

PGS. TS. ĐỖ ĐÌNH RẰNG (Chủ biên)

PGS. TS. ĐẶNG ĐÌNH BẠCH - TS. NGUYỄN THỊ THANH PHONG

Hoá học Hữu cơ



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

1818.8181

PGS.TS ĐỖ ĐÌNH RĂNG (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

8-0/08.818

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 Tú 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

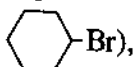

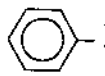
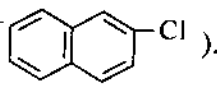
Chương VIII

DẪN XUẤT HALOGEN

I - KHÁI NIỆM CHUNG

Khi thay thế một hay nhiều nguyên tử hydro trong phân tử hidrocacbon 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 hidrocacbon, có dẫn xuất halogen no (nguyên tử halogen liên kết với gốc no mạch hở, như $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ hay gắn với gốc no mạch vòng, như -Br), dẫn xuất halogen không no (nguyên tử halogen liên kết với gốc không no, như $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$, -Br), dẫn xuất halogen thơm (nguyên tử halogen gắn với gốc thơm, như -Br, -Cl).

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

flo | flo-ro | flo-rua, clo | clo-ro | clo-rua,
brom | bromo | bromua, iot | iodo | iotua.

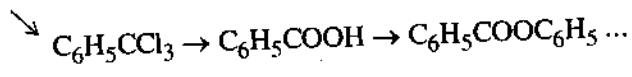
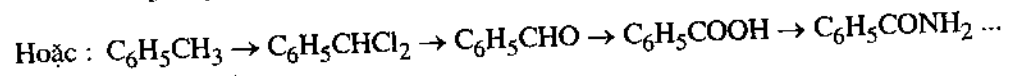
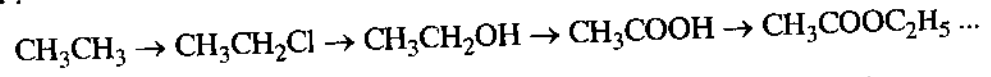
Tùy theo số lượng nguyên tử halogen trong phân tử ta có dẫn xuất monohalogen (CH_3Br , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$), dẫn xuất dihalogen (CH_2Cl_2 , $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), dẫn xuất trihalogen (CHCl_3 , $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$) và dẫn xuất polihalogen ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$).

Dựa vào bậc của nguyên tử cacbon liên kết với nguyên tử halogen, ta có dẫn xuất halogen bậc I (CH_3Cl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$), dẫn xuất halogen bậc II ($\text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$) và dẫn xuất halogen bậc III ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$).

18.8.8.8

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 :

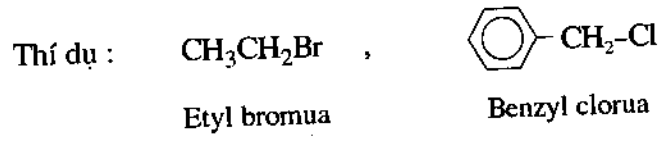


II - ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

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 hydrocacbon và tên của halogen tương ứng dưới dạng halogenua.



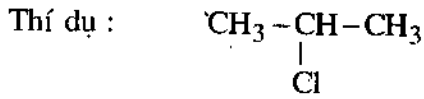
b) Tên thông thường

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 : Iodofom
- CHF_3 : Florofom
- CCl_4 : Cacbon tetraclorua, v.v...

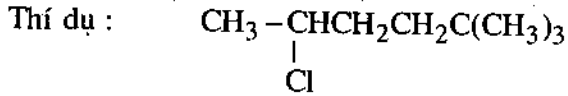
c) Tên thay thế

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



2-Clopropan (2-cloropropan)

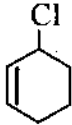
- Khi đánh số, halogen trong mạch phải có chỉ số nhỏ nhất.



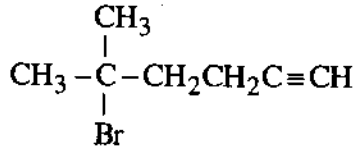
2-Clo-5,5-dimetylhexan

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

Thí dụ :

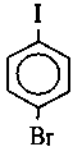


3-Cloxiclohex-1-en



5-Brom-5-metylhex-1-in

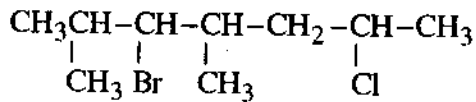
- Trong dẫn xuất halogen, có nhiều loại halogen khác nhau thì sắp xếp theo vần chữ cái :



1-Brom-4-iotbenzen

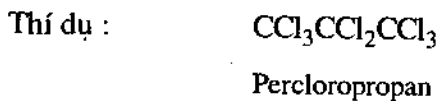


Bromclofloiometan

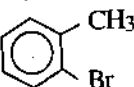

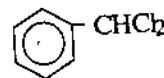


3-Brom-6-clo-2,4-dimetylheptan.

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



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

Công thức	Tên gốc chức	Tên IUPAC
CH_3Cl	Metyl clorua	Clometan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	Etyl bromua	Brometan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	n-Propyl iodua	1-Iotpropan
$\text{CH}_3-\text{CHI}-\text{CH}_3$	Isopropyl iodua	2-Iotpropan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	n-Butyl bromua	1-Brombutan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$	sec-Butyl bromua	2-Brombutan
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$	Isobutyl bromua	1-Brom-2-metylpropan
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	tert-Butyl bromua	2-Brom-2-metylpropan
$\text{CH}_2=\text{CH-I}$	Vinyl iodua	Iotetilen
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{Br}$	Anlyl bromua	3-Bromprop-1-en
$\text{CH}_3-\text{CHBr}_2$	Etyliden bromua	1,1-Đibrometan
$\text{ClHC}=\text{CHCl}$ (<i>cis</i>)	<i>cis</i> -Đicloetilen	<i>cis</i> -Đicloeten [(Z)-Đicloeten]
$\text{ClHC}=\text{CHCl}$ (<i>trans</i>)	<i>trans</i> -Đicloetilen	<i>trans</i> -Đicloeten [(E)-Đicloeten]
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Br}$	Phenyl bromua	Brombenzen (Bromobenzen)
	<i>o</i> -Tolyl bromua	<i>o</i> -Metylbrombenzen
	Benzyl clorua	Phenyl clometan
	Benzyliden điclorua (Benzal clorua)	Phenyl diclometan

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.

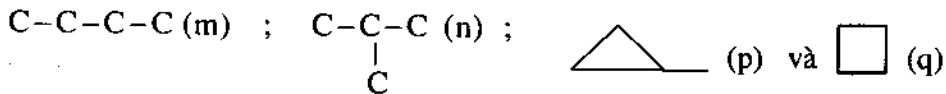
Cơ sở để xét các đồng phân cấu tạo của dẫn xuất halogen là từ mạch cacbon đến vị trí nguyên tử halogen trong mạch đó.

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.

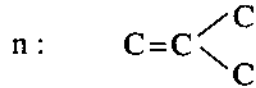
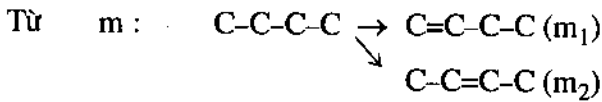
Nếu là mạch vòng thì xét các loại vòng có thể có đến vị trí liên kết bội trong vòng rồi mới đến vị trí nguyên tử halogen.

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 :



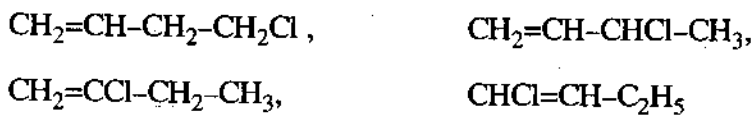
Chỉ có m và n mới có liên kết đôi.



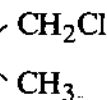
Còn p và q chỉ có một loại mạch.

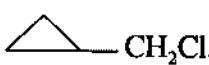
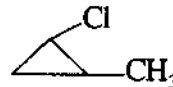
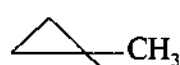
Sau đó đưa nguyên tử clo vào các vị trí để tìm các đồng phân cấu tạo.

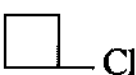
Như vậy m_1 sẽ có 4 đồng phân :



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

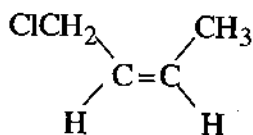
n có 2 đồng phân : $ClHC=C(CH_3)_2$; $CH_2=C$


p có 3 đồng phân :  CH_2Cl ,  CH_3 ,  CH_3

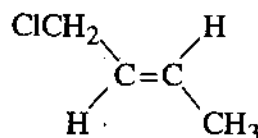
q chỉ có 1 đồng phân :  Cl

b) Đồng phân hình học và đồng phân quang học

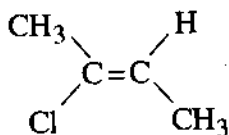
+ Đồng phân hình học. Thí dụ : hai đồng phân cấu tạo của m_2 có đồng phân hình học



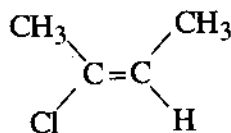
(Z) hay *cis*-1-Clobut-2-en



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

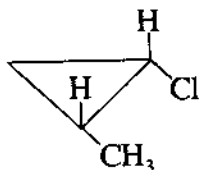


(Z) hay *cis*-2-Clobut-2-en

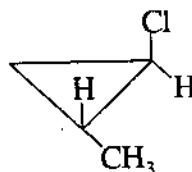


(E) hay *trans*-2-Clobut-2-en

Một đồng phân của p có đồng phân hình học :



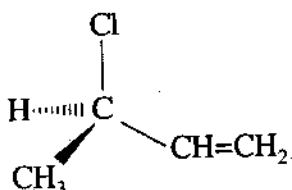
cis - 1-Clo-2-metylxiclopropan



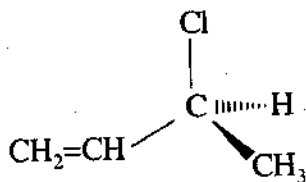
trans - 1-Clo-2-metylxiclopropan

+ Đồng phân quang học

Thí dụ trong các đồng phân của m₁ có đồng phân quang học sau :

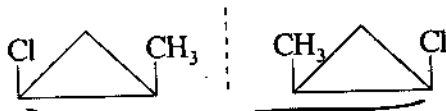


(R)-3-Clobut-1-en

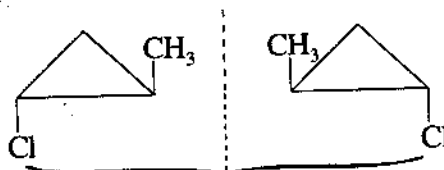


(S)-3-Clobut-1-en

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

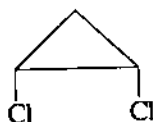


Đồng phân Z cho 1 cặp đối quang (DL)

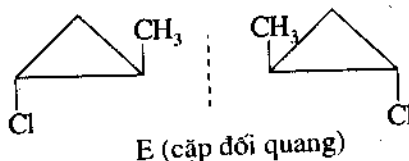


Đồng phân E cho 1 cặp đối quang (DL)

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 :



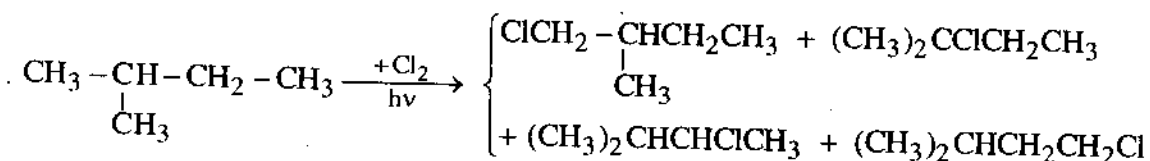
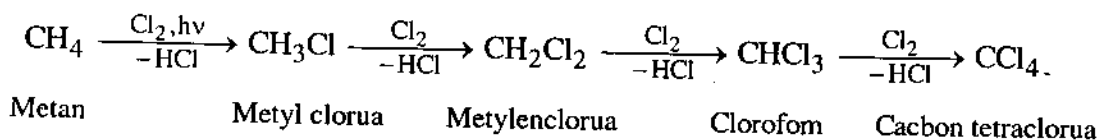
E (cặp đối quang)

III - PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

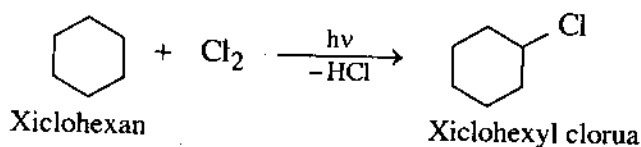
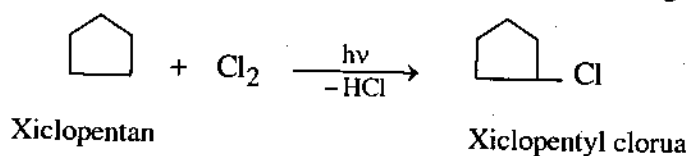
1. Halogen hoá trực tiếp hidrocarbon

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

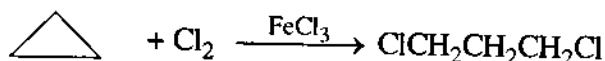
Phản ứng clo quang hoá đã được sử dụng trong công nghiệp để sản xuất một hỗn hợp các ankyhalogenua từ hidrocarbon của dầu mỏ. Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc.



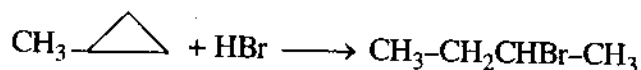
Một số vòng loại trung bình sẽ bị thế nguyên tử hidro bằng halogen.



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



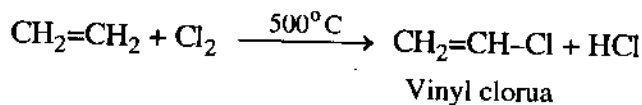
Xiclopropan thế, như metylxiclopropan, tác dụng với HBr cũng cho sản phẩm cộng mở vòng :

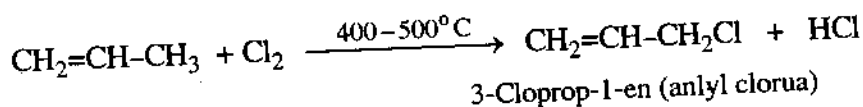


b) Halogen hoá anken, ankin

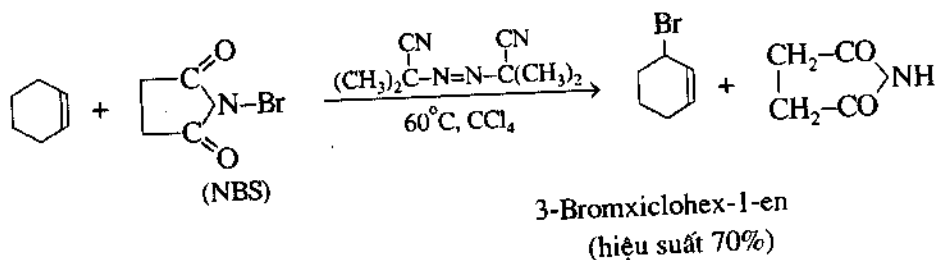
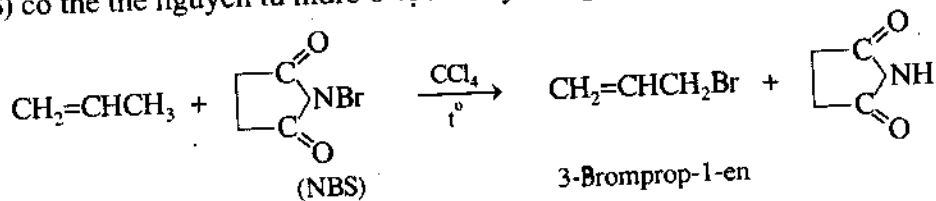
+ Thế nguyên tử hidro của anken.

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

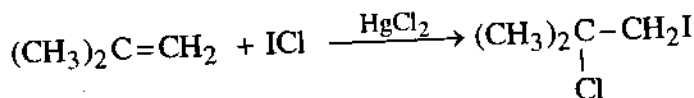
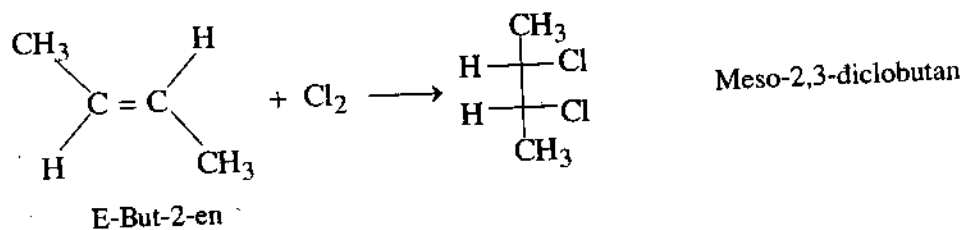
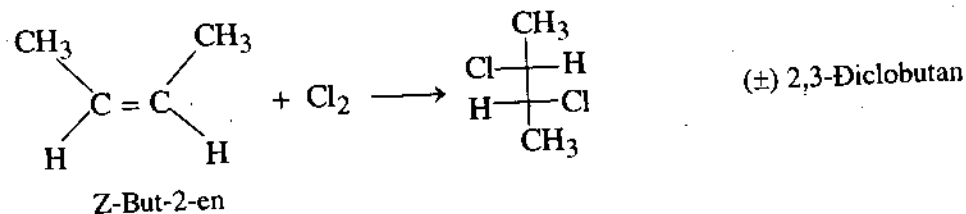
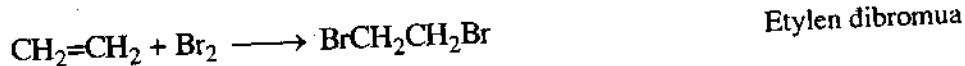




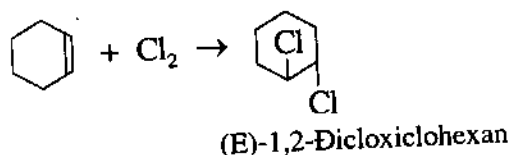
Br₂ tác dụng với anken chỉ cho sản phẩm cộng, nhưng nếu dùng N-bromsuccinimit (NBS) có thể thế nguyên tử hidro ở vị trí anlyl bằng nguyên tử brom.



+ Cộng phân tử halogen Hal₂ (Cl₂, Br₂) hay Hal-Hal' (ICl, IBr, BrCl) vào anken cho dẫn xuất dihalogen.

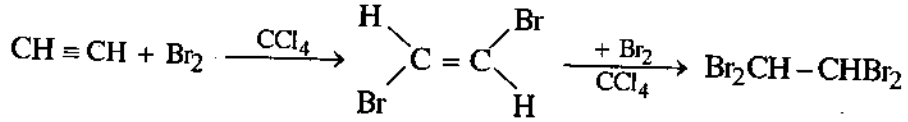


2-Clo-1-iot-2-metylpropan (67%)

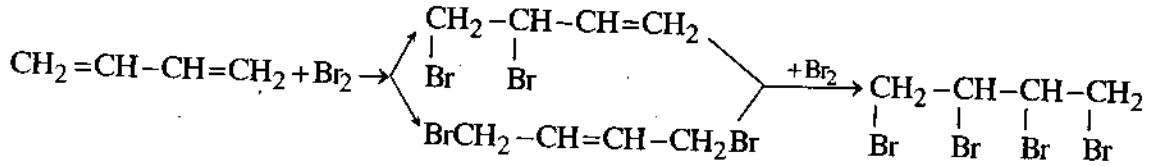


+ Cộng halogen vào ankin và các ankadien liên hợp

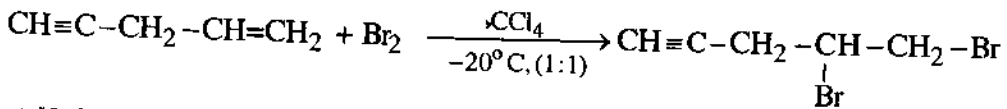
Ankin và ankadien có thể cộng 2 phân tử halogen cho dẫn xuất tetrahalogen :



Với ankadien liên hợp :



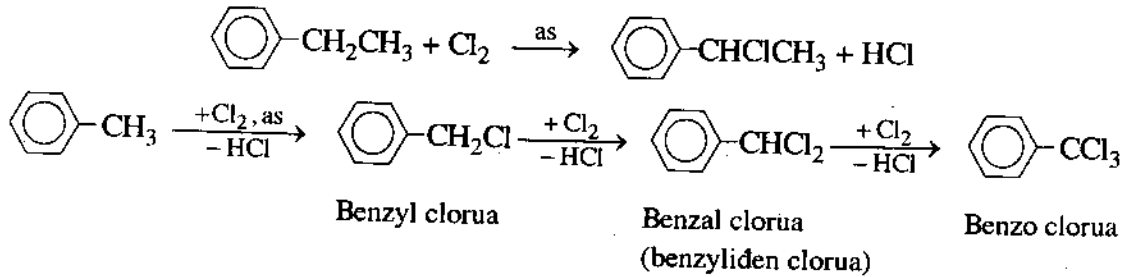
Nếu cho hexa-1,3,5-trien tác dụng với Br_2 với lượng đồng phân tử sẽ cho sản phẩm cộng 1,2, sản phẩm cộng 1,4 và sản phẩm cộng 1,6. Nếu có cả liên kết ba và liên kết đôi trong phân tử thì liên kết ba phản ứng kém liên kết đôi :



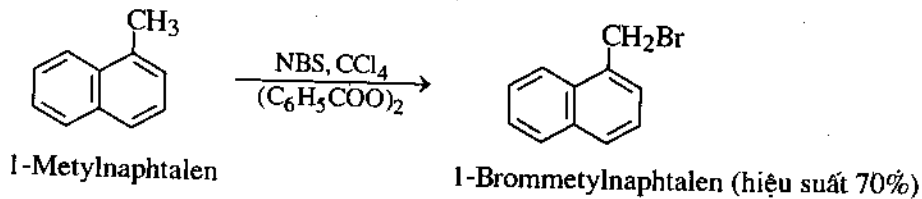
c) Halogen hoá aren

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 :

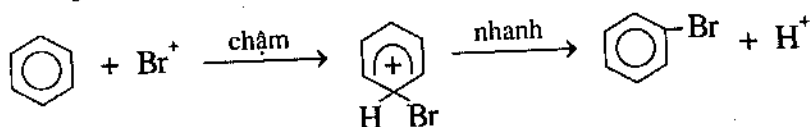
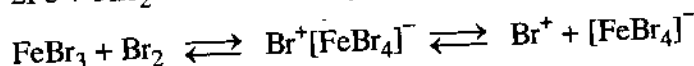
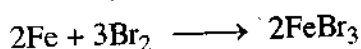


Cũng có thể dùng N-Bromsuccinimit (NBS) với sự có mặt của peroxit để điều chế các dẫn xuất halogen được thế ở nhánh của aren :

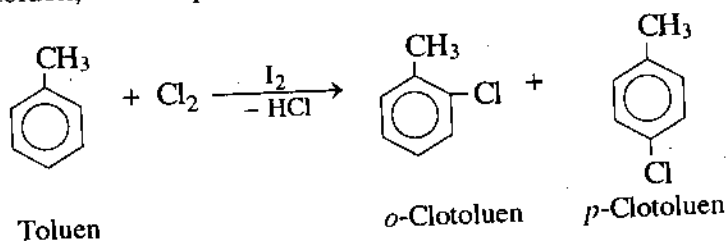


+ Nếu dùng các xúc tác là axit Lewis (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , FeCl_3 ,...) trong phản ứng halogen hoá aren, thì các halogen sẽ thế các nguyên tử hydro ở nhân.

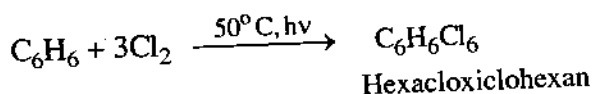
Trong phản ứng halogen hoá aren, thí dụ phản ứng brom hoá benzen, có thể dùng một số kim loại và phi kim (như sắt, I_2) làm xúc tác, thì quá trình cũng xảy ra như trên.



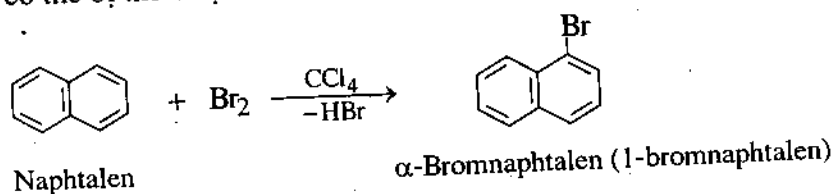
Axit Lewis luôn được sử dụng làm xúc tác, thậm chí với cả các ankylbenzen vì nó cho phép cạnh tranh tốt hơn giữa phản ứng thế electrophin và phản ứng thế theo cơ chế gốc tự do. Trong các phản ứng này, thường cho một hỗn hợp các sản phẩm. Như trong phản ứng clo hoá toluen, các sản phẩm tinh khiết đôi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



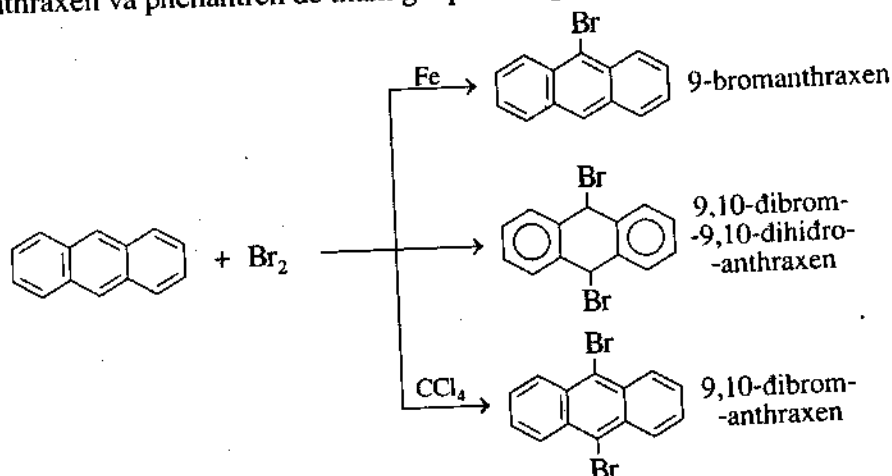
+ Nếu đun nóng đến 50°C, hoặc cho ánh sáng mặt trời chiếu trực tiếp, hoặc có ánh sáng tử ngoại chiếu vào hỗn hợp gồm benzen và clo thì phản ứng cộng sẽ xảy ra.



+ Naphtalen có thể bị thế ở vị trí α :



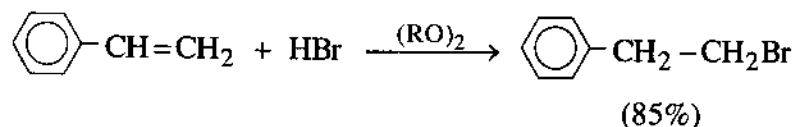
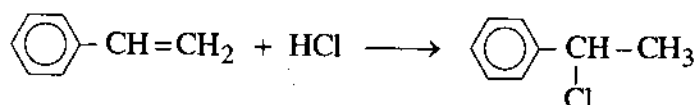
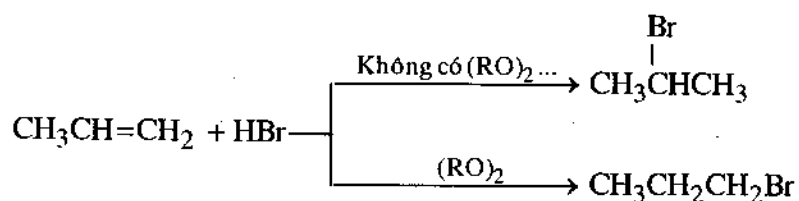
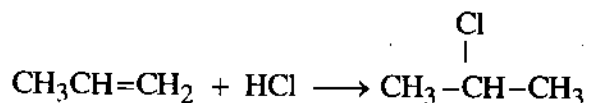
+ Anthraxen và phenantren dễ tham gia phản ứng cộng và thế với brom ở vị trí 9, 10.



2. Cộng HHal vào các hợp chất chưa no

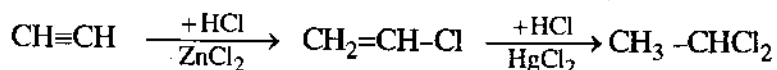
a) Với anken

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 .

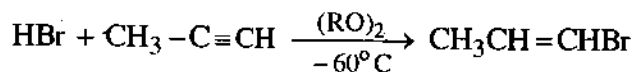


b) Với ankin

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

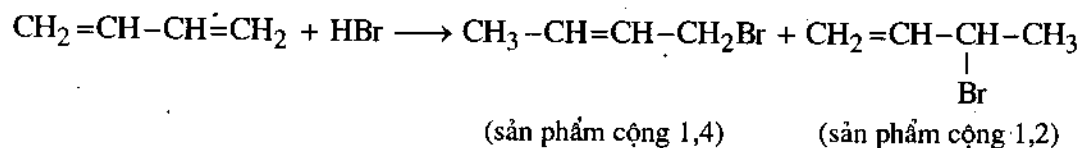


Khi cộng HBr vào ankin không đồng bậc có mặt peroxit hay oxi, phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc, trái quy tắc Maccopnhicop.



c) Với ankadien

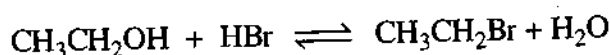
Axit hipohalogenơ, hidro bromua và hidro clorua tác dụng với ankadien giống như brom, clo cho sản phẩm cộng 1,2 và 1,4.



3. Đi từ ancol

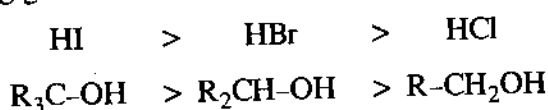
Muốn điều chế dẫn xuất halogen từ ancol, người ta có thể sử dụng nhiều tác nhân halogen hoá khác nhau, như : HHal (HCl, HBr, HI) ; PHal₃ (PCl₃, PBr₃, PI₃) ; PCl₅ ; SOCl₂ ; SOBr₂; COCl₂ và POCl₃.

+ Với HHal, thí dụ :



Đây là phản ứng este hoá giữa ancol và axit vô cơ, muốn cân bằng chuyển dịch sang phải, người ta thường dùng axit H₂SO₄ đặc hay ZnCl₂ khan để làm xúc tác và hút nước.

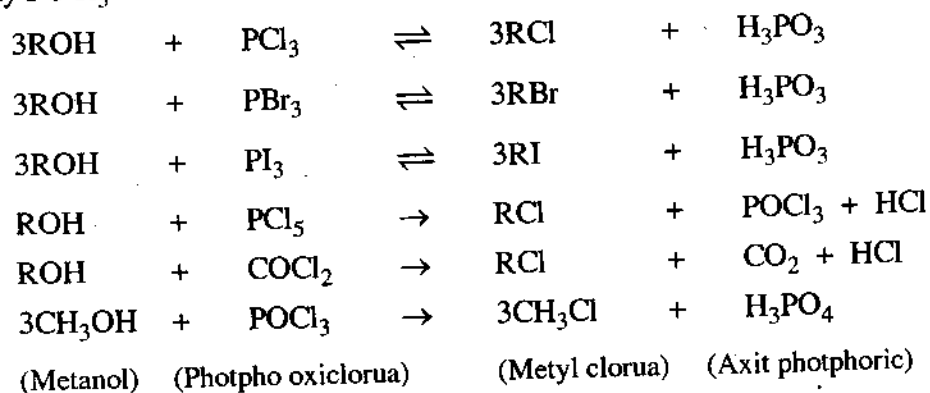
Khả năng phản ứng giảm theo thứ tự sau :



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 ZnCl₂ khan. Hỗn hợp axit HCl đặc và ZnCl₂ khan gọi là thuốc thử Lucas.

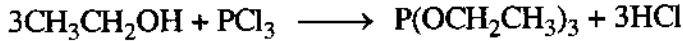
Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 hay S_N2, nhưng thường ưu tiên theo cơ chế S_N1, nhất là ancol bậc III và bậc II.

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 (PHal₃, PCl₅), thionyl halogenua (SOHal₂), photgen (COCl₂) hay POCl₃ để điều chế các dẫn xuất halogen.

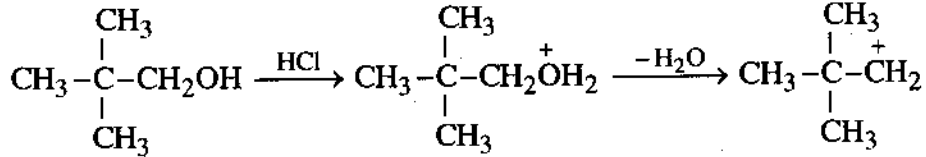


Photgen độc nên ít được sử dụng.

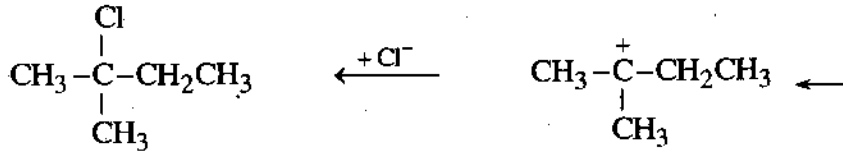
Không dùng ancol bậc I tác dụng với PCl₃ để điều chế dẫn xuất halogen, vì nó cho sản phẩm chủ yếu là este của axit photphorơ.



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



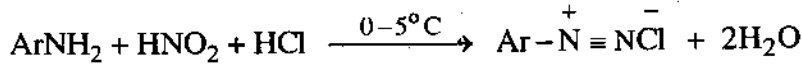
Ancol neopentyllic



tert-Amyl clorua

4. Đi từ muối diazoni thơm

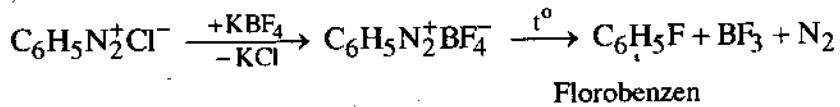
Muốn có arenđiazoni ta phải đi từ amin thơm bậc một cho tác dụng với axit nitơ HNO_2 trong môi trường axit và ở nhiệt độ thấp ($0^\circ - 5^\circ\text{C}$).



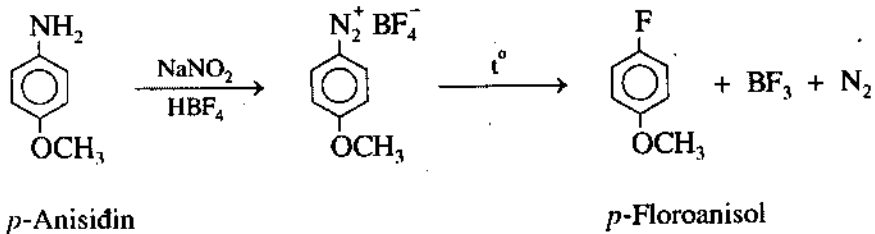
Khi thay thế nhóm diazo bằng các nguyên tử halogen khác nhau (F, Cl, Br, I), cần tiến hành trong những điều kiện khác nhau và các tác nhân thích hợp.

