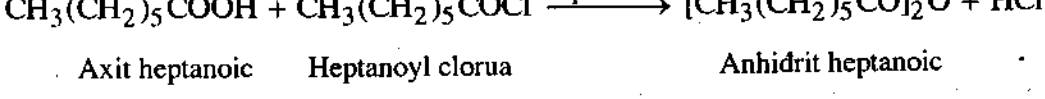


Anhiđrit axetic — Axit benzoic — Anhiđrit benzoic (74%) — Axit axetic (cất đuổi ra)

Hoặc

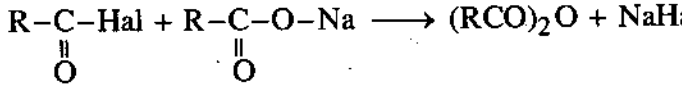




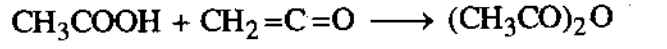


Axit heptanoic — Heptanoyl clorua — Anhiđrit heptanoic

Hoặc axyl hoá muối kiềm của axit cacboxylic :



Anhiđrit axetic có thể thu được khi cho axit axetic tác dụng với xeten



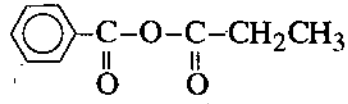
Axit axetic — Xeten — Anhiđrit axetic

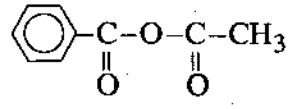
(Xeten thu được nhờ nhiệt phân axit axetic hoặc axeton :

$$CH_3COOH \xrightarrow{700^oC} CH_2=C=O + H_2O$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{750^oC} CH_2=C=O + CH_4)$$

Trong phân tử anhiđrit axit $(RCO_2)O$, R có thể giống nhau, như $(CH_3CO)_2O$, $(C_6H_5CO)_2O$ hoặc cũng có thể khác nhau, như :


Anhiđrit benzoic propionic


Anhiđrit axetic benzoic

d) Phản ứng tạo ra amit

+ Axit cacboxylic tác dụng với amoniac tạo muối và khi nhiệt phân muối này sẽ cho amit :

$$RCOOH + NH_3 \longrightarrow RCOONH_4 \xrightarrow{t^o} RCONH_2 + H_2O$$

+ Đun nóng axit cacboxylic hoặc muối amoni của chúng với ure :

$$\underset{\text{Axit axetic}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Ure}}{H_2N-CO-NH_2} \xrightarrow{t^o} \underset{\text{Axetamit}}{CH_3CONH_2} + \underset{\text{Axit cacbamic}}{NH_2COOH}$$

(Axit cacbamic có thể phân tích thành CO_2 và NH_3)

$$CH_3COONH_4 + H_2N-CONH_2 \xrightarrow{t^o} \underset{\text{Axetamit}}{CH_3CONH_2} + CO_2 + 2NH_3$$

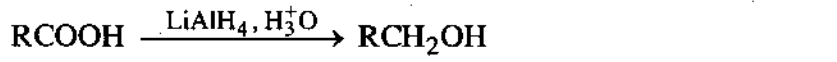
+ Axyl hoá amoniac :

$$\underset{\text{Axit n-caproic}}{CH_3(CH_2)_4COOH} \xrightarrow{SOCl_2} CH_3(CH_2)_4COCl \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{n-Caproamit}}{CH_3(CH_2)_4CONH_2}$$

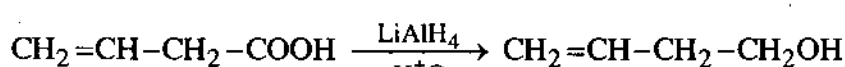
e) Phản ứng khử

Axit cacboxylic là những hợp chất hữu cơ khó bị khử nhất, vì vậy các tác nhân khử bình thường không khử được axit cacboxylic, chỉ có liti – nhôm hiđrua là khử được chúng.

Liti – nhôm hiđrua là tác nhân khử tốt nhất đối axit cacboxylic, có thể khử được hầu hết các nhóm chưa no, trừ anken và ankin.

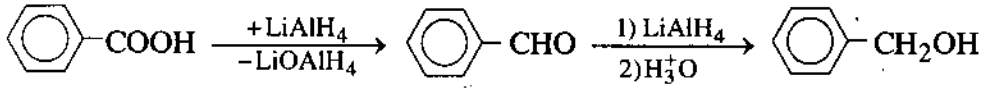


$$RCOOH \xrightarrow{LiAlH_4,\ H_3^+O} RCH_2OH$$



$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow[H_3^+O]{LiAlH_4} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2OH$$

Phản ứng khử axit cacboxylic bằng $LiAlH_4$ là phản ứng cộng nucleophin vào nhóm cacbonyl.



$$C_6H_5{-}COOH \xrightarrow[-LiOAlH_4]{+LiAlH_4} C_6H_5{-}CHO \xrightarrow[2)H_3^+O]{1)\ LiAlH_4} C_6H_5{-}CH_2OH$$

Axit benzoic — Benzanđehit — Ancol benzylic

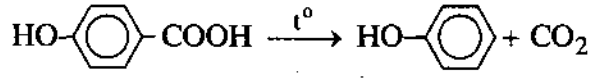
3. Phản ứng đecacboxyl hoá

Axit cacboxylic hay muối cacboxylat có thể bị loại nhóm CO_2. Khả năng phản ứng này phụ thuộc rất nhiều vào gốc hiđrocacbon gắn với nhóm cacboxyl.

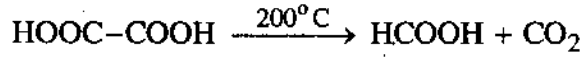
a) Nhiệt phân axit cacboxylic hay muối cacboxylat

– Nhiều axit cacboxylic bị đecacboxyl hoá bởi nhiệt.

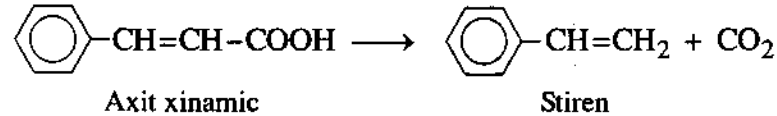
Thí dụ :



$$HO{-}C_6H_4{-}COOH \xrightarrow{t^o} HO{-}C_6H_5 + CO_2$$

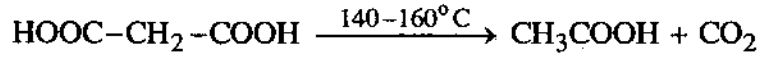


$$HOOC{-}COOH \xrightarrow{200^oC} HCOOH + CO_2$$



$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}COOH \longrightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + CO_2$$

Axit xinamic — Stiren



$$HOOC{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow{140-160^oC} CH_3COOH + CO_2$$

Axit malonic — Axit axetic

Khi trong phân tử axit cacboxylic có chứa nhóm hút điện tử ($-NO_2$, $-C{\equiv}N$, $CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}$, $-CCl_3$...) thì khả năng đecacboxyl xảy ra dễ dàng hơn, chẳng hạn phản ứng có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn 100 – 150°C, thí dụ đối với các axit cacboxylic sau :

$$O_2NCH_2COOH\ ,\quad N{\equiv}C{-}CH_2{-}COOH$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOH, \quad Cl_3C-COOH$$

Phương trình phản ứng :

$$Cl_3C-COOH \xrightarrow{t^o} Cl_3CH + CO_2$$

– Nhiệt phân muối cacboxylat.

Thí dụ : Nhiệt phân muối natri của axit axetic với vôi tôi xút.

$$CH_3COONa + NaOH \xrightarrow[t^o]{CaO} CH_4 + Na_2CO_3$$

Khi bị nhiệt phân, muối canxi của axit cacboxylic cũng đecacboxyl hoá và tạo ra anđehit hoặc xeton (phương pháp Piria).

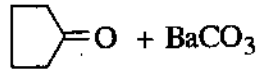
$$(HCOO)_2Ca \xrightarrow{t^o} CaCO_3 + HCHO$$

$$(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{t^o} CaCO_3 + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Sau đó người ta cải tiến phương pháp Piria, bằng cách cho hơi axit đi qua xúc tác kim loại oxit ở nhiệt độ cao :

$$2CH_3COOH \xrightarrow[t^o]{ThO \text{ hoặc } MnO} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CO_2 + H_2O$$

Hoặc :

$$HOOC(CH_2)_4COOH \xrightarrow[t^o]{Ba(OH)_2} \text{  } + BaCO_3$$

Phản ứng Hunzđicơ (Hunsdiecker) là phản ứng đecacboxyl hoá hỗn hợp muối bạc hay muối tali của axit cacboxylic với brom. Nhóm cacboxyl bị loại và ankyl hay aryl bromua được tạo ra :

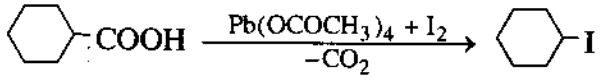
$$Br_2 + (CH_3)_3CCH_2COOAg \xrightarrow[76^oC]{CCl_4} (CH_3)_3CCH_2Br + CO_2 + AgBr$$

Chì tetraaxetat cũng được sử dụng để phân cắt axit cacboxylic. Nhóm cacboxyl được thay thế bởi halogen hoặc axetoxy :

$$>CH-COOH + Pb(O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3)_4 \rightleftharpoons >CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{Pb}(OCOCH_3)_2 + CH_3COOH$$

$$>CH\underset{\underset{O}{\|}}{C}OPb(OCOCH_3)_3 \xrightarrow{I^-} >CH-I + CO_2 + Pb(OCOCH_3)_2$$

Thí dụ :



$$CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow[-CO_2]{Pb(OCOCH_3)_4 + LiI} CH_3CH_2CH_2I$$

Axit sucxinic và axit malonic thế cũng tác dụng với chì tetraaxetat :

$$(C_4H_9)_2C(COOH)_2 \xrightarrow{Pb(OCOCH_3)_4} (C_4H_9)_2C(OCOCH_3)_2 \xrightarrow{H_2O} (C_4H_9)_2C{=}O$$

b) Điện phân theo phương pháp Konbe (Kolbe)

Nhờ dòng điện, các muối natri hay kali cacboxylat bị đecacboxyl hoá và cho hiđrocacbon.

Quá trình điện phân muối $R\overline{COO}Na^+$ xảy ra như sau :

– Ở anot (+) : $RCOO^- \rightarrow RCOO^o + e \rightarrow R^o + CO_2$

$R^o + R^o \rightarrow R{-}R$

– Ở catot (–) : $Na^+ + e \longrightarrow Na \xrightarrow{H_2O} NaOH + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

Thí dụ :

$$\underset{\text{Kali n-butirat}}{2CH_3(CH_2)_2COO^-K^+} \xrightarrow[-e]{anot} \underset{\text{n-Hexan}}{CH_3(CH_2)_4CH_3}$$

Hoặc :

$$\underset{\text{Metyl natri adipat}}{CH_3OOC(CH_2)_4COONa} + \underset{\text{Natri caproat}}{NaOOC(CH_2)_4CH_3} \xrightarrow[-Na_2CO_3, -CO_2]{\text{Điện phân}} \underset{\text{Metyl đekanolat (hiệu suất 58\%)}}{CH_3OOC(CH_2)_8CH_3}$$

4. Phản ứng ở gốc hiđrocacbon gắn với nhóm cacboxyl

Gốc hiđrocacbon gắn với nhóm cacboxyl cũng có nhiều phản ứng khác nhau phụ thuộc vào cấu tạo của gốc hiđrocacbon, tác nhân phản ứng và điều kiện phản ứng.

a) Phản ứng thế nguyên tử hiđro ở gốc hiđrocacbon no bằng halogen

Tuỳ thuộc vào tác nhân phản ứng, chất xúc tác và điều kiện phản ứng, halogen có thể thế hiđro ở vị trí α, β, γ...

– Phản ứng Hen – Vonhac – Zelinxki (Hell – Volhard - Zelinsky)

Khi cho axit tác dụng với brom có mặt photpho đỏ (hoặc PCl_3 hoặc PBr_3), phản ứng thế hiđro ở vị trí α là chủ yếu và xảy ra theo cơ chế ion :

$$3\,CH_3CH_2CH_2CH_2COOH + PCl_3 \longrightarrow 3CH_3CH_2CH_2CH_2COCl + H_3PO_3$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2COCl \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2CH{=}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{-}Cl \xrightarrow[-HBr]{Br_2} CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{Br}{|}}{C}HCOCl$$

$$\underbrace{CH_3CH_2CH_2CHBrCOCl + CH_3CH_2CH_2CH_2COOH}$$

$$\Updownarrow$$

$$CH_3CH_2CH_2\overset{\alpha}{\underset{\underset{Br}{|}}{C}}H{-}COOH + CH_3CH_2CH_2CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}Cl$$

Axit α-bromvaleric
(hiệu suất 85%)

Nếu có ánh sáng, phản ứng clo hoá axit xảy ra cơ chế gốc và cho sản phẩm chủ yếu ở vị trí β và γ

$$\overset{\alpha}{C}H_3\overset{\beta}{C}H_2\overset{\gamma}{C}H_2{-}COOH + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,h\nu}$$

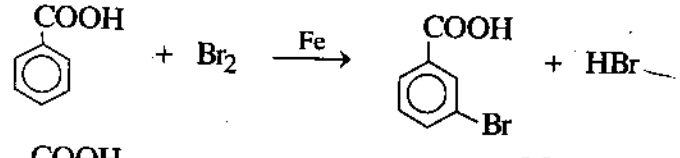
$$\nearrow\ CH_3CH_2\overset{\alpha}{C}HCl{-}COOH \quad (5\%)$$

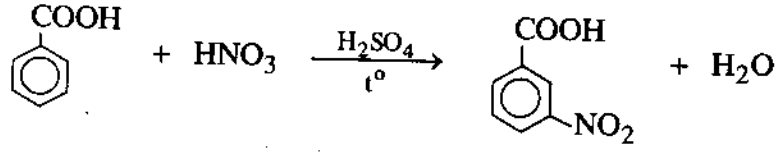
$$\rightarrow\ CH_3\overset{\beta}{C}HClCH_2{-}COOH \quad (64\%)$$

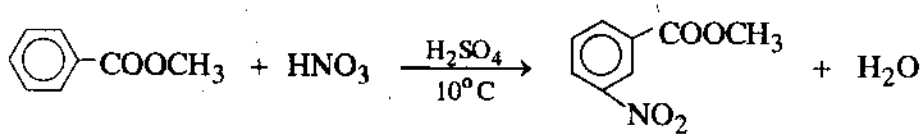
$$\searrow\ \overset{\gamma}{C}H_2Cl{-}CH_2CH_2COOH \quad (31\%)$$

b) Phản ứng thế ở gốc thơm

Nhóm cacboxyl là nhóm thế loại 2, phản hoạt hoá nhân và định hướng các nhóm thế sau vào vị trí *meta*.







(hiệu suất 74%)

c) Phản ứng cộng vào gốc hiđrocacbon chưa no

Axit cacboxylic mà gốc hiđrocacbon chưa no có phản ứng cộng với hiđro, halogen, hiđro halogenua, nước, v.v...

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH + Br_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_7\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}(CH_2)_7COOH$$

$$\underset{\text{Axit oleic}}{CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{Axit stearic}}{CH_3(CH_2)_{16}COOH}$$

$$\underset{\text{Axit acrylic}}{CH_2{=}CH-COOH} + HBr \longrightarrow BrCH_2CH_2COOH$$

$$CH_2{=}CH-COOH + H_2O \longrightarrow HOCH_2CH_2COOH$$

Giống anken, axit cacboxylic không no còn tham gia phản ứng trùng hợp và phản ứng Đinxơ-Anđe (Diels – Alder).

Thí dụ :

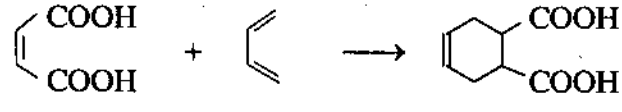
$$nCH_2{=}CH-COOH \xrightarrow{\text{xúc tác}, t^o} \left[-CH_2-\underset{COOH}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

Trong thực tế, người ta thường trùng hợp dạng este.

$$nCH_2{=}CH-COOR \longrightarrow \left[-CH_2-\underset{COOR}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

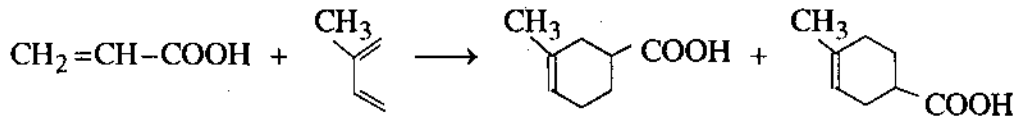
Phản ứng Đinxơ-Anđe còn gọi là phản ứng cộng -1,4 khép vòng.