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

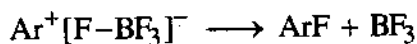
Khi cho thêm dung dịch đậm đặc của natri bo florua NaBF_4 hay kali bo florua KBF_4 vào dung dịch muối diazoni, sau đó đun nóng sẽ thu được dẫn xuất flo thơm :



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



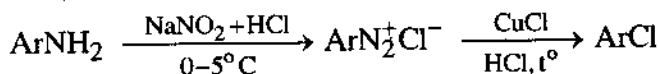
Phản ứng có thể xảy ra như sau :



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

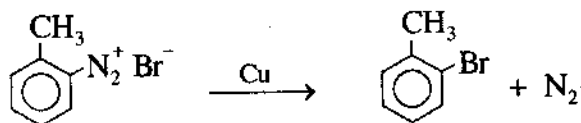
+ Phản ứng Xanmayơ (Sandmeyer)

Khi cho muối diazoni 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 :



+ Phản ứng Gattecman (Gattermann)

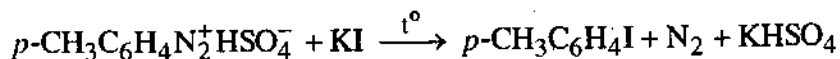
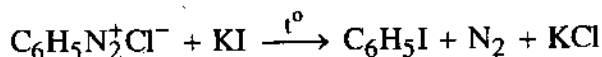
Cũng phản ứng trên, nếu dùng đồng kim loại làm xúc tác thì phản ứng được gọi là phản ứng Gattecman.



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

c) Điều chế các dẫn xuất ioduua thơm

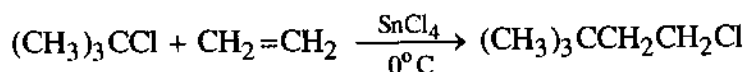
Khi đun nóng dung dịch muối diazoni và KI trên nồi cách thủy, ta có thể điều chế được iodoaren.



5. Các phương pháp khác

a) Ankyli hoá anken

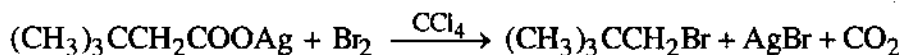
Với sự có mặt của axit Lewis, anken bị ankyli hoá bởi ankyli halogenua.



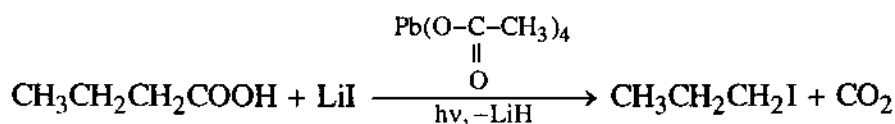
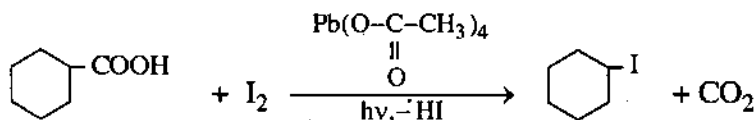
b) Phân huỷ muối của các axit cacboxylic

Phản ứng Hundickơ (Hunsdiecker)

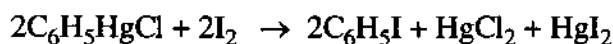
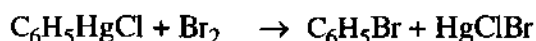
Khi các muối bạc hay muối tali của axit cacboxylic được xử lí với brom thì nhóm cacboxyl chuyển thành carbon dioxide (CO₂) và ankyl hay aryl bromua được tạo ra :



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



c) Đi từ hợp chất cơ - kim




IV - TÍNH CHẤT VẬT LÝ

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

1. Trạng thái

Các ankyl halogen thấp (CH₃Cl, CH₃Br, C₂H₅Cl...) là các chất khí. Metyl iodua, etyl bromua và phần lớn các ankyl halogen 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 : Cl--Cl, CBr₄, CHI₃, C₂Cl₆ có nhiệt độ nóng chảy tương ứng là 53°C, 92°C, 119°C và 187°C.

2. Nhiệt độ sôi

So với hidrocarbon có cùng bộ khung carbon, 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 hidrocarbon 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.



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 de 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 C₆H₆, C₆H₅CH₃, C₆H₄(CH₃)₂, (CH₃)₂O. Một số dẫn xuất halogen cũng là những dung môi hữu cơ rất thông dụng (CHCl₃, CCl₄...).

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 :

$$\nu_{\text{C-F}} : 1400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C-Cl}} : 800 - 600 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C-Br}} : 750 - 500 \text{ cm}^{-1}$$

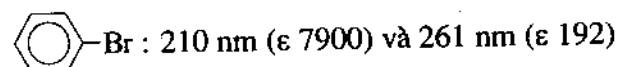
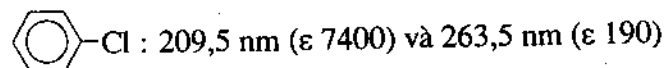
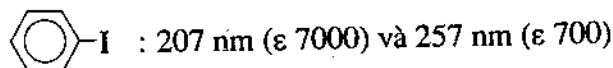
$$\nu_{\text{C-I}} : \sim 500 \text{ cm}^{-1}$$

b) Phổ tử ngoại (UV)

Tương tự như các hydrocacbon 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 :



018.12
018.12
018.12

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 : $\begin{matrix} X \\ | \\ CH = CH_2 \end{matrix}$. Công thức tính $\delta C_1 = 123,3 + Z_1$ với Z_1 là số gia.
(1) (2)

Nhóm thế X	Số gia Z ₁	Số gia Z ₂
- CH ₂ Cl	10,20	- 6,00
- CH ₂ Br	10,90	- 4,50
- CH ₂ I	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-CH₃

(a) (b)

a) Giá trị cơ bản : 123,30

z₁ (Br) - 7,90

z₂ (CH₃) - 7,90

Tính được 107,50

Đo được 108,90 (dạng *cis*)

104,70 (dạng *trans*)

b) Giá trị cơ bản : 123,30

z₂ (Br) - 1,40

z₁ (CH₃) 10,60

Tính được 132,50

Đo được 129,40 (dạng *cis*)

132,70 (dạng *trans*)

118/816
1088
118/816

Nhóm thế X	Số gia Z ₁	Số gia Z ₂
-CH ₂ Cl	10,20	- 6,00
-CH ₂ Br	10,90	- 4,50
-CH ₂ I	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-CH₃

(a) (b)

a) Giá trị cơ bản : 123,30
 z_1 (Br) - 7,90
 z_2 (CH₃) - 7,90

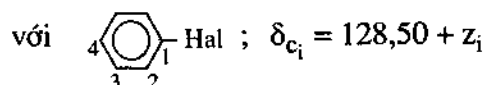
Tính được 107,50
Đo được 108,90 (dạng *cis*)
104,70 (dạng *trans*)

b) Giá trị cơ bản : 123,30
 z_2 (Br) - 1,40
 z_1 (CH₃) 10,60

Tính được 132,50
Đo được 129,40 (dạng *cis*)
132,70 (dạng *trans*)

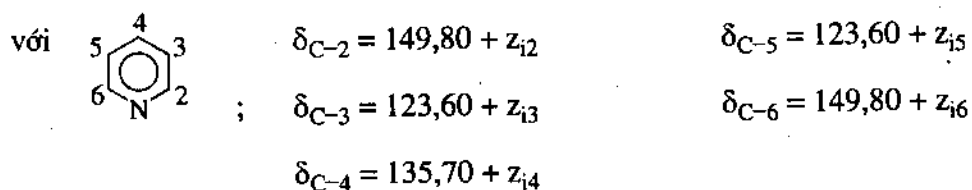
Bảng VIII-5. Độ chuyển dịch hoá học ^{13}C trong benzen có 1 nhóm thế là halogen
(δ đơn vị ppm, chất chuẩn TMS)

Số gia Nhóm thế	z_1	z_2	z_3	z_4
	F	35,10	-14,30	0,90
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



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)

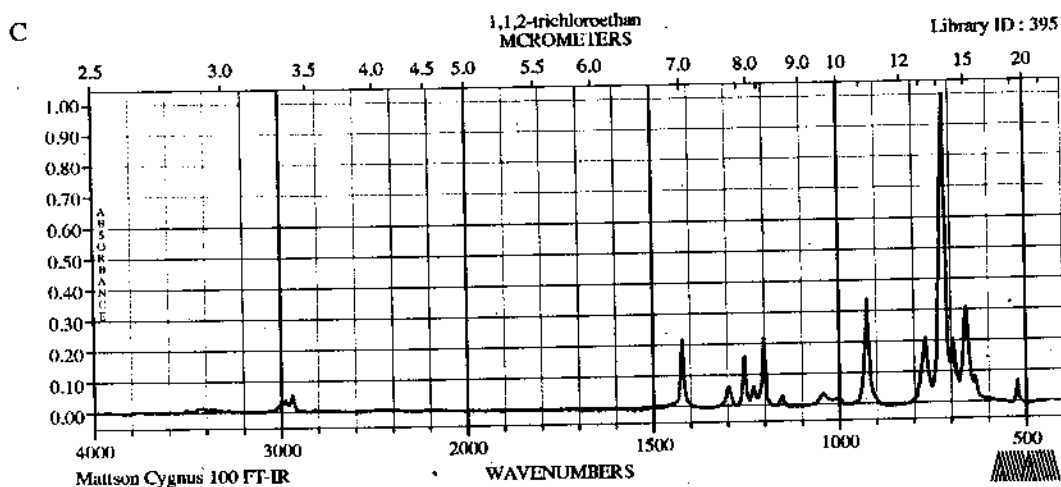
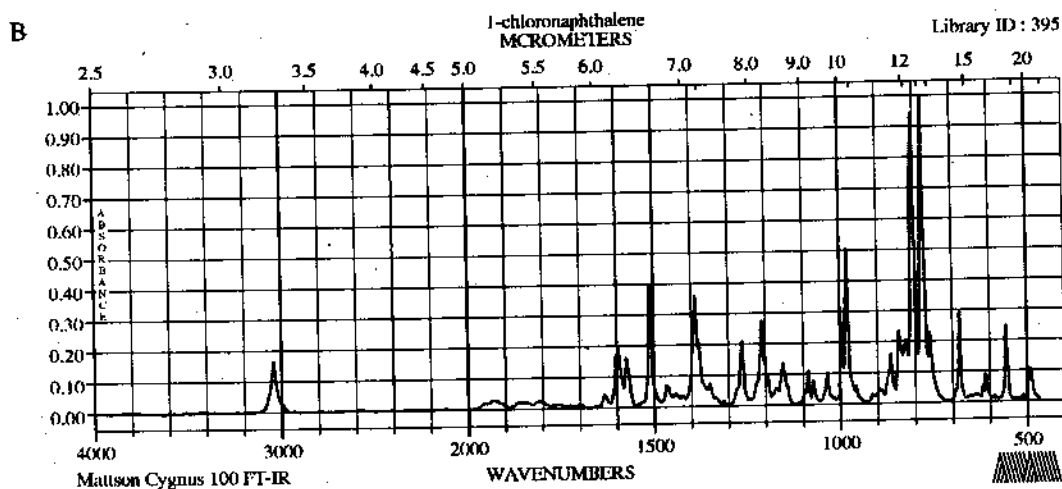
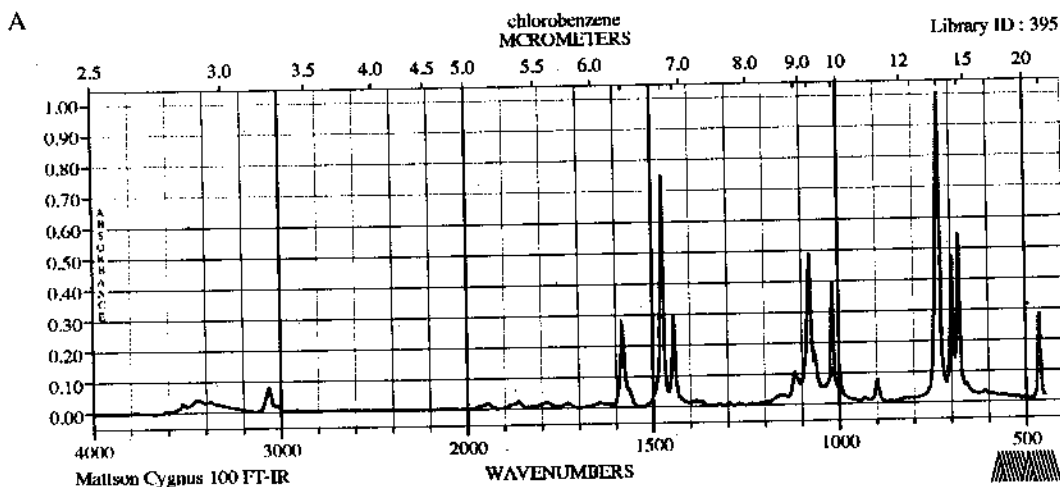
Số gia ở các vị trí thế		Halogen	F	Cl	Br	I
Thế ở vị trí số 2 hoặc 6 ($i = 2$ hoặc 6)	$z_{22} = z_{66}$		14,40	2,30	-6,70	-
	$z_{23} = z_{65}$		-13,10	0,70	4,80	-
	$z_{24} = z_{64}$		6,10	3,30	3,30	-
	$z_{25} = z_{63}$		-1,50	-1,20	-0,50	-
	$z_{26} = z_{62}$		-1,50	0,60	1,40	-
Thế ở vị trí số 3 hoặc 5 ($i = 3$ 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	-
	$z_{43} = z_{45}$		-11,80	-	3,40	-
	z_{44}		33,00	-	-3,00	-



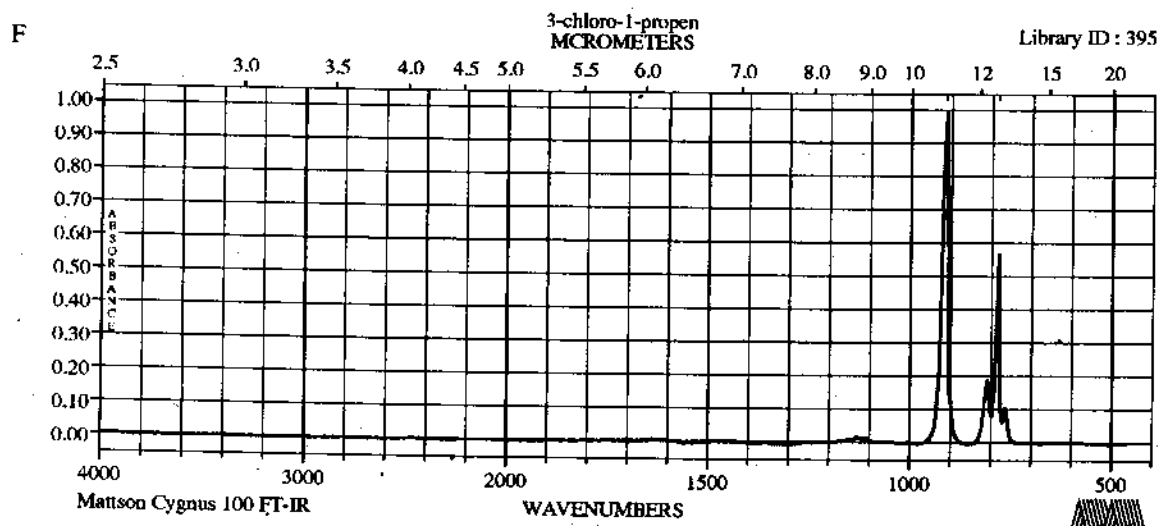
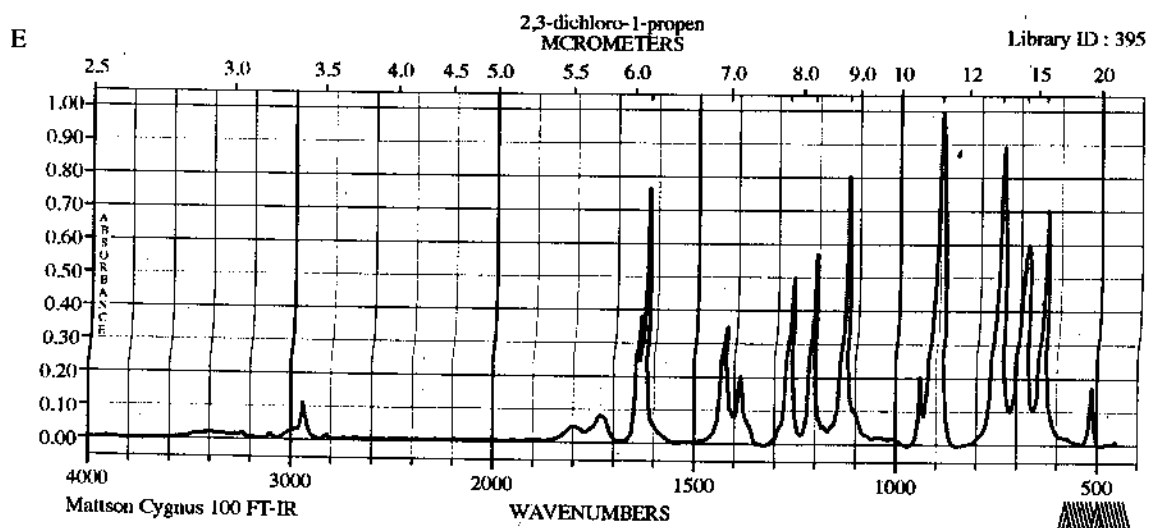
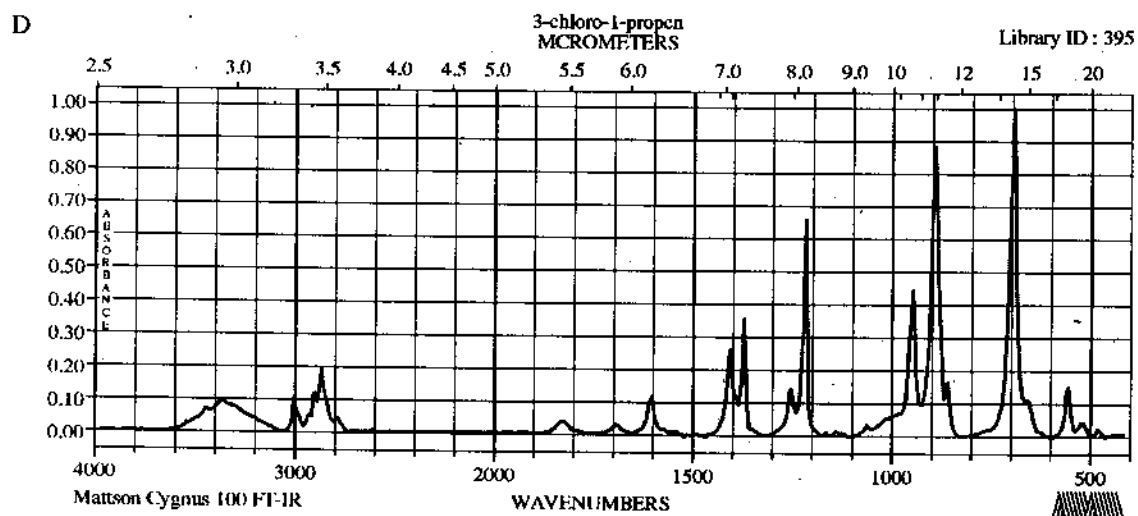
3081
8/8.818

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-dicloroprop-1-en ; F : Tetracloroetilen

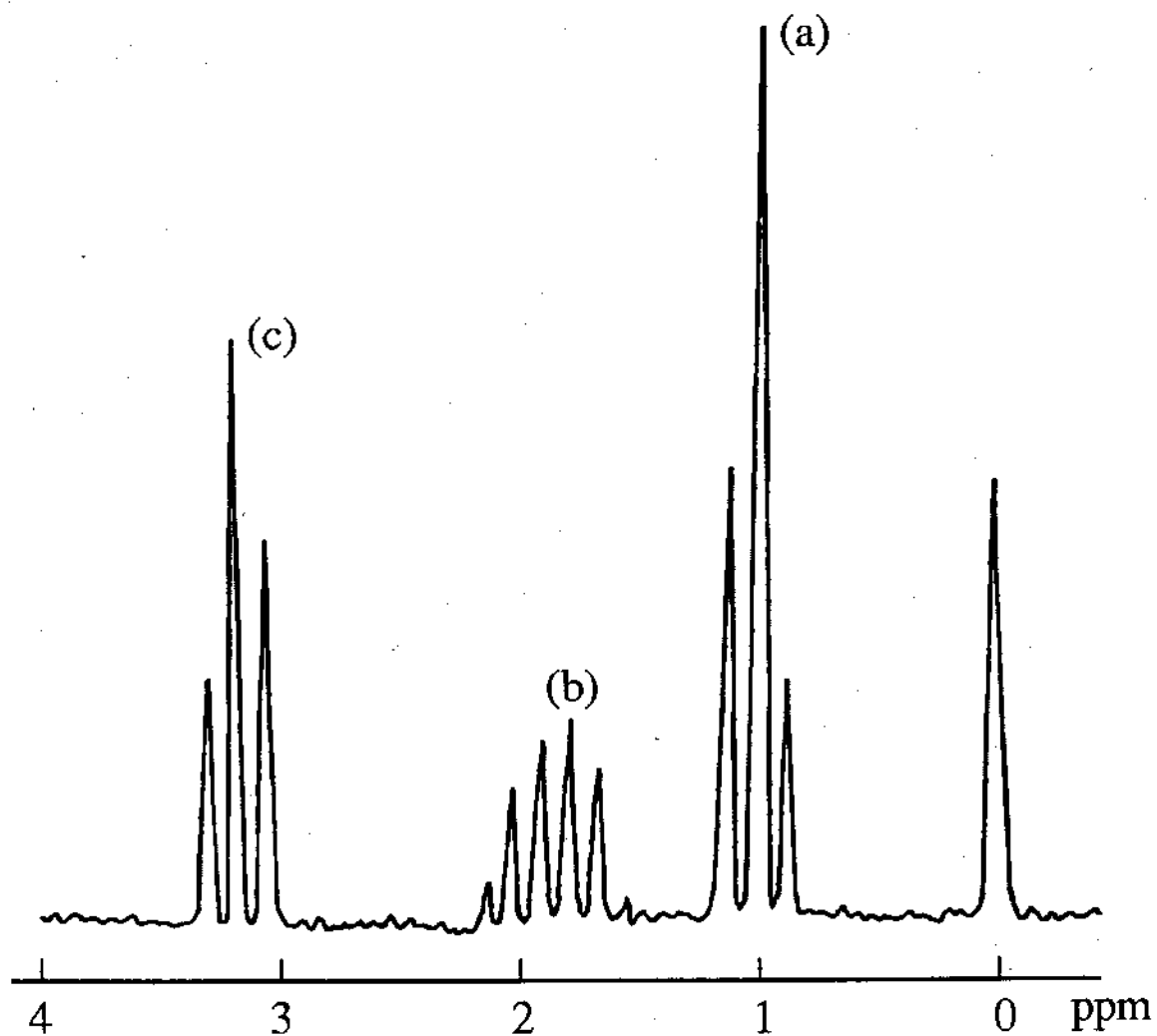


184
77402
818-8718



Trong phổ NMR của 1-iotpropan : $\overset{(a)}{\text{CH}_3}\overset{(b)}{\text{CH}_2}\overset{(c)}{\text{CH}_2}\text{I}$

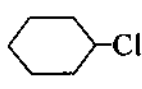
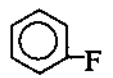
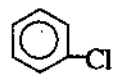
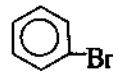
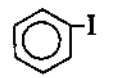
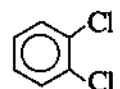
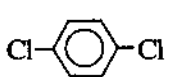
- Nhóm methyl (a) cho vân triplet ở vùng 1,02 ppm
- Nhóm metylen (b) cho vân multiplet ở vùng 1,86 ppm
- Nhóm CH_2I (c) cho vân triplet ở vùng 3,17 ppm.



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 iodua	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 iodua	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
Iodofom	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	$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	- 143,2	- 37,7	0,816
Etyl clorua	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	- 139,0	12,0	0,898
Etyl bromua	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	- 119,0	38,0	1,461
Etyl iodua	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	- 111,0	72,0	1,936
n-Propyl florua	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	- 159,0	- 3,2	0,890
n-Propyl clorua	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	- 123,0	47,0	0,89
n-Propyl bromua	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	- 110,0	70,9	1,353
n-Propyl iodua	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	- 101,0	102,0	1,747
Isopropyl florua	$(\text{CH}_3)_2\text{CHF}$	- 133,4	- 10,1	0,768
Isopropyl clorua	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$	- 117,0	36,0	0,860
Isopropyl bromua	$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	- 89,0	59,5	1,310
Isopropyl iodua	$(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$	- 91,0	89,5	1,700
n-Butyl florua	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{F}$	-	31,9	0,776
n-Butyl clorua	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$	- 123,0	78,0	0,884
n-Butyl bromua	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$	- 112,0	101,6	1,275
n-Butyl iodua	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{I}$	- 103,5	131,0	1,617
Isobutyl florua	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{F}$	-	16,0	-
Isobutyl clorua	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$	- 131,0	68,9	0,866

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Isobutyl bromua	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$	- 120,4	91,3	1,250
Isobutyl iodua	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{I}$	-	119,0	1,602
<i>sec</i> -Butyl clorua	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	-	68,0	0,874
<i>tert</i> -Butyl clorua	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	- 28,5	51,0	0,851
Anlyl bromua	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$	- 119,0	70,0	1,432
Vinyl clorua	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	- 154	- 14	0,911
Etylen điclorua	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	35,3	83,5	1,253
Xiclohexyl clorua		- 43,9	142,0	1,000
Benzyl clorua	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	- 43,0	179,0	1,103
Benzyl bromua	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	- 3,9	210,0	1,438
Benzyl iodua	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{I}$	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
<i>o</i> -Điclorobenzen		- 17,0	180,0	1,305
<i>p</i> -Điclorobenzen		53,0	174,0	1,247

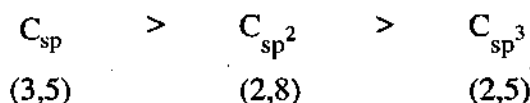
V - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

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)

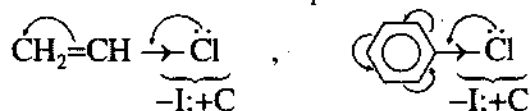
Điện tích hạt nhân :	+1	+4	+5	+6	+7
Các nguyên tố :	H.	C	N	O	F
Độ âm điện :	(2,2)	(2,5)	(3,0)	(3,5)	(4,0)
		Si	P	S	Cl
		(1,9)	(2,2)	(2,5)	(3,0)
					Br
					(2,8)
					I
					(2,5)

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



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 .

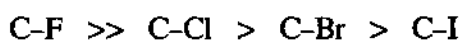


Kết quả là sự phân cực giữa $=\overset{\ominus}{C}-\overset{\oplus}{C}-Hal$ giảm đi và độ dài liên kết $=\overset{\ominus}{C}-\overset{\oplus}{C}-Hal$ ngắn lại, khó bị đứt dị li trong các phản ứng hoá học.

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 :



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 hydrocacbon 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 :



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

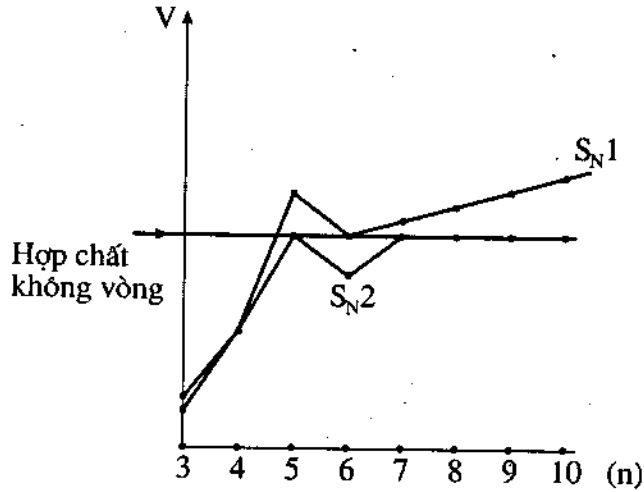
Bán kính anion lớn hơn bán kính nguyên tử, vì nguyên tử đã nhận thêm electron để trở thành anion. Thí dụ : bán kính nguyên tử flo là 0,72 Å, nhưng bán kính anion flo là 1,36 Å.

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 hydrocacbon 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 :



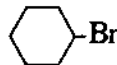
Hình VIII-3. Tốc độ thế của các dẫn xuất xicloankyl

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 hidro 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 ;

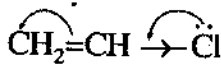


Etyl clorua

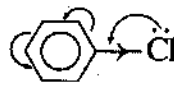
Xiclohexyl bromua

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

Thí dụ :



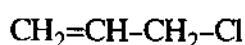
Vinyl clorua



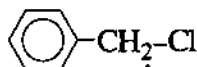
Clobenzen

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 anky 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

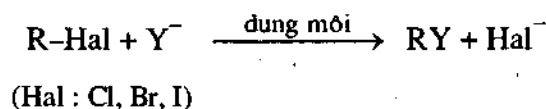
Ở đây, nguyên tử halogen đính với nguyên tử cacbon bên cạnh nguyên tử cacbon có trạng thái lai hoá sp^2 .

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

1. Phản ứng thế

a) Khái quát

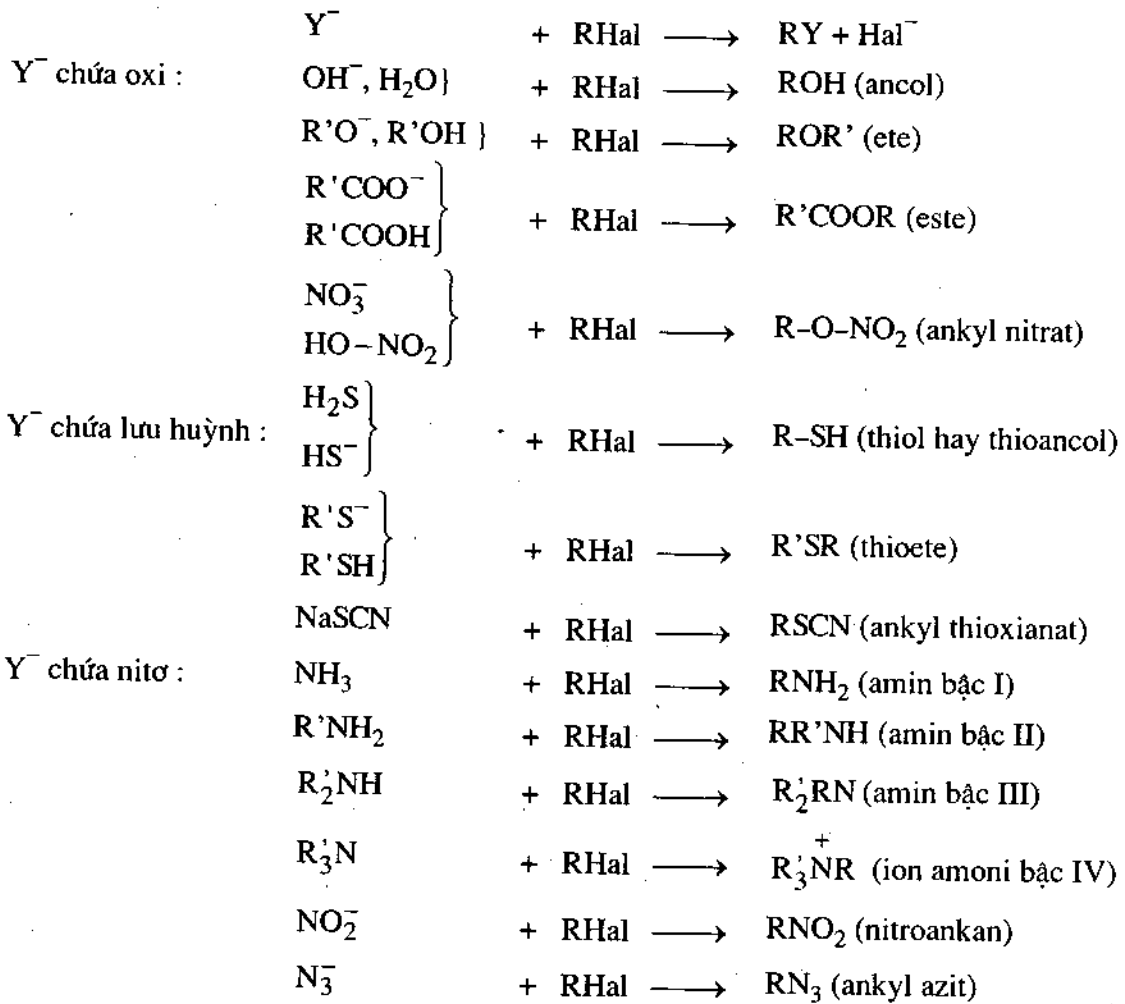
Phản ứng thế là phản ứng trong đó một nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử được thay thế bởi một nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác. Phản ứng thế nguyên tử halogen (Cl, Br, I) trong các dẫn xuất halogen (RCl, RBr, RI) với tác nhân nucleophin Y^- xảy ra theo sơ đồ phản ứng sau :



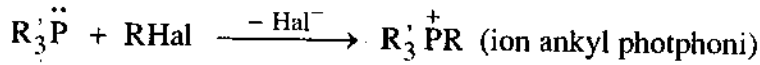
Tác nhân phản ứng Y^- có thể là các anion như : HO^- , $C_2H_5O^-$, CN^- , $RCOO^-$, SH^- , RS^- , NO_2^- , N_3^- , NH_2^- , I^- , $R'-C\equiv C^-$, R_3C^- , SCN^- .

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 $H_2\ddot{O}$, $CH_3CH_2\ddot{O}H$, $\ddot{N}H_3$, $R\ddot{N}H_2$.