Thí dụ : Cho axit maleic tác dụng với buta-1,3-đien



Axit maleic Buta-1,3-đien (dạng s-*cis*)

Hoặc :



Axit acrylic Isopren (Sản phẩm phụ) (Sản phẩm chính)

d) Phản ứng oxi hoá gốc ankyl

Axit cacboxylic bị oxi hoá mạnh sẽ cho khí cacbonic và nước, nhưng với các tác nhân oxi hoá nhẹ, nó chỉ bị oxi hoá ở gốc ankyl thành axit oxocacboxylic :

$$CH_3\overset{\alpha}{C}H_2-COOH + SeO_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOH + H_2O + Se$$

Axit propionic Axit piruvic

$$CH_3\overset{\beta}{C}H_2CH_2COOH \xrightarrow{H_2O_2} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2COOH \xrightarrow{H_2O_2} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOH$$

Axit n-butiric Axit axetoaxetic

Với tác nhân SeO_2 thì C_α, còn H_2O_2 thì C_β bị oxi hoá.

V - MỘT SỐ AXIT TIÊU BIỂU

1. Axit fomic, HCOOH

Axit fomic là một chất lỏng không màu, có mùi xốc mạnh và có thể gây bỏng da. Ở thế kỉ XVII, người ta đã tìm thấy loại axit này trong loài kiến rừng đỏ Formica rufa. Vì vậy, người ta gọi nó là axit fomic. Axit này còn tìm thấy ở trong loài sâu róm, ở trong cây gai, cây thông và một lượng rất nhỏ ở một số động vật khác.

Axit fomic là axit mạnh (pK_a = 3,77), tan vô hạn trong nước, có nhiệt độ nóng chảy 8,4°C và nhiệt độ sôi 101°C. Axit fomic có thể được điều chế bằng một số phương pháp sau :

Trong công nghiệp, axit fomic được sản xuất từ natri hiđroxit và cacbon monooxit :

$$CO \xrightarrow[120-150^\circ C,\ 6-8\ atm]{NaOH} HCOONa \xrightarrow{H^+} HCOOH$$

Còn có thể dùng phương pháp thuỷ phân để điều chế axit fomic :

$$HCCl_3 + 4NaOH \longrightarrow HCOONa + 3NaCl + 2H_2O$$

$$HCOONa \xrightarrow{H_3^+O} HCOOH$$

$$HCN + 2H_2O \longrightarrow HCOOH + NH_3$$

Hoặc oxi hoá metanol, oxi hoá fomanđehit hay nhiệt phân axit oxalic trong glixerol

$$HOOC-COOH \xrightarrow[\text{glixerol}]{100^oC} HCOOH + CO_2$$

Axit fomic có những tính chất hoá học của axit cacboxylic béo, no. Ngoài ra, nó còn có tính khử và có khả năng sát trùng. Axit fomic khử được $KMnO_4$, thuốc thử Tolen, thuốc thử Felinh.

$$HCOOH \xrightarrow{[O]} HO-COOH \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Axit fomic có tính khử vì trong phân tử có chứa nhóm anđehit.

$$\underbrace{H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}}_{\text{nhóm anđehit}}-O-H$$

Axit fomic bị phân huỷ khi đun nóng trong axit H_2SO_4 :

$$HCOOH \xrightarrow[t^o]{H_2SO_4} CO + H_2O$$

Khi đun nóng muối natri fomiat đến 400°C sẽ thu được H_2 và natri oxalat :

$$2HCOONa \xrightarrow[-H_2]{400^oC} NaOCO-COONa \xrightarrow{H^+} \underset{\text{Axit oxalic}}{H_2C_2O_4}$$

Hoặc khi đun nóng với xúc tác rođi (Rh), ruteni (Ru), iriđi (Ir), axit fomic bị phân huỷ :

$$HCOOH \xrightarrow[t^o]{Rh} CO_2 + H_2$$

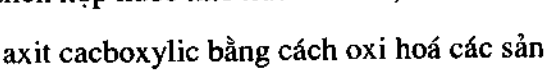
Axit fomic được sử dụng trong công nghiệp dệt, công nghiệp thuộc da và tổng hợp hữu cơ.

2. Axit axetic, CH_3COOH

Ở điều kiện thường, axit axetic là chất lỏng không màu, có mùi thơm, vị chua, kết tinh ở 17°C và sôi ở 118°C. Dung dịch axit axetic 3 – 5% trong nước là giấm ăn, có thể tạo ra do lên men dung dịch đường hoặc rượu etylic loãng.

Có nhiều phương pháp điều chế axit axetic. Chẳng hạn :

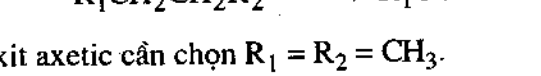
– Trong công nghiệp, phương pháp quan trọng để điều chế axit axetic là oxi hoá axetanđehit CH_3CHO bằng oxi không khí và xúc tác $(CH_3COO)_2Mn$:



$$CH_3CHO \xrightarrow[(CH_3COO)_2Mn]{+O_2} CH_3COOH$$

Axetanđehit có thể được điều chế từ phản ứng hợp nước của axetilen với xúc tác $HgSO_4$ hoặc từ etilen hợp nước nhờ xúc tác axit, sau đó oxi hoá etanol.

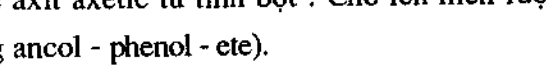
– Điều chế axit cacboxylic bằng cách oxi hoá các sản phẩm dầu mỏ.

Thí dụ : 

$$R_1CH_2CH_2R_2 \xrightarrow{[O]} R_1COOH + R_2COOH$$

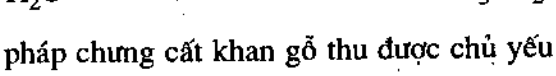
Điều chế axit axetic cần chọn $R_1 = R_2 = CH_3$.

– Điều chế axit axetic từ tinh bột : Cho lên men rượu rồi lên men giấm hoặc oxi hoá (xem chương ancol - phenol - ete).



$$\text{Tinh bột} + H_2O \xrightarrow{\text{enzim}} \text{Glucozơ} \xrightarrow{\text{enzim}} CH_3CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3COOH.$$

– Phương pháp chưng cất khan gỗ thu được chủ yếu là axit axetic (8 – 10%), một lượng nhỏ metanol (3%) và axeton (0,5%). Chế hoá hỗn hợp chưng cất lỏng ở trên với nước vôi thu được $(CH_3COO)_2Ca$, sau đó cho tác dụng với axit H_2SO_4 ta được axit axetic :

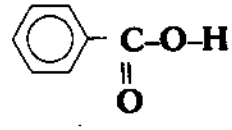


$$(CH_3COO)_2Ca + H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3COOH + CaSO_4$$

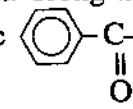
Axit axetic là nguyên liệu rất quan trọng trong công nghiệp và đời sống.

Axit axetic dùng để tổng hợp các axetat (etyl axetat, isoamyl axetat, xenlulozơ axetat, vinyl axetat, nhôm axetat, sắt axetat, chì tetraaxetat, đồng axetat, v.v...).

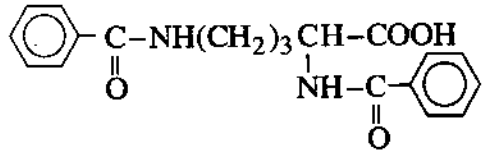
Axit axetic không những được dùng làm dung môi, giấm ăn mà còn để điều chế ra axeton, anhiđrit axetic, chất diệt cỏ ($ClCH_2COONa$), chất kích thích tăng trưởng thực vật (2,4-D và 2,4,5-T), dược phẩm (aspirin), công nghiệp nhuộm (axetat của nhôm và sắt...) và nhiều lĩnh vực khác.

3. Axit benzoic, 

Axit benzoic là một chất rắn, kết tinh màu trắng, không mùi, dễ thăng hoa, khó tan trong nước, nóng chảy ở 122°C và sôi ở 249°C, tỉ khối 1,2659. Axit benzoic là một axit thơm tiêu biểu, có cả trong cơ thể động vật và thực vật. Thí dụ, axit benzoic có trong tinh

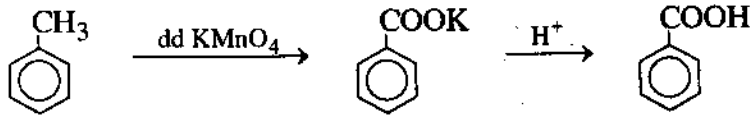
dầu thực vật, cánh kiến trắng, trong các nhựa thơm. Trong thành phần nước tiểu của bò và ngựa có dẫn xuất của axit benzoic và axit hippuric  .

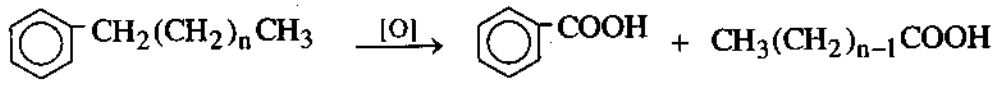
Trong phân của chim cũng có dẫn xuất của axit benzoic với công thức :



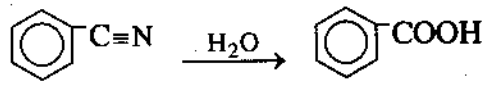
Axit benzoic có thể điều chế bằng nhiều cách, chẳng hạn như :

– Oxi hoá toluen và đồng đẳng :

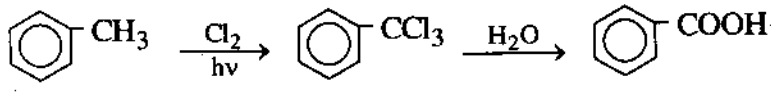




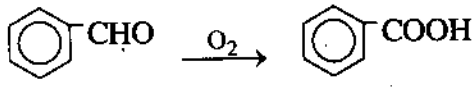
– Thuỷ phân benzonitrin :



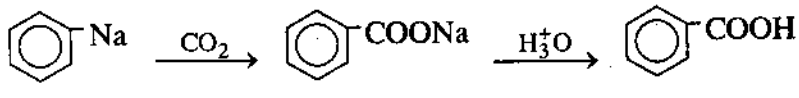
– Clo hoá sau đó thuỷ phân :

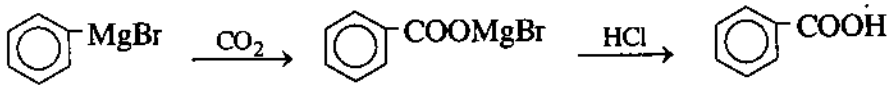


– Oxi hoá benzanđehit :

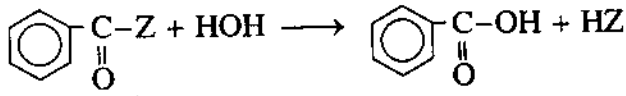


– Cacboxyl hoá hợp chất cơ – kim :





– Thuỷ phân dẫn xuất của axit benzoic :



Z : Halogen, OR, OAr, NH_2 ...

Nhờ có tính sát trùng, axit benzoic được sử dụng trong y học và công nghiệp thực phẩm. Nó còn được dùng trong kĩ nghệ phẩm nhuộm và thuốc diệt cỏ trong nông nghiệp (các axit triclobenzoic).

4. Axit béo cao

Axit panmitic : $C_{15}H_{31}COOH$

Axit stearic : $C_{17}H_{35}COOH$.

Hai axit này có trong dầu, mỡ, sáp của động vật và thực vật dưới dạng este glixerit. Khi thuỷ phân các este đó ta thu được glixerol và các axit panmitic, axit stearic và axit oleic $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$. Khi thuỷ phân este trong kiềm, ta thu được xà phòng và glixerol.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-COC_{15}H_{31} \\ | \\ CH-O-CO-C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2-OCOC_{17}H_{35} \end{array} + 3NaOH \longrightarrow \underbrace{\begin{array}{l} C_{15}H_{31}COONa \\ C_{17}H_{33}COONa \\ C_{17}H_{35}COONa \end{array}}_{\text{Xà phòng}} + \underbrace{\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array}}_{\text{Glixerol}}$$

Axit stearic có trong dầu dừa, còn axit panmitic có trong dầu cọ.

Ứng dụng lớn nhất của hai axit này là dùng để chế xà phòng dưới dạng muối cacboxylat và để trộn với parafin có số nguyên tử cacbon từ 20 → 28 để làm nến.

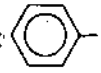
5. Axit cacboxylic chưa no

Những axit này có chứa liên kết bội trong phân tử. Đứng đầu dãy đồng đẳng của loại axit có 1 liên kết đôi là axit acrylic : $CH_2{=}CH{-}COOH$.

Tiếp theo là axit metacrylic : $CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}COOH$,

Axit crotonic : $CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$;

Axit vinylaxetic : $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}COOH$;

Axit xinamic :  – CH=CH–COOH (chứa vòng benzen) ;

Axit propiolic : HC≡C–COOH (có chứa liên kết ba) ;

Axit phenylpropiolic : – C≡C–COOH.

+ Có nhiều phương pháp riêng để điều chế các loại axit này.

Thí dụ :

– Điều chế axit acrylic

$$CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow{2KOH/rượu} CH_2=CH-COOK \xrightarrow{H^+} CH_2=CH-CO_2H$$

– Điều chế axit α-brompropionic :

$$HC\equiv CH + CO \xrightarrow{Ni(CO)_4} \left[\begin{array}{c} CH=CH \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ O \end{array}\right] \xrightarrow{H_2O} CH_2=CH-CO_2H$$

– Để điều chế axit metacrylic, người ta đehiđrat hoá các β-hiđroxiaxit hay đehiđrat hoá α-hiđroxinitrin rồi thuỷ phân :

$$HO-\overset{\beta}{C}H_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow{t^o} CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-COOH$$

Axit β-hiđroxiisobutiric Axit metacrylic

$$CH_3-\overset{\alpha}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}}-CN \xrightarrow[-H_2O]{t^o} CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CN \xrightarrow[-NH_3]{H_3^+O} CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-COOH$$

α-Hiđroxiisobutironitrin

+ Về tính chất hoá học, các axit chưa no có tính axit mạnh hơn các axit no tương ứng, nó có thể tồn tại dưới dạng các đồng phân hình học.

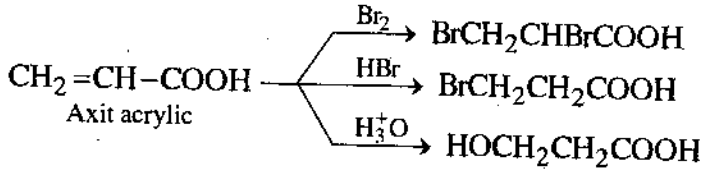
Thí dụ : axit crotonic $CH_3-CH=CH-COOH$

$$\begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ HOOC-C-H \end{array}$$

Axit *trans*-crotonic Axit *cis*-crotonic

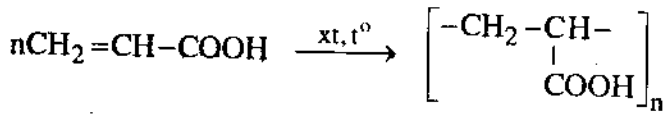
Nhiệt độ nóng chảy :	72°C	14,5°C
Nhiệt độ sôi :	189°C	172,9°C
pK_a :	4,68	4,38

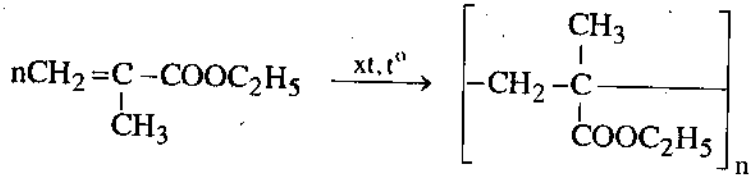
Giống anken, các axit α, β-chưa no có khả năng cộng với Br_2, nước hay hiđro bromua theo hướng ngược Maccopnhicop.



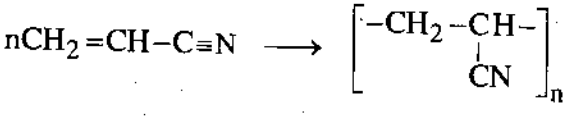
Các axit chưa no và dẫn xuất của chúng dễ tham gia phản ứng trùng hợp để tạo ra các polime.