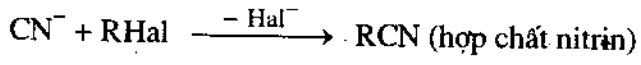
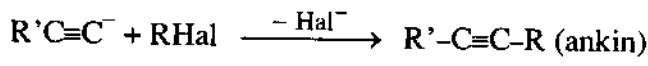
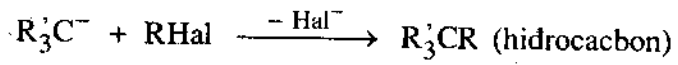
Tác nhân nucleophin Y^- tham gia phản ứng thế halogen như sau :



Y^- chứa photpho :

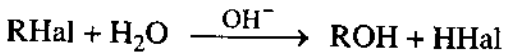


Y^- chứa cacbon :



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

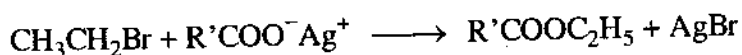
1. Phản ứng thủy phân



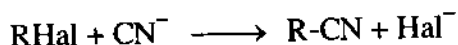
2. Phản ứng điều chế ete, phản ứng Uyliehxon (Williamson)



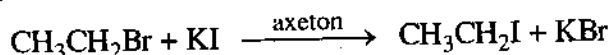
3. Phản ứng điều chế este



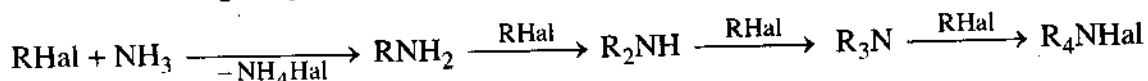
4. Phản ứng điều chế hợp chất nitrin (tổng hợp Konbe - Kolbe)



5. Phản ứng trao đổi halogen



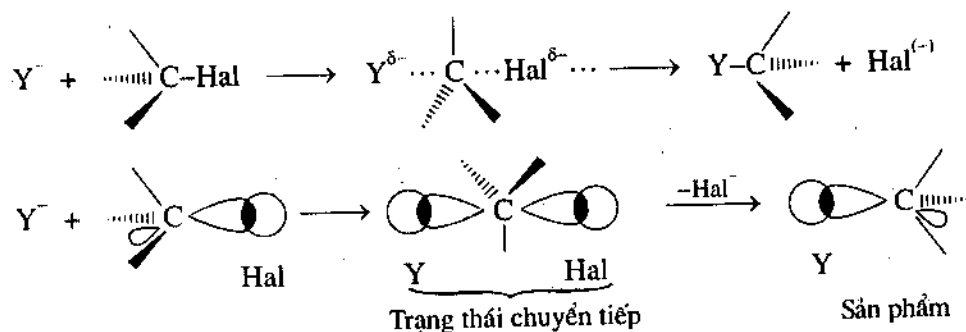
6. Phản ứng ankyl hoá theo Hôpman (Hofmann)



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 hydrocarbon, tác nhân nucleophin, dung môi và các yếu tố khác.

• Phản ứng thế nucleophin lưỡng phân tử, S_N2

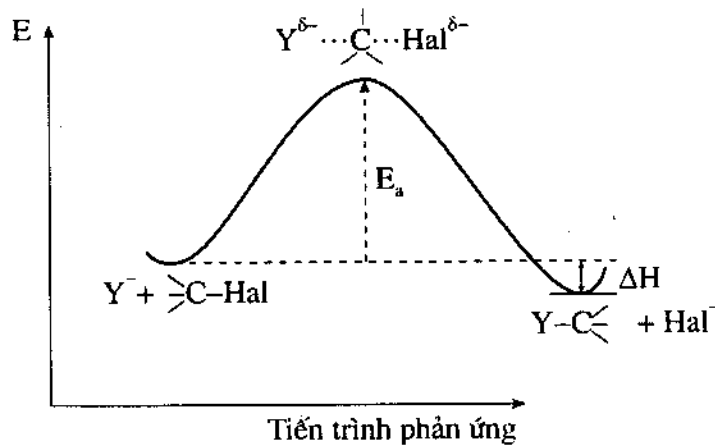


Ở trạng thái chuyển tiếp, nguyên tử cacbon trung tâm ở trạng thái lai hoá sp^2 và có 1 orbital p tự do; liên kết C-Y đang được hình thành đồng thời liên kết C-Hal đang đứt ra, hai liên kết này đều là những liên kết dở dang và yếu.

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 nhân 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.

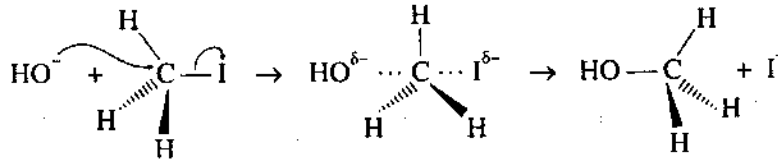
$$v = k [Y^-][RHal]$$

8/10/01



Hình VIII-4. Giảm độ năng lượng của phản ứng S_N2

Thí dụ :

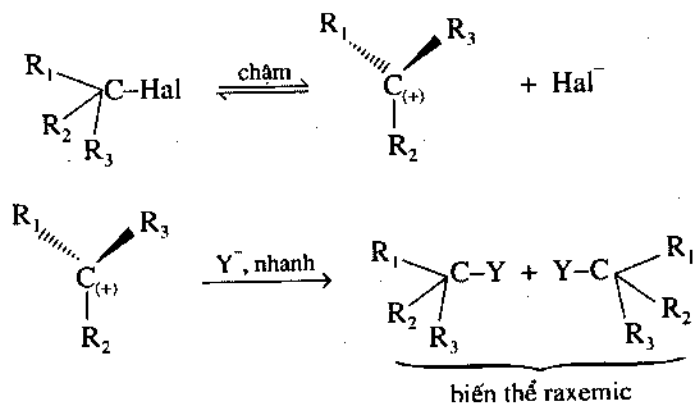


Bảng VIII-11. Tốc độ thể tương đối của các halogen trong phản ứng S_N2

Gốc hidrocarbon	•
CH ₃ -	30
CH ₃ CH ₂ -	1
R-CH ₂ CH ₂ -	0,4
(CH ₃) ₂ CH-	0,02
(CH ₃) ₃ C-	~ 0
(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	0,00001
CH ₂ =CH-CH ₂ -	40
-CH ₂ -	120
CH ₃ COOCH ₂ -	100
CH ₃ OCH ₂ -	400

• Phản ứng thế nucleophin đơn phân tử, S_N1

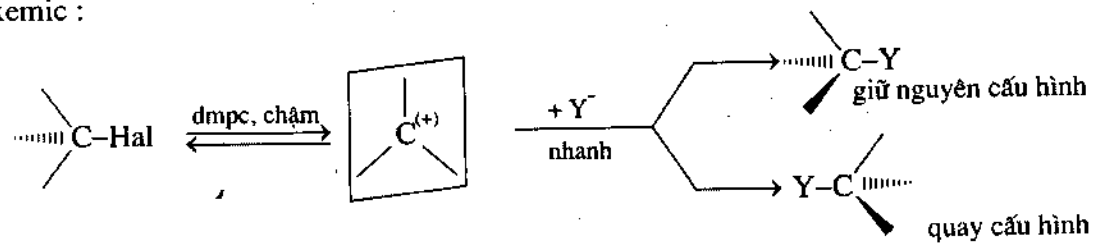
Cơ chế S_N1 xảy ra qua 2 giai đoạn :



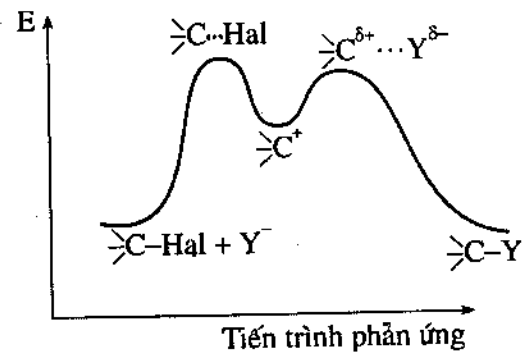
Giai đoạn đầu là giai đoạn chậm, tạo ra sản phẩm trung gian là một cacbocation có cấu trúc phẳng (hoặc gần phẳng). Tốc độ phản ứng $v = k[\text{RHal}]$, với k là hằng số tốc độ phản ứng. Phản ứng là bậc một hay đơn phân tử vì tốc độ phản ứng chỉ phụ thuộc vào nồng độ của dẫn xuất halogen $[\text{RHal}]$ 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 hỗn thể raxemic :

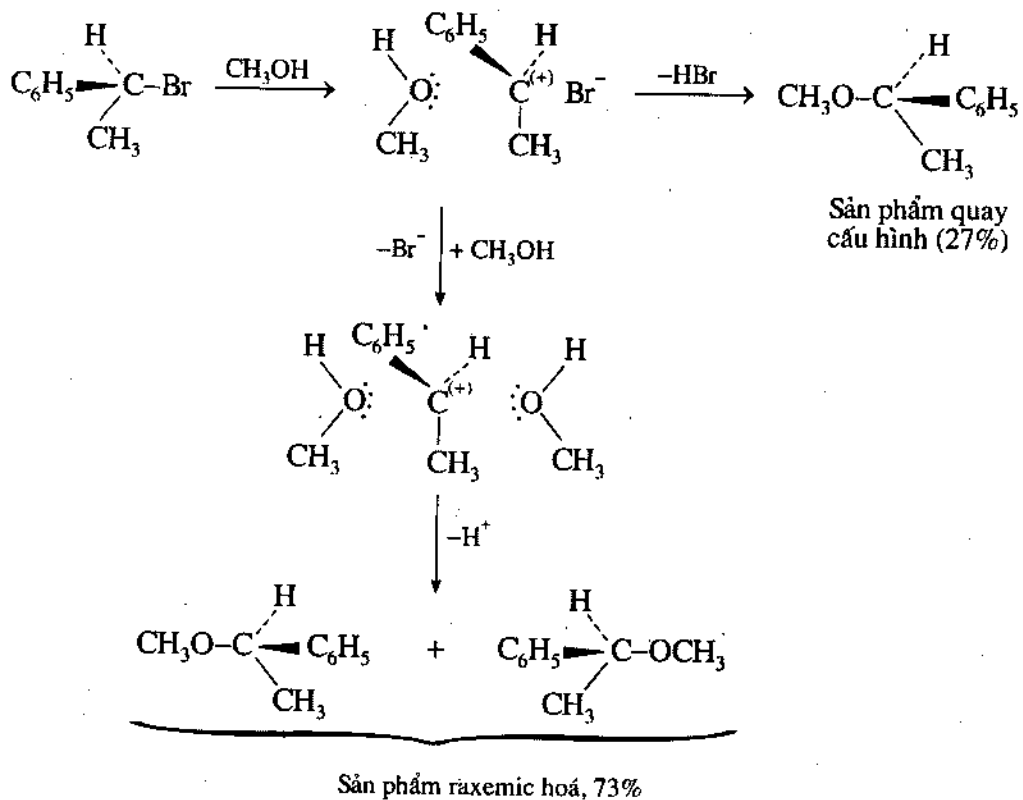


Thực tế, phản ứng $\text{S}_{\text{N}}1$ gây ra bởi sự raxemic hoá và quay cấu hình một phần. Điều đó phụ thuộc vào độ bền của ion cacboni trung gian : nếu ion cacboni trung gian càng bền thì tỉ lệ hỗn hợp raxemic càng cao. Nếu ion cacboni kém bền, tức Hal^- chưa kịp dứt ra, Y^- đã tấn công vào cacbocation thì sẽ dễ dàng hơn khi Y^- tấn công ở phía đối diện của Hal , vì Y^- và Hal^- dứt ra mang điện tích cùng dấu.



Hình VIII.5. Biểu đồ năng lượng của phản ứng $\text{S}_{\text{N}}1$

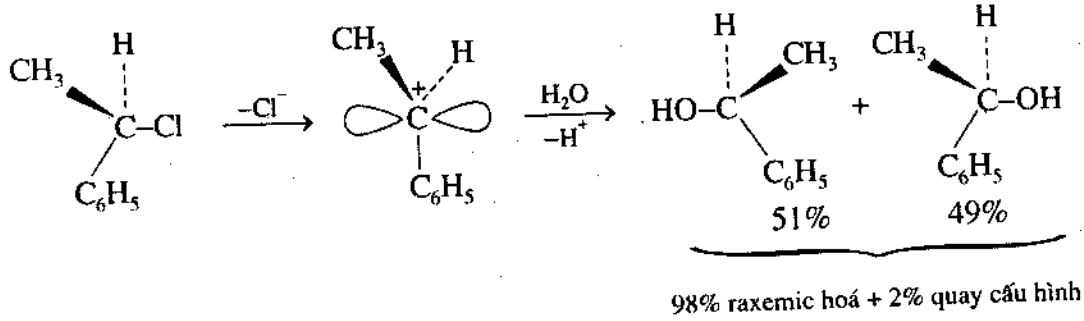
Thí dụ 1 : Phản ứng metanol phân 1-phenyl etyl bromua :



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

R-Cl + H ₂ O/Dioxan	ν	R-Br + H ₂ O	ν	R-Cl + CH ₃ CH ₂ OH	ν
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	1	CH ₃ -	1	CH ₂ =CH-CH ₂ -	0,04
CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ -	10 ⁹	CH ₃ CH ₂ -	1	-CH ₂ -	0,08
CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	0,2	(CH ₃) ₂ CH-	12	-CH- CH ₃	1
		(CH ₃) ₃ C-	1,2 × 10 ⁶	(CH ₃) ₃ C-	1
				-CH- 	300
				-C- - 	3 × 10 ⁶

Thí dụ 2 :



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.

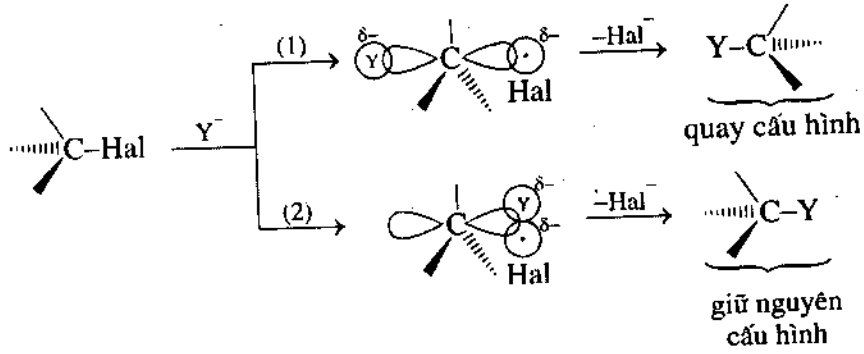
Cơ chế S_N1 :

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) :



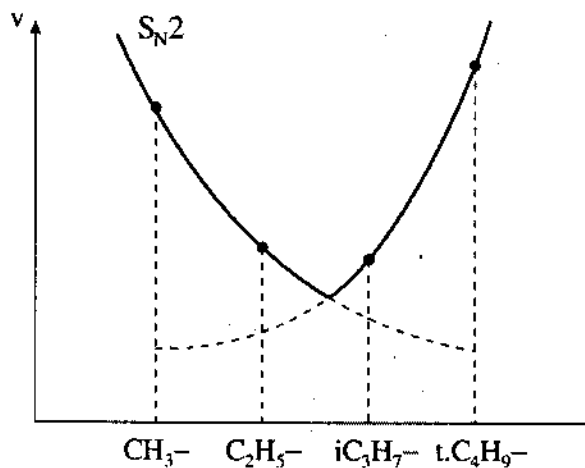
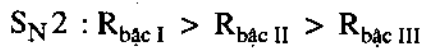
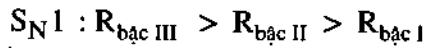
Theo (1) sản phẩm có cấu hình bị thay đổi và trạng thái chuyển tiếp ổn định hơn, vì Y^- tấn công ở phía đối diện với nhóm Hal cũng mang một phần điện tích âm đi ra. Còn (2) cho sản phẩm giữ nguyên cấu hình nhưng có trạng thái chuyển tiếp kém bền, vì tác nhân nucleophilin $Y^{\delta-}$ và nguyên tử halogen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

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

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

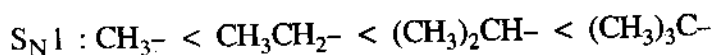
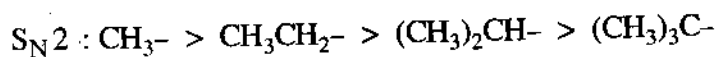
+ Cấu tạo của gốc hydrocarbon có ảnh hưởng quan trọng nhất đến cơ chế phản ứng thế nucleophilin.

- 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 .



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

Gốc hidrocarbon 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 :



Như vậy, nếu bậc của gốc hidrocarbon 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 hidrocarbon 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 : $I^- > Br^- > Cl^- \gg F^-$. Nguyên nhân chủ yếu là do sự phân cực hoá của liên kết C-Hal (đã đề cập ở trên).

Nếu gốc hidrocarbon 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^- .

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

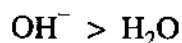
Các tác nhân nucleophin mạnh như OH^- , OR^- làm thuận lợi cho cơ chế S_N2 . Những dung môi có tính nucleophin yếu nhưng có khả năng solvat hoá các ion mạnh, như $C_2H_5OH < CH_3OH < H_2O \ll HCOOH$, lại thúc đẩy phản ứng theo cơ chế S_N1 .

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.

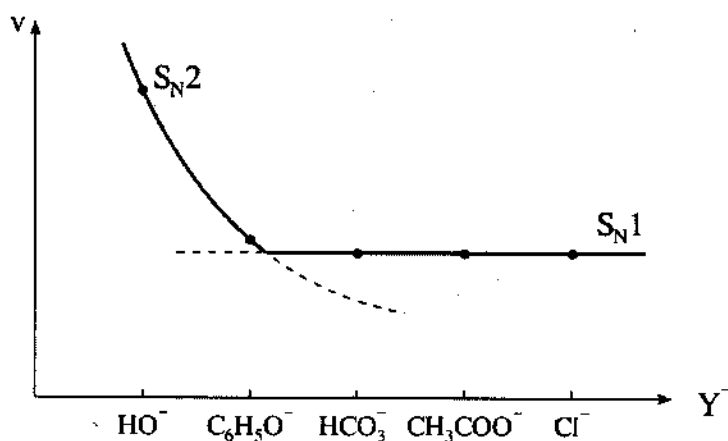
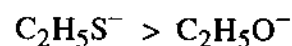
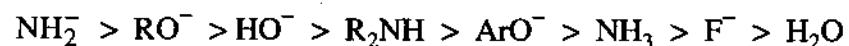
Sự thay đổi lực nucleophin của Y^- có thể làm thay đổi cơ chế phản ứng thế nucleophin, tức là từ $S_N2 \rightarrow S_N1$ hoặc ngược lại.

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 :



- Lực nucleophin tăng khi độ âm điện giảm



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.

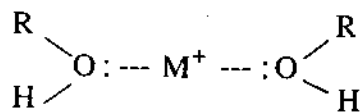
- Không có dung môi thì phản ứng thế nucleophin không xảy ra.
- Khi chuyển từ dung môi này sang dung môi khác, tốc độ phản ứng thay đổi và có khi thay đổi cả cơ chế phản ứng.

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

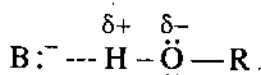
	S _N 1	S _N 2
Cơ chế	Hai giai đoạn $R-X \xrightarrow{-X^-} R^+ \xrightarrow{Y^-} RY$	Một giai đoạn $Y^- + R-X \longrightarrow YR + X^-$
Động học	$v = k[RX]$	$v = k[RX][Y^-]$
Hoá lập thể	Raxemic hoá + quay cấu hình một phần	Quay cấu hình
Vị trí cacbon trong gốc hidrocarbon R (lai hoá sp ³)	Sự ổn định cộng hưởng thích hợp cho phản ứng $R_{no} : tert \gg sec > bậc\ I$ 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	I ⁻ > Br ⁻ > Cl ⁻ >> F ⁻	Như bên
Oxi	H ₂ O, ROH, RCOOH	RO ⁻ > HO ⁻ > ArO ⁻ > RCOO ⁻
Nitơ	NO ₂ ⁻ → RO-NO N ₃ ⁻ Amin ít dùng $(R_3N: \xrightarrow{H^+} R_3NH^+ \text{ kém hoạt tính})$	NO ₂ ⁻ → RNO ₂ N ₃ ⁻ Amin : có sự ankyll hoá liên kết bội.
Cacbon	Không	Bazơ yếu tốt nhất là để tránh phản ứng tách
Hidro	Không	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 hidro 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 thủy phân dẫn xuất halogen bậc I trong H₂O/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 tỏa bởi dung môi, nghĩa là tạo phức với phân tử dung môi.



Sự solvat hoá cation



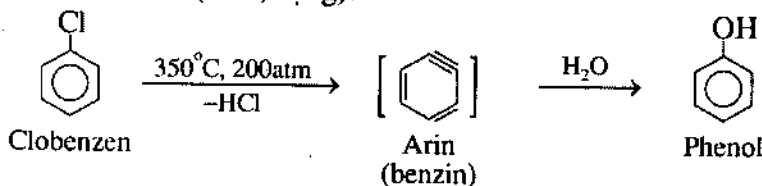
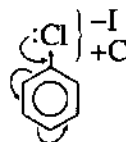
Sự solvat hoá anion

Có hai loại dung môi. Loại thứ nhất là dung môi có khả năng cho proton và có khả năng tạo liên kết hidro, như H₂O, axit HCOOH, ancol ROH, v.v... gọi là "protic solvents". Loại này có lợi cho phản ứng S_N1.

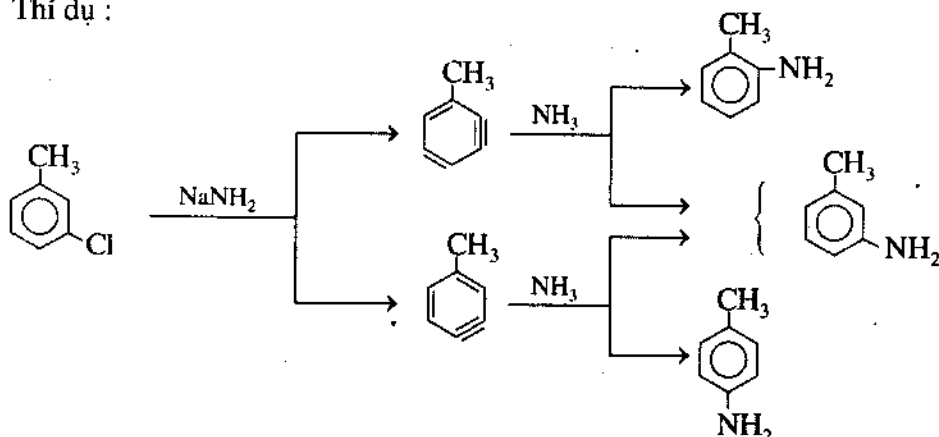
Loại thứ hai là dung môi không cho proton hay dung môi aprotic "aprotic solvents". Dung môi này không có khả năng tạo liên kết hidro và có hằng số điện môi cao, như : dimetyl fomamit (CH₃)₂N-CHO, dimetyl sunfoxit (CH₃)₂SO. Loại này có lợi, cho phản ứng S_N2.

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).

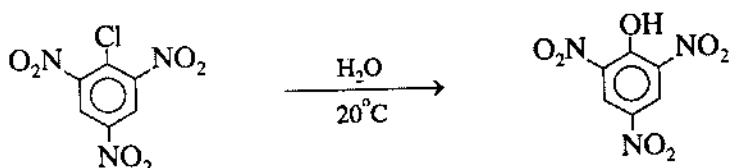


Thí dụ :

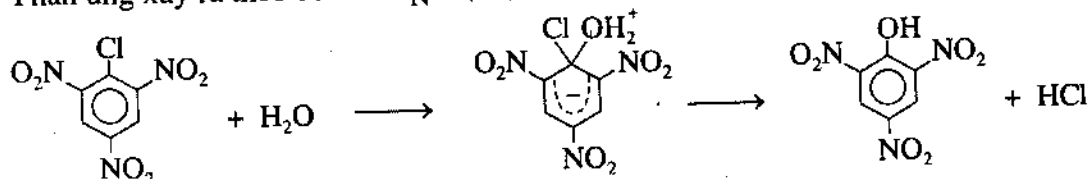


Nếu các aryl halogenua có thêm những nhóm hút electron mạnh như NO₂, CN, COOH, CHO... thì phản ứng xảy ra dễ dàng hơn nhiều.

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



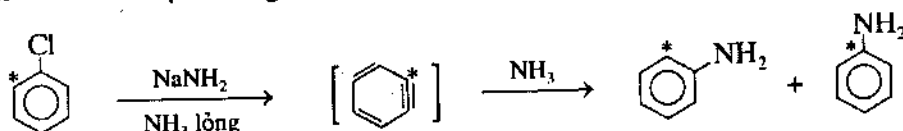
Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2 (Ar) :



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 :

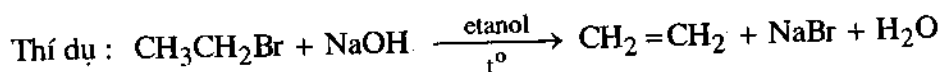


Cơ chế arin đã được chứng minh bằng nguyên tử đánh dấu :

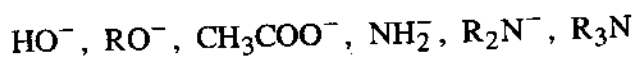


2. Phản ứng tách

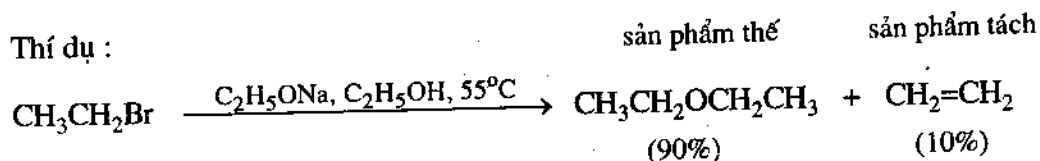
Khi đun nóng dẫn xuất halogen với bazơ trong dung môi etanol xảy ra phản ứng tách hidro halogenua để tạo thành hidrocarbon không no.

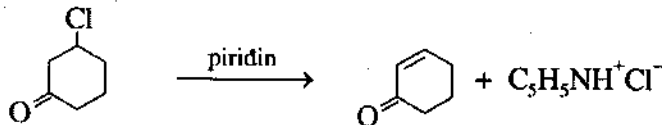
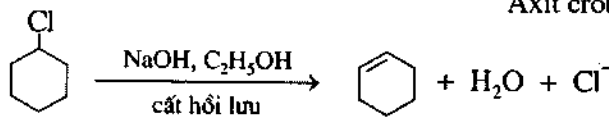
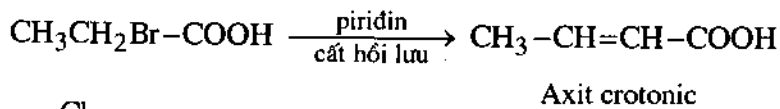
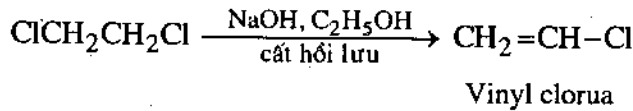
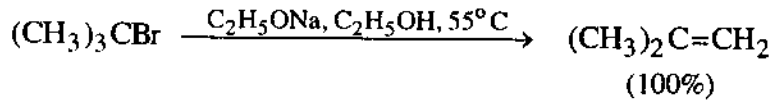
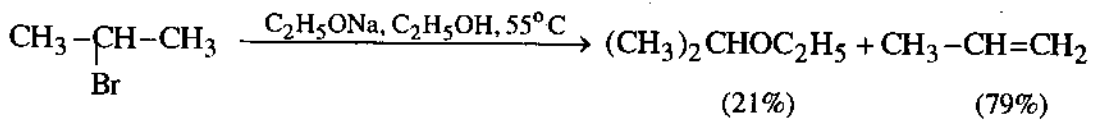


Bazơ được sử dụng trong phản ứng tách bao gồm :

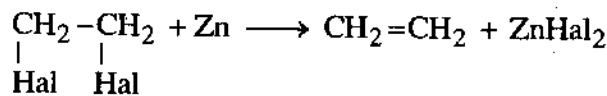


Các phản ứng tách thường kèm theo các phản ứng thế.

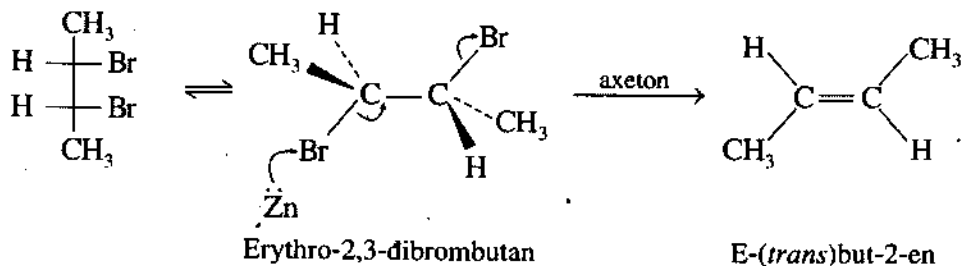
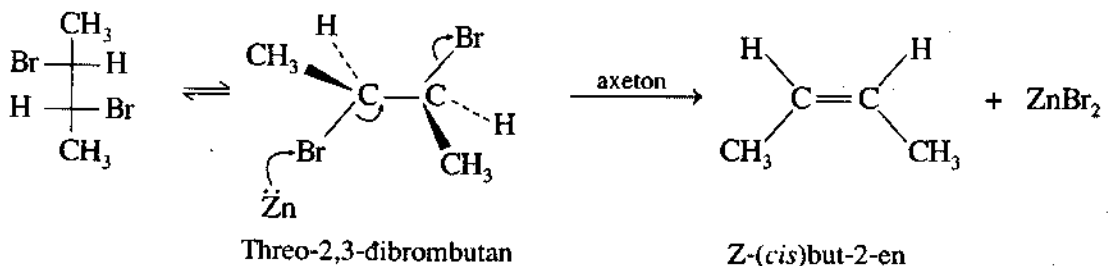




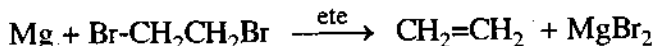
Tiến hành phản ứng tách có thể đi từ nguyên liệu đầu là vic-dihalogen :



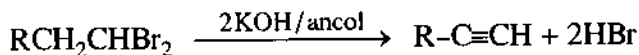
Thí dụ :



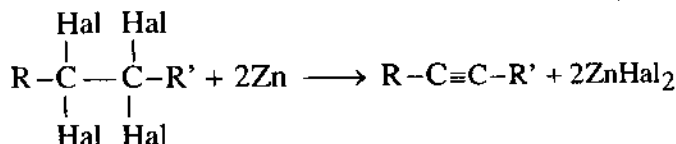
Có thể dùng kim loại Mg thay Zn :



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



hoặc có thể đi từ tetrahalogen :

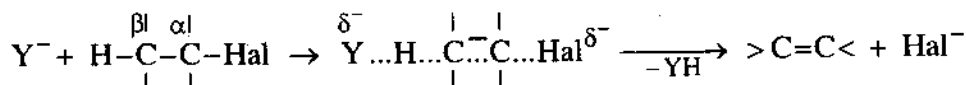


a) Cơ chế tách

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 :

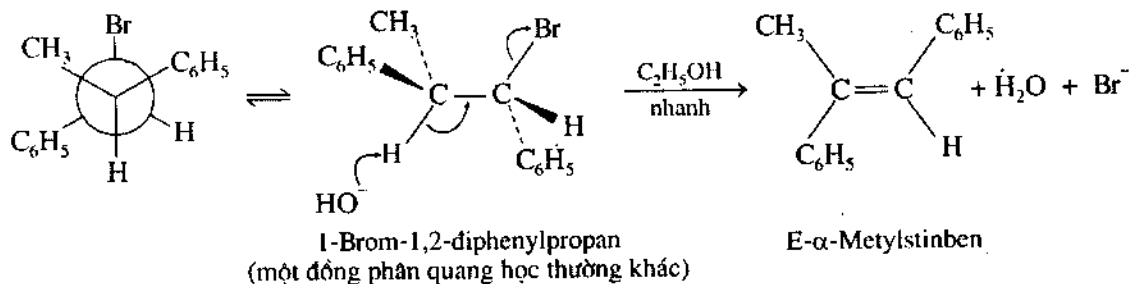
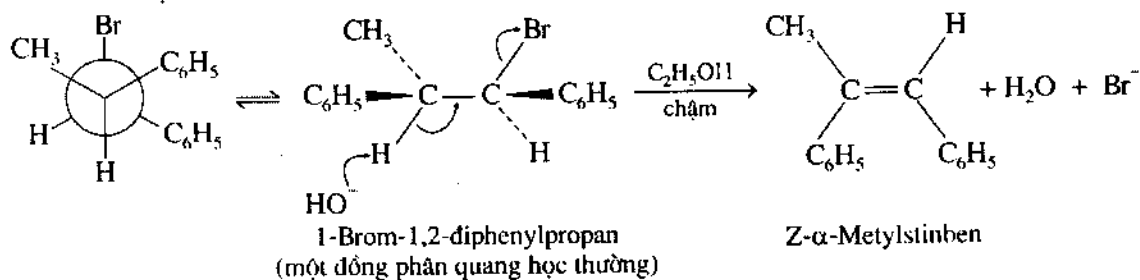


Bazơ Dẫn xuất halogen Trạng thái chuyển tiếp

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

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

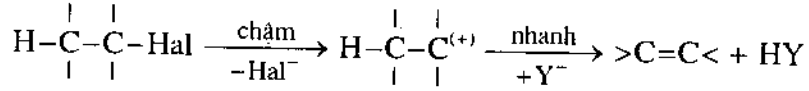
Thí dụ :



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

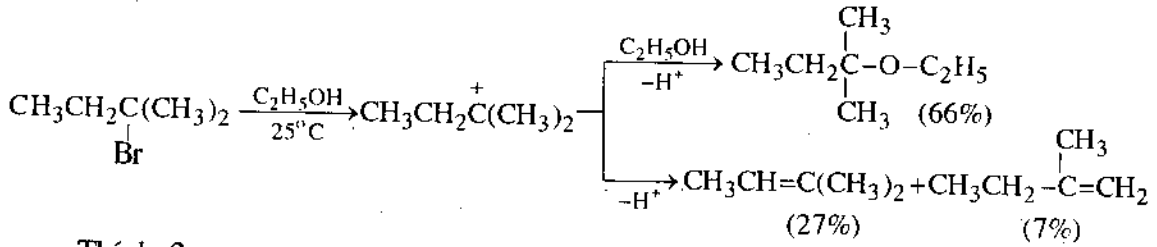
+ Cơ chế E1

Sơ đồ chung :

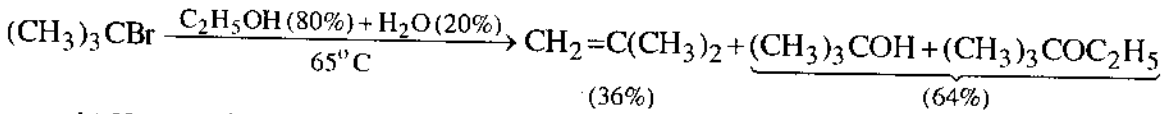


Tốc độ phản ứng của E1 giống S_N1 : $v = k[\text{RHal}]$

Thí dụ 1 :



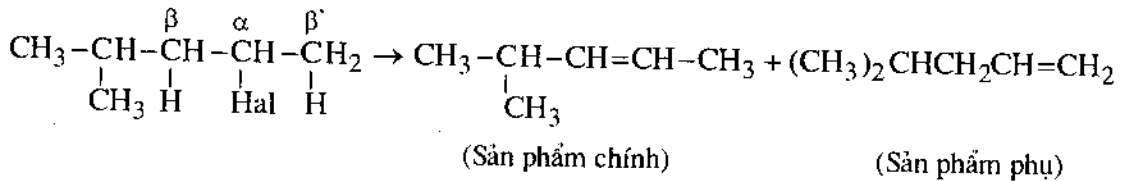
Thí dụ 2 :



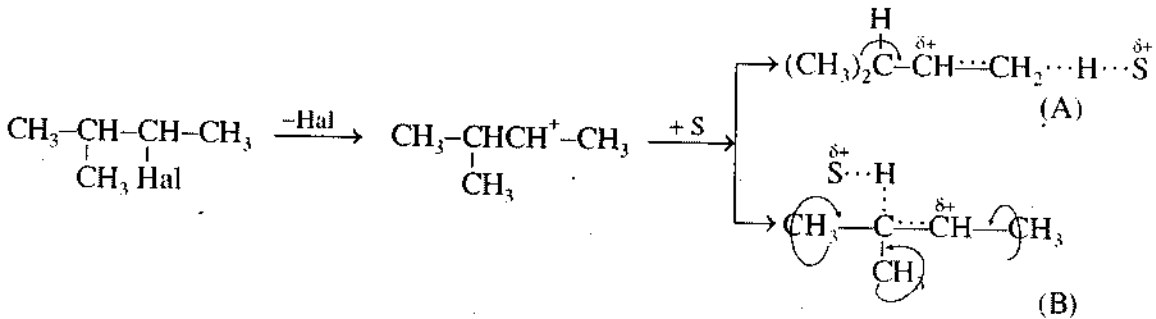
b) Hướng của phản ứng tách

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 hidro ở cacbon-β có bậc tương đối cao hơn, tạo ra anken có nhiều nhóm thế hơn. Thí dụ :



+ 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.

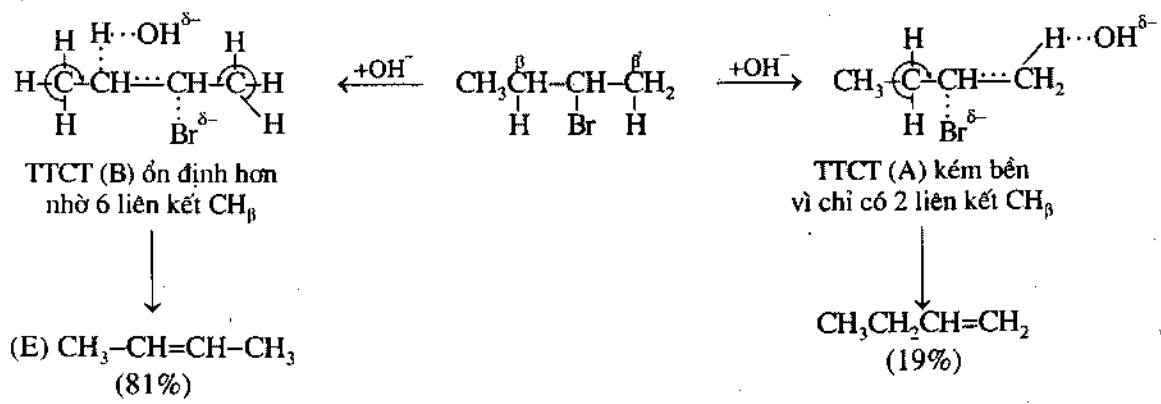


TTCT (B) được ổn định bởi 9 liên kết CH_α .

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 : $\text{Ar}-\text{SO}_3^-$ sẽ ưu tiên cho *cis*-anken).

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

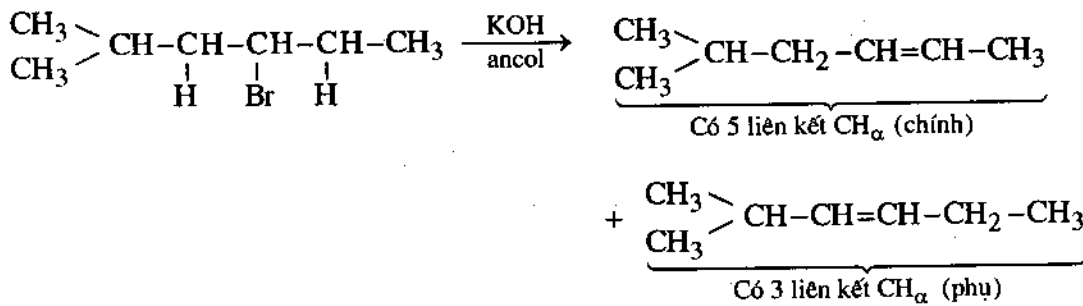
Threo-2,3-dibrombutan tách cho *cis*-but-2-en.

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

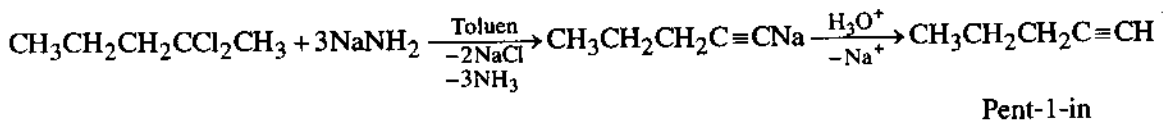
Quy tắc Zaixep-Vanhe (Zaitsev-Wagner) :

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 hydro 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 lý các vinyl halogenua hay gem- hoặc vic-dihalogen 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 :

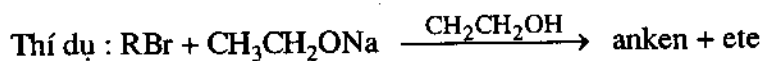
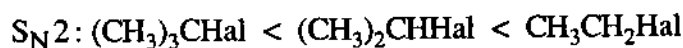
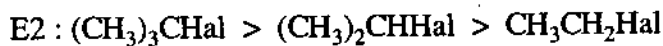


Quan hệ giữa phản ứng thế và tách

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 hydrocacbon, 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 hydrocacbon :

- 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 :



Nếu R là gốc etyl thì thu được 1% etilen, còn (CH₃CH₂)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° → 109°5, 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⁻, H₂N⁻) và nồng độ bazơ càng cao. Phản ứng thế xảy ra ưu tiên với tác nhân có tính nucleophin mạnh như I⁻, RS⁻ và S₂O₃⁻.

+ 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.

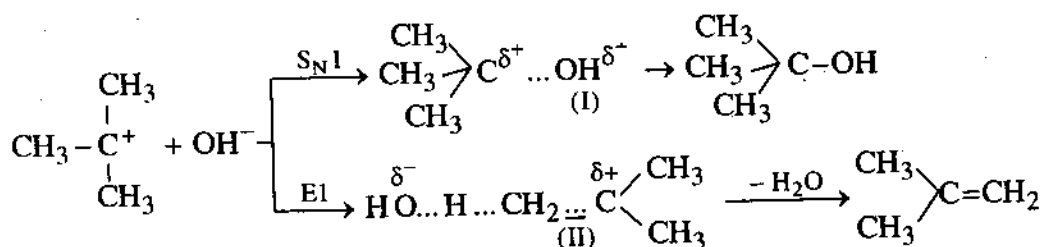
Dung môi càng phân cực thì càng làm ổn định trạng thái chuyển tiếp của S_N2 hơn E2.

S_N2 : Y^{δ-} ... C ... Hal⁻ : Điện tích âm được giải tỏa ở 3 trung tâm.

E2 : Y⁻ ... H ... C ... C ... Hal^{δ-} : Điện tích âm được giải tỏa 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 tỏa ở hai trung tâm $\text{C}^{\delta+} \dots \text{OH}^{\delta-}$.

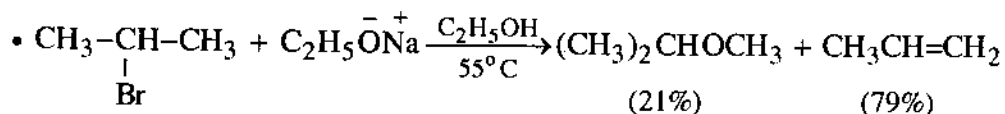
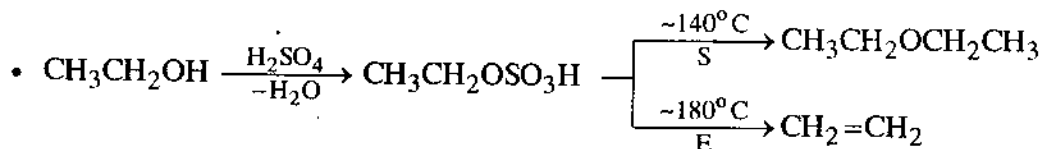
Ở trạng thái chuyển tiếp (II), sự solvat hoá kém, điện tích nhỏ, giải tỏa ở 4 trung tâm nên tỉ lệ E/S giảm.

+ 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.

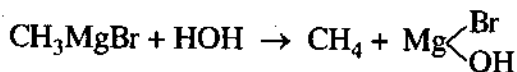
- Dùng magie kim loại dạng bột hay vỏ bào.

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

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

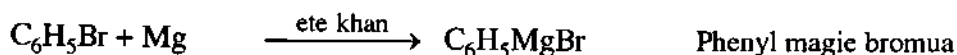


- Dung môi là ete khan ($\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$, , vì sản phẩm không bền khi có nước :

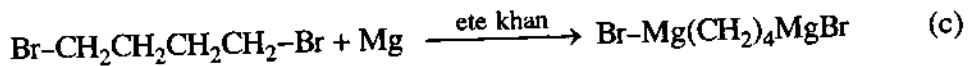
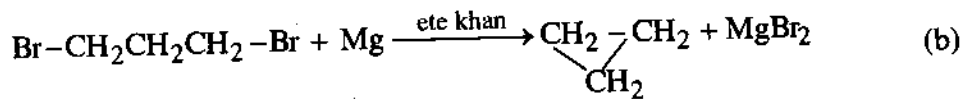
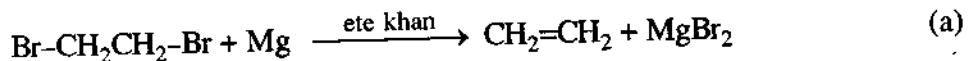


- Sản phẩm là hợp chất cơ - magie hỗn tạp. Phản ứng mang tên Grignard và sản phẩm được gọi là dẫn xuất Grignard.

Thí dụ :

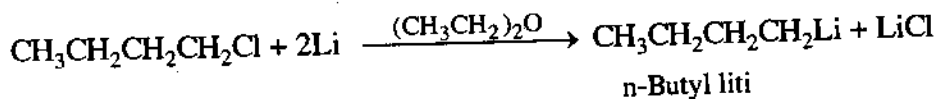
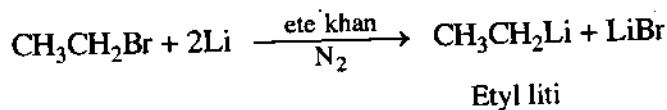
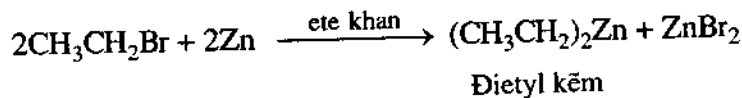


Các dẫn xuất dihalogen tác dụng với magie cho nhiều sản phẩm khác nhau :



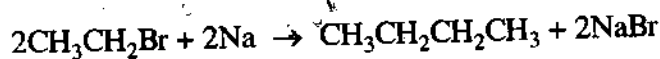
Các dẫn xuất Hal(CH₂)_nHal với n ≥ 4 đều cho các sản phẩm tương tự (c).

+ Với Zn, Li :



+ Với Na :

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



VI - MỘT SỐ DẪN XUẤT HALOGEN TIÊU BIỂU

1. Dẫn xuất monohalogen

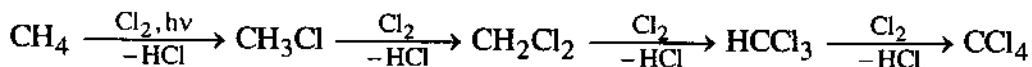
a) Metyl bromua, CH₃Br

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 một trong các kho chứa lương thực hay dùng làm chất khử trùng cho các kho chứa hàng của tàu biển.

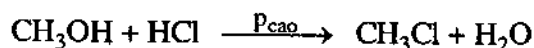
Trong tổng hợp hữu cơ, metyl bromua được dùng làm tác nhân metyl hoá.

b) Metyl clorua, CH₃Cl

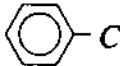
Metyl clorua là chất khí không màu. Metyl clorua được điều chế bằng cách clo hoá trực tiếp metan, phản ứng thường cho một hỗn hợp sản phẩm:



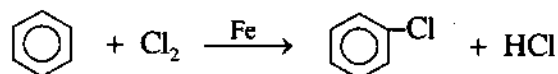
Metyl clorua tinh khiết có thể được điều chế bằng cách cho metanol tác dụng với hidro clorua ở áp suất cao.



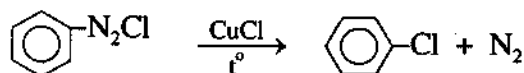
Metyl clorua được dùng làm chất sinh hàn trong công nghiệp đông lạnh, làm dung môi và tác nhân metyl hoá.

c) Clobenzen hay clorobenzen, 

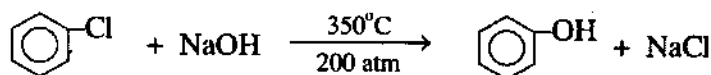
Clobenzen là một chất lỏng có nhiệt độ sôi 132°C. Clobenzen có thể được điều chế trực tiếp khi clo hoá benzen với xúc tác Fe hay FeCl₃, ZnCl₂, SnCl₄, AlCl₃.



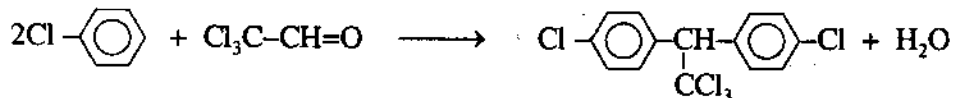
Cũng có thể điều chế clobenzen từ muối diazoni thơm :



Clobenzen bị thủy phân trong điều kiện khắc nghiệt.



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



Clobenzen

Cloral

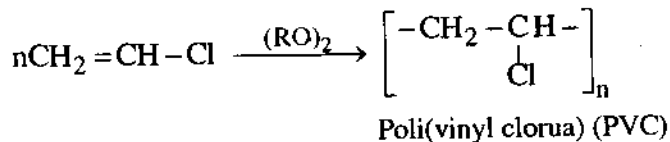
p,p'-Diclodiphenyltricloetan
(DDT)

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 lũy trong dây chuyền thực phẩm, do đó có hại lâu dài đối với sức khoẻ con người.

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

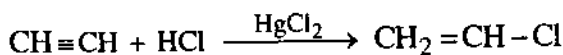
Vinyl clorua là một chất khí và là một monome rất quan trọng trong tổng hợp polime :



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

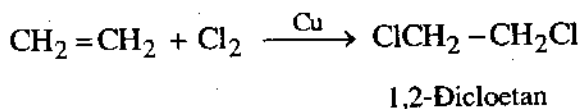
Vinyl clorua có thể được điều chế bằng nhiều cách khác nhau.

+ Từ axetilen :

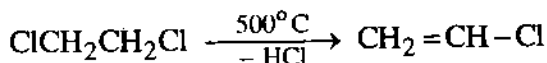


+ Từ etilen. Tiến hành tổng hợp qua hai giai đoạn :

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

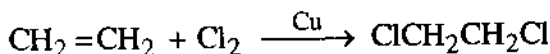
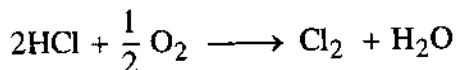
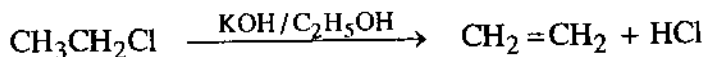
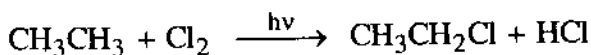


- Giai đoạn 2, tách HCl.

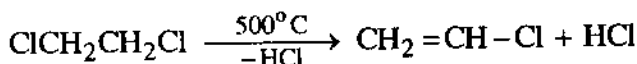


+ Từ etan. Tiến hành qua 2 giai đoạn :

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



- Giai đoạn 2 : tách 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

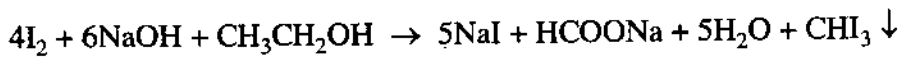
- CHCl_3 : Clorofom là chất lỏng, không màu, có nhiệt độ sôi là 62°C .

- CHBr_3 : Bromofom là chất lỏng có nhiệt độ nóng chảy $8,3^\circ\text{C}$ và nhiệt độ sôi $148 - 149^\circ\text{C}$.

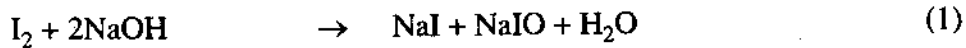
- CHI_3 : Là một chất rắn kết tinh màu vàng, không tan trong nước, nhưng tan trong ancol và ete. Iodofom có tính sát trùng mạnh.

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

Thí dụ : điều chế CHI_3 từ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ theo phương trình tổng quát

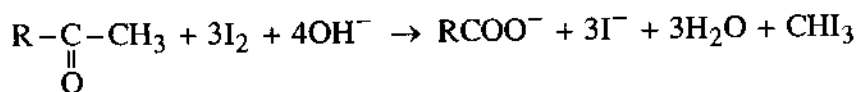


Các phản ứng xảy ra như sau :

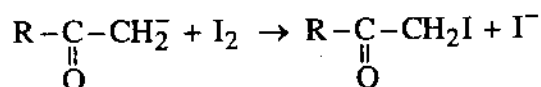
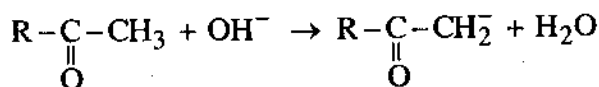


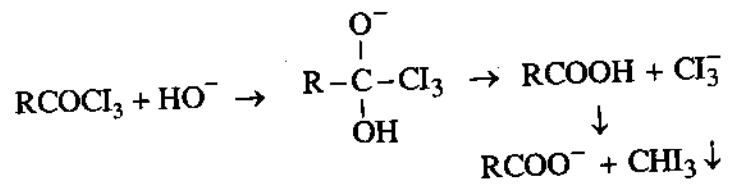
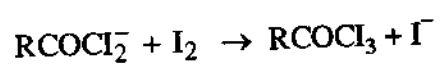
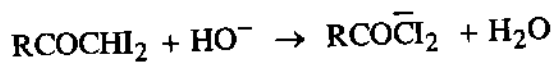
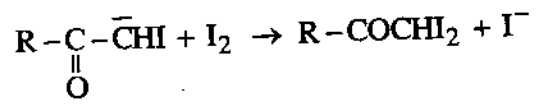
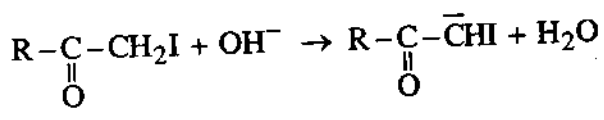
Nếu đi từ axetandehit CH_3CHO thì chỉ cần phương trình (3) và (4).

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



Các phản ứng xảy ra như sau :



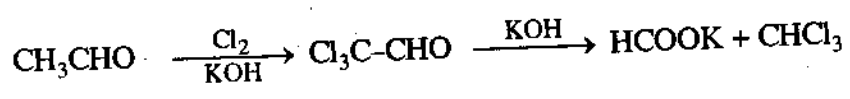
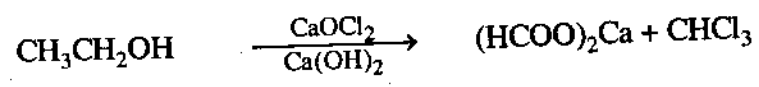


Nếu đi từ axeton thì RCOO⁻ sẽ là CH₃COO⁻.

Các hợp chất có thể sử dụng để điều chế halofom là : etanol, axetandehit, axeton, axit lactic $CH_3-\underset{\underset{OH}{\mid}}{CH}-COOH$, axit piruvic $CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-COOH$, axit levulinic

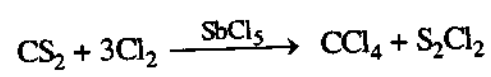
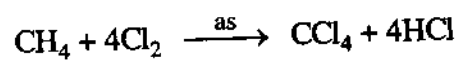
$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2CH_2COOH$, trừ etyl axetoaxetat $CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-COOC_2H_5$.

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



b) Cacbon tetraclorea, CCl₄

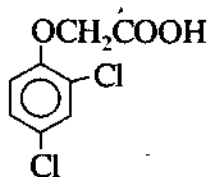
Cacbon tetraclorea là một chất lỏng, được điều chế như sau :



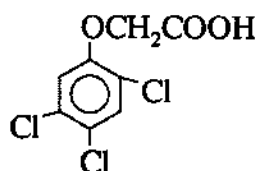
Cacbon tetraclorea là chất không cháy khi tiếp xúc với lửa, bền với không khí và ánh sáng. Nó được sử dụng làm dung môi và chất chống cháy.

c) Một số dẫn xuất điclo, triclo và tetraclo

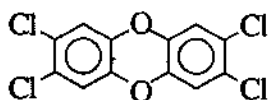
Đó là 2,4-D ; 2,4,5-T và dioxin.



Axit 2,4-điclophenoxyaxetic
(2,4-D)



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



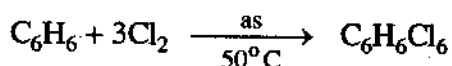
2,3,7,8-Tetraclodibenzo-*p*-dioxin
(Dioxin hay TCDD)

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 dioxin 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 dioxin.

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. Dioxin được tạo ra khi sản xuất PVC, sơn, giấy, đốt rác củi, rơm, rạ, thuốc trừ sâu, cháy rừng. Dioxin cũng được tạo ra khi sản xuất 2,4,5-T ở nhiệt độ cao quá 280°C. Dioxin 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. Dioxin là hoá chất có tính độc cao nhất hiện nay.

d) Hexacloroclohexan, $C_6H_6Cl_6$

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 $C_6H_6Cl_6$.



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

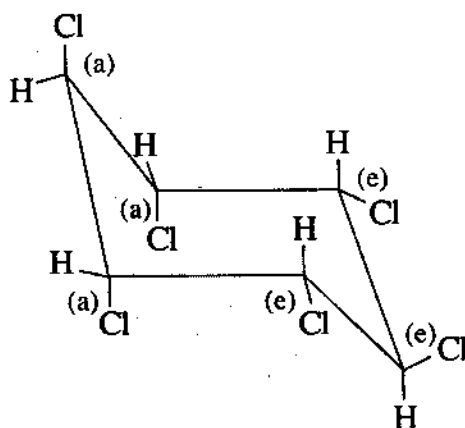
Đồng phân ϵ : a e e a e e

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.



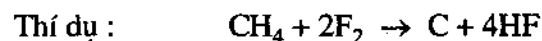
Hình VIII-8. Cấu dạng của đồng phân γ (aaaece)

3. Dẫn xuất của flo

Trước kia, các dẫn xuất flo của hidrocarbon 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.

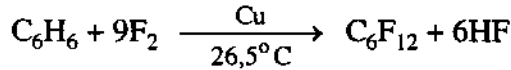
a) Phương pháp điều chế

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



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 :

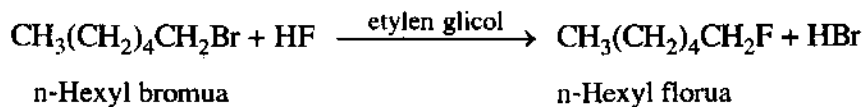
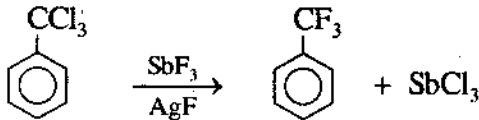
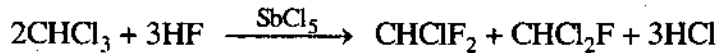
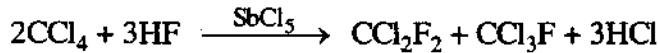


- Cho phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thấp (-187°C) vì metan rắn nóng chảy ở -184°C , còn flo lỏng sôi ở -188°C . Tuy nhiên phản ứng vẫn nổ mạnh.

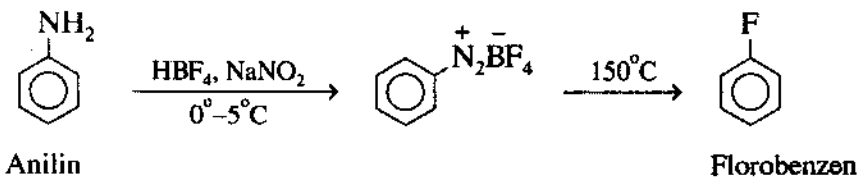
- Dùng hợp chất của flo (flo hoá gián tiếp) : người ta thường dùng florua kim loại ở trạng thái hoá trị cao, như CoF_3 , CeF_4 , MnF_4 ...



Có thể dùng hidro 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 ...



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



b) Tính chất

+ Độ bền : các dẫn xuất flo mà mỗi nguyên tử carbon chỉ liên kết với 1 nguyên tử flo ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{F}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{F}$, $\text{FCH}_2\text{-CH}_2\text{F}$) rất không bền, dễ tách ra HF.

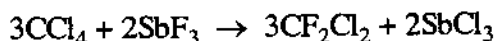
Các dẫn xuất flo có từ 2-3 nguyên tử flo liên kết với 1 nguyên tử cacbon thì đặc biệt trơ và lại không độc, như $C_6H_5CHF_2$, $C_6H_5CF_3$, CF_2Cl_2 , CH_3CHF_2 ...

+ 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 ($F_2ClC-CClF_2$)

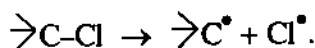
Freon-12 thường được dùng làm tác nhân tạo bọt trong sản xuất polime xốp. Freon-12 dùng làm tác nhân sinh hàn trong máy lạnh. Người ta thay freon-11 bằng freon-123 dùng trong sản xuất chất dẻo xốp và thay freon-12 bằng freon-22 dùng trong tủ lạnh hay công nghiệp lạnh.

Điều chế freon-12 :

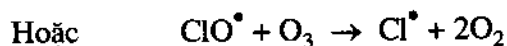
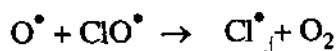
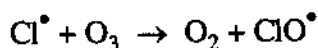
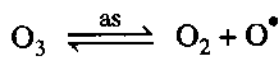


Freon được dùng trong kĩ thuật và đời sống (tủ lạnh, mỹ phẩm, sơn, tẩy, rửa). Chúng rất trơ với tác nhân hoá học và lí học.

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 :



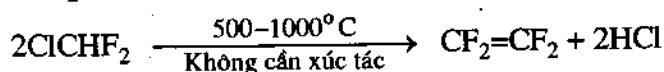
Gốc clo này phân huỷ tầng ozon bằng phương pháp dây chuyền :



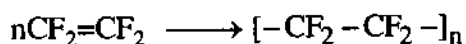
c) *Chất tiêu biểu*

$CF_2=CF_2$: Tetrafloetilen

Là một chất khí ở điều kiện thường, có nhiệt độ nóng chảy $-142,5^{\circ}C$ và nhiệt độ sôi $-76,3^{\circ}C$. Tetrafloetilen được điều chế trong công nghiệp bằng cách nhiệt phân clodiflometan $ClCHF_2$.

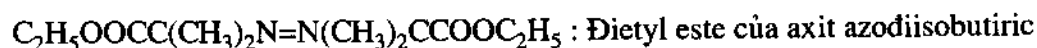
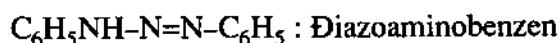


Tetrafloetilen là một monome, có thể được trùng hợp bằng nhiệt hoặc trùng hợp huyền phù hay nhũ tương cho polime là politetrafloetilen, còn gọi là teflon.



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, hidro peroxit...) hay hợp chất azo, diazo.

Thí dụ :



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 – 25 atm với chất kích thích là peroxit.

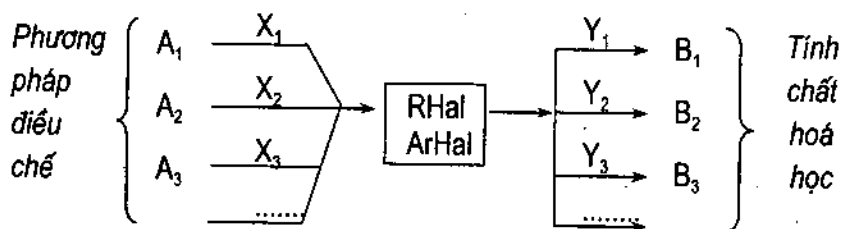
Teflon là polime nhiệt dẻo, có tính bền cao với các dung môi và các chất hoá học có tính ăn mòn. Teflon mềm dẻo trong giới hạn nhiệt độ rộng (từ -190°C đến +300°C) và có tỉ khối lớn nhất trong các polime : 2,2 – 2,3 kg/cm³. Teflon có độ bền kéo là 245 – 315 kg/cm², bền nhiệt ở 130°C, hấp thụ nước rất 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.

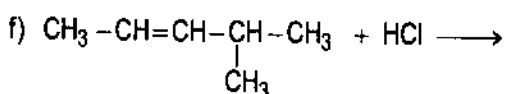
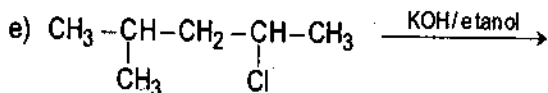
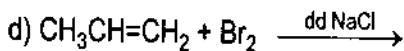
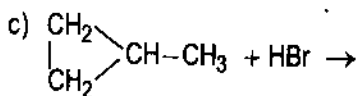
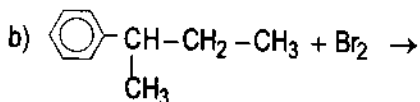
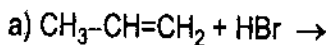


2. Hãy hoàn thành sơ đồ tổng kết chương dẫn xuất halogen sau bằng cách thay các kí hiệu (A, B, X, Y) bởi các công thức tổng quát



với A_1, A_2, A_3, \dots 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.

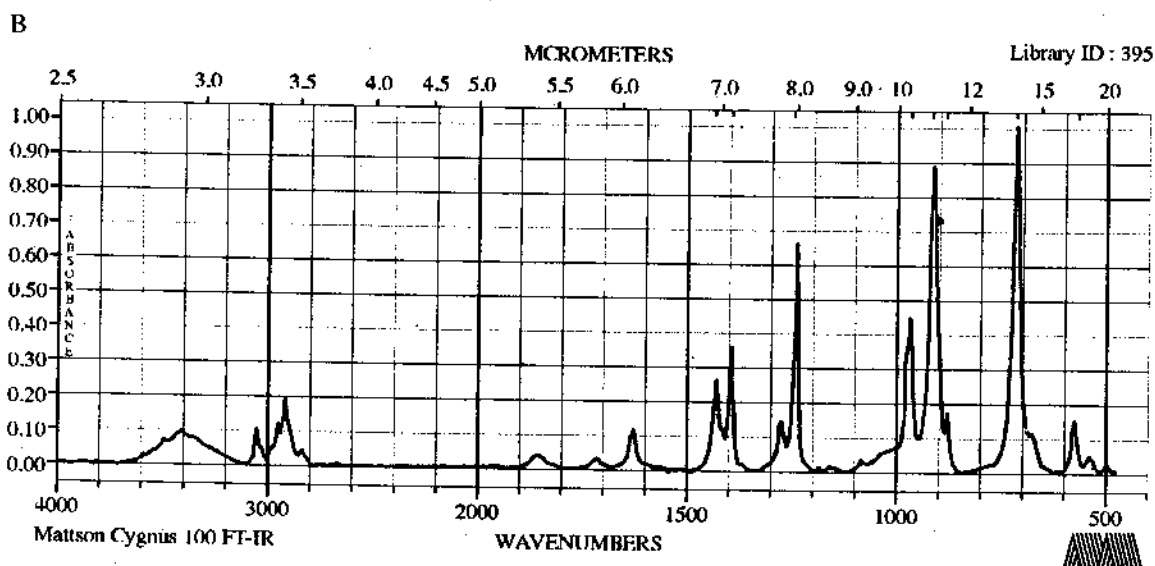
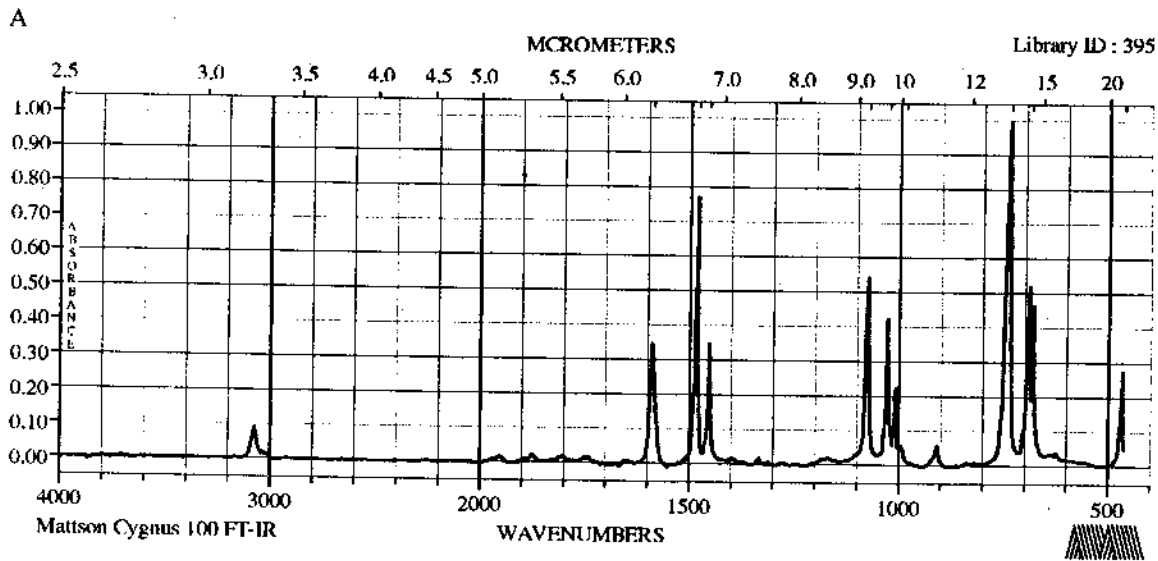
3. Cho các phản ứng :



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

91.8.97/6



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, hidro, 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 Mendeleep, 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 Netsmayerop (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 Mendeleep, 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 đi 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.