Thí dụ :





Poli(etyl metacrylat)



Các polime được tổng hợp từ axit acrylic và đồng đẳng, các este của chúng được dùng để chế tạo thuỷ tinh hữu cơ, phim ảnh và keo dán.

6. Một số axit cacboxylic đa chức

Axit cacboxylic đa chức là những hợp chất hữu cơ mà trong phân tử của nó có chứa từ hai nhóm cacboxyl trở lên. Những axit cacboxylic đa chức quan trọng là những axit đicacboxylic.

+ Những axit đicacboxylic mạch hở, no có dạng chung :

$$HOOC\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOH \qquad \text{với } n \geq 0$$

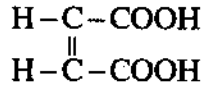
Khi n = 0, ta có axit oxalic

n = 1	axit malonic
n = 2	axit sucxinic
n = 3	axit glutaric
n = 4	axit ađipic
n = 5	axit pimelic

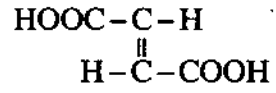
+ Axit đicacboxylic mạch hở, không no.

Thí dụ : HOOC–CH=CH–COOH

Axit này có 2 đồng phân cấu hình là axit fumaric và axit maleic :

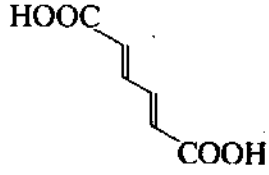


Axit maleic
(Axit *cis*-etilen-1,2-đicacboxylic)

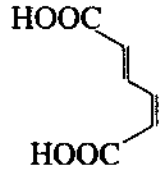


Axit fumaric
(Axit *trans*-etilen-1,2-đicacboxylic)

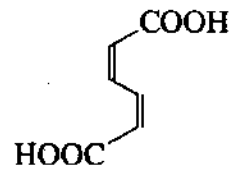
Axit muconic (axit buta-1,3-đien-1,4-đicacboxylic) có 3 đồng phân hình học :



Trans-trans
(E-E)

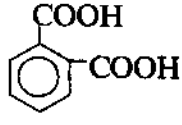


Trans-cis
(E-Z)

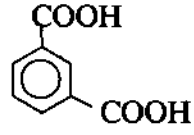


Cis-cis
(Z-Z)

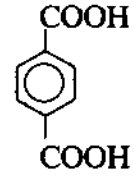
+ Axit đicacboxylic thơm



Axit phtalic



Axit isophtalic



Axit terephtalic

a) Phương pháp điều chế

Mỗi axit đicacboxylic có những phương pháp điều chế riêng. Thí dụ, muốn điều chế các axit đicacboxylic no, có thể oxi hoá các hợp chất điol hay đianđehit :

$$HO-CH_2(CH_2)_nCH_2-OH \xrightarrow{[O]} HOOC(CH_2)_nCOOH \quad \text{với } n \geq 0$$

$$OHC-(CH_2)_n-CHO \xrightarrow{[O]} HOOC(CH_2)_nCOOH \quad \text{với } n \geq 0$$

Hoặc dùng phương pháp khác, như nhiệt phân.

Thí dụ : axit oxalic có thể được điều chế bằng cách nhiệt phân muối natri fomiat và sau đó axit hoá.

$$2HCOONa \xrightarrow[-H_2]{400^oC} NaOOC-COONa \xrightarrow{H^+} HOOC-COOH$$

Axit ađipic có thể điều chế bằng phương pháp oxi hoá :

$$\xrightarrow[V_2O_5,\ t^o]{HNO_3} HOOC(CH_2)_4COOH$$

Xiclohexanon — Axit ađipic (hiệu suất 60%)

Axit ađipic còn có thể điều chế bằng phương pháp Reppe :

$$HC{\equiv}CH + 2HCHO \longrightarrow HOCH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH \xrightarrow[Ni]{+2H_2} HOCH_2(CH_2)_2CH_2OH \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-2H_2O]{+2HCl} ClCH_2(CH_2)_2CH_2Cl \xrightarrow{+KCN} NC(CH_2)_4CN \xrightarrow{H_3^+O} HOOC(CH_2)_4COOH$$

Axit đicacboxylic có thể được tạo ra khi thuỷ phân các dẫn xuất đinitrin hay dẫn xuất polihalogen.

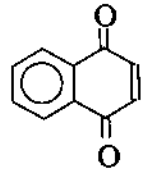
Thí dụ : điều chế axit malonic

$$BrCH_2COONa \xrightarrow{KCN} NCCH_2COONa \xrightarrow{H_3^+O} HOOCCH_2COOH$$

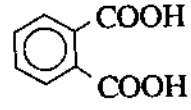
$$ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{2KCN} NCCH_2CH_2CN \xrightarrow{H_3^+O} HOOC(CH_2)_2COOH$$

Axit đicacboxylic thơm cũng được điều chế từ phản ứng oxi hoá.

Thí dụ : oxi hoá *o*-xilen, *m*-xilen và *p*-xilen bằng dung dịch $KMnO_4$ sẽ thu được các axit đicacboxylic tương ứng là axit phtalic, axit isophtalic và axit terephtalic (xem phần điều chế ở trên). Riêng axit phtalic có thể thu được từ phản ứng oxi hoá α-naphtoquinon.

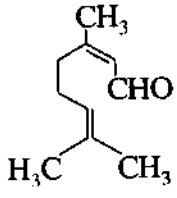


$$\xrightarrow[400^oC]{O_2,\ V_2O_5}$$

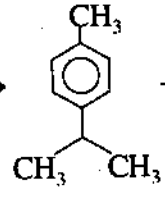


α-Naphtoquinon — Axit phtalic

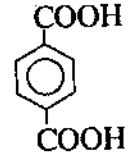
Axit terephtalic có thể được điều chế từ các sản phẩm thiên nhiên có rất nhiều ở nước ta, thí dụ như đi từ xitral (tinh dầu chanh) hoặc từ *p*-ximen (sản phẩm hoá dầu) :



$$\xrightarrow[H_2O]{HCl}$$



$$\xrightarrow[t^o]{KMnO_4}$$



Xitral — *p*-Ximen — Axit terephtalic

b) Tính chất của axit đicacboxylic

Các axit đicacboxylic đều là những chất rắn và tan trong nước ở các mức độ khác nhau : các điaxit đầu dãy đồng đẳng dễ tan trong nước, khi phân tử khối tăng lên thì độ tan giảm.

Axit đicacboxylic có tính axit cao hơn axit monocacboxylic do ảnh hưởng hiệu ứng cảm ứng của nhóm cacboxyl này đến nhóm cacboxyl khác. Khi khoảng cách giữa hai nhóm cacboxyl xa thì tính axit giảm đi và axit phân li hai nấc, nấc 1 mạnh hơn nấc 2.

Dưới tác dụng của nhiệt, axit đicacboxylic bị đecacboxyl hoá hoặc đehiđrat hoá.

Thí dụ, các điaxit bị đecacboxyl hoá :

$$\underset{\text{Axit oxalic}}{HOOC-COOH} \xrightarrow{160-180^{o}C} HCOOH + CO_2$$

$$\underset{\text{Axit malonic}}{HOOC-CH_2-COOH} \xrightarrow{140-160^{o}C} CH_3COOH + CO_2$$

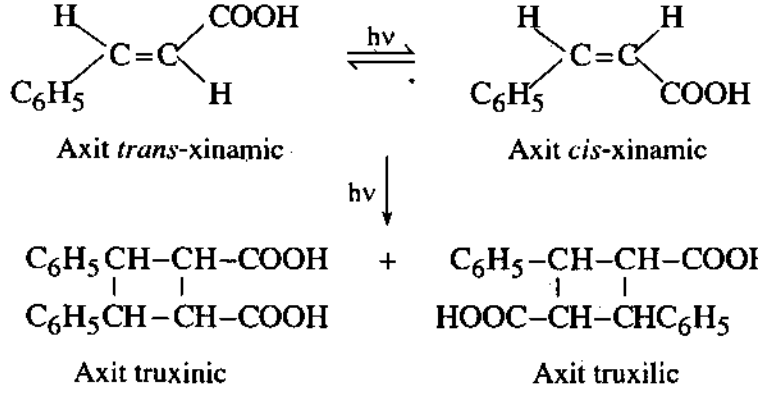
Các điaxit bị đehiđrat hoá và đecacboxyl hoá đồng thời đóng vòng :

$$HOOC-(CH_2)_n-COOH \xrightarrow{300^{o}C} (CH_2)_nC=O + H_2O + CO_2$$

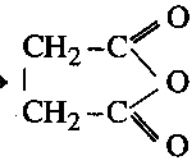
n = 4 là axit ađipic — n = 4 : xiclopentanon

n = 5 là axit pimelic — n = 5 : xiclohexanon

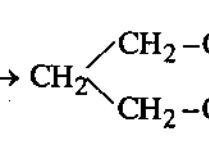
Có thể chuyển hoá giữa các dạng cấu hình và có thể đóng vòng ở một dạng khác :



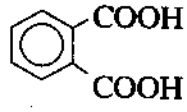
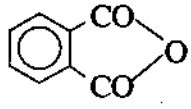
Một số điaxit khác lại bị đehiđrat hoá bởi nhiệt và biến thành anhiđrit axit.

Thí dụ : $HOOC(CH_2)_2COOH \xrightarrow{300^oC}$  $+ H_2O$

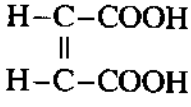
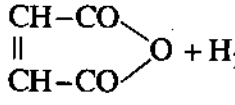
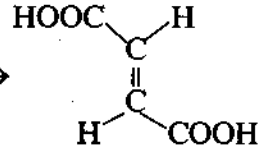
Axit sucxinic — Anhiđrit sucxinic

$HOOC(CH_2)_3COOH \xrightarrow{300^oC}$  $+ H_2O$

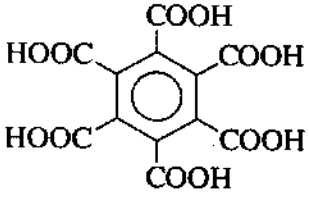
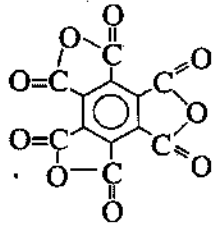
Axit glutaric — Anhiđrit glutaric

 $\xrightarrow{230^oC}$  $+ H_2O$

Axit phtalic — Anhiđrit phtalic

 $\xrightarrow{140^oC}$  $+ H_2O \xrightarrow{275^oC}$  $\xrightarrow{140^oC}$ Không phản ứng

Axit maleic — Anhiđrit maleic (AM) — Axit fumaric

 $\xrightarrow[-3H_2O]{t^o}$ 

Axit benzen-1,2,3,4,5,6-hexacacboxylic

§2. DẪN XUẤT CỦA AXIT CACBOXYLIC VÀ DẪN XUẤT CỦA AXIT CACBONIC

I - DẪN XUẤT CỦA AXIT CACBOXYLIC

1. Định nghĩa, phân loại và danh pháp

a) Định nghĩa : Dẫn xuất của axit cacboxylic là những sản phẩm tạo ra khi thế nhóm hiđroxyl –OH trong nhóm cacboxyl –COOH bằng các nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác.

Thí dụ : $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Z$

Axit cacboxylic — Dẫn xuất của axit cacboxylic

Với Z : OR', Halogen, O–COR, NH_2, $NHNH_2$, N_3, NHOH, OK, ...

b) Phân loại

Tuỳ theo cấu tạo của Z ta có những dẫn xuất sau :

Z = OR', ta có : $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR'$: Este

Z = Halogen : Cl, Br, I — $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$: Halogenua axit

Z = NH_2, NHR, NR_2, — $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$: Amit

Z = $NH-NH_2$, — $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHNH_2$: Hiđrazit

Z = OCOR , $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$, — $(RCO)_2O$: Anhiđrit axit

Z = N_3 , — $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N=\overset{+}{N}=\overset{-}{N}$: Azit

Z = ONa, OK , — RCOONa : Muối

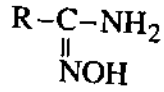
Z = NH–OH, — $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-OH$: Axit hiđroxamic

Nếu mở rộng thì dẫn xuất nhóm chức của axit cacboxylic còn là các sản phẩm thế nguyên tử oxi trong nhóm cacbonyl và sản phẩm thế cả nguyên tử oxi và nhóm hiđroxyl trong nhóm cacboxyl bằng các nhóm nguyên tử khác.

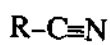
Thí dụ :

$R-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-OH$: Axit hiđroximic

$R-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH_2$: Amiđin



: Amiđoxim

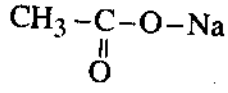


: Nitrin

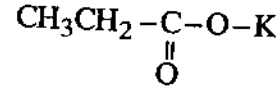
c) Danh pháp

+ Muối của axit cacboxylic : RCOOMe

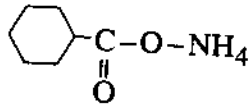
Tên muối của axit hữu cơ là tên của cation (kim loại như Na^+, K^+, Ca^{2+}... hoặc amoni NH_4^+ ...) và tên của anion gốc axit RCOO- với đuôi là "at".



Natri etanoat
(natri axetat)



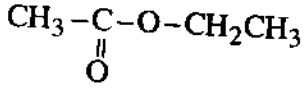
Kali propionat
(kali propanoat)



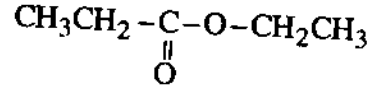
: Amoni xiclohexancacboxylat

+ Este :

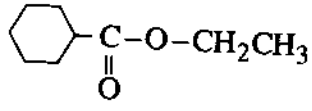
Gọi tên este tương tự như muối, nhưng thay tên của cation kim loại, amoni bằng tên của nhóm hiđrocacbon R'.



Etyl etanoat
(etyl axetat)

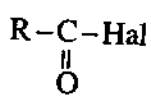


Etyl propionat
(etyl propanoat)



Etyl xiclohexancacboxylat

+ Halogenua axit :

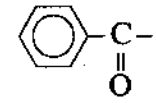


(Hal : F, Cl, Br, I)

(Quan trọng nhất là clorua axit RCOCl).

Tên gọi của halogenua axit là axyl halogenua. Axyl là tên của gốc axit và tên của halogen dưới dạng halogenua.

Các axyl R–C– :
‖
O

$H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$: Fomyl ; $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$: Axetyl ;  : Benzoyl

Thí dụ :

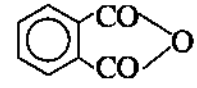
$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$, $Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Br$

Axetyl clorua — Malonyl bromua clorua

+ Anhiđrit (có hai loại) :

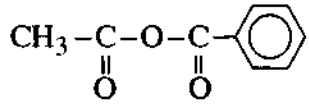
– Anhiđrit đối xứng : $(RCO)_2O$ hay $(ArCO)_2O$.

Cách gọi tên tương tự axit tương ứng, thay từ axit bằng từ anhiđrit. Thí dụ :

$(CH_3CO)_2O$ 

Anhiđrit axetic — Anhiđrit phtalic

– Anhiđrit không cân đối sinh ra từ hai axit monocacboxylic khác nhau nên có tên là anhiđrit cộng với tên của hai axit đó. Thí dụ :

 $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3$

Anhiđrit axetic benzoic — Anhiđrit axetic propionic

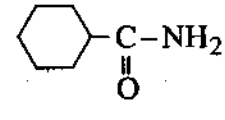
+ Amit (có 3 loại) :

$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$ $\left(R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\right)_2NH$ $\left(R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\right)_3N$

Amit bậc một — Amit bậc hai — Amit bậc ba

Có thể thay R bằng Ar.

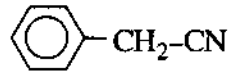
Trong thực tế, amit bậc một có ý nghĩa quan trọng. Tên gọi của amit bậc một tương tự như axit tương ứng nhưng bỏ từ "axit", còn tiếp vĩ ngữ thì đổi "-ic", hay "-oic" thành amit hoặc "cacboxylic" thành "cacboxamit".

Thí dụ : $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$ 

Axetamit — Xiclohexancacboxamit

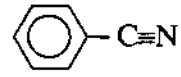
+ Nitrin : R–C≡N hoặc Ar–C≡N.

Các hợp chất này được gọi là nitrin hay xianua.

Thí dụ : $CH_3-C\equiv N$ 

Metyl xianua (etan nitrin) — Benzyl xianua

Có thể coi các hợp chất này là dẫn xuất nhóm chức của axit cacboxylic, vì vậy có thể gọi theo cách như sau : Bỏ từ "axit", còn tiếp vĩ ngữ thì đổi "ic" thành "onitrin" hoặc "cacboxylic" thành "cacbonitrin".