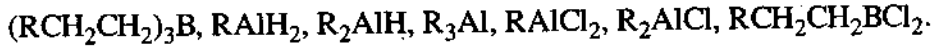
- Nhóm I, gồm các kim loại kiềm như liti, natri, kali...

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

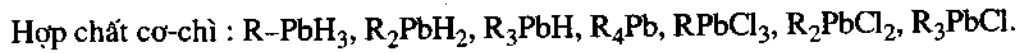
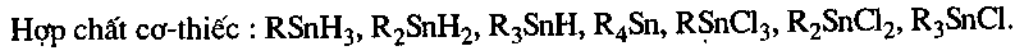
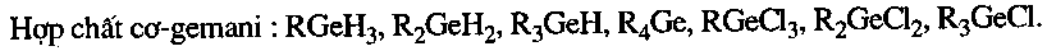
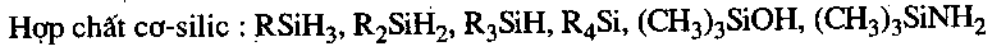
- Nhóm II gồm có beri, magie, canxi, bari, kẽm, thủy ngân và cadimi. Có hai dạng R_2Me và $RMeHal$.

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

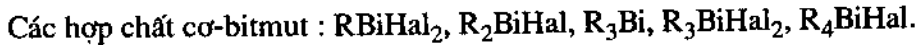
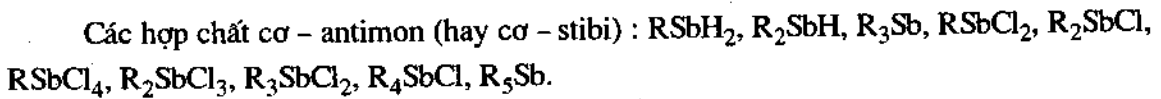
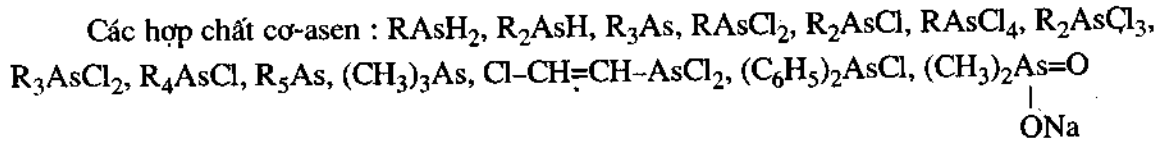
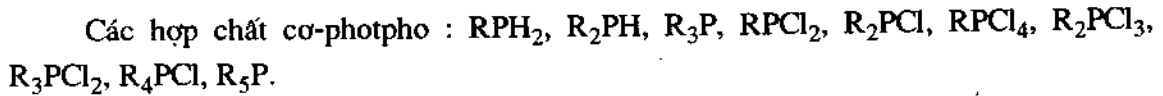
- Nhóm III gồm bo và nhôm, thí dụ :



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

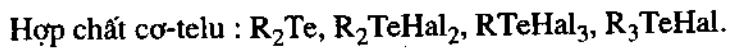
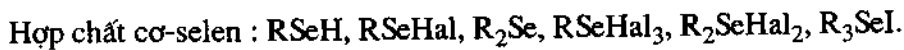


- Nhóm V gồm có photpho, asen, stibi và bitmut, thí dụ :



- Nhóm VI gồm lưu huỳnh, selen và telur, thí dụ :

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



- 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 rodi, 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		Vanadi	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		Molipden	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		Rodi	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		Iridi	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 hidrua nền một nhân

Công thức	Tên gọi	Công thức	Tên gọi	Công thức	Tên gọi
BH ₃	Boran	NH ₃	Azan	OH ₂	Oxidan
SiH ₄	Silan	PH ₃	Photphan	SH ₂	Sunfan
GeH ₄	Geman	AsH ₃	Asan	SeH ₂	Selan
SnH ₄	Stannan	SbH ₃	Stiban	TeH ₂	Tenban
PbH ₄	Plumban	BiH ₃	Bitnutnan	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 hidrocacbon R và tên kim loại Me.

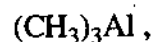
Thí dụ :



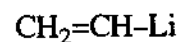
n-Butyl liti



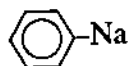
Đietyl magie



Trimetyl nhôm



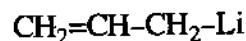
Vinyl liti



Phenyl natri



Đietyl cadimi



Anlyl 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 thủy ngân clorua	Metyl magie clorua
CH_3CdCl ,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$
Metyl cadimi 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 hidrocacbon hay hidro hoặc halogen... được gọi theo tên của những dẫn xuất hidrua 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 hidro trong photphin PH_3 :

CH_3PH_2 : Metylphotphin

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PHCH}_3$: Etylmetylphotphin

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$: Benzyl triphenyl photphoni bromua
|
Br

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$: Triphenylphotphin ; $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$: Trietyl photphit

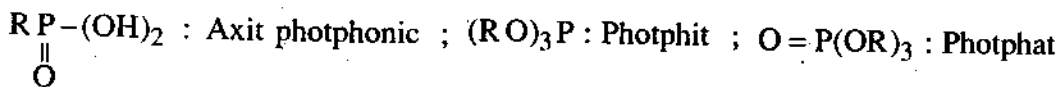
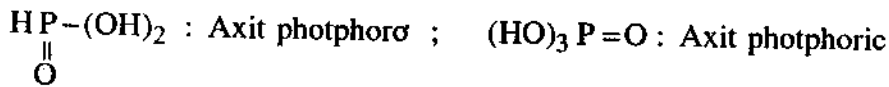
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}^+\text{CH}_3\text{I}^-$: Metyl triphenoxyphotphoni iodua

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$: Dietyl metyl photphonat

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}=\text{CCl}_2$: Dimetyl (2,2-diclovinyli) photphat

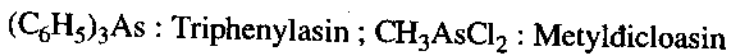
$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{O}}{\text{P}}(\text{OCH}_3)_2$: Dimetyl (2,2,2-triclo-1-hidroxietyl) photphonat

$\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$: Axit hipophotphorơ



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

Thí dụ :

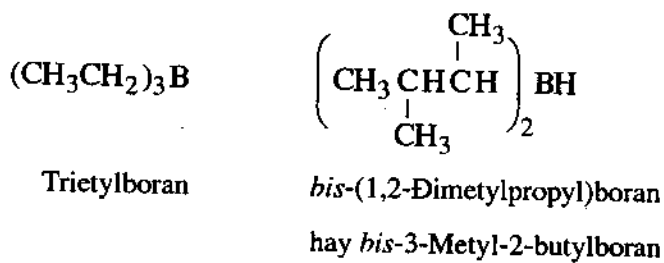


Ngoài ra, các hợp chất cơ - nguyên tố nói chung còn có những tên riêng. Chẳng hạn như các dẫn xuất hidrua của bo, thiếc, silic được gọi là boran, stannan và silan.

Các hidrua bo : BH_3 , RBH_2 , R_2BH .

Boran là BH_3 còn điboran là B_2H_6 .

Thí dụ :



Tương tự cacbon, hợp chất của silic với hidro SiH_4 , ứng với công thức $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, giống hidrocarbon $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Thí dụ : RSiH_3 là ankylsilan ; CH_3SiH_3 : metylsilan ;

R_2SiH_2 là điankylsilan ; $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$: dimetylilasilan ;

R_3SiH là triankylsilan ;

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$: trietylmetylilasilan ;

$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$: tetrametylsilan ;

$\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$: triclo[clometyl]silan.

Khi thay thế các nguyên tử halogen trong các hợp chất cơ - silic bằng các nhóm nguyên tử khác, như $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, 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 $-\text{OH}$ ta có silanol hay ankyl hidroxisilan :

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$: trimetylsilanol

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$: diphenylsilandiol

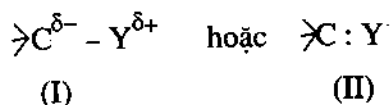
Khi thay nguyên tử halogen trong hợp chất cơ - silic hỗn hợp bằng nhóm $-\text{NH}_2$, ta có silazan hay ankyl silylamin.

$(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2$: 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, vanadi, crom, mangan, sắt, paladi, vonfam, osimi, platin...). Các nguyên tố chuyển tiếp đều là các kim loại và có lớp vỏ d hay 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 : $\rightarrow\text{C}-\text{Y}$. Y là một nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn. Tùy thuộc vào độ âm điện của nguyên tố Y mà hợp chất cơ - nguyên tố có thể có những cấu tạo sau :



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 kỳ	I _A	II _A	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII _B	IB	II _B	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	VIII _A
	(H)															
1	H 2,2										B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	He -
2	Li 1,0	Be 1,5									Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,5	Cl 3,0	Ne -
3	Na 0,9	Mg 1,2									Ga 1,6	Ge 2,0	As 2,0	Se 2,4	Ar -	Kr -
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	Ni 1,8	Zn 1,8	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe -
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	Pd 2,2	Cd 1,7						
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	Pt 2,3	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(s¹)}	d ⁵	d ⁶	d ⁸	d ^{10(s¹)}	p ¹	p ²	p ³	p ⁴	p ⁵	p ⁶
Nguyên tố s	Nguyên tố d										Nguyên tố p					

Thí dụ : $\text{HC}\equiv\bar{\text{C}}\text{Na}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\bar{\text{C}}\text{Na}^+$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca}^{2+}$

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 $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$.

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 hidrocarbon 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$, $\text{Na-C}\equiv\text{C-Na}$
- Hợp chất cơ – kim hỗn hợp, như $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CdCl}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$,...

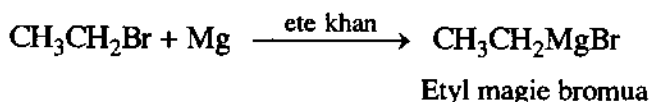
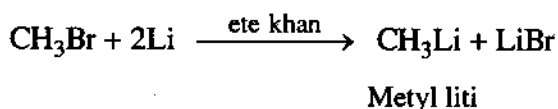
I - PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

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 dietyl ete) và trong khí quyển nitơ hoặc heli hoặc argon vì nước, oxi hoặc ngay CO_2 cũng phản ứng dễ dàng với hợp chất cơ – kim.

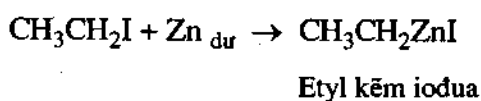
Thí dụ :



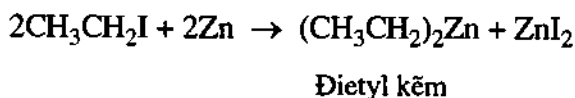
Khả năng phản ứng của các ankyl halogenua như sau :



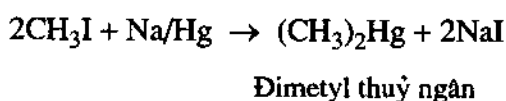
Kim loại Li và Mg không phản ứng với các ankyl florua, còn Zn phản ứng tốt với dẫn xuất bromua và iodua.



Hoặc :



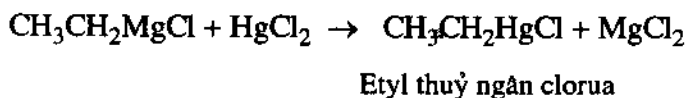
Thuỷ ngân ở dạng hỗn hống với natri dễ phản ứng với dẫn xuất halogen.



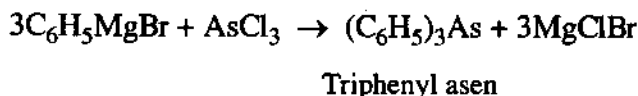
2. Tác dụng của hợp chất cơ - kim với muối của kim loại khác

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

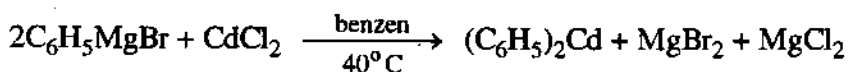
Thí dụ : Điều chế hợp chất cơ - thuỷ ngân từ hợp chất cơ - magie.



Hoặc điều chế hợp chất cơ - arsen từ hợp chất cơ - magie.

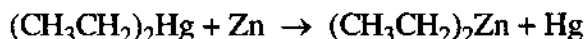
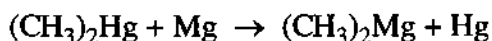
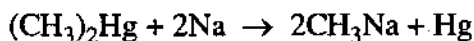


Điều chế hợp chất cơ-cadimi từ cơ - magie :



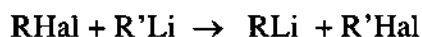
3. Thế kim loại trong hợp chất cơ - kim bằng kim loại khác

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 :



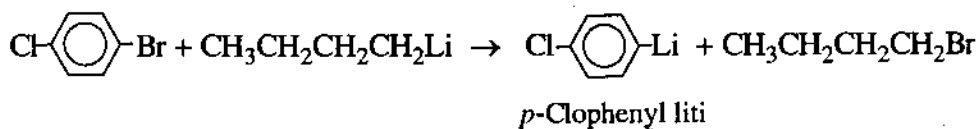
4. Trao đổi halogen với kim loại

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.



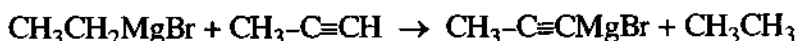
Phản ứng này được sử dụng khi không dùng được phương pháp trực tiếp điều chế hợp chất cơ - kim từ dẫn xuất halogen và kim loại.

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 iodua.

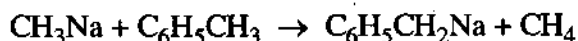


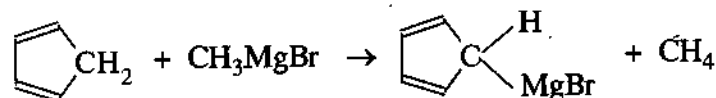
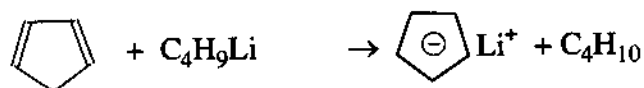
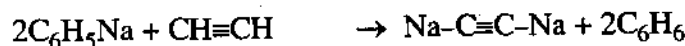
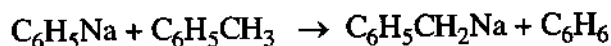
5. Tác dụng của hợp chất cơ - kim với hidro linh động

Phản ứng này rất thuận lợi để điều chế các hidrocarbon chưa no, có mạch dài hơn. Các hidrocarbon có "tính axit" như ank-1-in hoặc xiclopentadien 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) :



Một số thí dụ khác :

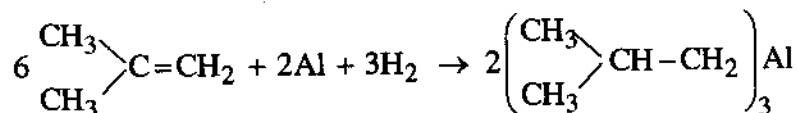




6. Cộng một số hợp chất vào liên kết bội của hidrocarbon

a) Cộng kim loại và hidro vào anken

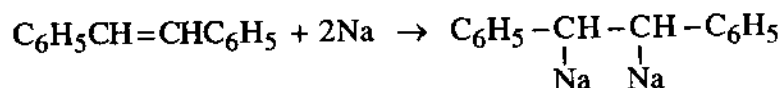
Phản ứng này được sử dụng để điều chế các hợp chất cơ - nhôm.



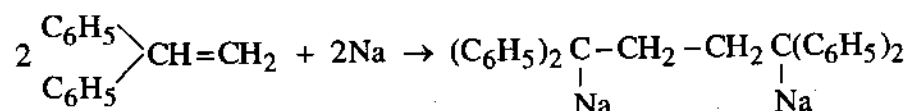
Isobutilen

Triisobutyl nhôm

b) Cộng kim loại kiềm vào anken



Hoặc :

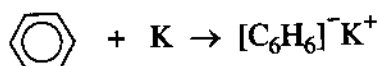


c) Phản ứng của một số kim loại kiềm với aren

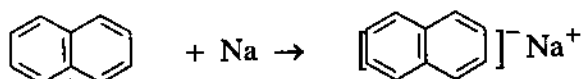
Một số kim loại kiềm có khả năng phản ứng với hidrocarbon thơm có chứa liên kết π . Hidrocarbon thơm chiếm lấy electron của kim loại và tạo ra một cặp ion :



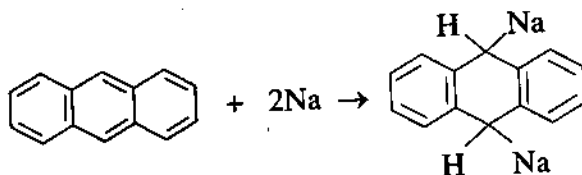
- Benzen chỉ phản ứng với kali



- Naphtalen có thể phản ứng với natri

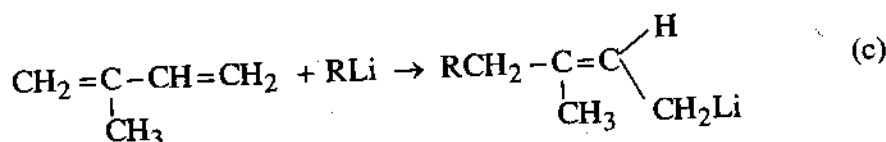
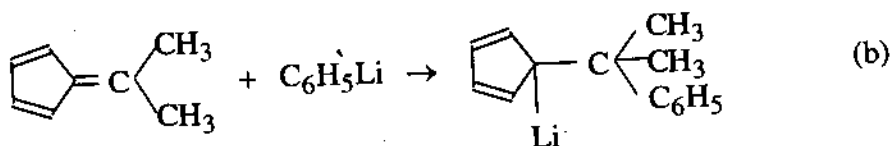
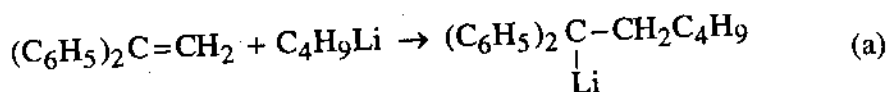


- Anthracen có thể phản ứng với Li hoặc Na :

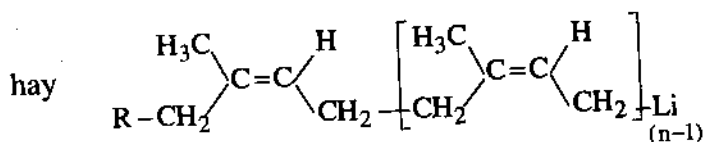
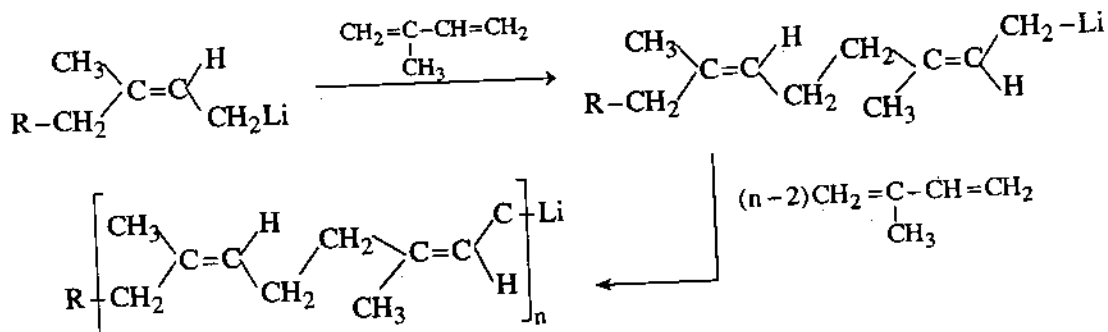


d) Phản ứng cộng hợp của hợp chất cơ - kim chứa kim loại kiềm vào anken

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 dien (c) :



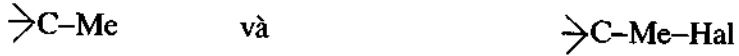
Trường hợp (c) có thể xảy ra polime hoá và cho sản phẩm là *cis*-poliisopren.



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

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

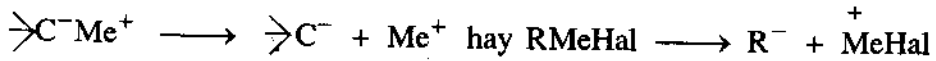
Hợp chất cơ - kim có hai dạng cấu tạo sau :



(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 $\rightarrow\text{C}$ là gốc hydrocacbon. Tùy 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.



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 :

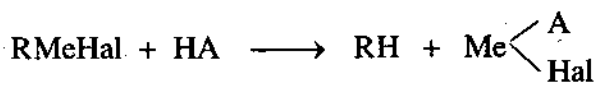
$\text{C}_{sp^3} - \text{K} : 51,51\%$	$\text{C}_{sp^3} - \text{Al} : 21,95\%$
$\text{C}_{sp^3} - \text{Na} : 47,05\%$	$\text{C}_{sp^3} - \text{Zn} : 16,28\%$
$\text{C}_{sp^3} - \text{Li} : 37,50\%$	$\text{C}_{sp^3} - \text{Sn} : 16,28\%$
$\text{C}_{sp^3} - \text{Ca} : 37,50\%$	$\text{C}_{sp} - \text{Na} : 59,09\%$
$\text{C}_{sp^3} - \text{Mg} : 35,00\%$	

- Liên kết cộng hoá trị : $\rightarrow\text{C-Me}$ như $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}...$

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



HA là : H₂O, HHal, R'COOH, R'OH, R'SH, NH₃, R'NH₂, R₂NH, R'-C(=O)-NH₂ ...

→C̄ 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 (andehit, xeton), halogenua axit, RCOHal, hợp chất nitrin RC≡N, halogen, Hal₂ và các hợp chất epoxy (như CH₂-CH₂ hoặc -CH-CH- hoặc HC(OC₂H₅)₃)

Trong các phản ứng trên →C̄ 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 R₂Hg. Dạng RHgHal thường là chất rắn tinh thể, còn R₂Hg hay Ar₂Hg lại là những chất lỏng không màu, không cực, dễ bay hơi và rất độc.

Đặc biệt hai loại cực kì độc là (CH₃)₂Hg và CH₃Hg⁺. Chúng rất khó phân huỷ, thí dụ nước và oxi của không khí không tác dụng với chúng.

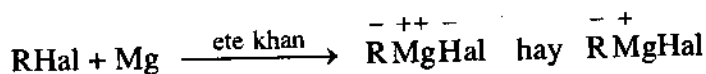
+ Hợp chất cơ - kẽm : các ankyl thấp của kẽm là những chất lỏng, tự bốc cháy trong không khí.

+ 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.

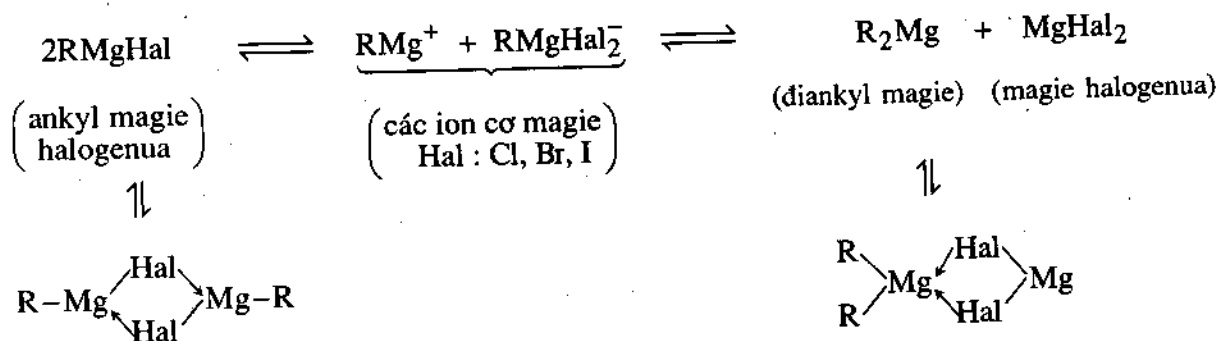
Do công lao to lớn đó mà Grinha đã được nhận giải thưởng Nobel hoá học vào năm 1912.



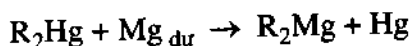
(Hal : Cl, Br, I và khả năng phản ứng : RI > RBr > RCl)

I - CẤU TRÚC PHÂN TỬ VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

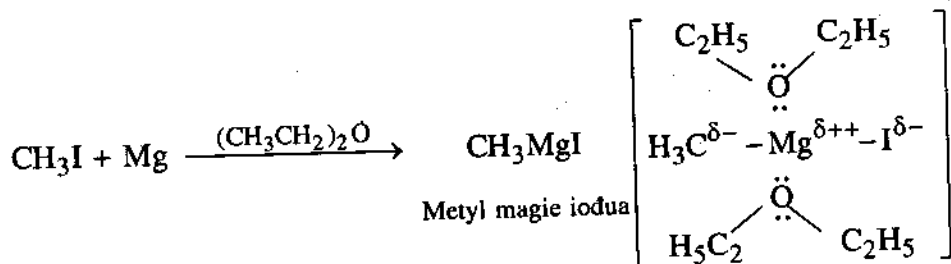
Công thức RMgHal đã được Grinha mô tả, nhưng cấu trúc của nó rất phức tạp. Người ta chưa tách được hợp chất cơ - magie tự do, bền vững ra khỏi dung môi. Điều đó chứng tỏ nó bị solvat hoá rất mạnh bởi dung môi. Rõ ràng ete đóng vai trò như một bazơ Liuyt. Nó solvat hoá hợp chất cơ - magie và tạo phức. 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 :




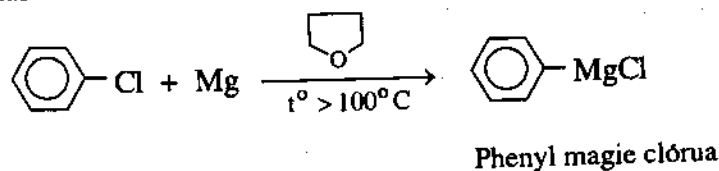
Thuốc thử Grinha có 2 dạng, ngoài dạng hợp chất cơ - magie hỗn hợp RMgHal, còn có dạng R₂Hg được điều chế như sau :



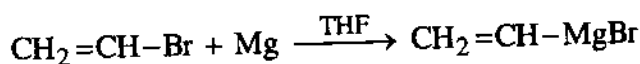
Trong dung dịch thuốc thử Grinha, ete đã solvat hoá hợp chất cơ - magie, tạo phức như $\text{RMgHal}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ hoặc $\text{RMgHal}.2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Liên kết phức hình thành là do cặp electron tự do của oxi trong ete và obitan trống của magie.



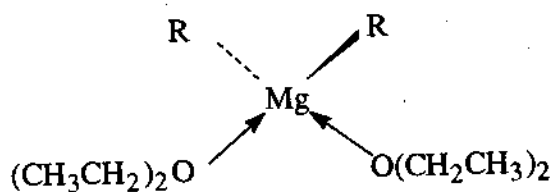
Người ta đã tìm nhiều dung môi để thay thế cho dietyl ete, như tetrahydrofuran , amin bậc ba $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$, v.v... Các gốc hydrocacbon trong dẫn xuất halogen là anky, ankenyl hay aryl. Các aryl halogenua dùng để điều chế thuốc thử Grinha cho hiệu suất cao là iodua và bromua, còn dẫn xuất clorua đòi hỏi điều kiện khắc khe hơn, thí dụ nhiệt độ phản ứng phải trên 100°C .



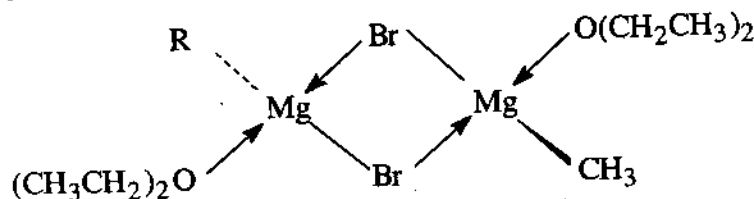
Một số phản ứng khó thực hiện được trong môi trường dietyl ete, người ta phải dùng tetrahydrofuran (kí hiệu THF) :



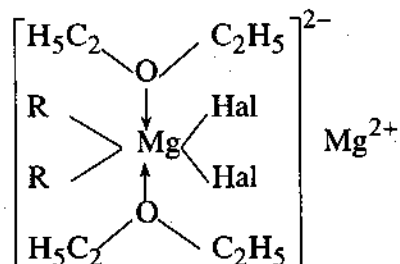
Hợp chất diankyl magie R_2Mg cũng tạo phức với ete :



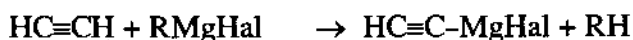
Ở dạng dime : $[\text{R}_2\text{Mg}]_2$; $[\text{RMgHal}]_2$ cũng tạo phức với ete :



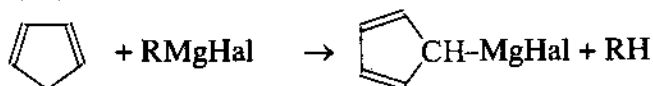
hoặc phức với ete, trong đó magie có số phối trí là 6.



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

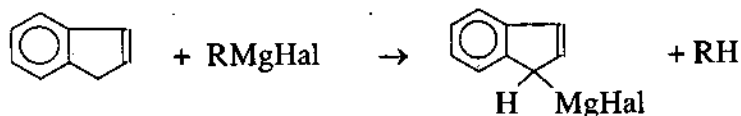


(dư)

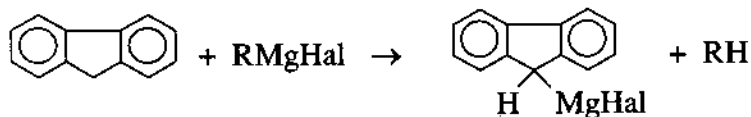


Xiclopenta-1,3-dien

Xiclopenta-1,3-dien có cấu trúc vòng mà hệ liên hợp bị ngăn cách bởi nhóm $-\text{CH}_2-$. Nhóm metylen này có nguyên tử hidro linh động dễ tham gia phản ứng di li.

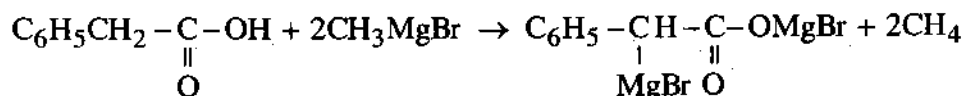
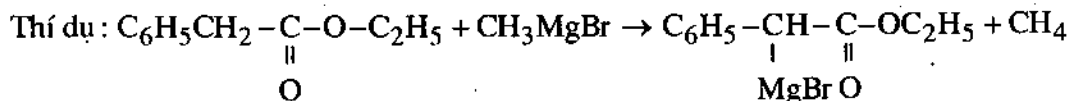


Inden



floren

Một số hợp chất hữu cơ có nguyên tử hidro 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.

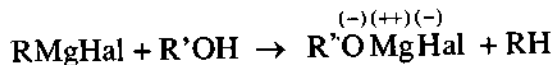


II - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Vì liên kết $\text{>C}^{\delta-} \leftarrow \text{Mg}^{\delta+}\text{Hal}$ 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 hidrocarbon và có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi cao.

Các cacbanion R^- là những bazơ mạnh, chúng phản ứng nhanh với hidro 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 hidrocarbon.



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.

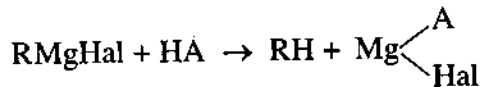
1. Phản ứng thế

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 ($\text{S}_{\text{E}}1$ hay $\text{S}_{\text{E}}2$).

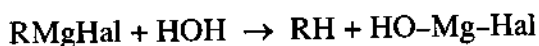
a) Phản ứng với những hợp chất có hidro linh động

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

Những hợp chất có hidro 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 hidrocarbon và muối của magie :



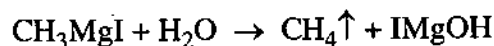
• Với H_2O , phản ứng xảy ra mãnh liệt và toả nhiệt



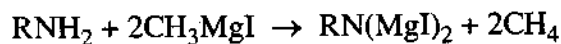
83
8/10/2017

- Với ancol : $\text{RMgHal} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{RH} + \text{CH}_3\text{O-Mg-Hal}$
- Với NH_3 : $\text{RMgHal} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RH} + \text{NH}_2\text{-Mg-Hal}$
- Với phenol : $\text{RMgHal} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{RH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OMgHal}$
- Với amin : $\text{RMgHal} + \text{R}'\text{NH}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{R}'\text{NH-Mg-Hal}$
- Với mecaptan : $\text{RMgHal} + \text{R}'\text{SH} \rightarrow \text{RH} + \text{R}'\text{SMgHal}$
- Với các ank-1-in : $\text{RMgHal} + \text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{RH} + \text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-MgHal}$

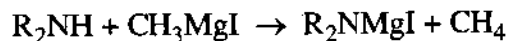
Phản ứng này được áp dụng để xác định định tính và định lượng nguyên tử hidro linh động trong các hợp chất hữu cơ theo thể tích metan thoát ra và đo độ ẩm của dung môi :



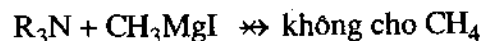
Ngoài ra, còn sử dụng CH_3MgI để phân biệt amin các bậc dựa vào lượng CH_4 thu được.



Amin bậc I

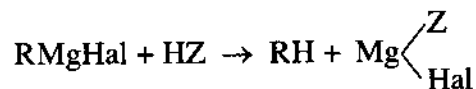
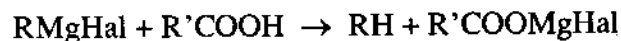


Amin bậc II



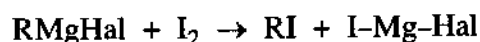
Amin bậc III

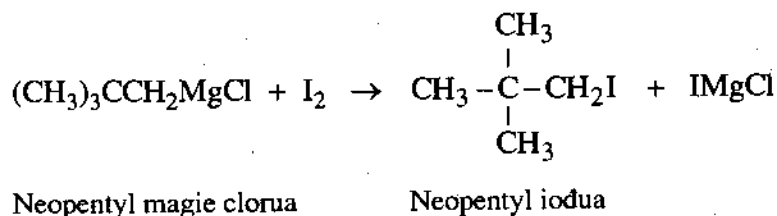
Với axit cacboxylic và axit vô cơ :



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

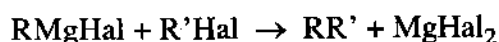
- Với halogen : sản phẩm là dẫn xuất halogen





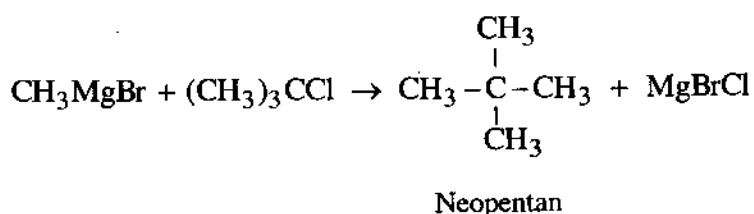
• Với dẫn xuất halogen :

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 hidrocarbon :

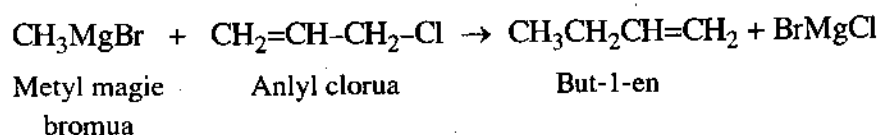


Phản ứng xảy ra theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2$ của phản ứng Vuyêc nhưng rất chậm, phản ứng cần có mặt xúc tác CoCl_2 . Phản ứng dùng để điều chế các hidrocarbon công kênh, phức tạp, hoặc có liên kết bội trong phân tử và phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc, đồng thời cho nhiều sản phẩm phụ.

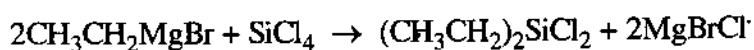
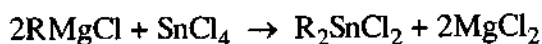
Thí dụ, phản ứng tổng hợp hidrocarbon no bậc IV :



Tổng hợp hidrocarbon có liên kết đôi trong phân tử :



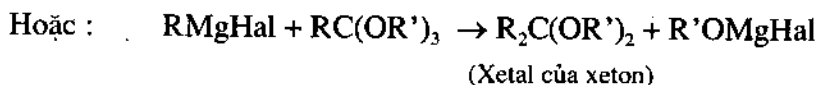
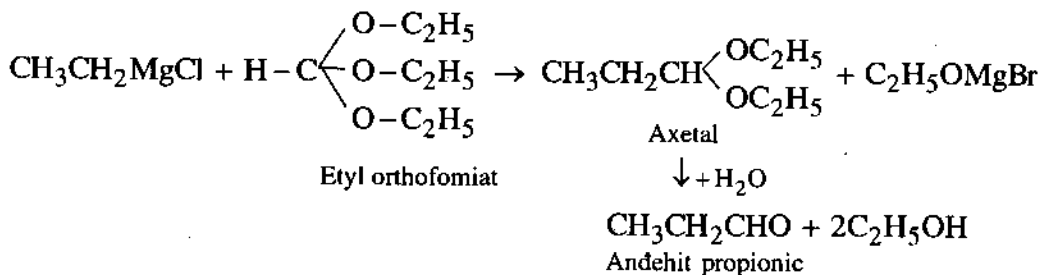
Phản ứng trao đổi giữa các dẫn xuất halogen với thuốc thử Grinha để tổng hợp các hợp chất cơ - kim hoặc cơ - phi kim tương ứng.



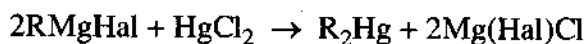
• Với dẫn xuất ankoxy :

Phản ứng của hợp chất cơ - magie với etyl orthofomiat cho axetal của andehit và sau khi thủy phân cho andehit.

918.818

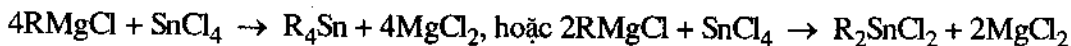


• Với muối của kim loại :



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

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

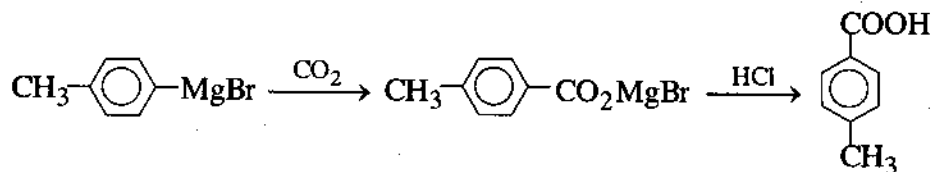
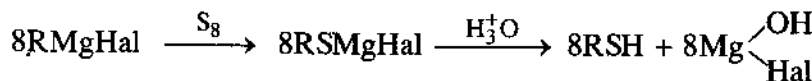
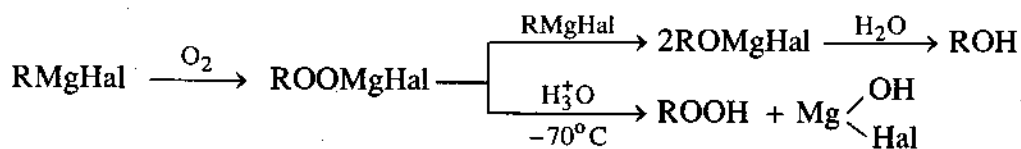


2. Phản ứng cộng

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

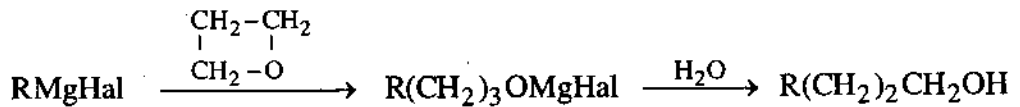
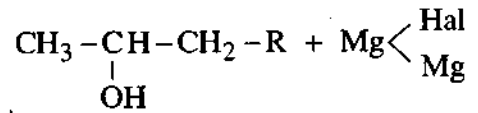
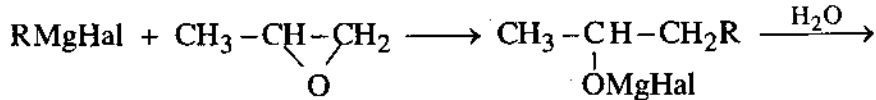
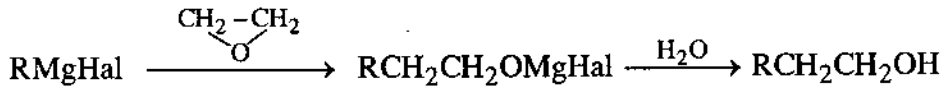
a) Phản ứng với oxi, lưu huỳnh, khí cacbonic, epoxit...

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.



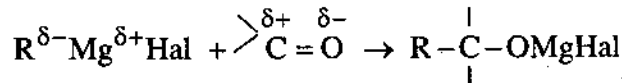
Axit *p*-toluic (hiệu suất 90%)

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

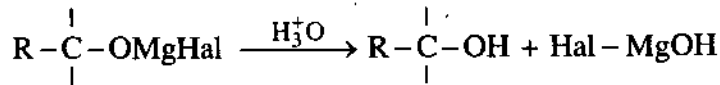


b) Phản ứng với hợp chất cacbonyl và nitrin

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 thủy phân sản phẩm trong môi trường axit cho ancol.

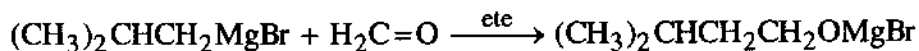


• Với HCHO :

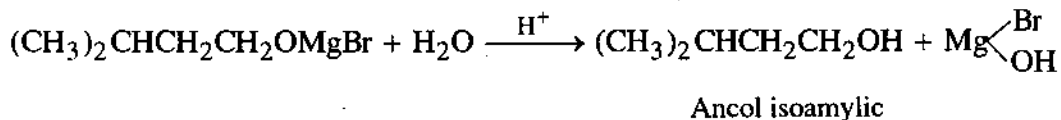


Sản phẩm cho ancol bậc nhất tăng một C.

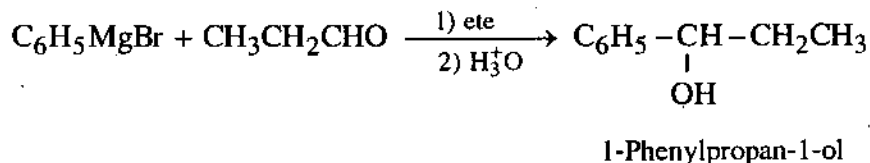
Thí dụ :



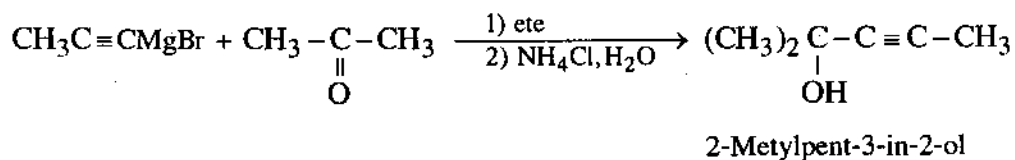
10.814



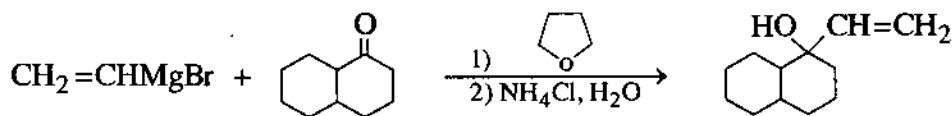
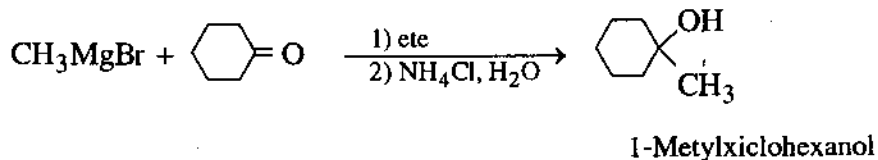
• Với các anđehit khác : sản phẩm cho ancol bậc hai.



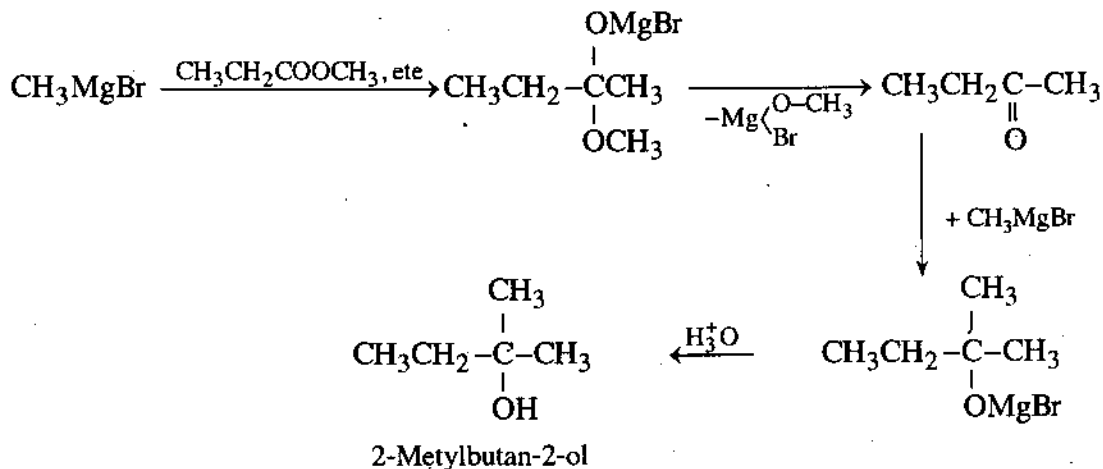
• Với xeton : sản phẩm cho ancol bậc ba.



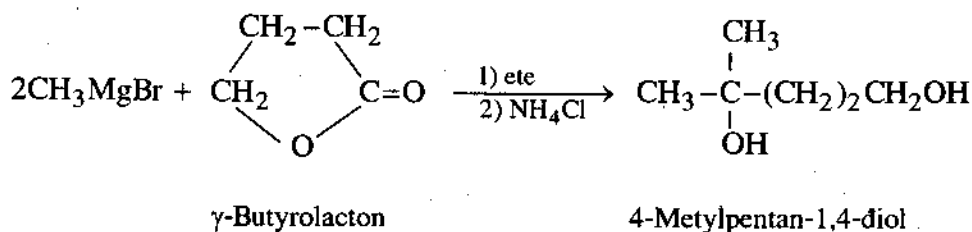
• Với các xeton vòng :



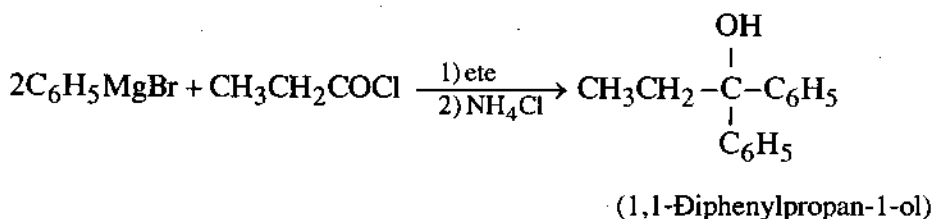
• Với các este :



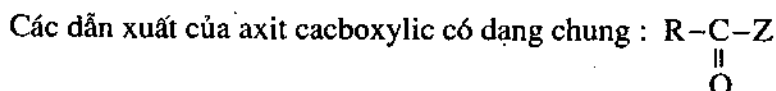
• Với lacton (este vòng) :



• Với clorua axit, anhidrit axit :



• Với các dẫn xuất của axit cacboxylic. :

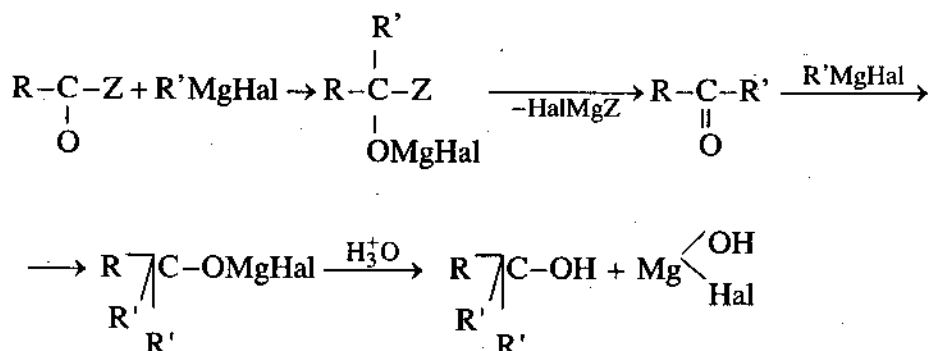


Nếu Z là OR', thì hợp chất là este ;

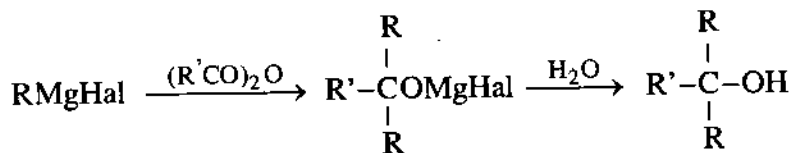
Z là OCOR, thì hợp chất là anhidrit axit ;

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 thủy phân cho ancol bậc III. Riêng các dẫn xuất của axit fomic, như HCOOR, (HCO)₂O và $\text{H}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Cl}$, thì cho ancol bậc II.



• Với anhidrit axit :

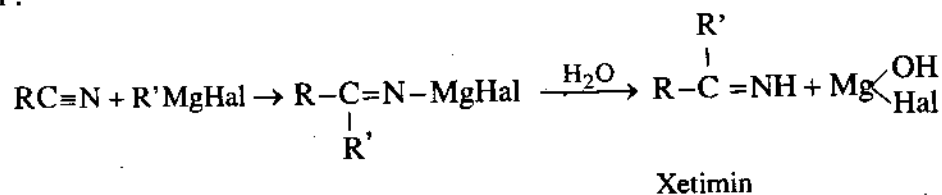


Hợp chất cơ - magie tác dụng với các dẫn xuất của axit (halogenua axit, anhidrit axit, este) đều qua giai đoạn tạo ra xeton.

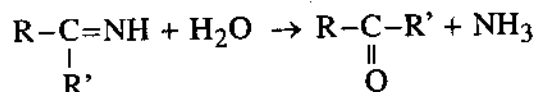
Khả năng phản ứng của xeton kém hơn halogenua axit và anhidrit axit, nhưng mạnh hơn este. Do đó xeton tạo ra từ este lại tiếp tục phản ứng với hợp chất cơ - magie rồi thủy phân sẽ cho ancol bậc III. Còn xeton tạo ra từ halogenua axit và anhidrit axit sẽ tồn tại, nếu tỉ lệ mol các chất phản ứng là 1 :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

• Với hợp chất nitrin :

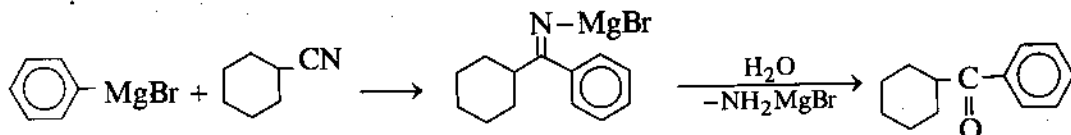
Phản ứng của hợp chất cơ - magie với hợp chất nitrin sau khi thủy phân cho sản phẩm xeton :



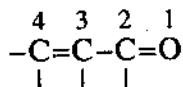
Hợp chất imin lại bị thủy phân cho xeton.



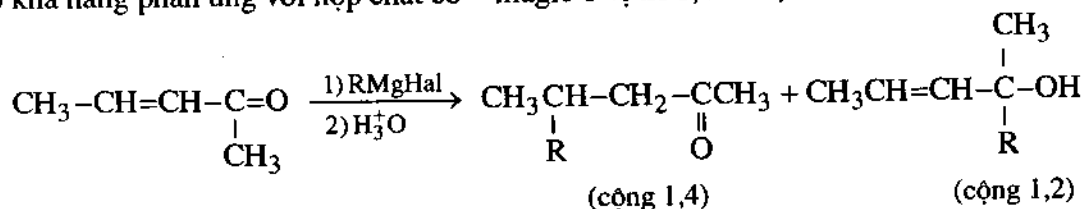
Thí dụ :



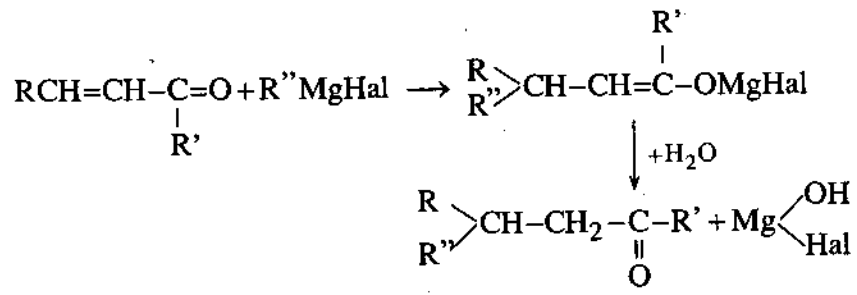
Những hợp chất oxo không no có chứa hệ thống liên kết π liên hợp như :



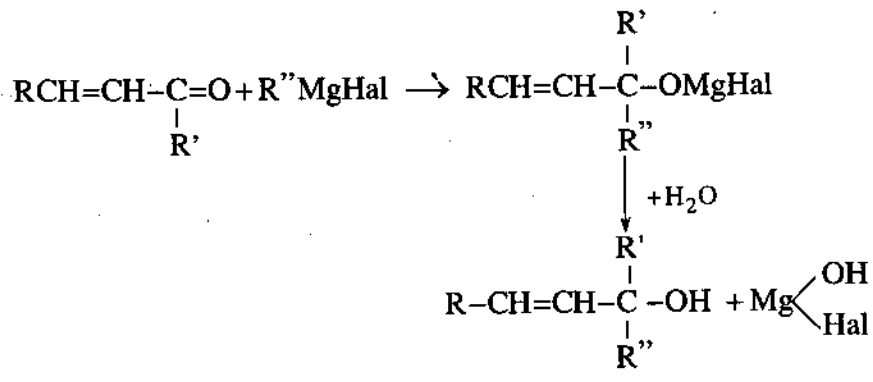
có khả năng phản ứng với hợp chất cơ - magie ở vị trí 1,4 và 1,2.



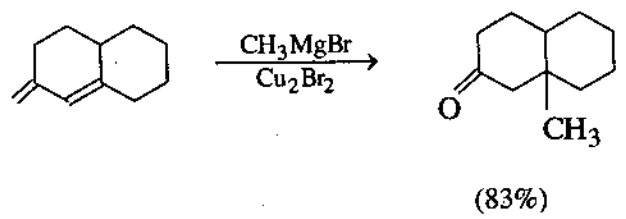
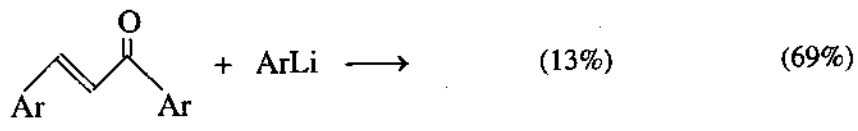
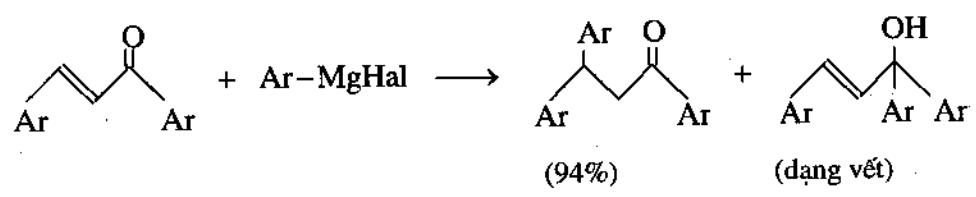
Hợp chất cơ - magie cộng vào vị trí 1,4, sau đó thủy phân cho xeton no :



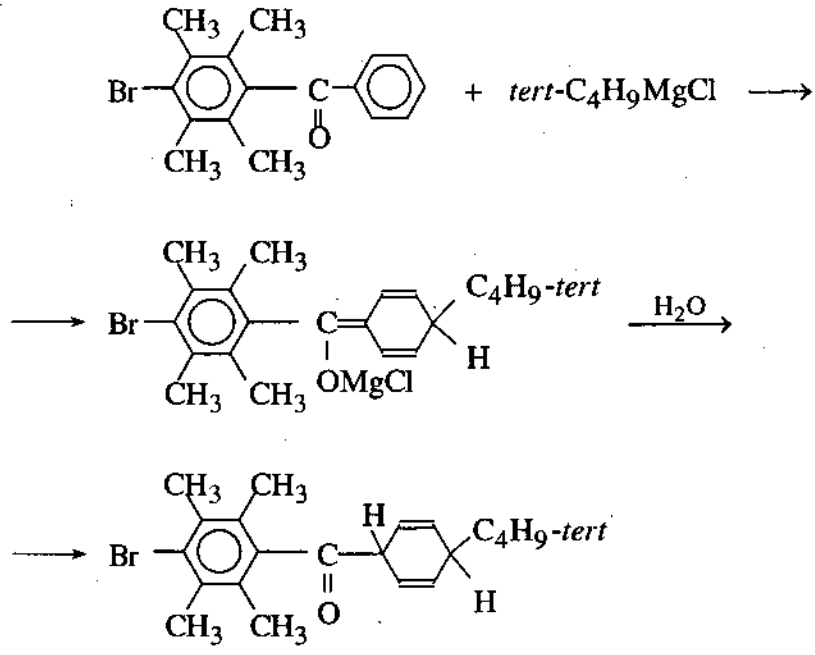
Phản ứng cộng vào vị trí 1,2 cho ancol bậc III không no.



Một số thí dụ khác :

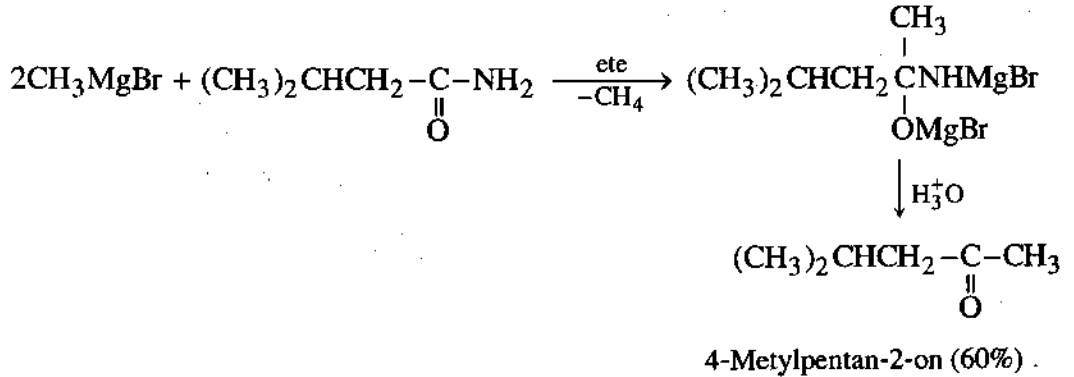


Hợp chất cơ - magie còn cộng vào vị trí 1,6.

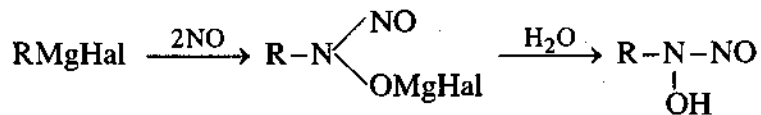


c) Phản ứng cộng với một số hợp chất khác

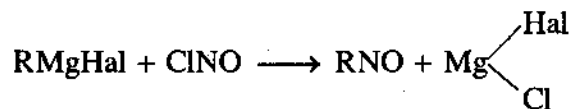
• Cộng vào amit, sau đó thủy phân cho xeton :



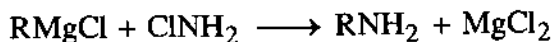
• Phản ứng với nitơ oxit, sau đó thủy phân cho nitrozohidroxyamin :



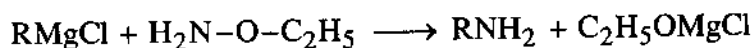
• Phản ứng với nitrozyl clorua cho nitrozoankan :



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

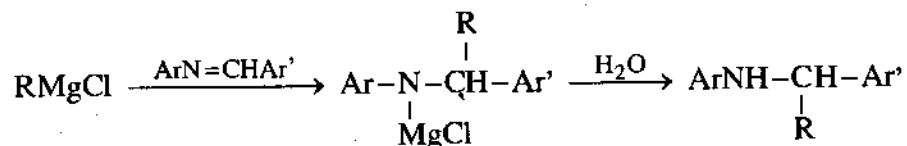


hoặc tác dụng với O-ete của hidroxyamin :

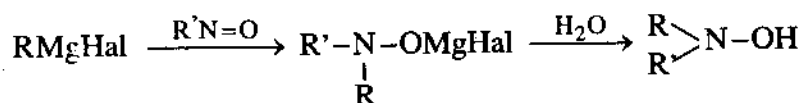


Trong phản ứng này phải dùng dư hợp chất cơ - magie.

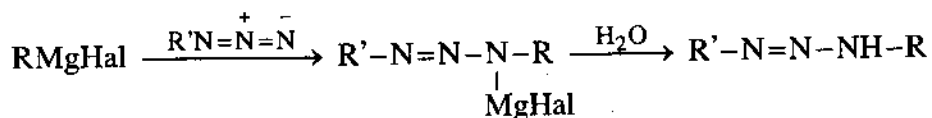
- Tác dụng với hợp chất bazơ Ship cho amin bậc hai :



• Tác dụng với hợp chất nitrozo và sau khi thủy phân cho sản phẩm là N-diankyl hay N-diarylhidroxyamin.

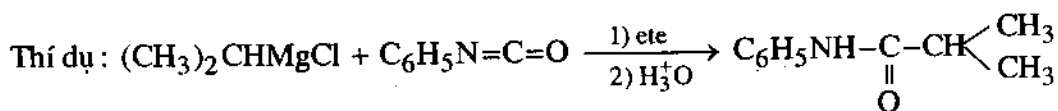


- Tác dụng với azit và sau khi thủy phân cho triazen (hợp chất diazoamino).



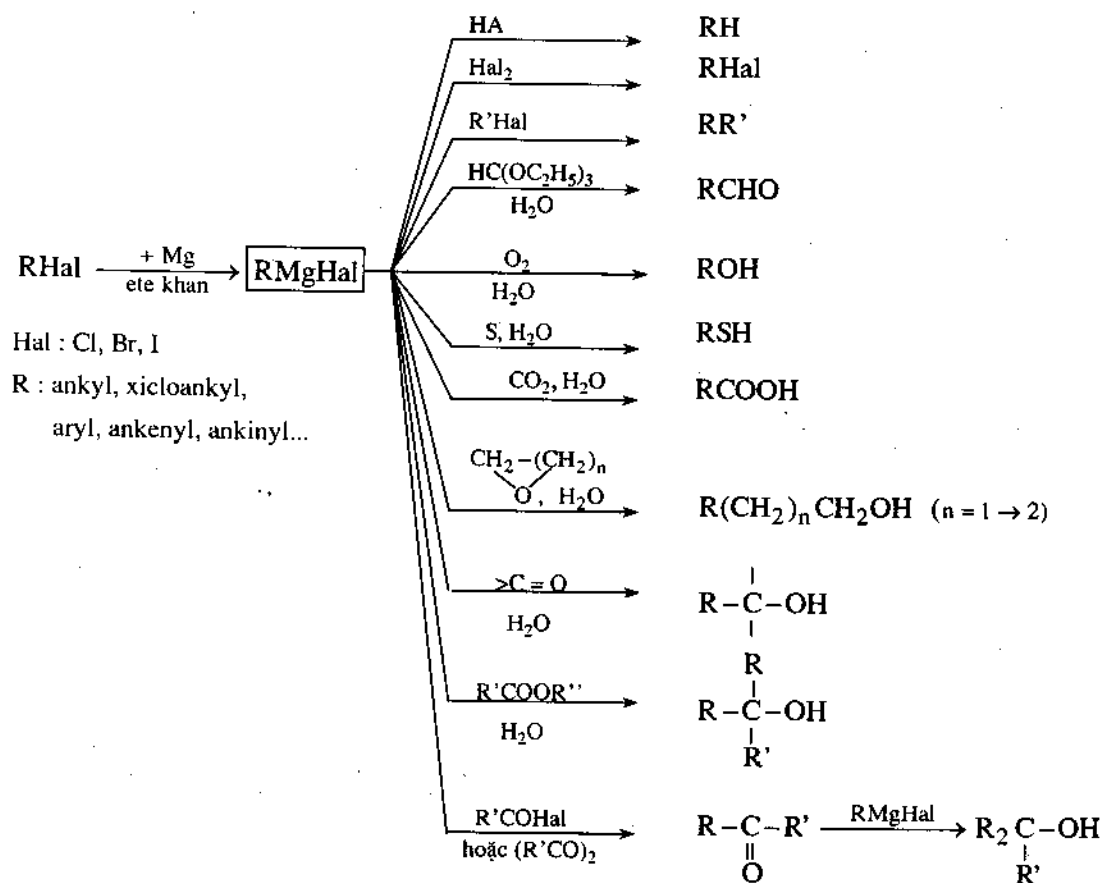
- Tác dụng với hợp chất isoxianat :

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



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 :

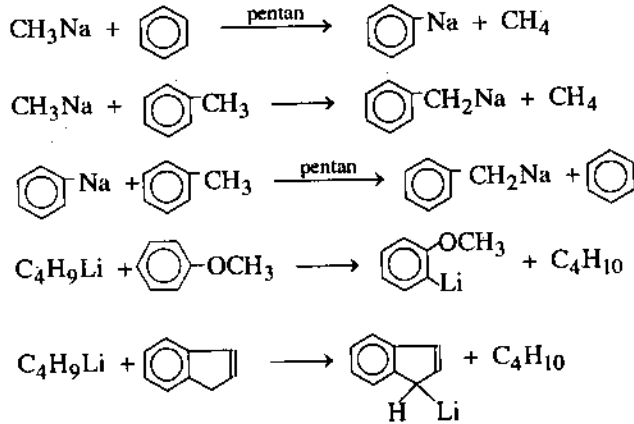
	R-K	>	R-Na	>	R-Li	>	R-Mg
Độ ion (%)	51,51		47,06		42,85		35,14

2. Tính chất hoá học

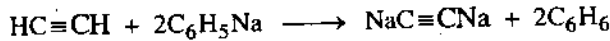
Các hợp chất cơ - kim loại kiềm phản ứng dễ dàng với oxi của không khí, hơi nước, etc, anky halogenua, với các hợp chất có hidro linh động và các hợp chất hữu cơ có chứa liên kết bội cacbon - cacbon, cacbon - oxi, cacbon - nitơ.