Thí dụ : $CH_3-C\equiv N$ $CH_2=CH-C\equiv N$ 

Axetonitrin — Acrylonitrin — Benzonitrin hay benzencacbonitrin

2. Một số phương pháp điều chế

Phương pháp điều chế các dẫn xuất của axit cacboxylic đã được trình bày ở phần axit, sau đây sẽ giới thiệu một số phương pháp điều chế este, còn các dẫn xuất khác xem phần axit.

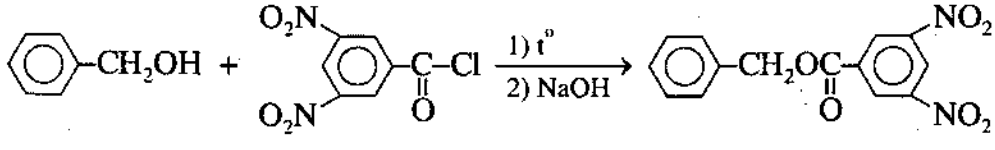
+ Tác dụng giữa axit cacboxylic và ancol (xem phản ứng este hoá) :

$$RCOOH + R'OH \xrightleftharpoons{H^+, t^o} RCOOR' + H_2O$$

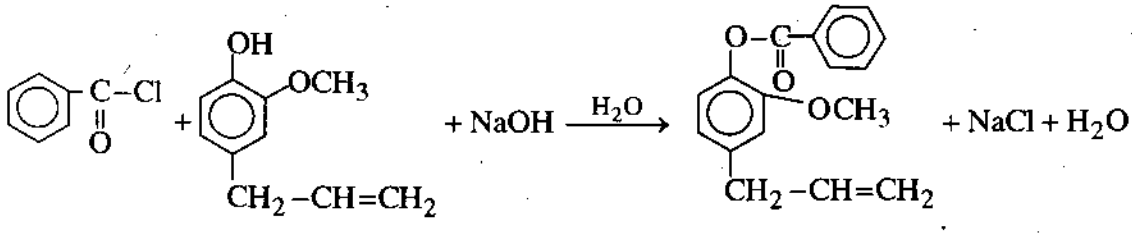
+ Tác dụng của halogenua axit hay anhiđrit axit với ancol hoặc phenol :

$$RCOHal + R'OH \rightarrow RCOOR' + HHal$$

Thí dụ :



Benzyl ancol — Benzyl 3,5-đinitrobenzoat

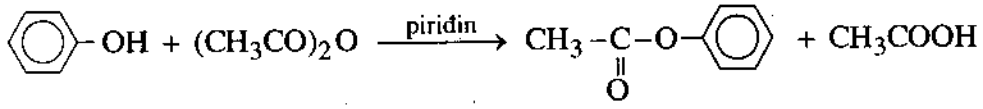


Eugenol — Eugenol benzoat

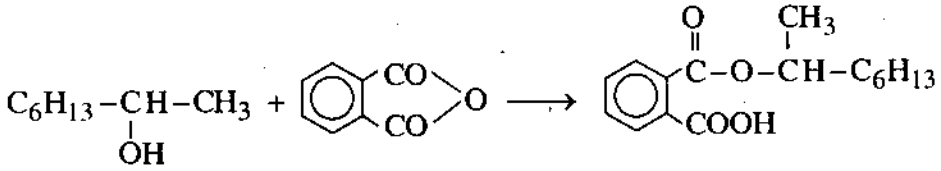
$$(RCO)_2O + R'OH \rightarrow RCOOR' + RCOOH$$

Thí dụ :

$$(C_6H_5CO)_2O + CH_3ONa \rightarrow C_6H_5COONa + C_6H_5COOCH_3$$

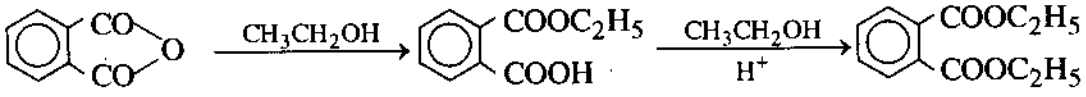


Các anhiđrit axit vòng, như anhiđrit phtalic, phản ứng dễ dàng với các ancol và cho este một nửa.

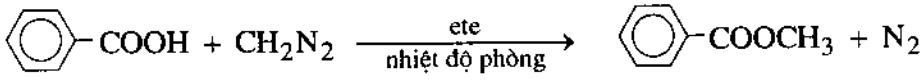


Octan-2-ol Anhiđrit phtalic 2-Octyl hiđrophtalat (1-metyl heptyl hiđrophtalat)

Nếu dư ancol sẽ tiếp tục cho este hoàn toàn.



+ Tác dụng của axit cacboxylic với điazometan :



Axit benzoic Metyl benzoat

+ Từ ankyl halogenua và muối bạc hay cacboxylat của kim loại kiềm

$$RCOOAg + R'I \rightarrow RCOOR' + AgI$$

$$RCOONa + R'Br \rightarrow RCOOR' + NaBr$$

Thí dụ :

$$CH_3COOAg + CH_3CH_2Br \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + AgBr$$

+ Từ xeten và ancol hoặc phenol

$$CH_2=C=O + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5$$

Etyl axetat

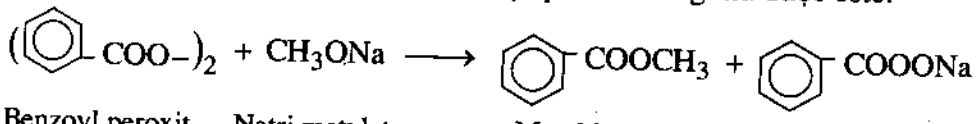
+ Nitrin có thể cộng vào ancol trong dung dịch ancol và hiđro clorua khan cho sản phẩm là muối este của axit hiđroximic. Muối này dễ dàng thuỷ phân cho este.

$$CH_3CH_2OH + CH_3(CH_2)_3CN \xrightarrow{HCl} CH_3(CH_2)_3-\underset{\underset{H_2NCl}{\|}}{C}-O-C_2H_5$$

$$\xrightarrow{t^o,\ H_2O} CH_3(CH_2)_3COOC_2H_5 + NH_4Cl$$

Etyl valerat

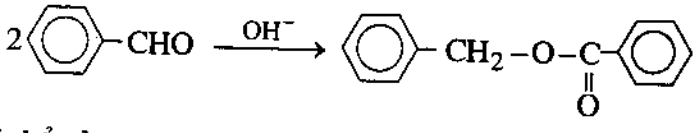
+ Cho natri metylat tác dụng với benzoyl peroxit cũng thu được este.



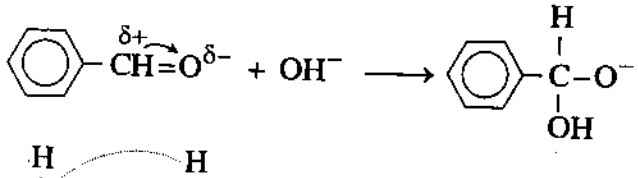
Benzoyl peroxit Natri metylat Metyl benzoat

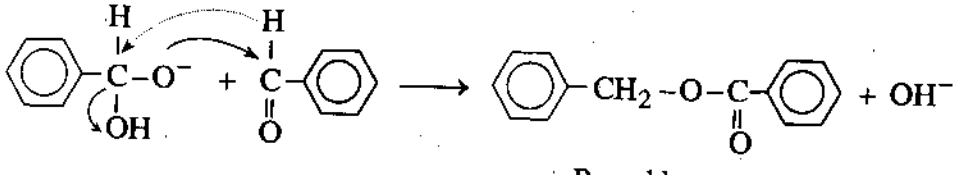
+ Sử dụng phản ứng tự oxi hoá – khử của một số anđehit để điều chế este (xem lại chương anđehit - xeton) :

– Phản ứng Cannizaro (Cannizzaro) :



Phản ứng có thể xảy ra như sau :





Benzyl benzoat

– Phản ứng Tisenco

$$2CH_3CHO \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} CH_3COOC_2H_5$$

Etyl axetat

Phản ứng Tisenco đã được áp dụng trong công nghiệp.

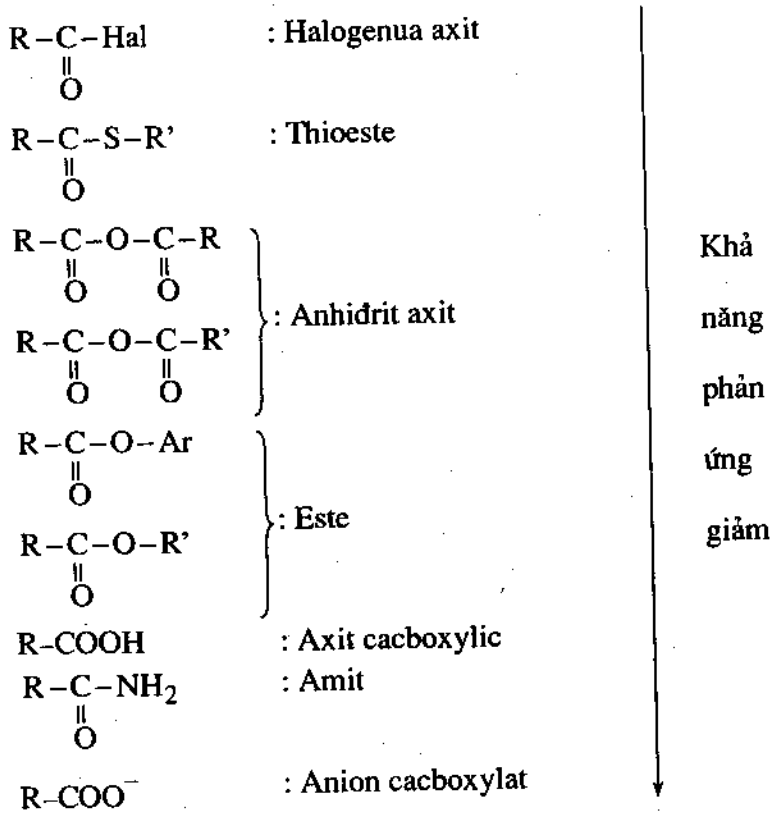
3. Tính chất của các dẫn xuất axit cacboxylic

Dẫn xuất của axit cacboxylic có dạng tổng quát :

$$-\overset{\alpha}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Z$$

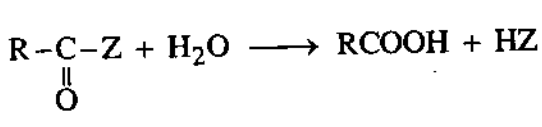
a) Phản ứng vào nhóm cacbonyl, thay thế Z

Phản ứng này gồm hai giai đoạn : giai đoạn đầu là cộng nucleophin A_N vào nhóm cacbonyl, giai đoạn sau là tách nhóm Z. Phản ứng phụ thuộc vào điện tích dương ở cacbon – cacbonyl $-\overset{\delta+}{C}-$ và bản chất của nhóm Z (-I, +C). Vì vậy khả năng phản ứng giảm theo thứ tự :



+ Phản ứng thuỷ phân :

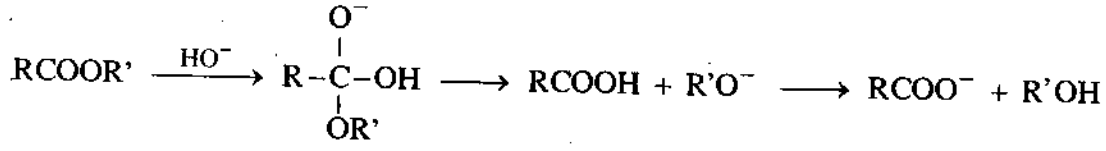
Các dẫn xuất nhóm chức của axit đều bị thuỷ phân cho axit tương ứng hoặc muối (tuỳ môi trường) :



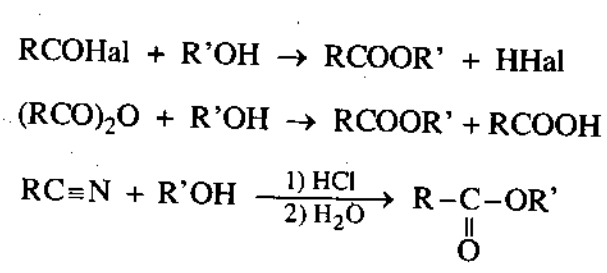
Z là OR, halogen, NH_2, R'COO.

Phản ứng thuỷ phân các dẫn xuất của axit cacboxylic tương tự phản ứng thuỷ phân este. Phản ứng được xúc tác bởi H^+ hay OH^- (riêng halogenua axit và anhiđrit axit bị thuỷ phân mạnh, không cần xúc tác).

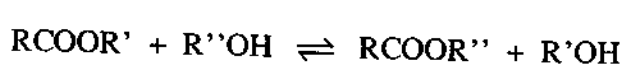
Nếu xúc tác là cation H^+ thì quá trình xảy ra ngược với quá trình este hoá ở trên (xem cơ chế este hoá), và là quá trình thuận nghịch. Nếu xúc tác là kiềm, quá trình là bất thuận nghịch :



+ Tác dụng với ancol cho este :

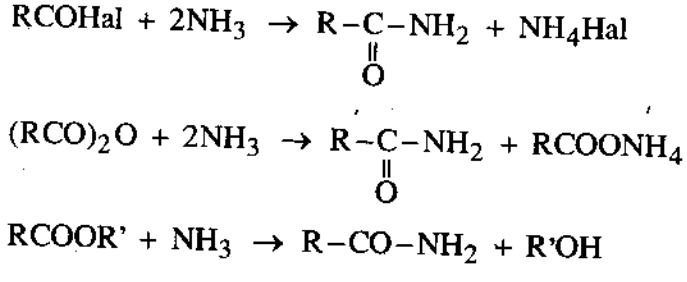


Hoặc phản ứng trao đổi este.

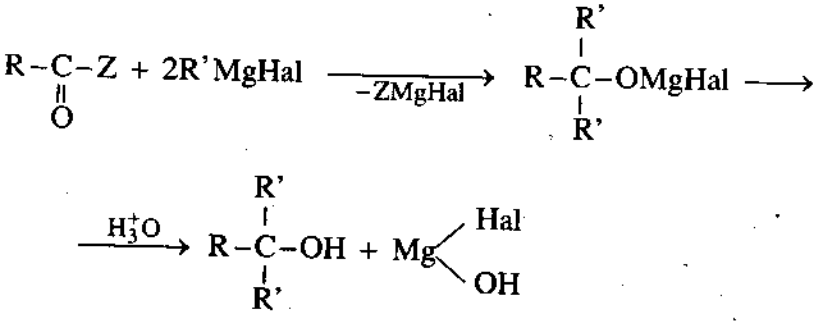


Phản ứng trao đổi este xảy ra được nếu nhiệt độ sôi của ancol R''OH > R'OH, hoặc phải dùng dư ancol R''OH và xúc tác axit (hay bazơ).

+ Tác dụng với NH_3 hay RNH_2 cho amit :



b) Tác dụng với hợp chất cơ – magie



Phản ứng qua giai đoạn tạo ra xeton, sau đó xeton lại tiếp tục phản ứng với thuốc thử Grinha tạo ra ancol bậc ba.