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

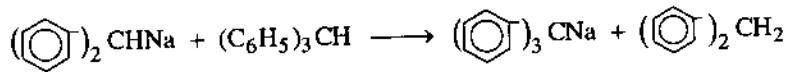
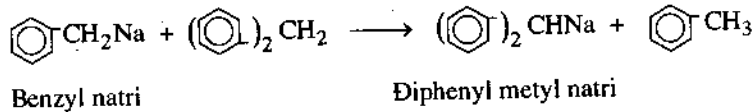
- Khi dẫn xuất anky của kim loại kiềm tác dụng với hidrocarbon thơm, sẽ xảy ra sự thế nguyên tử hidro bằng kim loại :



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

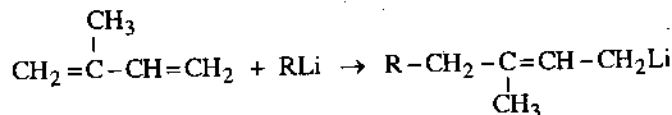
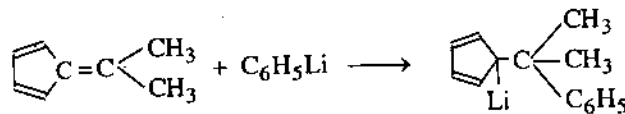
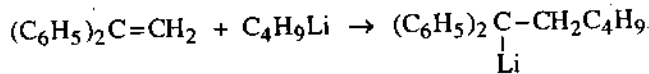


Đối với hợp chất cơ - natri cũng có phản ứng tương tự :

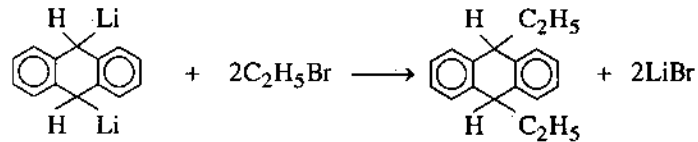


Khả năng phản ứng giảm trong dãy sau : $\text{Ar}_3\text{CH} > \text{Ar}_2\text{CH}_2 > \text{ArCH}_3 > \text{ArH} > \text{RH}$

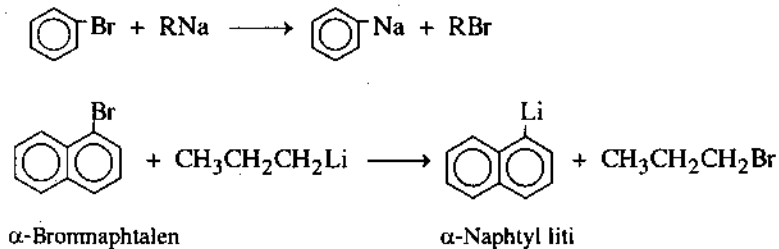
b) Phản ứng cộng hợp vào anken



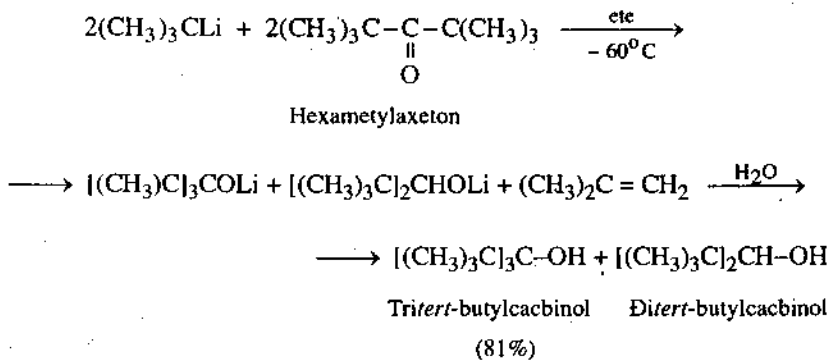
c) Phản ứng ankyl hoá của hợp chất cơ - kim với dẫn xuất halogen (khác với phản ứng Vuyêc (Wurtz) và Vuyêc-Fittic (Wurtz-Fittig))



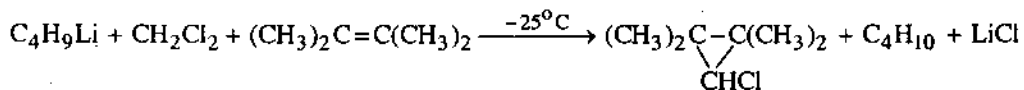
d) Phản ứng trao đổi nguyên tử brom trong aryl bromua bằng kim loại kiềm (Na, Li...) trong hợp chất cơ - kim.



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.

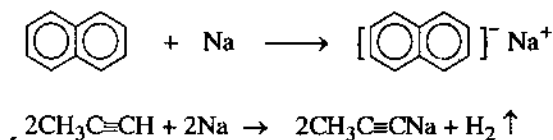


f) Cộng cacben

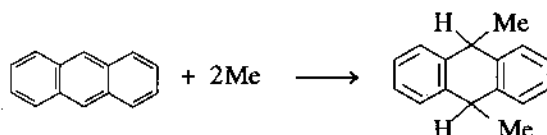


3. Phương pháp điều chế (dựa vào nguyên tắc điều chế hợp chất cơ - kim)

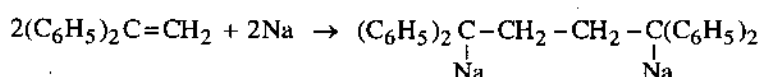
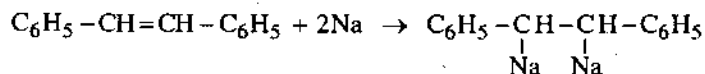
a) Cho natri kim loại hay liti kim loại tác dụng trực tiếp với hidrocacbon trong dung môi tetrahydrofuran hay dimetyl fomamit :



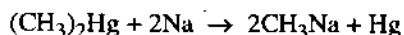
Anthracen có thể cộng với hai nguyên tử kim loại (Na, Li)



Kim loại kiềm có thể cộng vào liên kết đôi.



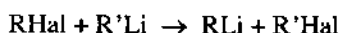
b) Thế kim loại kiềm vào các hợp chất cơ - kim khác



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



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



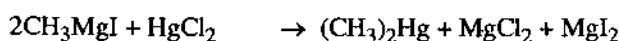
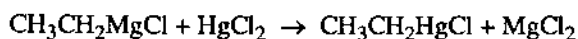
II - HỢP CHẤT CƠ - THUY NGÂN

Nhiều hợp chất cơ - thủy ngân đã được tổng hợp và được sử dụng trong thực tế vì hoạt tính sinh học của nó rất cao. Hợp chất cơ - thủy 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 diorganyl R_2Hg và diaryl thủy ngân Ar_2Hg là các chất lỏng, dễ bay hơi, độc và không màu, không cực. Cả hai dạng của hợp chất cơ - thủy ngân (RHgHal và R_2Hg) đều có cấu tạo thẳng.

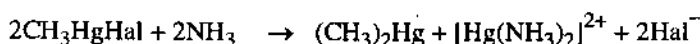
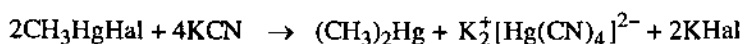
Trong thực tế, hợp chất cơ - thủy ngân độc, nhất là dimethyl thủy ngân $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ và dạng cation của nó CH_3Hg^+ .

1. Phương pháp điều chế

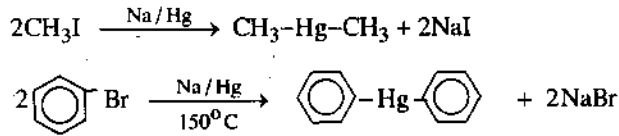
a) Dựa vào phản ứng trao đổi giữa thủy ngân clorua và hợp chất cơ - magie



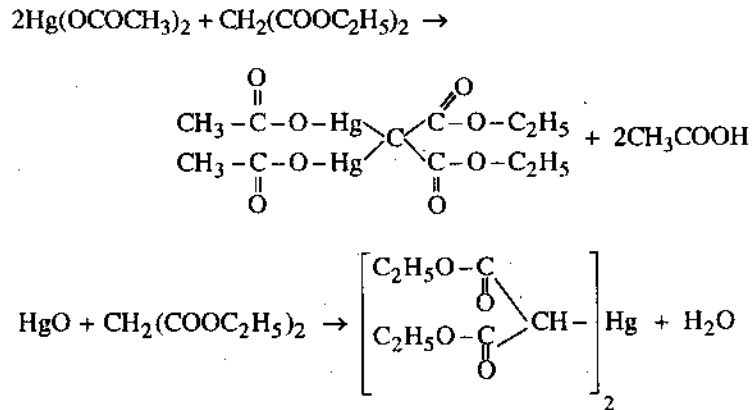
Dạng hợp chất cơ - thủy ngân RHgX có thể chuyển hoá thành R_2Hg theo các phản ứng khác nhau :



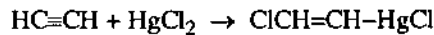
b) Tác dụng của ankyl halogenua với hỗn hống Na



c) Phản ứng thế của hợp chất thủy ngân với hợp chất có hidro linh động (este của axit malonic, xianaxetic, dietyl axetoaxetat...)

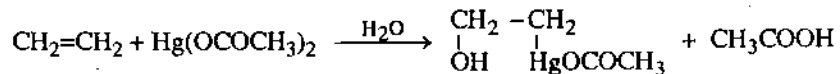
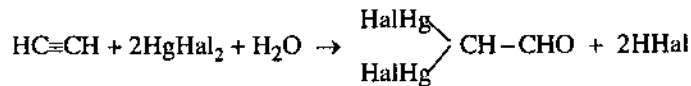


d) Cho muối thủy ngân cộng vào hidrocacbon không no

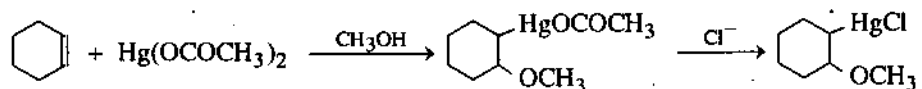
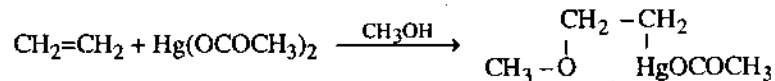


(nếu dùng dd HCl cho sản phẩm *trans*, nếu dùng hơi nước cho sản phẩm *cis*)

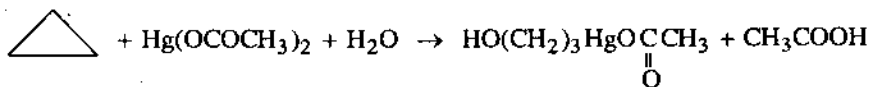
Hoặc



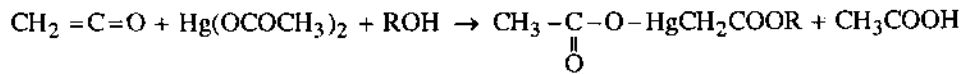
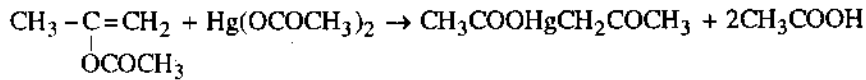
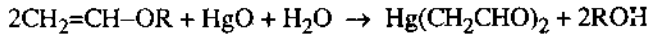
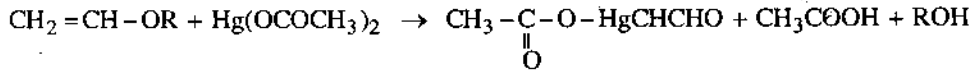
Hoặc :



Thủy ngân axetat có thể mở vòng xiclopropan

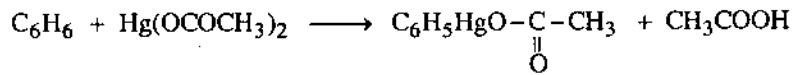


Khi cho muối thủy ngân (hay HgO) tác dụng với ete và este của ancol vinylic cũng như xeten sẽ cho các dẫn xuất andehit, xeton và axit của thủy ngân.

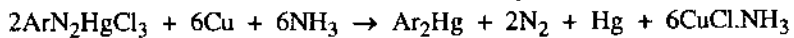
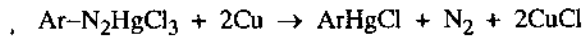


e) Điều chế các hợp chất cơ - thủy ngân thơm

Có thể cho muối của thủy ngân tác dụng trực tiếp với các aren hay qua hợp chất diazoni thơm :

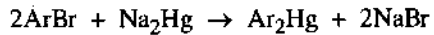


Cho bột đồng tác dụng với muối aryl diazoni của thủy ngân

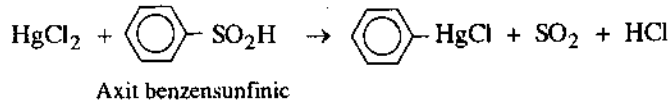


f) Một số phương pháp khác

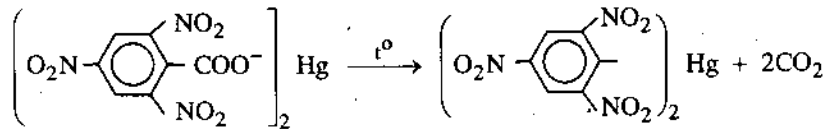
- Tác dụng của aryl bromua với hợp kim natri - thủy ngân



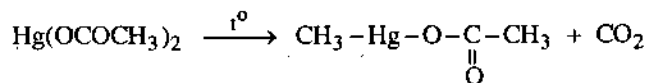
- Tác dụng của muối thủy ngân với axit sunfinic



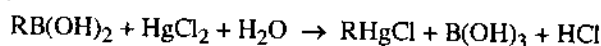
- Muối thủy ngân bị phân tích bởi nhiệt



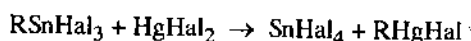
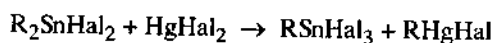
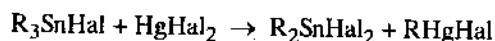
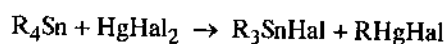
Hoặc :



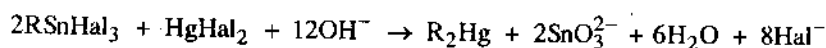
- Tác dụng của muối thủy ngân với hợp chất của bo



- Tác dụng của muối thủy ngân với hợp chất cơ - thiếc



Hoặc :



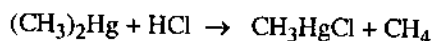
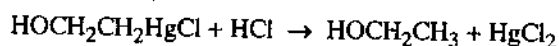
2. Tính chất hoá học

Cả hai dạng hợp chất cơ - thủy ngân là dạng cơ - thủy ngân hoàn toàn R_2Hg và dạng cơ - thủy ngân hỗn tạp, $RHgHal$ đều là các hợp chất cộng hoá trị, tương đối bền vững.

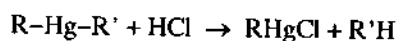
Các hợp chất cơ - thủy ngân chỉ tác dụng với axit mạnh, các halogen và một số muối halogenua vô cơ.

a) Tác dụng với axit

Các hợp chất cơ - thủy ngân bền với nước, chúng chỉ tác dụng với axit vô cơ mạnh :



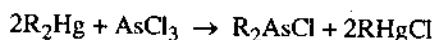
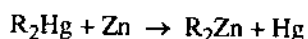
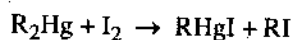
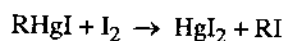
Trong hợp chất cơ - thủy ngân hoàn toàn mà thủy ngân liên kết với hai gốc hidrocarbon không giống nhau $R-HgR'$ thì H^+ của axit sẽ tấn công vào gốc nào giàu điện tử hơn :



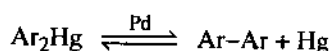
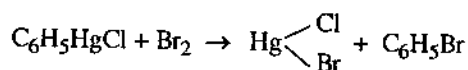
Gốc R' giàu điện tử hơn gốc R .

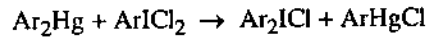
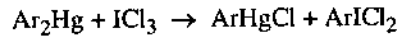
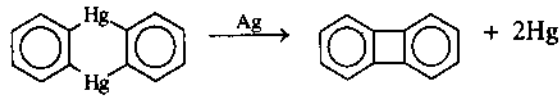
Với $R-Hg-Ar$, H^+ sẽ kết hợp với gốc thơm (Ar) dễ hơn với gốc béo (R). Gốc thơm (Ar) chứa nhóm thế loại I giàu điện tử hơn gốc thơm không có nhóm thế và nó dễ kết hợp với H^+ hơn.

b) Tác dụng với halogen, muối halogenua và kim loại khác

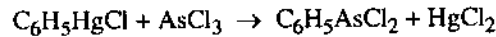


Thí dụ :



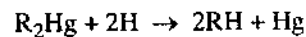


Hoặc :



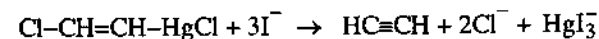
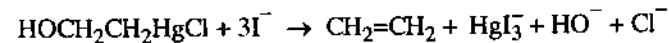
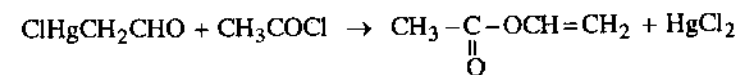
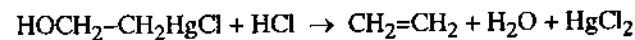
c) Tác dụng với hidro

Các điankyl thủy ngân bị khử bằng hidro mới sinh (Na/Hg + H₂O, Zn + HCl trong etanol) hay hidro ở áp suất và nhiệt độ cao sẽ tạo ra thủy ngân kim loại và hidrocarbon :



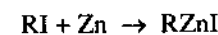
d) Phản ứng tách

Dưới tác dụng của axit HHal hoặc clorua axit, các hợp chất cơ - thủy ngân hỗn tạp có nhóm thế dễ tách cho hợp chất không no :

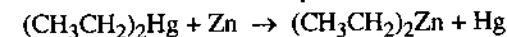


III - HỢP CHẤT CƠ - KẼM

Hợp chất cơ - kẽm cũng có hai loại là hợp chất cơ - kẽm hoàn toàn (R₂Zn) và cơ - kẽm hỗn tạp (RZnHal với Hal : Cl, Br, I). Khi cho ankyl iodua tác dụng với kẽm thu được RZnI và khi cất khan muối này sẽ cho R₂Zn là một chất lỏng dễ bốc cháy trong không khí :



Hoặc đi từ hợp chất cơ - thủy ngân và kẽm kim loại để điều chế hợp chất cơ - kẽm :

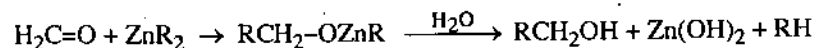


Hợp chất cơ - kẽm có tính chất hoá học gần giống hợp chất cơ - magie, nhưng trơ hơn hợp chất cơ - magie, không phản ứng với CO₂ ở điều kiện thường.

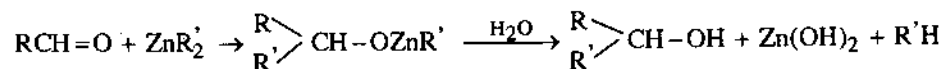
Giống hợp chất cơ - magie, hợp chất cơ - kẽm dùng để tổng hợp nhiều hợp chất hữu cơ khác nhau.

Thí dụ : Dùng hợp chất cơ - kẽm để tổng hợp ancol các bậc :

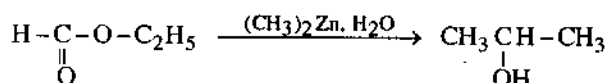
- Điều chế ancol bậc một từ andehit fomic :



- Điều chế ancol bậc hai từ đồng đẳng của andehit fomic :



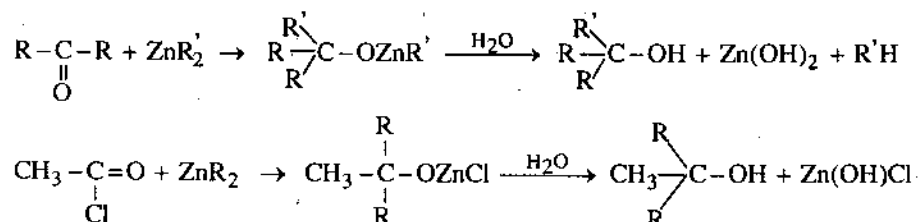
hoặc điều chế ancol bậc hai từ etyl formiat.



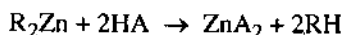
Các dẫn xuất của axit formic là HCOOR , $(\text{HC})_2\text{O}$, $\text{HC}-\text{Hal}$ tác dụng với hợp chất cơ - kẽm, sau thủy

phân đều cho ancol bậc II.

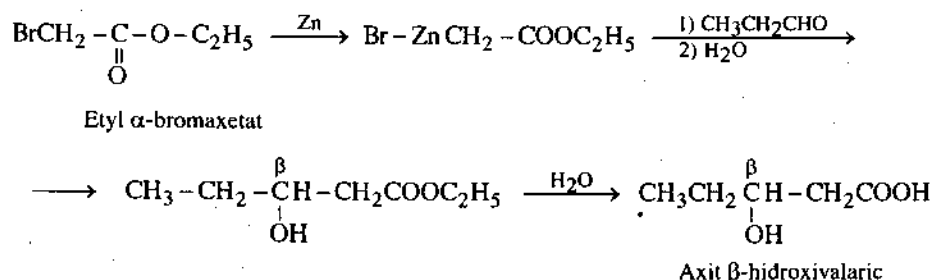
- Điều chế ancol bậc III từ xeton hoặc clorua axit (trừ clorua của axit formic) sau đó thủy phân.



Hợp chất cơ - kẽm tác dụng với axit HA giống cơ - magie.



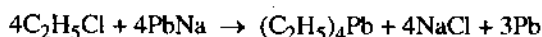
Các andehit, xeton và este của các axit α -halogen thế sẽ cho β -hidroxiaxit.



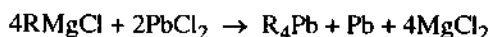
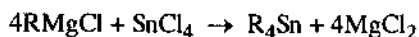
IV - HỢP CHẤT CƠ - THIẾC VÀ HỢP CHẤT CƠ - CHÌ

1. Phương pháp điều chế

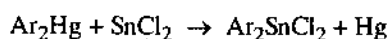
a) Cho ankyl halogenua tác dụng với hợp kim của Na và Pb trong nồi hấp ở 100°C .



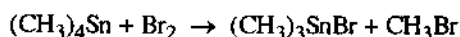
b) Tác dụng của thuốc thử Grinhua với muối clorua của kim loại thiếc, chì



c) Tác dụng của hợp chất cơ - thủy ngân với clorua thiếc



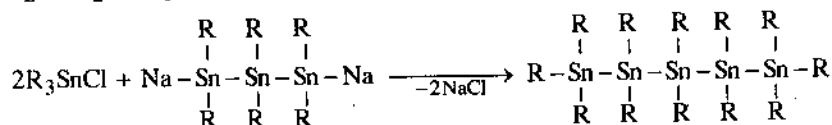
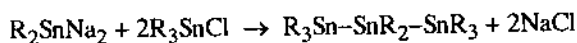
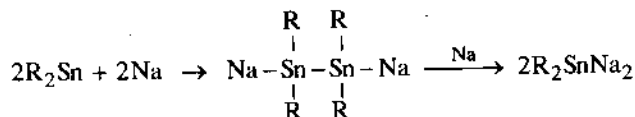
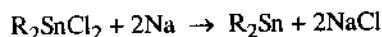
d) Tác dụng của tetraankyl thiếc với halogen cho hợp chất cơ - thiếc hỗn tạp



Tetrametyl thiếc Trimetyl thiếc bromua

2. Tính chất hoá học

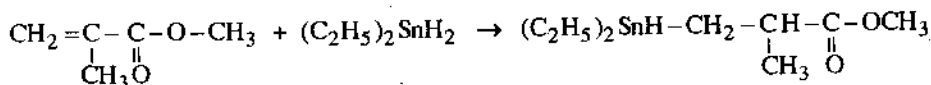
a) Tác dụng với Na kim loại khi đun nóng



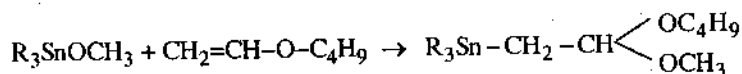
Hoặc khử hợp chất Ar_2SnCl_2 thu được hợp chất vòng :



b) Phản ứng cộng vào liên kết bội của hidrocacbon

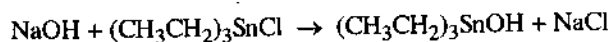


Hoặc :



c) Tác dụng với dung dịch kiềm

Các ankyll hay aryl thiếc clorua dễ tác dụng với dung dịch kiềm hoặc dung dịch amoniac.



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 : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 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 $\left(R_2 \overset{\overset{O}{\parallel}}{P}-OH \right)$; axit photphonic $\left(R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}-(OH)_2 \right)$.

- 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 pirophotphorơ, 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 Hidro photphua	RPH ₂ Photphin bậc I (monoankylphotphin)	R ₂ PH Photphin bậc II (điankyphotphin)	R ₃ P Photphin bậc III (triankyphotphin)
-1	$\begin{array}{c} R_2P-H \rightleftharpoons R_2POH \\ \\ O \end{array}$ Axit photphinơ		$R_3P=O$ Photphin oxit	
+1	$\begin{array}{c} O \\ \\ H_2P-OH \end{array}$ Axit hipophotphorơ		$\begin{array}{c} O \\ \\ R_2P-OH \end{array}$ Axit photphinic	
+3	$\begin{array}{c} O \\ \\ HP(OH)_2 \end{array}$ Axit photphorơ	$\begin{array}{c} O \\ \\ RP(OH)_2 \end{array}$ Axit photphinic	R(OR) ₃ Trianky photphit	
+5	$\begin{array}{c} H-O \\ \\ H-O \rightarrow P=O \\ \\ H-O \end{array}$ Axit photphoric		$\begin{array}{c} R-O \\ \\ R-O \rightarrow P=O \\ \\ R-O \end{array}$ Trianky photphat	

1. Hợp chất cơ - photpho loại C-P

a) Photphin và các dẫn xuất của nó

Hidro photphua PH₃ là một chất khí không màu, dễ bốc cháy và rất độc. Khi thay thế một hay nhiều nguyên tử hidro trong hidro photphua bằng các gốc hidrocacbon, ta được các photphin :

RPH₂ : photphin bậc I, CH₃PH₂ : metylphotphin ;

R₂PH : photphin bậc II, CH₃CH₂PH-CH₃ : etylmetylphotphin

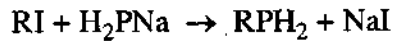
R₃P : photphin bậc III, (C₆H₅)₃P : triphenylphotphin

R₄P⁺Hal⁻ : muối photphini bậc IV

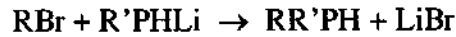
Thí dụ : $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5^- \text{Br}$: Benzyl triphenyl photphoni bromua

Các ankyphotphin bậc một và bậc hai có thể được điều chế bằng một trong các phương pháp sau :

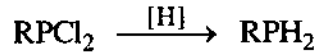
- Ankyli hoá photphua kim loại.



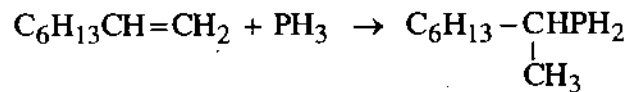
Hoặc :



- Khử hoá clophotphin bằng $LiAlH_4$ hoặc $HSiCl_3$

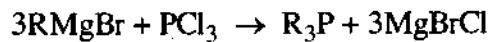


- Cộng photphin vào hợp chất chưa no :



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 .

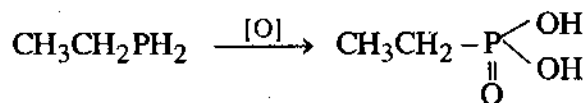


Photphin bậc III còn được điều chế bằng cách khử oxit photphin bậc III bởi $SiHCl_3$ (trichlorosilan) :



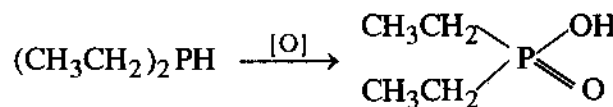
Photphin các bậc đều dễ bị oxi hoá bởi oxi của không khí hay axit nitric.

Trimetylphotphin tự bốc cháy trong không khí, nhưng các triankyl cao bị oxi hoá chậm hơn.

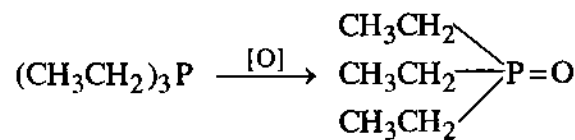


Etylphotphin

Axit etylphotphonic

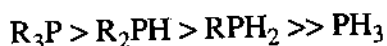


Axit dietylphotphinic



Trietylphotphin oxit

Các photphin có tính bazơ, còn PH_3 coi như không có tính bazơ :



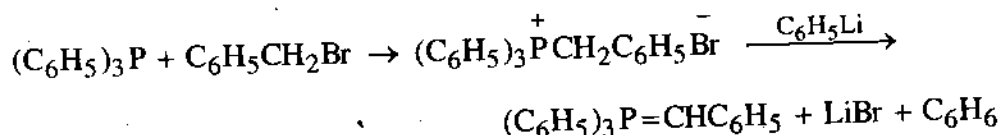
Tuy nhiên, các photphin có tính bazơ yếu hơn amin rất nhiều. Các arylphotphin lại có tính bazơ yếu hơn ankyphotphin.

Các photphin là các chất lỏng không màu, có mùi khó chịu, không tan trong nước.

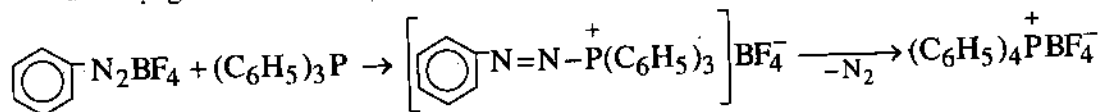
Vì còn nguyên tử hydro trong phân tử, nên các photphin bậc I và photphin bậc II còn thể hiện tính axit khi tác dụng với kim loại kiềm hay NaNH_2 .

Photphin bậc ba còn có một số phản ứng khác, chẳng hạn :

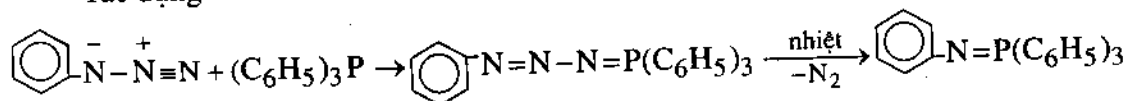
- Tác dụng với dẫn xuất halogen :



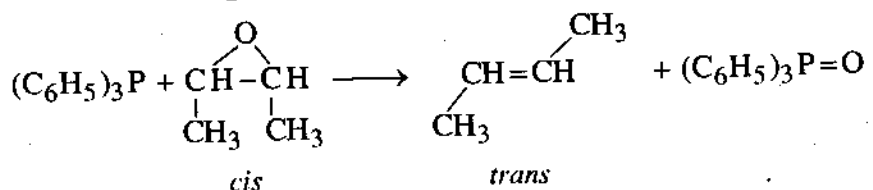
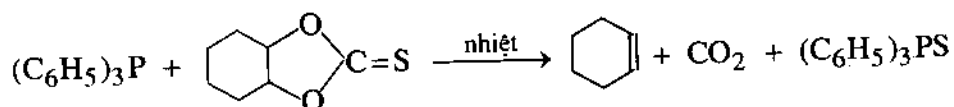
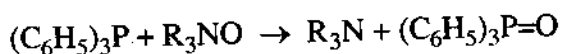
- Tác dụng với muối diazoni thơm :



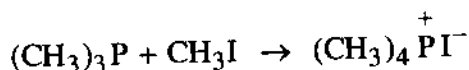
- Tác dụng với axit :



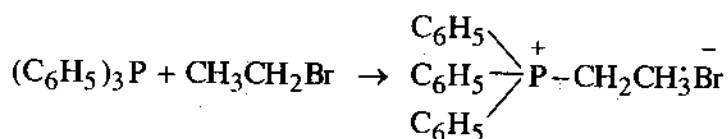
- Tác dụng với một số hợp chất chứa nitơ, oxi, lưu huỳnh :



Photphin bậc III dễ bị ankyli hoá thành muối photphoni bậc IV



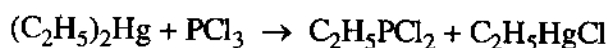
Hoặc :



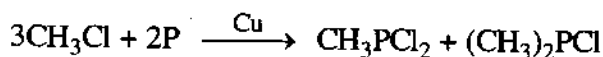
b) Clophotphin : $\text{R}\text{P}\text{Cl}_2, \text{R}_2\text{P}\text{Cl}$.

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 :

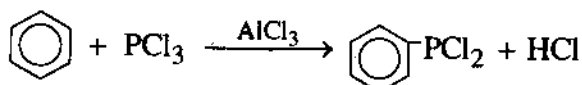
- Tác dụng của hợp chất cơ - kim với PCl_3 :



- Ankyli hoá photpho :



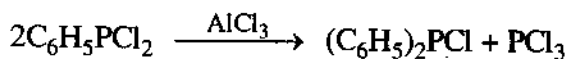
- Nhờ phản ứng Friden-Crap :



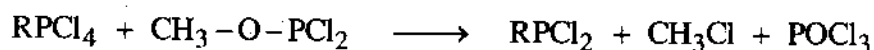
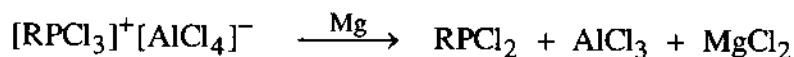
Hoặc từ clobenzen, photpho và triclophotpho :



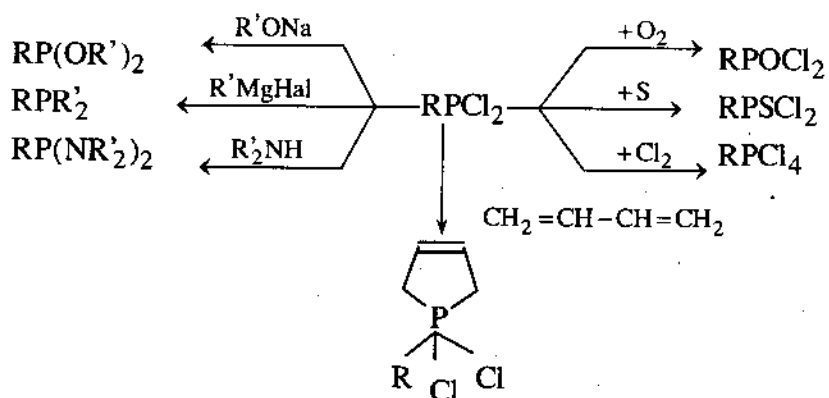
Có thể phản ứng tiếp :



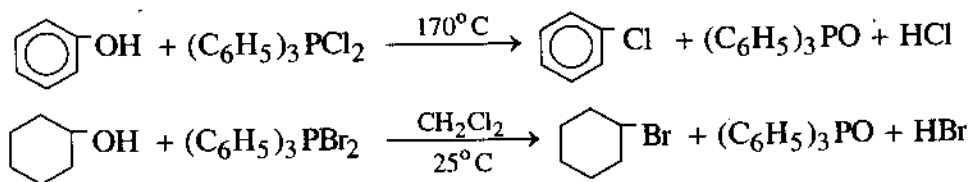
- Khử hoá hợp chất phức của photpho hay hợp chất chứa photpho :



Về hoá tính, clophotphin có thể tham gia một số phản ứng theo sơ đồ sau :

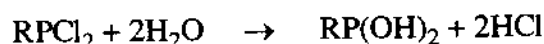


Một số halogenphotphin với photpho hoá trị 5 có một số phản ứng :

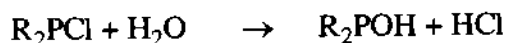


c) Axit photphono và axit photphino

Khi thủy phân cẩn thận các clophotphin ta được các axit tương ứng :

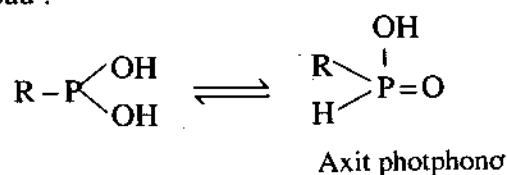


Axit photphono



Axit photphino

Các axit này có nhóm -OH liên kết với photpho, nên rất không bền và chúng sẽ chuyển hoá như sau :

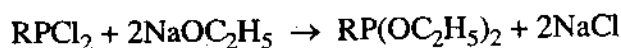


Axit photphono

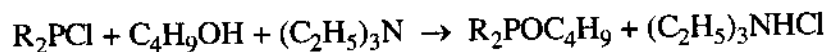


Axit photphino

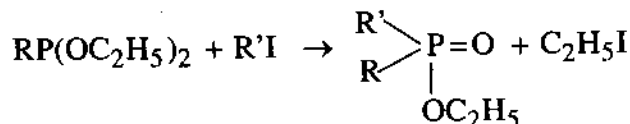
Este của các axit này được điều chế bằng phản ứng của clophotphin với etylat natri hoặc các hợp chất tương tự.