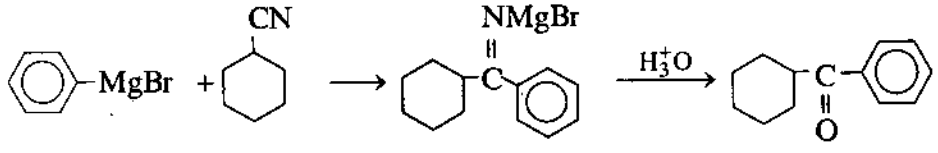
Người ta thường cho amit, nitrin tác dụng với hợp chất cơ – magie hoặc cho halogenua axit tác dụng với hợp chất cơ – cadimi để điều chế các xeton.

$$(CH_3)_2CHCH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + 2CH_3MgBr \xrightarrow[-CH_4]{Ete} (CH_3)_2CHCH_2-\underset{\underset{OMgBr}{|}}{C}(CH_3)NHMgBr \rightarrow$$

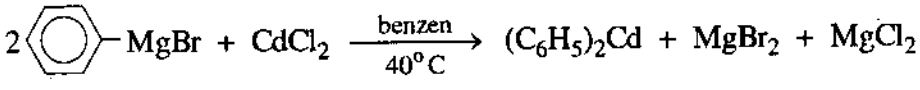
$$\xrightarrow{H_3^+O} (CH_3)_2CHCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

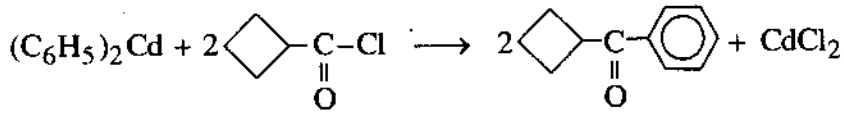
4-Metylpentan-2-on

(hiệu suất 60%)



Hoặc :





Xiclobutyl phenyl xeton

(hiệu suất 40%)

c) Phản ứng khử (phản ứng xảy ra ở nhóm $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Z$)

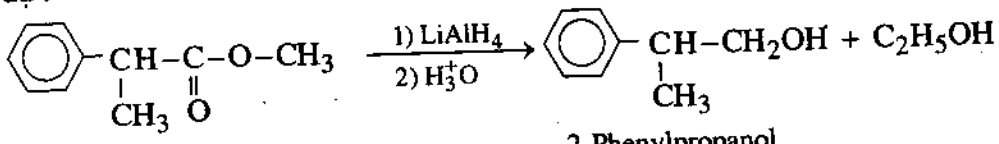
+ Với $LiAlH_4$:

– Các este, halogenua axit và anhiđrit axit bị khử bởi liti-nhôm hiđrua $LiAlH_4$ cho ancol bậc I :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Z \xrightarrow[2)\ H_3^+O]{1)\ LiAlH_4} RCH_2OH$$

Z : Halogen, OR, RCOO.

Thí dụ :

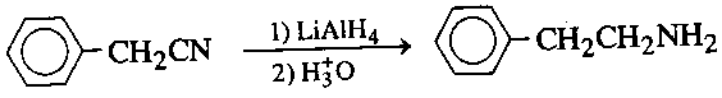


Etyl 2-phenyl propanoat — 2-Phenylpropanol

– Các nitrin bị $LiAlH_4$ khử thành amin.

$$RCN \xrightarrow[2)\ H_3^+O]{1)\ LiAlH_4} RCH_2NH_2$$

Thí dụ :



β-phenyl etyl amin

$$CH_3CH_2CH_2CN \xrightarrow[2)\ H_3^+O]{1)\ LiAlH_4} CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$$

Butironitrin — n-Butyl amin

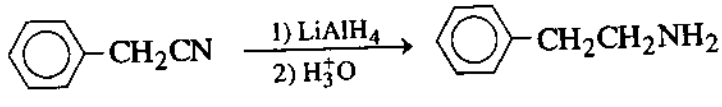
– Các amit bị khử bởi $LiAlH_4$ thành amin bậc nhất, còn các amit N- thế bị khử thành amin bậc hai hoặc bậc ba. Dạng phản ứng chung :

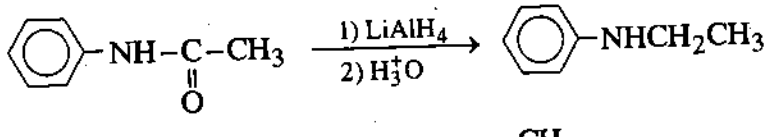
$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2NH_2$$

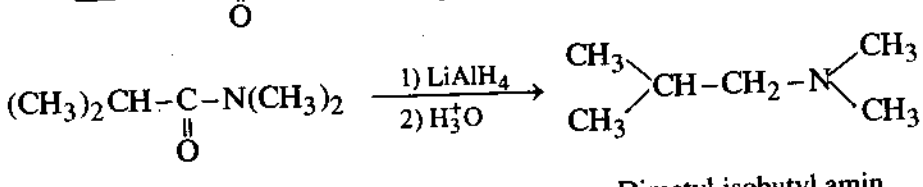
$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHR' \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2-NHR'$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{R'}{|}}{N}-R'' \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2-\underset{\underset{R'}{|}}{N}-R''$$

Thí dụ :





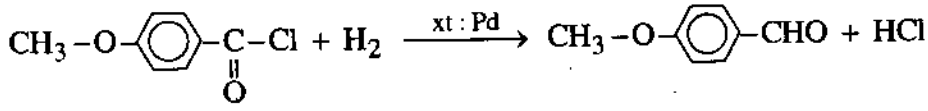


N,N-Đimetyl isobutyramit — Đimetyl isobutyl amin

Liti – nhôm hiđrua $LiAlH_4$ là chất khử đặc hiệu đối với các dẫn xuất của axit cacboxylic và cả axit cacboxylic.

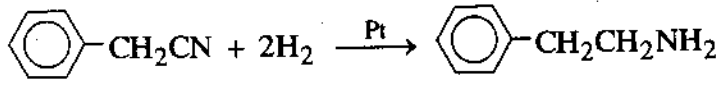
+ Với các tác nhân khử khác : Ngoài $LiAlH_4$, người ta còn dùng hiđro phân tử và xúc tác hay hiđro mới sinh.

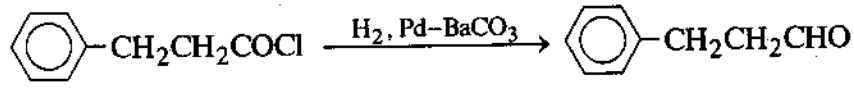
– Phản ứng Rosenmun (Rosenmund) :



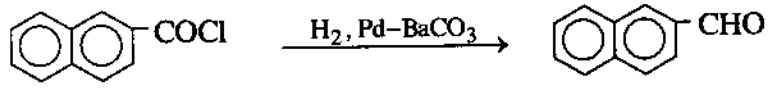
p-Anisoyl clorua — *p*-Anizanđehit (hiệu suất 81%)

Các nitrin bị khử bởi H_2, xúc tác Pt :





β-Phenyl propionyl clorua — β-Phenylpropionanđehit



β-Naphthoyl clorua — β-Naphthanđehit

$$RCONH_2 + 2H_2 \xrightarrow{Ni} RCH_2NH_2 + H_2O$$

Phản ứng Buvon-Blăng (Bouveault-Blanc) :

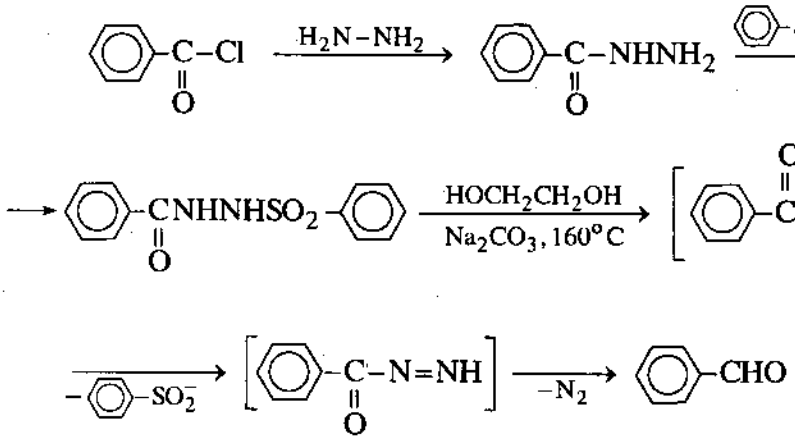
$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-R' \xrightarrow{Na + CH_3CH_2OH} RCH_2OH + R'OH$$

Thí dụ :

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOC_4H_9 \xrightarrow{Na + C_2H_5OH} CH_3(CH_2)_7CH{=}CH{-}(CH_2)_8OH + C_4H_9OH$$

Butyl oleat — Ancol oleilic

Phản ứng Mifađien-Steven (Mcfadyen - Stevens) : các clorua axit bị khử bởi hiđrazin



(Hiệu suất 70%)

d) Phản ứng thế H_α của dẫn xuất axit cacboxylic

$$-\overset{\alpha}{C}H(H)-C(=O)-Z$$

Ở dẫn xuất của axit cacboxylic, do ảnh hưởng của nhóm >C=O trong phân tử nên nguyên tử hiđro ở vị trí α trở nên linh động và có tính axit yếu, dễ tham gia các phản ứng thế. Khả năng thế H_α theo trật tự sau :

$$RCOCl > (RCO)_2O > RCOOR' > RCHO > RCOOH$$

– Các halogenua axit tham gia phản ứng halogen hoá :

$$R-CH(H)-COCl + Cl_2 \xrightarrow{I_2} R-CH(Cl)-COCl + HCl$$

Thí dụ :

$$CH_3CH_2\overset{\alpha}{C}H_2COOH + Cl_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH(Cl)COOH + HCl$$

(Hiệu suất 92%)

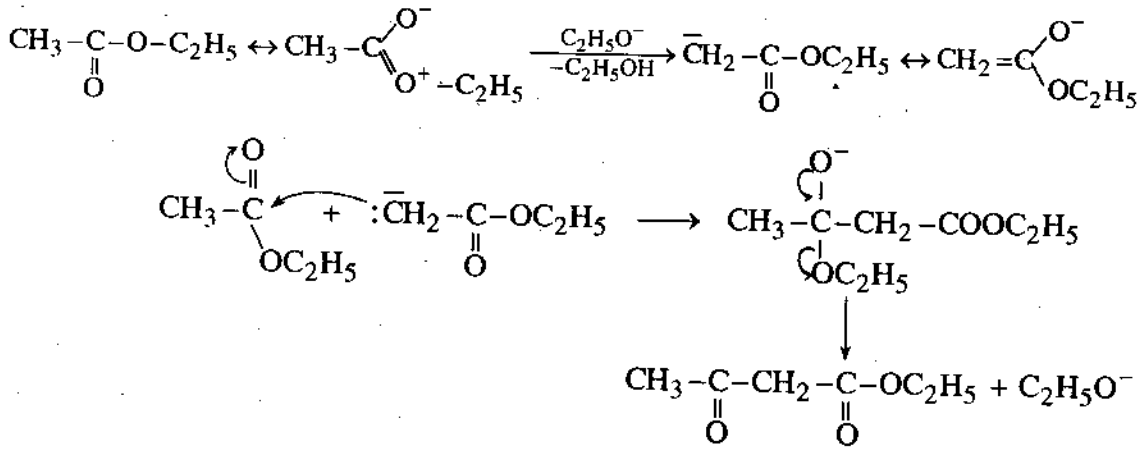
– Trong môi trường kiềm, các este không vòng có ít nhất hai hiđro ở vị trí α, dễ xảy ra phản ứng ngưng tụ để tạo ra β-xetoeste, gọi là phản ứng ngưng tụ Claizen (Claisen).

Thí dụ :

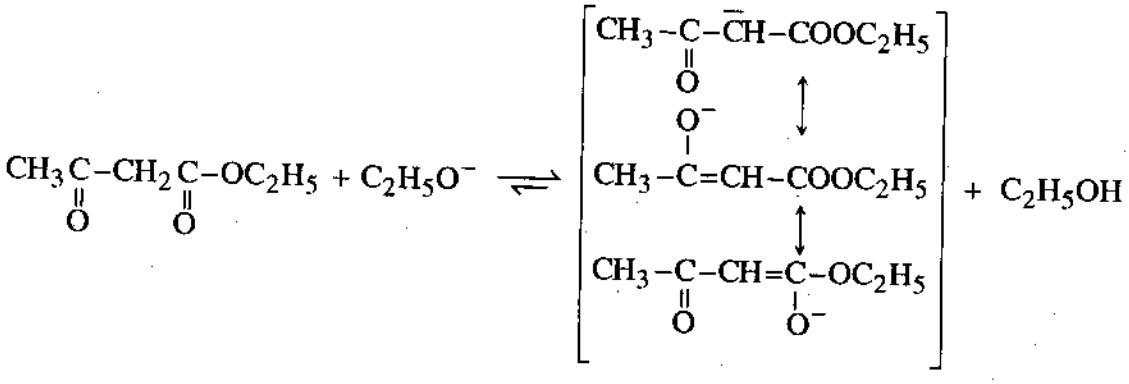
$$2CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow[-C_2H_5OH]{C_2H_5ONa} CH_3CO-CH_2COOC_2H_5$$

Etyl axetat — Etyl axetoaxetat

Cơ chế phản ứng có thể xảy ra như sau :



Các anion mới tạo ra tương đối bền nhờ điện tích âm được giải toả ở nhiều trung tâm :



Sau khi phản ứng ngưng tụ hoàn thành, cần thêm vào hỗn hợp phản ứng một axit vô cơ để muối kiềm của β-xetoeste tách ra ở dạng trung tính.

Phản ứng ngưng tụ Claizen với hai este cùng có nhóm α-metylen thì không có giá trị trong tổng hợp hữu cơ vì chúng cho một hỗn hợp bốn sản phẩm β-xetoeste.

Người ta thường cho este không có H_α, nhưng có khả năng phản ứng cao, ngưng tụ với este có H_α, phản ứng sẽ cho hiệu suất cao.

Những este không có H_α nhưng có khả năng phản ứng cao thường dùng là :

Fomiat — Oxalat — Benzoat — Cacbonat

Sau đây là các thí dụ về sự ngưng tụ hỗn tạp này :

- $H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5 + C_6H_5-CH_2COOC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5-\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}-COOC_2H_5 + C_2H_5OH$

Etyl fomiat — Etyl phenyl axetat — Etyl fomyl phenyl axetat (hiệu suất 90%)

- $\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{COOC_2H_5} + CH_3CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3-\underset{\underset{O=C-COOC_2H_5}{|}}{CH}-COOC_2H_5 + C_2H_5OH$

Đietyl oxalat — Etyl propionat — Đietyl α-xeto-β-metyl sucxinat (hiệu suất 70%)

- $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2COOC_2H_5 + C_2H_5OH$

Etyl benzoat — Benzoyl etyl axetat (hiệu suất 55%)

- $CH_3CH_2O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_2CH_3 + C_6H_5-CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa}$

Đietyl cacbonat — Etyl phenyl axetat

$C_6H_5-CH(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5OH$

Đietyl phenyl malonat (hiệu suất 65%)

– Tổng hợp malonic : Các este của axit malonic có H_α rất linh động do hiệu ứng hút electron của hai nhóm cacboxyl, vì vậy chúng cũng có phản ứng ngưng tụ tương tự.

$$CH_2(COOCH_3)_2 \xrightarrow[-C_2H_5OH]{C_2H_5ONa} \bar{C}H(COOCH_3)_2 \xrightarrow{CH_3I} CH_3CH(COOCH_3)_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-C_2H_5OH]{C_2H_5ONa} CH_3\bar{C}(COOCH_3)_2 \xrightarrow{C_2H_5I} \begin{matrix} CH_3 \diagup \\ CH_3CH_2 \end{matrix} C \begin{matrix} \diagdown COOCH_3 \\ \diagdown COOCH_3 \end{matrix}$$

$$\xrightarrow[2)\ \text{Đun nóng}]{1)\ H_3^+O} \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ C_2H_5 \diagup \end{matrix} CH-COOH$$

(Xem phần điều chế axit cacboxylic)

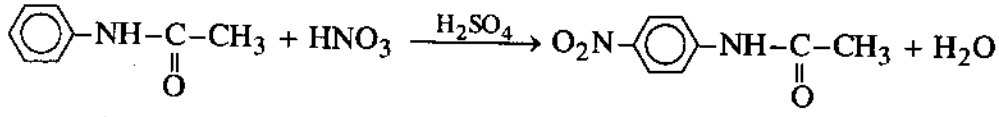
– Phản ứng Peckin (Perkin) : Các anhiđrit axit tham gia phản ứng ngưng tụ Peckin (Xem phần điều chế axit cacboxylic).

e) *Riêng các amit còn tham gia phản ứng giáng vị Hopman (Hofmann) và tác dụng với axit HNO_2 cho axit hữu cơ.*

$$RCONH_2 + Br_2 + 4KOH \longrightarrow RNH_2 + K_2CO_3 + 2KBr + 2H_2O$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + HONO \longrightarrow CH_3COOH + N_2 + H_2O$$

Amit thơm có phản ứng thế vào nhân :



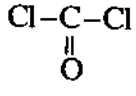
Axetanilit — *p*-Nitroaxetanilit

II - DẪN XUẤT CỦA AXIT CACBONIC

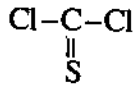
Axit cacbonic, H_2CO_3 là một axit yếu (pK_a nấc 1 = 6,5, nấc hai = 10,2, trong khi đó axit cacboxylic có $pK_a = 4,5 \pm 0,5$, còn axit fomic HCOOH có $pK_a = 3,77$) và không bền, chỉ tồn tại ở trạng thái cân bằng nhỏ trong nước :

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

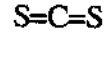
Dẫn xuất của axit cacbonic có nhiều loại và có vai trò rất quan trọng trong thực tế. Sau đây có thể nêu một số dẫn xuất quan trọng nhất :



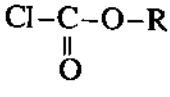
Photgen



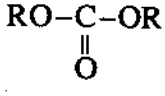
Thiophotgen



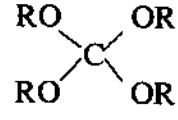
Cacbon đisunfua



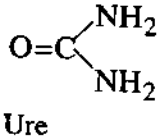
Ankyl clofomiat



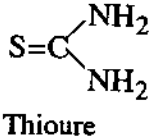
Điankyl cacbonat



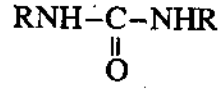
Tetraankyl octocacbonat



Ure

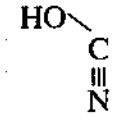


Thioure

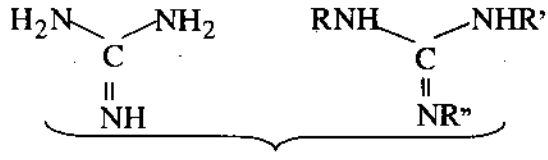


Ure thế

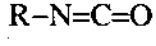
Uretan



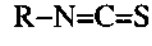
Axit xianic



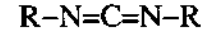
Guanidin



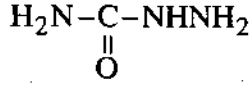
Isoxianat



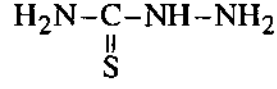
Isothioxianat



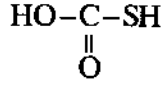
Cacbođimit



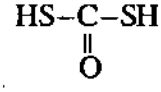
Hemicacbazit



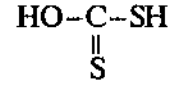
Thiohemicacbazit



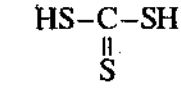
Axit thiolcacbonic



Axit đithiolcacbonic



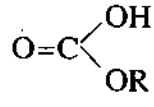
Axit thiolthioncacbonic



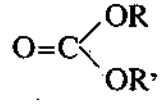
Axit trithiocacbonic

1. Este

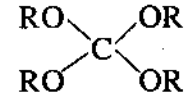
Có một số dạng este của axit cacbonic và axit octocacbonic.



Monoankyl cacbonat

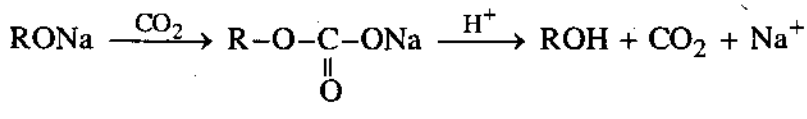


Điankyl cacbonat



Tetraankyl octocacbonat

a) Monoankyl cacbonat là những hợp chất không bền, dễ bị phân tích thành ancol và khí CO_2.



b) Điankyl cacbonat có thể điều chế như sau :

– Đi từ photgen :

$$COCl_2 \xrightarrow{ROH} RO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{ROH} (RO_2)C=O$$

$$COCl_2 \xrightarrow[-HCl]{CH_3CH_2OH} CH_3CH_2O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow[-NaCl]{C_6H_5-ONa} C_6H_5-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5$$

– Cho ankyl halogenua tác dụng với bạc cacbonat :

$$2CH_3I + (AgO)_2C=O \longrightarrow (CH_3O)_2C=O + 2AgI$$

Điankyl cacbonat có mùi quả chín và có các phản ứng của este hữu cơ.

c) Tetraankyl octocacbonat có thể điều chế như sau :

Cho natri ancolat tác dụng với CCl_4 hay Cl_3C-NO_2 :

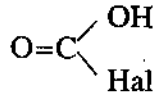
$$\underset{\text{Clopicrin}}{Cl_3C-NO_2} + 4C_2H_5ONa \longrightarrow \underset{\text{Tetraetyl octocacbonat}}{C(OC_2H_5)_4} + 3NaCl + NaNO_2$$

Tetraankyl octocacbonat dễ bị thuỷ phân trong môi trường axit :

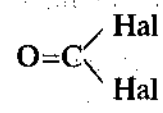
$$C(OC_2H_5)_4 + H_2O \xrightarrow{H^+} OC(OC_2H_5)_2 + 2CH_3CH_2OH$$

2. Halogenua axit

Có hai loại halogenua axit của axit cacbonic :



Monohalogenua axit



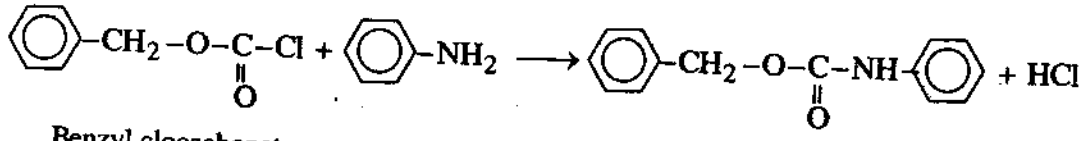
Đihalogenua axit

Monohalogenua của axit cacbonic không tồn tại, nhưng đã điều chế được dạng este của nó, $RO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$.

$$C_6H_5-CH_2OH + COCl_2 \longrightarrow C_6H_5-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + HCl$$

Este này có tính chất của clorua axit và tham gia nhiều phản ứng khác nhau.

Thí dụ :

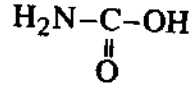


Benzyl clocacbonat — Benzyl N-phenyl cacbamat

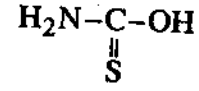
3. Amit

Axit cacbonic và axit thiocacbonic tạo ra một số loại amit sau :

Monoamit có hai loại :

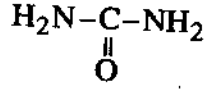


Axit cacbamic

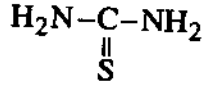


Axit thiocacbamic

Điamit cũng có hai loại :



Ure (cacbamit)

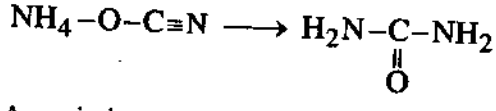


Thioure

a) Ure hay cacbamit

Ure có vai trò rất quan trọng trong thực tế. Nó được điều chế bằng các phương pháp sau :

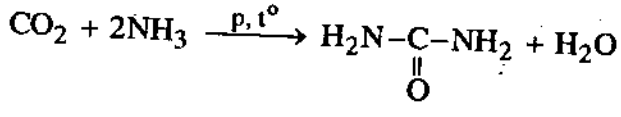
– Năm 1828, khi làm bay hơi dung dịch một muối vô cơ là amoni xianat, Vole (Wöhler) đã thu được ure, giống như ure lấy ra từ nước tiểu :



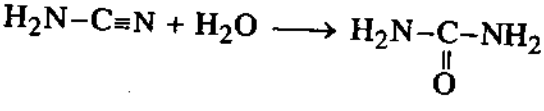
Amoni xianat — Ure

(Xianat là muối của axit xianic HO–C≡N)

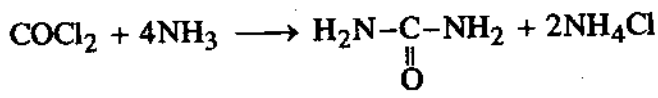
– Đi từ cacbon đioxit và amoniac (quy mô công nghiệp) :



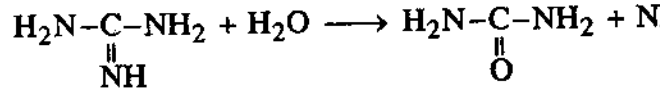
– Thuỷ phân xianamit :



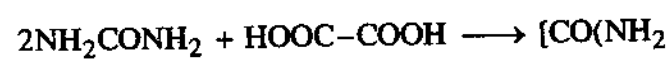
– Đi từ photgen và amoniac :



– Thuỷ phân guaniđin :

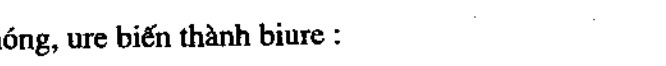


Ure có tính bazơ yếu, dễ tan trong nước, có khả năng tạo muối với axit. Thí dụ :

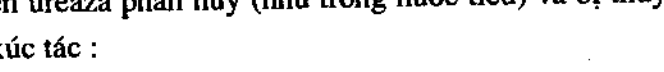


Vì có nhóm $-NH_2$ nên ure dễ tham gia phản ứng ankyl hoá (với RHal), axyl hoá (với RCOCl hoặc $(RCO)_2O$) và polime hoá (với fomanđehit).

Khi đun nóng, ure biến thành biure :

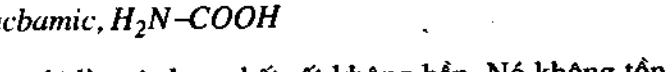


Ure bị men ureaza phân huỷ (như trong nước tiểu) và bị thuỷ phân khi đun sôi có axit hoặc bazơ xúc tác :



b) Axit cacbamic, $H_2N-COOH$

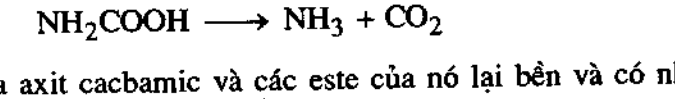
Axit cacbamic là một hợp chất rất không bền. Nó không tồn tại ở trạng thái tự do vì bị phân huỷ :



Muối của axit cacbamic và các este của nó lại bền và có nhiều ứng dụng trong thực tế.

Muối của axit cacbamic gọi là cacbamat. Quan trọng hơn cả là amoni cacbamat $H_2NCOONH_4$.

Amoni cacbamat là một chất rắn kết tinh và được điều chế bằng tác dụng của cacbon đioxit với amoniac :

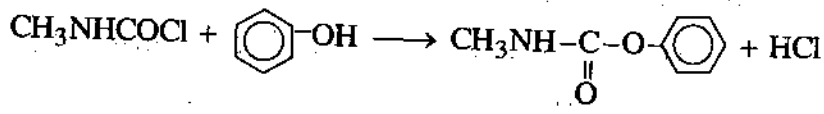


Este của axit cacbamic gọi là uretan (NH_2-COOR) được điều chế bằng các phương pháp sau :

+ Từ ancol hoặc phenol với cacbamoyl clorua :

$$H_2NCOCl + C_2H_5OH \longrightarrow H_2N{-}COOC_2H_5 + HCl$$

Etyl cacbamat

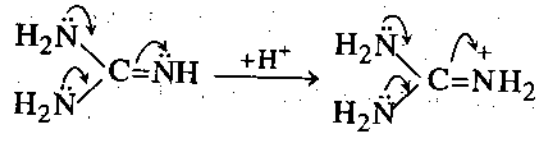


Phenyl N-metyl cacbamat

Nhiều este của axit cacbamic được dùng làm dược phẩm trong y học và làm thuốc phòng trừ dịch hại trong nông nghiệp.

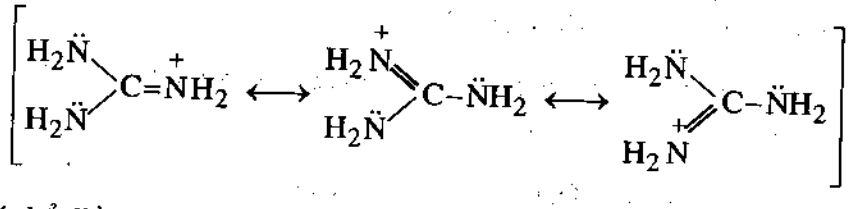
4. Guaniđin

Guaniđin là một bazơ đơn chức có tính bazơ mạnh (pK_a = 13,4) vì có sự liên hợp p-π, nhất là cation guaniđini :



Guaniđin Cation guaniđini

Hoặc giải thích cách khác là do cation guaniđini được bền hoá nhờ cộng hưởng :



Guaniđin có thể điều chế như sau :

$$C(OC_2H_5)_4 + 3NH_3 \rightarrow HN{=}C(NH_2)_2 + 4C_2H_5OH$$

$$H_2N{-}CN + NH_4Cl \rightarrow [C(NH_2)_3]^+Cl^-$$

Nhiều dẫn xuất của guaniđin được dùng làm dược phẩm và nông dược.

§3. LIPIT (CHẤT BÉO)

I - ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI

Các chất béo động vật (mỡ) và chất béo thực vật tự nhiên (dầu) là các glixerit tức là este của glixerol và các axit béo. Cơ thể sinh vật gồm có ba thành phần cơ bản là protein, gluxit và lipit.

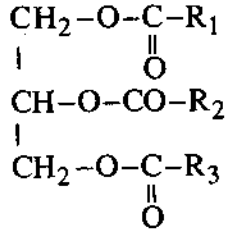
Lipit là nguồn cung cấp năng lượng cho các cơ thể sống nhiều hơn cả protein và gluxit.

Người ta chia lipit thành các nhóm như glixerit, sáp, photphatit, sterit và sterol. Hoặc có thể chia lipit thành 2 nhóm là mỡ và lipoit (chất tương tự mỡ).

1. Glixerit

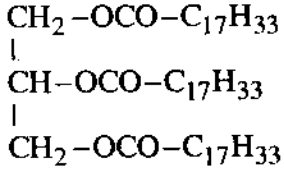
Bằng con đường phân tích chất béo do Sơvrơn (Chevreul, người Pháp, tiến hành năm 1814) và tổng hợp chất béo do Bectơlo (Berthelot, người Pháp, tiến hành năm 1854), người ta đã tìm ra cấu tạo của chất béo, đó chính là este của glixerol và các axit béo (no, không no, vòng).

Chúng có công thức chung là :

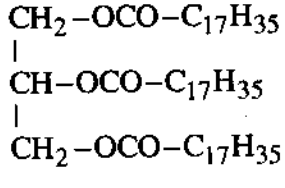


R_1, R_2, R_3 là gốc hiđrocacbon của axit béo. Chúng có thể giống nhau hoặc khác nhau. Vì vậy, có thể có các glixerit thuần khiết (như triolein, tristearin...) hoặc glixerit hỗn tạp (oleođistearin, oleopamitostearin).

Thí dụ :



Triolein
(có trong mỡ cừu)



Tristearin

$$\begin{array}{l} CH_2-OCO-C_{17}H_{33} \\ | \\ CH-OCO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-OCO-C_{17}H_{35} \end{array}$$

Oleodistearin

$$\begin{array}{l} CH_2-OCO-C_{17}H_{33} \\ | \\ CH-OCO-C_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2-OCO-C_{17}H_{35} \end{array}$$

Oleopanmitostearin
(có trong mỡ bò)

Qua phân tích thành phần của các glixerit, người ta tìm thấy hơn 50 axit béo khác nhau. Các axit này thường có cấu tạo mạch hở và có số cacbon chẵn, khoảng từ 12 đến 24, nhưng các axit béo trong tế bào có số nguyên tử cacbon phổ biến từ 16 đến 20.

Thí dụ :

Các axit chứa 16 nguyên tử cacbon :

• Axit panmitic, $CH_3(CH_2)_{14}COOH$, có ở mỡ động vật, dầu cọ.

• Axit panmitooleic, $CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$, có trong mỡ động vật, dầu thực vật.

Một số axit béo chứa 18 nguyên tử cacbon :

• Axit oleic, $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ có trong mỡ lợn, dầu oliu.

• Axit stearic, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, có trong mỡ động vật, ca cao.

• Axit linoleic, $CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$, có trong đậu nành, dầu lanh.

• Axit linolenic, $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$ có trong dầu hạt gai, dầu lanh.

• Axit eleostearic, $CH_3(CH_2)_3CH=CHCH=CHCH=CH(CH_2)_7COOH$.

Một số axit béo chứa 20 nguyên tử cacbon :

• Axit arachiđic, $CH_3(CH_2)_{18}COOH$, có trong dầu lạc.

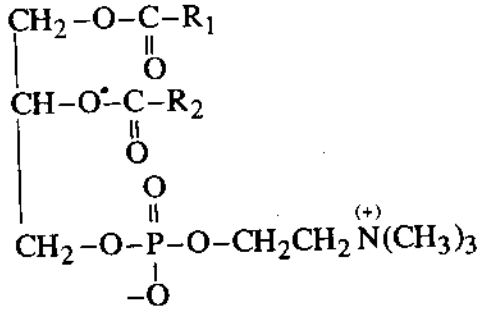
• Axit arachiđonic, $CH_3(CH_2)_4(CH=CH-CH_2)_4CH_2CH_2COOH$ có ở trong dầu lạc.

• Axit ecozenic, $CH_3(CH_2)_9CH=CH(CH_2)_7COOH$.

2. Photphatit

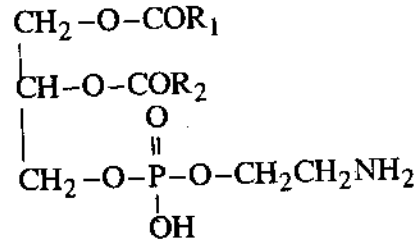
Photphatit là este của glixerol với các axit béo cao và este của axit photphoric. Thí dụ :

a) Lexitin



Lexitin

b) Xephalin



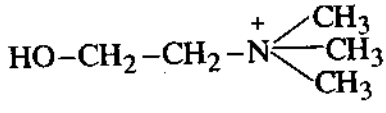
Xephalin

Lexitin có trong đậu tương, đậu nành, gấc, trứng, gan...

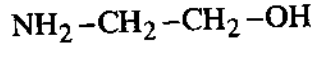
Xephalin có trong trứng, gan, não v.v...

R_1, R_2 là gốc của axit béo no và chưa no.

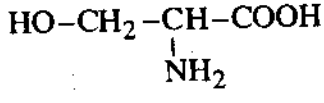
Lexitin hay cholinphotphatit cũng là triglixerit nhưng chỉ có 2 nhóm hiđroxyl của glixerol tạo este với hai axit béo cao (R_1COOH và R_2COOH), còn nhóm hiđroxyl thứ ba của glixerol tạo este với axit photphoric, và nhóm hiđroxyl thứ hai của axit photphoric lại tạo este với cholin (trong lexitin) hay cholamin (trong xephalin) hoặc với xerin (trong xerin photphatit).



Cholin

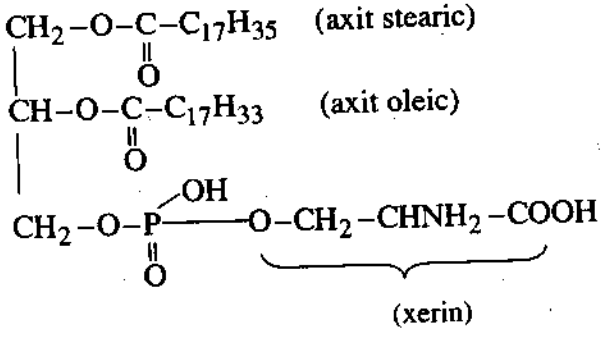


Cholamin hay etanolamin



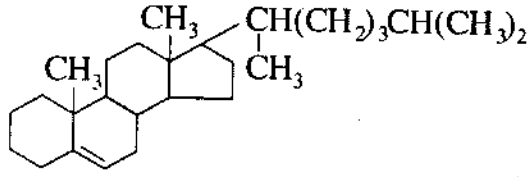
Xerin

c) Serin photphatit chiết từ não có cấu tạo sau :



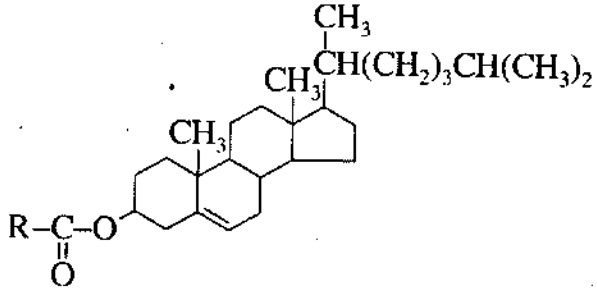
3. Sterit và sterol

Sterol là ancol mạch vòng, còn sterit là este của axit béo và sterol. Cholesterit là este của axit béo cao và cholesterol (một sterol).



Cholesterol có công thức phân tử $C_{27}H_{47}O$. Nó là một ancol vòng bậc hai và este của nó là cholesterit. Cholesterol là một steroit rất gần gũi với con người, đặc biệt trong y học nên được nghiên cứu khá kĩ càng. Người ta tìm thấy nó trong hầu hết các mô tế bào động vật, nhất là trong óc, xương sống, sạn trong mật và thận.

Dẫn xuất của nó lắng đọng ở động mạch, gây ra huyết áp cao và tắc nghẽn động mạch. Cơ thể con người có khoảng 227g, ít hơn nhiều so với steroit khác. Sỏi mật là dạng "đá" kết tinh của cholesterol. Cholesterit có cấu tạo như sau :



R là gốc axit béo cao như stearic, panmitic và oleic. Cholesterit còn tìm thấy nhiều trong mỡ cừu.

4. Sáp

Sáp là những chất giống mỡ và tìm thấy cả ở trong động vật và thực vật.

Thí dụ như sáp ong, sáp lông cừu, sáp cá nhà táng, v.v...

Giống mỡ, sáp cũng là este nhưng không phải là este của glixerol mà là este của ancol đơn chức bậc cao có mạch hở hoặc vòng với axit béo cao và có số nguyên tử cacbon chẵn. Sáp có cấu tạo như sau :

$$CH_3(CH_2)_m-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-(CH_2)_nCH_3 \qquad m = 14 \div 34$$

$$n = 15 \div 35$$

Thí dụ : Sáp cá voi $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ (m = 14 ; n = 15)

Sáp ong m = 14 ; n = 29.

Trong sáp ong, ngoài este trên còn chứa một lượng axit cacboxylic tự do, ancol và hiđrocacbon.

Một số axit béo cao thường có trong các loại sáp, như :

$CH_3(CH_2)_{24}COOH$: axit xerotic

$CH_3(CH_2)_{26}COOH$: axit montanic

II - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. Trạng thái tự nhiên

Mỡ động vật thường ở trạng thái rắn vì nó chứa hàm lượng axit béo tương đối cao (xem bảng XII.8). Mỡ lợn nóng chảy ở 36 – 46°C vì axit oleic chiếm khoảng 50%.

Dầu thực vật ở thể lỏng vì chứa nhiều axit không no như axit oleic, axit linoleic. Thí dụ, dầu gai có 95% tổng số axit béo là oleic và axit linoeic, còn có 5% là axit stearic và axit panmitic nên nóng chảy ở 17°C.

Bảng XII-8. **Hàm lượng axit béo trong mỡ bò**

Tên axit	*Số nguyên tử C*	*Hàm lượng, %*
Butiric	4	4,2
Caproic	6	1,3
Caprilic	8	0,5
Capric	10	Vết
Lauric	12	3,0
Myristic	14	7,2
Panmitic	16	25,6
Stearic	18	16,2
Oleic	18	35,2
Đexenic	10	0,2
Tetrađexenic	14	0,1
Hexađexenic	16	3,3
Arachiđonic	20	3,2
Linoleic	18	2,0

Ở bảng XII.9 ghi hàm lượng mỡ, photphatit và sterol trong các bộ phận và mô của người, của một số động vật và thực vật.

Bảng XII-9. **Hàm lượng lipit trong các bộ phận và mô của người và của một số động vật, thực vật**
(tính theo phần trăm trọng lượng mỡ tươi)

Tên các bộ phận	*Mỡ*	*Photphatit*	*Sterol*
Gan người	1,5 – 3	2 – 2,5	0,025 – 0,35
Gan bò rừng	2 – 3	2,5 – 3	0,2 – 0,25
Gan gà	2,5 – 5	3	0,25
Cơ người } đã loại bỏ các lớp mỡ thấy được	1	0,2	0,18 – 0,20
Cơ bò } đã loại bỏ các lớp mỡ thấy được	0,8 – 2	0,5	0,1
Cơ gà } đã loại bỏ các lớp mỡ thấy được	1,5	0,2 – 0,4	0,75
Máu người	0,3 – 0,5	0,25 – 0,4	0,15 – 0,25
Sữa người	3,5	0,04	0,05
Sữa bò	3 – 4	0,025 – 0,045	0,1
Lá cây	0,1 – 0,5	–	–
Thân cây	0,1 – 0,3	–	–
Khoai tây	0,1		
Hạt ngũ cốc	1,5 – 5	0,3 – 0,7	0,1 – 1,5
Quả	0,1 – 0,7	0,001 – 0,002	–

2. Độ tan trong nước

Các chất béo (dầu, mỡ) không tan trong nước, nhưng dễ tan trong các dung môi hữu cơ.

3. Dầu mỡ không bay hơi nên không chưng cất được. Khi đun nóng đến nhiệt độ cao, nó bị phân huỷ.

4. Các glixerit tinh khiết có nhiệt độ nóng chảy kép vì có các dạng kết tinh khác nhau. Thí dụ, tristearin có nhiệt độ nóng chảy ở 78°C ; Ngay sau khi để nguội thì nhiệt độ nóng chảy lại ở 55°C ; Để nguội nữa, lại nóng chảy ở 78°C.

III - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Phản ứng thuỷ phân

Chất béo có thể bị thuỷ phân trong dung dịch axit hoặc dung dịch kiềm (xà phòng hoá) hay nhờ enzim (lipaza) trong quá trình tiêu hoá của người và động vật.

Với xúc tác là axit hoặc enzim lipaza, chất béo bị thuỷ phân cho glixerol và axit béo.

$$\begin{array}{l} CH_2-OCOR_1 \\ | \\ CH-OCOR_2 \\ | \\ CH_2OCOR_3 \end{array} + 3H_2O \xrightarrow[\text{hoặc lipaza}]{H^+} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} R_1COOH \\ R_2COOH \\ R_3COOH \end{array}$$

Với xúc tác kiềm, chất béo bị thuỷ phân thành glixerol và các muối của axit béo (phản ứng xà phòng hoá).

$$\begin{array}{l} CH_2OCOR_1 \\ | \\ CHOCOR_2 \\ | \\ CH_2OCOR_3 \end{array} + 3NaOH \xrightarrow[t^o]{H_2O} \underbrace{\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}}_{\text{Glixerol}} + \underbrace{\begin{array}{l} R_1COONa \\ R_2COONa \\ R_3COONa \end{array}}_{\text{Xà phòng}}$$

2. Phản ứng hiđro hoá

Để biến dầu mỡ thực vật dạng lỏng có các gốc axit chưa no thành gốc axit no, người ta cho lipit dạng lỏng tác dụng với hiđro có xúc tác niken.

$$\begin{array}{l} CH_2-OCOC_{17}H_{33} \\ | \\ CH-OCO-C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2-OCO-C_{17}H_{33} \end{array} + 3H_2 \xrightarrow[t^o]{Ni} \begin{array}{l} CH_2OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$

Triolein (lipit lỏng) → Tristearin (lipit rắn)

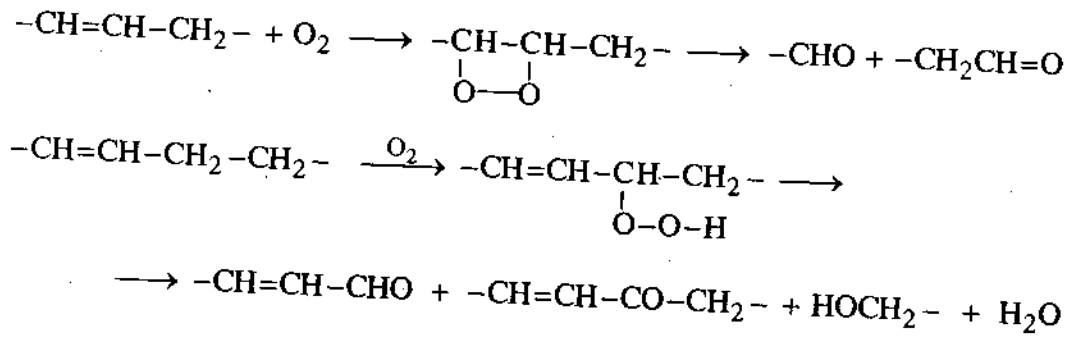
Ứng dụng phản ứng này để biến lipit lỏng thành lipit rắn trong sản xuất xà phòng và bơ.

3. Phản ứng tự oxi hoá (sự ôi mỡ)

Một số dầu mỡ động thực vật để lâu ngày ngoài không khí thường có mùi, vị khó chịu (mùi hôi, khét, vị đắng) ta gọi là "sự ôi mỡ".

Nguyên nhân là do chất béo đã bị oxi hoá bởi oxi không khí tạo ra peroxit và hiđro peroxit. Tiếp theo, các sản phẩm oxi hoá đó bị thuỷ phân bởi hơi ẩm và vi khuẩn để tạo ra anđehit, xeton, axit cacboxylic.

Thí dụ :



4. Các chỉ số đặc trưng cho chất béo

a) Chỉ số axit : Là số mg KOH cần để trung hoà axit béo tự do có trong 1 g chất béo.

b) Chỉ số xà phòng hoá : Là số mg KOH cần để xà phòng hoá hoàn toàn 1 g chất béo. Chỉ số này không những cho sự xà phòng hoá các glixerit mà còn trung hoà hết các axit tự do có trong 1 g chất béo đó.

c) Chỉ số iot : Là số gam iot có thể cộng vào liên kết bội trong mạch cacbon của 100 g chất béo.

d) Chỉ số este : Là số mg KOH cần để xà phòng hoá các glixerit có trong 1 g chất béo. Chỉ số này là hiệu của chỉ số xà phòng hoá và chỉ số axit.

§4. XÀ PHÒNG HOÁ VÀ CHẤT TẨY RỬA TỔNG HỢP

I - XÀ PHÒNG

1. Định nghĩa

Xà phòng là những muối natri (hoặc muối kali) của axit béo cao. Những muối natri của các axit béo cao RCOONa là xà phòng rắn, còn muối kali của chúng, RCOOK là xà phòng mềm. Các dầu mỡ giàu axit béo, no cũng cho xà phòng rắn và các dầu chứa nhiều axit chưa no cho xà phòng mềm hơn.

2. Nguyên liệu

Hầu hết các loại mỡ động vật và dầu thực vật đều có thể dùng để sản xuất xà phòng.

Mỡ động vật thường dùng là mỡ bò, mỡ cừu.

Dầu thực vật để chế xà phòng có rất nhiều loại như : dầu dừa, dầu cọ, dầu cám, dầu ngô, dầu bông, dầu lạc, dầu đậu tương, dầu thầu dầu, dầu sở, dầu màng tang, dầu hạt gấc, dầu bồ đề...

Các loại mỡ bò, mỡ cừu và dầu dừa, dầu cọ chứa nhiều axit béo no cao sẽ cho xà phòng rắn. Các loại dầu chứa nhiều axit béo không no cho xà phòng mềm. Dầu càng không no cho xà phòng càng mềm. Muốn có xà phòng rắn, các loại dầu thực vật phải được hiđro hoá trước khi sản xuất xà phòng. Khi sản xuất xà phòng, người ta hay thêm dầu dừa hoặc dầu cọ vì chúng chứa nhiều axit lauric, $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ làm cho xà phòng tăng khả năng tạo bọt và tẩy sạch tốt. Xà phòng chứa nhiều muối của axit stearic sẽ làm giảm tính tan và khả năng tạo bọt.

Ngoài nguyên liệu là chất béo, để sản xuất xà phòng người ta còn dùng các axit béo. Đó là sản phẩm oxi hoá các hiđrocacbon từ dầu mỏ (xem lại phần điều chế axit cacboxylic từ hiđrocacbon).

3. Sản xuất xà phòng

Khi đun chất béo với dung dịch NaOH lên tới 100^oC, ta được keo xà phòng, có chứa glixerin và nước.

Phản ứng xảy ra như sau :

$$\begin{array}{l} CH_2-O-COR_1 \\ | \\ CH-O-COR_2 \\ | \\ CH_2-O-COR_3 \end{array} \xrightarrow[100^oC]{NaOH} \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} R_1COONa \\ \\ R_2COONa \\ \\ R_3COONa \end{array}$$

Sau khi xà phòng hoá chất béo, người ta cho thêm muối ăn NaCl, xà phòng sẽ tách ra khỏi glixerin và nước, nổi lên trên.

Để hạ giá thành sản phẩm, người ta cho thêm Na_2SiO_3 (natri silicat), chất màu và hương liệu.

Ngày nay, người ta thường thuỷ phân chất béo bằng nước ở nhiệt độ và áp suất cao. Sau đó cho Na_2CO_3 rắn để tạo xà phòng. Xà phòng giặt chứa từ 62 – 64% axit béo.

Muốn sản xuất xà phòng thơm cần có nguyên liệu tinh khiết hơn (tẩy màu các loại dầu mỡ, khử bỏ bớt các mùi khó chịu...)

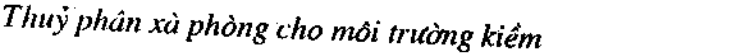
Sau đó pha thêm chất màu, mùi (với những hương liệu đặc trưng).

Hàm lượng axit béo trong xà phòng thơm phải đạt 80 – 85%.

4. Tính chất của xà phòng

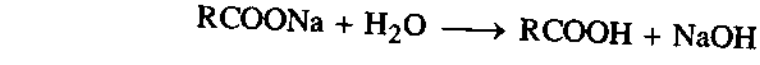
a) Tính dẫn điện

Xà phòng phân li thành các ion nên có khả năng dẫn điện :



$$RCOONa \longrightarrow RCOO^- + Na^+$$

b) Thuỷ phân xà phòng cho môi trường kiềm



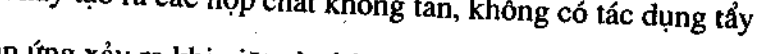
$$RCOONa + H_2O \longrightarrow RCOOH + NaOH$$

c) Tác dụng với nước cứng

Nước cứng chứa nhiều cation canxi Ca^{2+} và magie Mg^{2+}. Xà phòng tác dụng với các cation này tạo ra các hợp chất không tan, không có tác dụng tẩy rửa.

Phản ứng xảy ra khi giặt xà phòng gặp nước cứng :

$$2C_{17}H_{35}COONa + Ca^{2+} \longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca\downarrow + 2Na^+$$



$$2C_{17}H_{35}COONa + Mg^{2+} \longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Mg\downarrow + 2Na^+$$

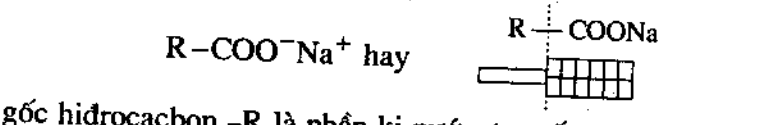
Các muối canxi và magie kết tủa bám vào vải, làm cho vải chóng bị mục và làm cho xà phòng ít bọt.

d) Tính chất tẩy rửa của xà phòng

Quần áo bị bẩn là quần áo có chứa các vết dầu, mỡ, mồ hôi, đất, cát hoặc bụi bặm... Giữa vải và chất bẩn có một lực liên kết nào đó. Tác dụng tẩy rửa của xà phòng là làm yếu các lực liên kết này, phân cắt các vết bẩn, không bám vào quần áo được nữa và tan vào nước.

Dùng nước nóng, vò xát cũng nhằm mục đích trên nhưng kém hiệu quả nên phải tẩy rửa bằng xà phòng. Xà phòng là những chất hoạt động bề mặt. Nó có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt giữa các chất bẩn và quần áo, đồng thời xà phòng làm cho khả năng thấm ướt của quần áo nhanh hơn.

Xà phòng có cấu tạo như sau :



Phần gốc hiđrocacbon –R là phần kị nước, tan tốt trong các dung môi hữu cơ, dầu mỡ nhưng không tan trong nước.

Nhóm –COONa là phần ưa nước bị tan trong nước, ít tan trong các dung môi hữu cơ.

Khi giặt giũ quần áo bằng nước xà phòng thì phần kị nước (các gốc R khá dài) hoà nhập vào các hạt dầu mỡ (vì chúng dễ tan vào nhau). Trong khi đó, phần ưa nước (các gốc –COONa) lại ở trên bề mặt các hạt bẩn đó và làm cho sức căng bề mặt của hạt bẩn giảm đi vì chúng tích điện cùng dấu. Khi sức căng bề mặt giảm đi thì các hạt bẩn sẽ bị chia nhỏ ra, lực liên kết giữa hạt bẩn và quần áo yếu đi làm tăng khả năng thấm ướt và hạt bẩn tan dần vào trong nước.

Dùng xà phòng có hai nhược điểm :

– Trong nước, xà phòng bị thuỷ phân cho môi trường kiềm hại da tay và vải sợi từ tơ như polieste, poliamit... có phản ứng với kiềm.

– Với nước cứng, xà phòng sẽ tạo muối với Ca^{2+}, Mg^{2+} không tan làm mất tác dụng tẩy rửa.

II - CHẤT TẨY RỬA TỔNG HỢP

Chất tẩy rửa tổng hợp là những chất có tác dụng tẩy rửa như xà phòng nhưng không phải là muối của axit béo. Chất tẩy rửa tổng hợp gồm 3 nhóm chính :

1. Chất tẩy rửa anion

a) Nhóm ankyl sunfat, $R\text{-}O\text{-}SO_3Na$

Số nguyên tử C của nhóm ankyl vào khoảng 18.

Muốn có loại chất tẩy rửa này, người ta chế hoá khí thiên nhiên hay dầu mỏ thành các ancol, sau đó sunfonic hoá và kiềm hoá.

b) Nhóm ankyl sunfonat, $R\text{-}SO_3Na$

Loại này cũng tổng hợp từ khí thiên nhiên hay dầu mỏ.

$$RH \xrightarrow{H_2SO_4} RSO_3H \xrightarrow{NaOH} RSO_3Na$$

c) Nhóm ankyl benzensunfonat có công thức chung

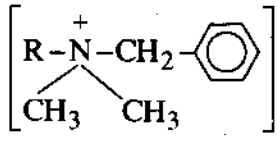
$$R\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3Na$$

Số nguyên tử C trong nhóm ankyl vào khoảng 16.

2. Chất tẩy rửa cation

Chất tẩy rửa cation thường có nhóm amoni bậc 4 liên kết với mạch cacbon dài từ 12 đến 18 nguyên tử cacbon.

Thí dụ :



hoặc $[R-O-CH_2\overset{+}{N}R'_3]\,Cl^-$

3. Chất tẩy rửa không có cấu tạo ion

Chất tẩy rửa không có cấu tạo ion không phân cực, gồm có nguyên tử oxi dạng ete và nhóm –OH đầu mạch hay gọi là xà phòng bột hay bột giặt tổng hợp.

Thí dụ :

$R-O-(CH_2CH_2O)_nCH_2OH$ với $R = C_{18}H_{37}$, $n = 10$;

$Ar-O-(CH_2CH_2O)_mCH_2CH_2OH$ với Ar = phenyl, $m = 20$;

$R-COO(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2OH$ với este của axit béo cao và $x = 30$.

Nhược điểm của các chất tẩy rửa tổng hợp là khi điều chế hay khi sử dụng có thể gây ô nhiễm môi trường (như làm chết một số vi sinh vật và bản thân nó khó bị phân huỷ), nhất là các chất tẩy rửa có mạch phân nhánh.

Câu hỏi ôn tập

1. So sánh cấu tạo của axit cacboxylic với ancol bậc một, anđehit và dẫn xuất của axit cacboxylic.

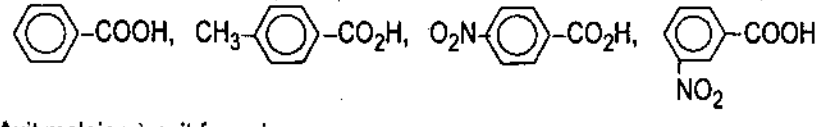
2. Tìm các đồng phân của axit và gọi tên theo danh pháp thường và danh pháp IUPAC :

A) $C_4H_8O_2$; B) $C_5H_{10}O_2$; C) $C_4H_6O_2$; D) $C_8H_8O_2$; E) $C_9H_{10}O_2$.

Có thể phân biệt được các đồng phân của (B) không ? Bằng cách nào ?

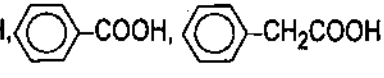
3. So sánh tính axit trong các dãy sau :

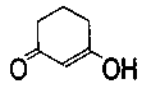
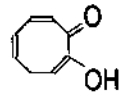
a) CH_3COOH, $ClCH_2COOH$, Cl_3CCOOH, CH_3CH_2COOH.

b) 

c) Axit maleic và axit fumaric

d) Hai đồng phân cấu hình của axit $CH_3CH{=}CH{-}COOH$

f) HCOOH, CH_3COOH, 

h)  ; 

4. Sáp là este của axit béo và ancol mạch dài. Hãy tổng hợp loại sáp từ nguyên liệu đầu là tristearin.

5. Tìm các sản phẩm trong các phản ứng sau hoặc tổng hợp chúng

a) Đietyl malonat + Etyl xianamat $\xrightarrow{C_2H_5ONa}$

b) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2COOC_2H_5$ ... $\longrightarrow$ axit α – metylbutiric

c) $CH_2(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$

d) $CH_3CH_2COOH \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$

e) $\longrightarrow$ axit *m*-nitrobenzoic

f) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa}$ ...

MỤC LỤC

Lời nói đầu 3

Chương VIII. **DẪN XUẤT HALOGEN** 5
I - Khái niệm chung 5
II - Đồng phân và danh pháp 6
III - Phương pháp điều chế 11
IV - Tính chất vật lí 19
V - Tính chất hoá học 28
VI - Một số dẫn xuất halogen tiêu biểu 52
Câu hỏi ôn tập 61
Tài liệu tham khảo 63

Chương IX. **HỢP CHẤT CƠ - NGUYÊN TỐ** 64
§1. Khái quát 64
I - Phân loại 64
II - Danh pháp các hợp chất cơ - nguyên tố 67
III - Đặc điểm cấu tạo của hợp chất cơ - nguyên tố 70
§2. Hợp chất cơ - kim 72
I - Phương pháp điều chế 72
II - Đặc điểm cấu tạo và tính chất chung của hợp chất cơ - kim 77
§3. Hợp chất cơ - magie 79
I - Cấu trúc phân tử và phương pháp điều chế 79
II - Tính chất hoá học 82
III - Sơ đồ điều chế và hoá tính của hợp chất cơ - magie 93
§4. Một số hợp chất cơ - kim khác 93
I - Hợp chất cơ - natri và cơ - liti 93
II - Hợp chất cơ - thuỷ ngân 96
III - Hợp chất cơ - kẽm 100
IV - Hợp chất cơ - thiếc và cơ - chì 101
§5. Hợp chất cơ - phi kim 103
I - Hợp chất cơ - photpho 103
II - Hợp chất cơ - silic 114
III - Hợp chất cơ - lưu huỳnh 117
Câu hỏi ôn tập 123

Chương X. **ANCOL - PHENOL - ETE** 125
§1. Monoancol 125
I - Danh pháp 126
II - Đồng phân 127
III - Phương pháp điều chế 128
IV - Tính chất vật lí 130
V - Tính chất hoá học 134
VI - Chất tiêu biểu 145

§2. Poliancol 150
I - Ankađiol 150
II - Ankatriol và các poliol khác 154
§3. Phenol 158
I - Danh pháp 158
II - Phương pháp điều chế 159
III - Tính chất vật lí 160
IV - Tính chất hoá học 163
V - Chất tiêu biểu 173
§4. Ete 176
I - Danh pháp 176
II - Phương pháp điều chế 177
III - Tính chất vật lí 179
IV - Tính chất hoá học 181
V - Chất tiêu biểu 183
VI - Epoxit 184
Câu hỏi ôn tập 190

Chương XI. **ANĐEHIT VÀ XETON** 192
I - Danh pháp 193
II - Phương pháp điều chế 195
III - Tính chất vật lí 204
IV - Tính chất hoá học 208
V - Chất tiêu biểu 238
Câu hỏi ôn tập 253

Chương XII. **AXIT CACBOXYLIC VÀ DẪN XUẤT**
§1. Axit cacboxylic 257
I - Đồng đẳng, đồng phân và danh pháp 257
II - Phương pháp điều chế 263
III - Tính chất vật lí 272
IV - Tính chất hoá học 276
V - Một số axit tiêu biểu 294
§2. Dẫn xuất của axit cacboxylic và dẫn xuất của axit cacbonic 304
I - Dẫn xuất của axit cacboxylic 304
II - Dẫn xuất của axit cacbonic 319
§3. Lipit (chất béo) 325
I - Định nghĩa và phân loại 325
II - Tính chất vật lí 329
III - Tính chất hoá học 330
§4. Xà phòng hoá và chất tẩy rửa tổng hợp 332
I - Xà phòng 332
II - Chất tẩy rửa tổng hợp 335
Câu hỏi ôn tập 336

Mục lục 338

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Biên tập nội dung :
NGUYỄN BÍCH LAN
Trình bày bìa :
TẠ THANH TÙNG
Biên tập mĩ thuật, vẽ hình :
PHAN HƯƠNG
Sửa bản in :
BAN HOÁ HỌC (NXB GIÁO DỤC)
Chế bản tại :
PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

HÓA HỌC HỮU CƠ 2

Mã số: 7K548T6 – DAI
In 1.000 cuốn, khổ 19 x 27 cm, tại Công ty cổ phần in Thái Nguyên.
Số xuất bản: 04-2006/CXB/133-1860/GD.
In xong và nộp lưu chiểu Quý II /2006.

1.	**Hoá học Vô cơ - Tập 1,2,3**	HOÀNG NHÂM
2.	**Hoá học Đại cương - Tập 1,2,3**	RENÉ DIDIER *(Vũ Đăng Độ ... dịch từ bản tiếng Pháp)*
3.	**Cơ sở lí thuyết Hoá học**	
	- Phần I : Cấu tạo chất	NGUYỄN ĐÌNH CHI
	- Phần II : Nhiệt động hoá học	NGUYỄN HẠNH
4.	**Cơ sở lí thuyết các quá trình Hoá học**	VŨ ĐĂNG ĐỘ
5.	**Hoá học các hợp chất dị vòng**	NGUYỄN MINH THẢO
6.	**Hoá lí - Tập 1,2,3**	TRẦN VĂN NHÂN *(Chủ biên)*
	- Tập 4	NGUYỄN VĂN TUẾ
7.	**Hoá học Đại cương (khối Nông - Lâm - Ngư) - Tập 1**	NGUYỄN VĂN TẤU *(Chủ biên)*
8.	**Ăn mòn và bảo vệ kim loại**	NGUYỄN VĂN TUẾ
9.	**Phản ứng điện hoá và ứng dụng**	TRẦN HIỆP HẢI
10.	**Hoá học phân tích**	NGUYỄN TINH DUNG
	- Phần I : Phản ứng của ion trong dung dịch nước	
	- Phần II : Các phương pháp định lượng hoá học	
11.	**Giáo trình Hoá lí - Tập 1,2**	NGUYỄN ĐÌNH HUẾ
12.	**Hoá học - Năm thứ nhất, năm thứ hai (Giáo trình đào tạo kĩ sư chất lượng cao)**	ANDRÉ DURUPTHY, ... *(Đào Quý Chiệu, Từ Ngọc Ánh dịch từ bản tiếng Pháp)*
13.	**Hoá học Hữu cơ 1**	NGUYỄN HỮU ĐÌNH
14.	**Bài tập Hoá học Hữu cơ**	NGUYỄN VĂN TÒNG
15.	**Thuyết lượng tử về nguyên tử và phân tử - Tập 1,2**	NGUYỄN ĐÌNH HUẾ NGUYỄN ĐỨC CHUY
16.	**Động học và xúc tác**	NGUYỄN ĐÌNH HUẾ
17.	**Bài tập Hoá lí**	TRẦN HIỆP HẢI
18.	**Hoá học Đại cương (CĐSP) - Tập 1,2**	TRẦN THÀNH HUẾ
19.	**Thực hành Hoá học Đại cương (CĐSP)**	HÀ THỊ NGỌC LOAN
20.	**Hoá học Vô cơ (CĐSP) - Tập 1,2**	NGUYỄN THẾ NGÔN, TRẦN THỊ ĐÀ
21.	**Hoá học Phân tích (CĐSP)**	NGUYỄN TINH DUNG
22.	**Cơ sở Hoá học Hữu cơ (CĐSP) - Tập 1,2,3**	TRẦN QUỐC SƠN, NGUYỄN VĂN TÒNG ĐẶNG VĂN LIỄU
22.	**Phương pháp dạy học Hoá học (CĐSP) - Tập 1,2,3**	NGUYỄN CƯƠNG, NGUYỄN MẠNH DUNG NGUYỄN THỊ SỬU
23.	**Hoá học Công nghệ và Môi trường (CĐSP)**	PHÙNG TIẾN ĐẠT *(Chủ biên)*

Bạn đọc có thể mua tại các Công ty Sách - Thiết bị trường học ở địa phương hoặc các Cửa hàng của Nhà xuất bản Giáo dục :

Tại Hà Nội : 25 Hàn Thuyên ; 187 Giảng Võ ;

Tại Đà Nẵng : 15 Nguyễn Chí Thanh ;

Tại Thành phố Hồ Chí Minh : 240 Trần Bình Trọng – Quận 5.

8 934980 685693

Giá : 38.800 đ