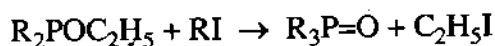
Hoặc :

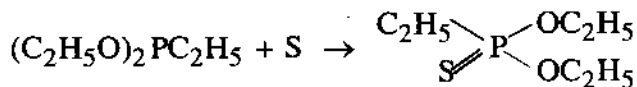


Các este này lại dễ dàng tác dụng với ankyl halogenua cũng như với lưu huỳnh :



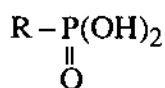
Hoặc :



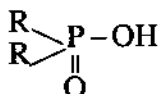


d) Axit photphonic và axit photphinic

Hai axit này có cấu tạo như sau :



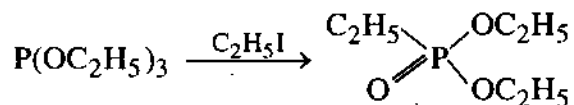
Axit photphonic



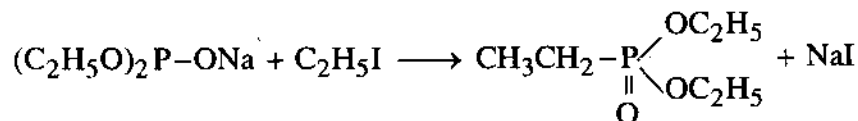
Axit photphinic

+ Axit ankyphotphonic có thể được điều chế bằng các cách sau :

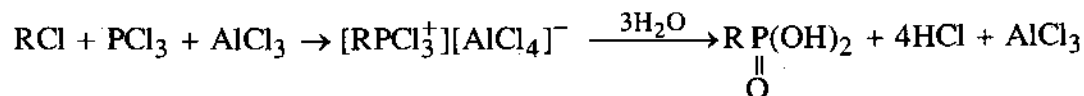
- Cho este của axit ankyphotphor tác dụng với halogenankan :



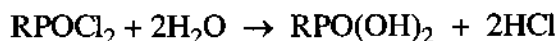
Hoặc cho halogenankan tác dụng với natri dietyl photphit :



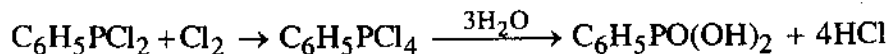
- Anky hoá triclophotpho bằng anky halogenua có mặt $AlCl_3$ sau đó thủy phân :



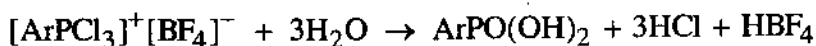
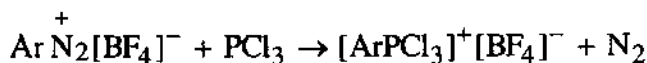
- Thủy phân các hợp chất $RPOCl_2$ hoặc R_2POCl :



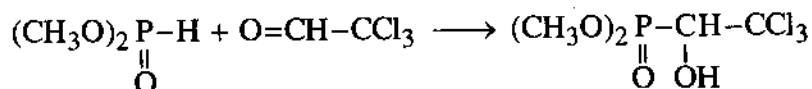
- Để điều chế các axit của photpho có nhân thơm thường sử dụng arylclophotphin :



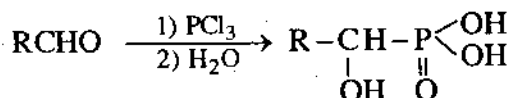
Hoặc cho triclophotpho tác dụng với muối diazo thơm và sau đó thủy phân



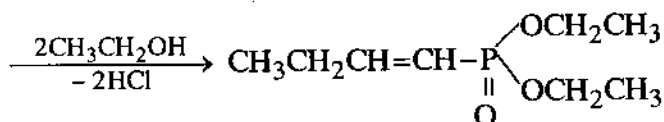
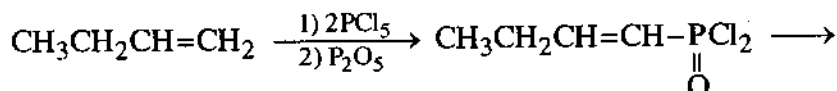
- Cộng diankyl photphit vào cloral :



- Tác dụng của triclophotpho vào andehit, sau đó thủy phân



+ Axit anken photphonic được điều chế như sau :

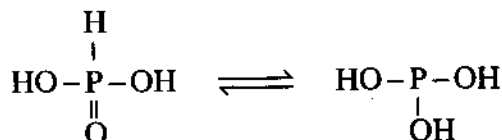


2. Hợp chất cơ - photpho loại P-X-C

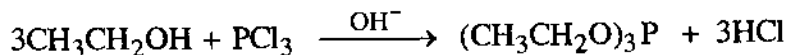
X là O, S, N.

a) Axit photphorơ và dẫn xuất của chúng

Axit photphorơ có sự cân bằng giữa hai dạng tautome :



Este của axit photphorơ được điều chế bằng cách cho triclophotpho tác dụng với ancol :

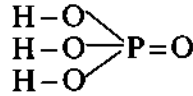


Trietyl photphit

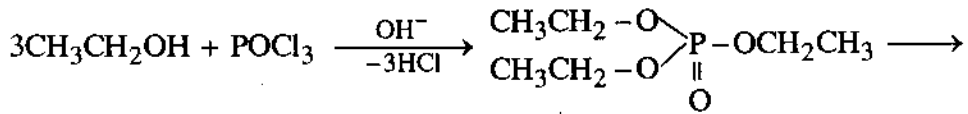
Ngoài ra còn có thể thu được các sản phẩm khác như dietyl clophotphit, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$, dietyl photphit $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}-\text{OH}$ hay natri dietyl photphit $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}-\text{ONa}$.

b) Axit photphoric và dẫn xuất

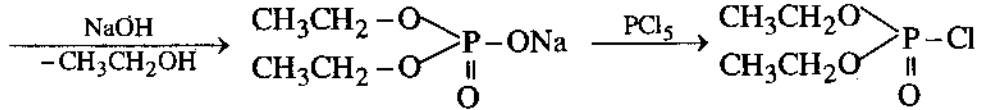
Axit photphoric có cấu tạo như sau :



Este hoàn toàn của axit photphoric có thể thu được bằng cách cho etanol tác dụng với photpho oxiclơua với sự có mặt của bazơ :



Trietyl photphat

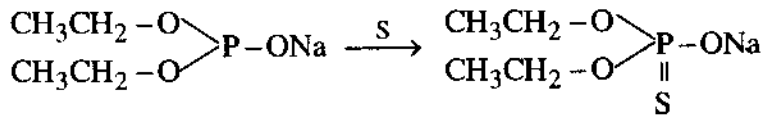


Natri dietyl photphat

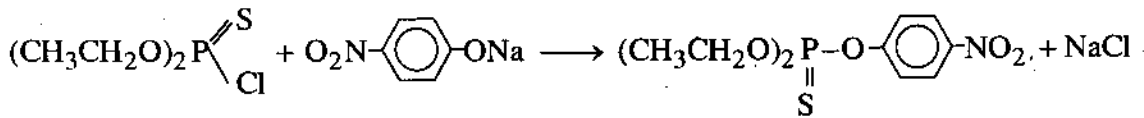
Dietyl clophotphat

c) Dẫn xuất của axit thiophotphoric

Phản ứng điều chế xảy ra như sau :



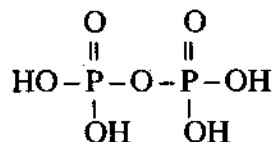
Từ dietyl clothiophotphat điều chế ra thiophot, một loại thuốc trừ sâu :



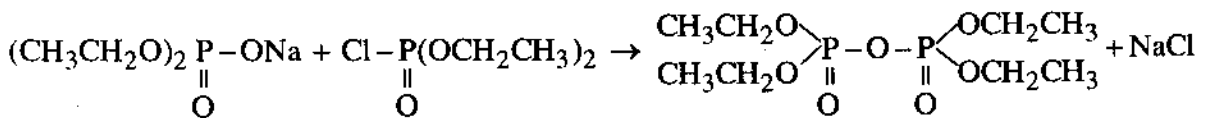
Thiophot

d) Axit pirophotphoric và dẫn xuất

Axit pirophotphoric có cấu tạo như sau :



Este của nó được điều chế từ natri dietyl photphat và dietyl clophotphat :

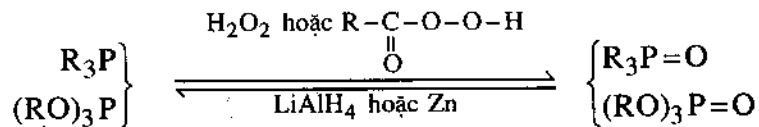


Natri dietyl photphat

Dietyl 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 :

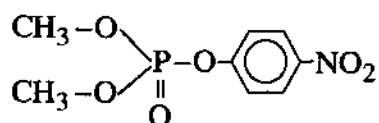
Tên thông dụng là methyl parathion

0904
018.814

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.

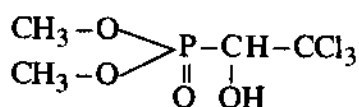
Cấu tạo của vophatoc như sau :



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.

+ Dipterec hay clorophot :

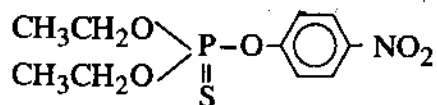
Tên thông dụng : Trichlorfon.



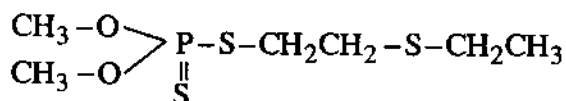
Dipterec là loại thuốc trừ sâu có tác dụng tiếp xúc, xông hơi thấm sâu và có tính độc cao.

Dipterec được dùng để trừ sâu hại lúa, ngô, rau cải, dưa chuột, cà chua, cây thuốc lá, cây chè, cam, quýt... Dipterec còn được pha với protein thủy phân để diệt ruồi vàng hại cam, quýt. Protein thủy phân có tác dụng dẫn dụ, thu hút ruồi đục quả và dipterec sẽ tiêu diệt ruồi.

+ Thiophot hay parathion có tác dụng trừ sâu bệnh.

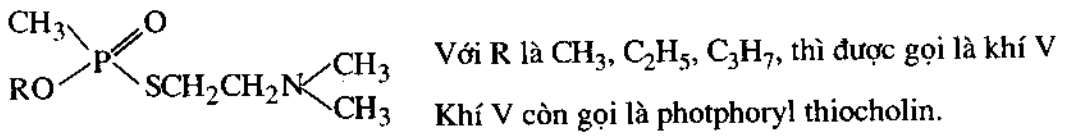
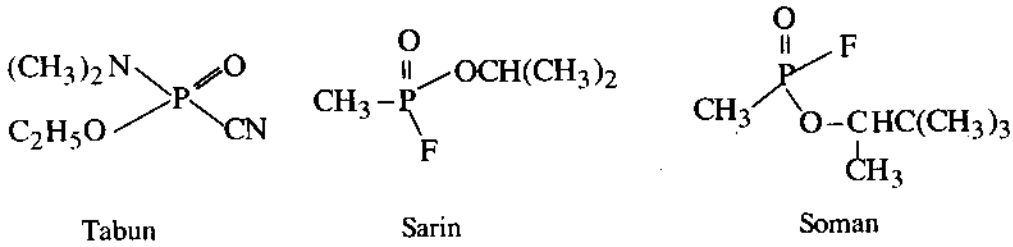


+ Đithiophot là một loại thuốc trừ sâu.



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 :



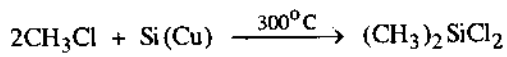
So sánh độ độc hại của 4 chất trên : nếu tabun là 1, sarin sẽ là 10, soman là 30 và photphoryl thiocholin (khí V) là 2000.

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, hidro. 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 SiO₂.

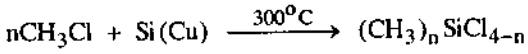
1. Phương pháp điều chế

a) Tác dụng của ankyl hoặc aryl halogenua với hợp kim Si-Cu

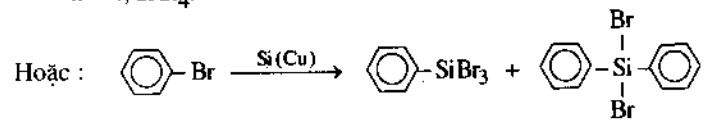


Phản ứng này đã được áp dụng trong quy trình công nghiệp. Có thể thay hợp kim Si/Cu bằng silic kim loại và bột đồng.

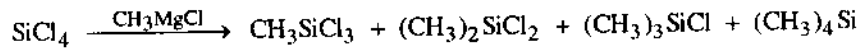
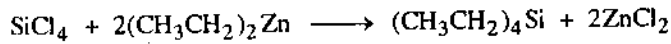
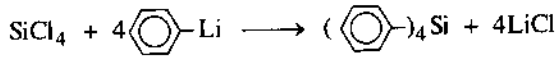
Phản ứng tạo ra một hỗn hợp sản phẩm theo phương trình sau :



- Nếu n = 1 ta có sản phẩm CH₃SiCl₃,
 n = 2, (CH₃)₂SiCl₂,
 n = 3, (CH₃)₃SiCl
 n = 4, SiCl₄.



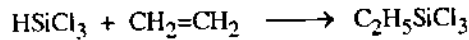
b) Tác dụng của tetraclosilan với hợp chất -ơ kim (liti, thủy ngân, magie hay nhôm...)



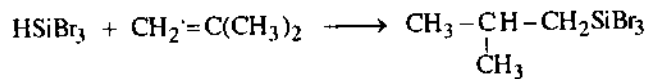
Nếu dùng hợp chất ơ - magie, sẽ cho một hỗn hợp sản phẩm. Tỷ lệ các sản phẩm phụ thuộc vào lượng dùng của các tác nhân phản ứng.

c) Cộng halogensilan vào hợp chất hữu cơ không no

Thí dụ :



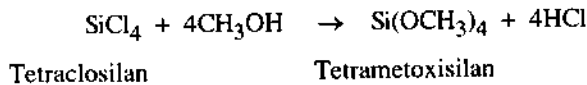
Hoặc :



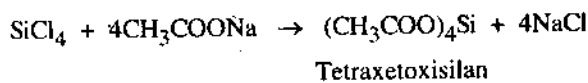
d) Ngoài các phương pháp điều chế để tạo liên kết Si-C sau đây sẽ tóm tắt một số phương pháp tạo liên kết C-X (X là H, O, Hal ...)

- Điều chế các ankoxisilan :

Cho tetraclosilan tác dụng với ancol.



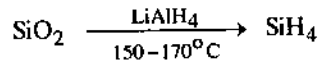
- Điều chế axyloxisilan :



- Điều chế silan :

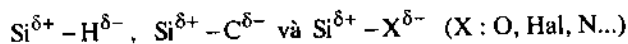


Hoặc :



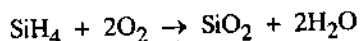
2. Tính chất

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 :

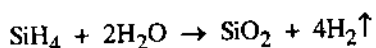


Các silan có công thức chung giống ankan : $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, đã tìm thấy $n = 1 \div 6$. Với $n = 1, 2$, chúng là chất khí, với $n > 3$ chúng là các chất lỏng, có khả năng phản ứng cao hơn ankan.

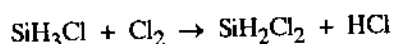
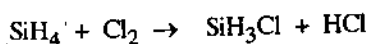
– Các silan có thể tự bốc cháy trong không khí



– Silan dễ bị H_2O phân huỷ, nhất là khi có mặt axit hay kiềm.

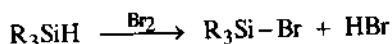
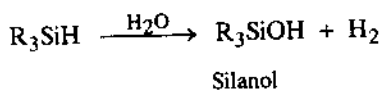


– Silan tác dụng mạnh với các halogen :

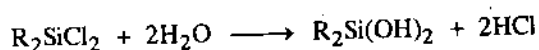
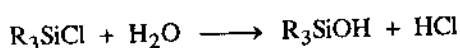


Khi thay thế một, hai, ba hay bốn nguyên tử hydro của silan bằng các gốc ankyl, ta có mono, di, tri hay tetraankylsilan : RSiH_3 , R_2SiH_2 , R_3SiH và R_4Si .

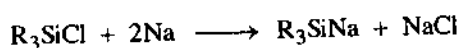
Khi thế chưa hoàn toàn, nghĩa là trong phân tử silan vẫn còn liên kết Si–H thì khả năng phản ứng rất cao. Đó là các phản ứng thủy phân, oxi hoá, halogen hoá.



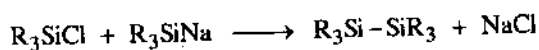
– Các ankyl halogenua silan cũng dễ bị thủy phân thành các silanol :



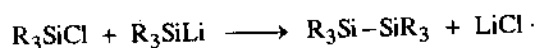
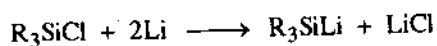
Các ankyl halogenua silan còn tác dụng với các kim loại kiềm



Sau đó các R_3SiNa lại phản ứng với R_3SiCl :



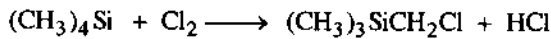
Phản ứng xảy ra như phản ứng Vuyéc.



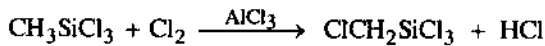
Các hợp chất loại R_3SiMe (Me là kim loại kiềm Li, K, Na) có khả năng phản ứng cao, nên được sử dụng để tổng hợp ra nhiều sản phẩm khác nhau.

Các ankylsilan rất bền với nhiệt : tetraethylsilan 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 :

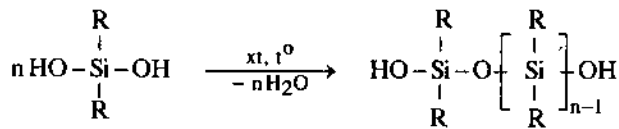
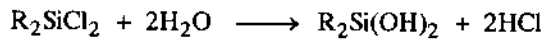


Clometyltrimethylsilan

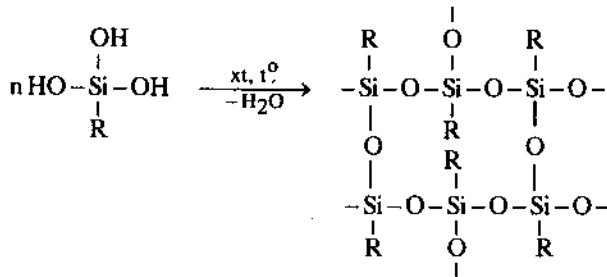
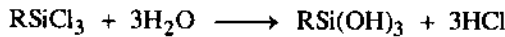


Các silanol có thể thực hiện phản ứng trùng ngưng để cho polime cơ - silic. Các polime cơ - silic là loại polime có độ bền nhiệt và bền cơ học cao, đồng thời chúng lại có tính đàn hồi ở khoảng nhiệt độ rộng, nên được sử dụng rất nhiều trong thực tế.

Có hai loại polime cơ - silic, còn gọi là silicon. Loại thứ nhất là loại mạch hở, monome là silandioli.



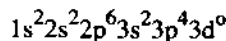
Loại thứ hai, nếu đi từ tricloankylsilan sẽ cho silantrioli và cho polime có cấu trúc không gian ba chiều :



III - HỢP CHẤT CƠ - LƯU HUỖNH

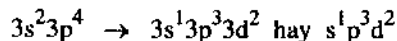
Oxi, lưu huỳnh, selen và telur cùng ở nhóm VI của bảng hệ thống tuần hoàn.

Lưu huỳnh có cấu hình electron như sau :



Ở trạng thái cơ bản, lưu huỳnh có electron lớp ngoài là 6 và còn 1 orbital 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 :

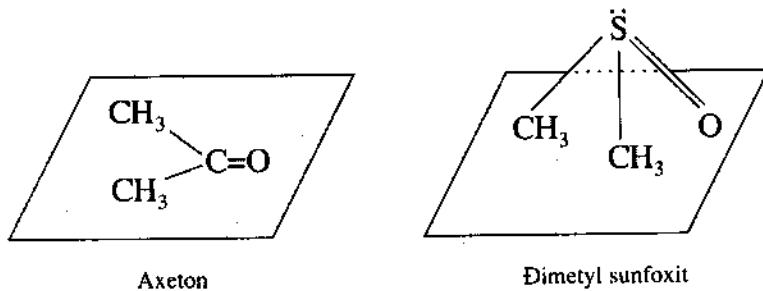


Lưu huỳnh có độ âm điện là 2,5eV nên ái lực của lưu huỳnh với electron kém hơn hẳn oxi, và nằm trung gian giữa nitơ và cacbon.

Thí dụ : Trong axeton, liên kết $>\text{C}=\text{O}$ và các nhóm thế với sự xen phủ $p_\pi - p_\pi$ nằm trên một mặt phẳng còn trong $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$, dimetyl sunfoxit, liên kết $>\text{S}=\text{O}$ có sự xen phủ $p_\pi - p_d$ và các nhóm thế



không nằm trên một mặt phẳng.



Theo danh pháp thay thế của IUPAC, tên của hợp chất cơ - lưu huỳnh được gọi như sau :

- Nếu nhóm -SH gắn với gốc hydrocacbon thì gọi theo tên của hidrua nền thêm đuôi -thiol.

Thí dụ :

CH₃SH : metanthiol ; C₆H₅-S-S-C₆H₅ : phenyl dithiobenzen.

Một số ion cũng được gọi theo tên hệ thống :

SH⁻ : sunfanido ;

S²⁻ : sunfido

SO₃²⁻ : sunfit ;

C₆H₅S⁻ : benzen thiolat

- Một số dẫn xuất của axit chứa lưu huỳnh có tên gọi như sau :


- $\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{OH}$: axit metansunfinic
- CH₃-SO₂OH : axit metansunfonic
- CH₃CH₂-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 ₂ S Hidro sunfua	RSH Thiol	R-S-R' Sunfua
0		RS-OH Axit sunfenic	$\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{R}'$ Sunfoxit
+2		$\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{OH}$ Axit sunfinic	$\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{R}'$ Sunfon
+4	HSO ₂ OH Axit sunfuro	$\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{OH}$ Axit sunfonic	$\text{RO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{R}'$ Sunfit
+6	$\text{HO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{OH}$ Axit sunfuric		$\text{RO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{OR}'$ Sunfat

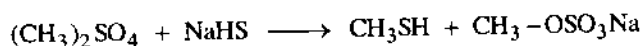
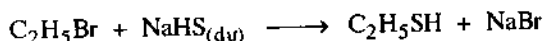
1. Thiol

Thiol (hay mercaptan) là dẫn xuất của hidro sunfua (H_2S) khi thay thế một nguyên tử hidro trong hidro sunfua bằng gốc hidrocarbon.

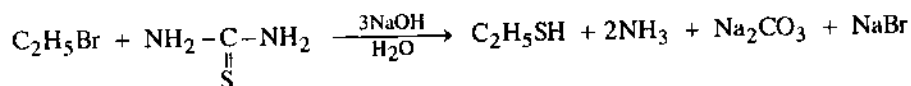
Thí dụ : CH_3SH : Metanthiol ;  SH : Xiclohexanthiol

a) Phương pháp điều chế

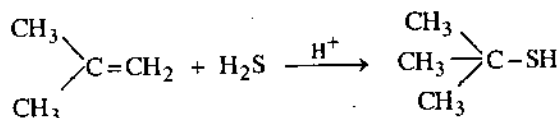
+ Ankyt halogenua $RHal$, ankyt sunfat R_2SO_4 hoặc ankyt sunfonat RSO_3^- tác dụng với muối $NaSH$ (natri hidrosunfua).



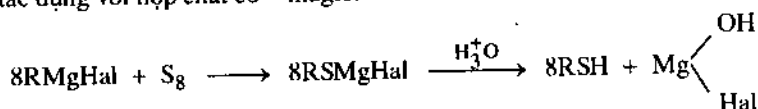
Có thể dùng thioure tác dụng với $RHal$.



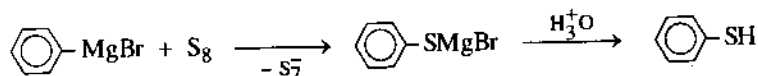
+ Hidro sunfua tác dụng với anken có xúc tác axit



+ Lưu huỳnh tác dụng với hợp chất cơ - magie.



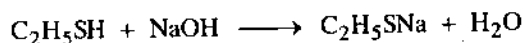
Hoặc :



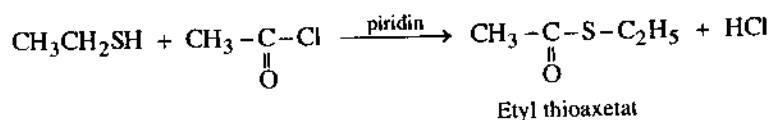
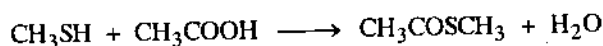
b) Tính chất

Vì không tạo liên kết hidro nên các thiol có điểm sôi thấp hơn ancol tương ứng (điểm sôi của etanthiol là $35^\circ C$, còn etanol là $78^\circ C$). Các thiol ít tan trong nước, dễ tan trong ancol, etc...

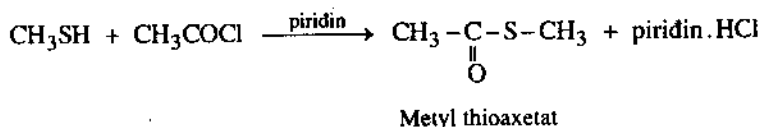
- Các thiol có tính axit yếu (K_a của etanthiol là 10^{-11}), nhưng mạnh hơn ancol tương ứng (K_a của etanol là 10^{-17}). Do có tính axit yếu, nên thiol hoà tan được trong kiềm.



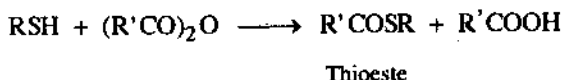
- Các thiol tác dụng với axit cacboxylic, clorua axit cho thioeste :



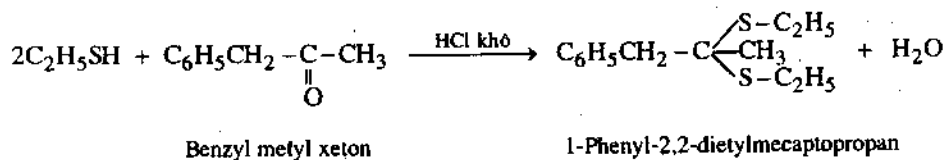
Vai trò của piridin như sau :



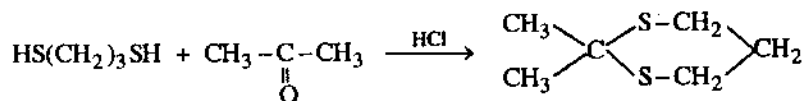
Hoặc với anhidrit axit :



- Các thiol tác dụng với hợp chất oxo (andehit/xeton) cho thioaxetat hay thioxetal tương ứng :

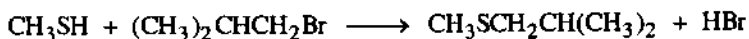


Hoặc :

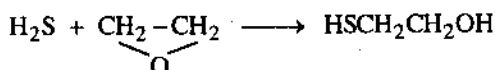
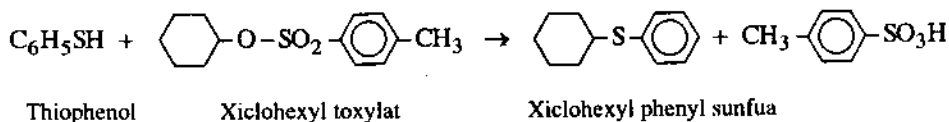


Các hợp chất của lưu huỳnh có hoạt tính nucleophin lớn hơn oxi. Sự thế bởi tác nhân nucleophin chứa lưu huỳnh thường xảy ra trong điều kiện êm dịu và cho hiệu suất cao. Các tác nhân nucleophin quan trọng của lưu huỳnh là : H_2S , HS^- , SO_2 , RSH , ArSH , RS^- , ArS^- , SCN^- , S^{2-} .

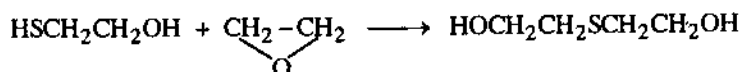
Nhóm bị thế thường là halogen, sunfonat, ion sunfat và nước.



Isobutyl metyl sunfua

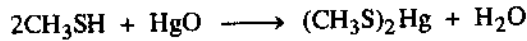


2-Mecaptoetanol

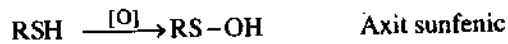
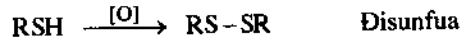


Thiol dễ tác dụng với oxit của kim loại nặng.

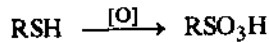
Thí dụ :



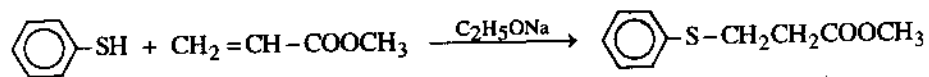
Thiol bị oxi hoá cho nhiều sản phẩm khác nhau. Thí dụ tác nhân oxi hoá nhẹ (như oxi không khí, halogen, axit sunfuric...) cho sản phẩm là disulfua hoặc axit sunfenic.



Nếu chất oxi hoá mạnh sẽ cho sản phẩm là axit sunfonic



Thiol dễ cộng vào liên kết đôi $>\text{C}=\text{C}<$

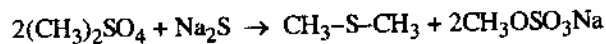
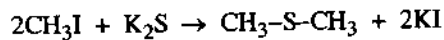


2. Thioete : $\text{R-S-R}'$

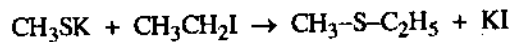
Thioete là các ankyll sunfua

a) Phương pháp điều chế

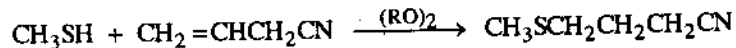
- Cho ankyll halogenua tác dụng với muối sunfua của natri hay kali



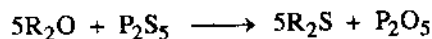
- Cho ankyll halogenua hay ankyll sunfat tác dụng với RSK :



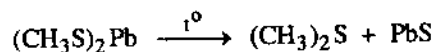
- Cho thiol cộng vào liên kết đôi $>\text{C}=\text{C}<$:



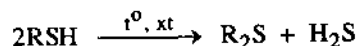
- Thay oxi trong ete bằng lưu huỳnh :



- Chung cất mecaptit chì :



- Chung cất thiol nhờ xúc tác $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnS}$

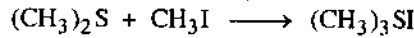


b) Tính chất

Thioete là các chất lỏng khó tan trong nước, tan dễ trong các dung môi hữu cơ.

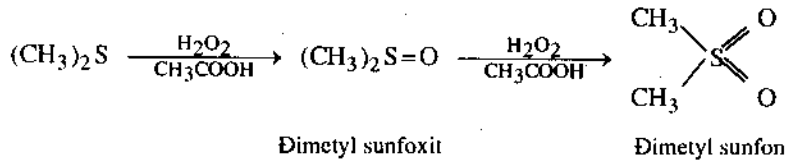
Thioete tương đối trơ về mặt hoá học.

- Thioete dễ cộng với ankyhalogenua tạo ra muối.



Trimetyl sunfoni iodua

- Thioete dễ bị oxi hoá cho sunfoxit và sunfon



Dimetyl sunfoxit là một dung môi thông dụng, bền ở dưới 80°C. Dimetyl 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.

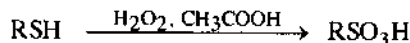
Một số dạng dẫn xuất của axit này lại tương đối bền như halogenua axit RSOHal, este RSOOR', amit RSO₂NH₂ và anhidrit axit (RSO)₂O.

b) Axit sunfinic RSO₂H bền hơn axit sunfenic.

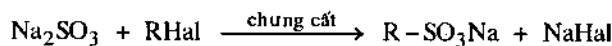
Axit sunfinic cũng dễ bị oxi hoá thành axit sunfonic RSO₃H và là axit có độ mạnh trung bình bằng axit sunfuro.

c) Axit sunfonic RSO₃H là axit bền nhất. Nó được điều chế bằng các cách như sau :

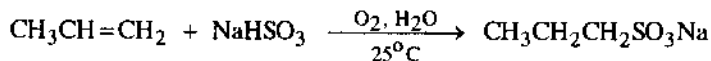
- Oxi hoá thiol :



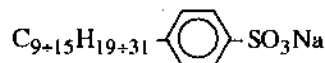
- Cho natri sunfit tác dụng với ankyhalogenua

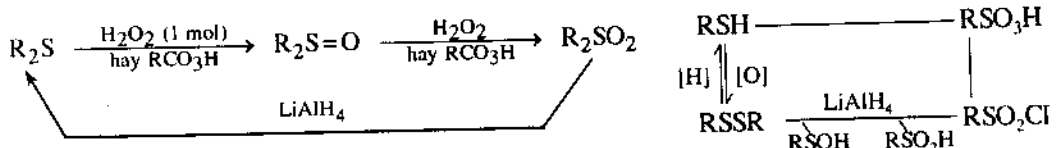


- Cộng bisunfit vào anken

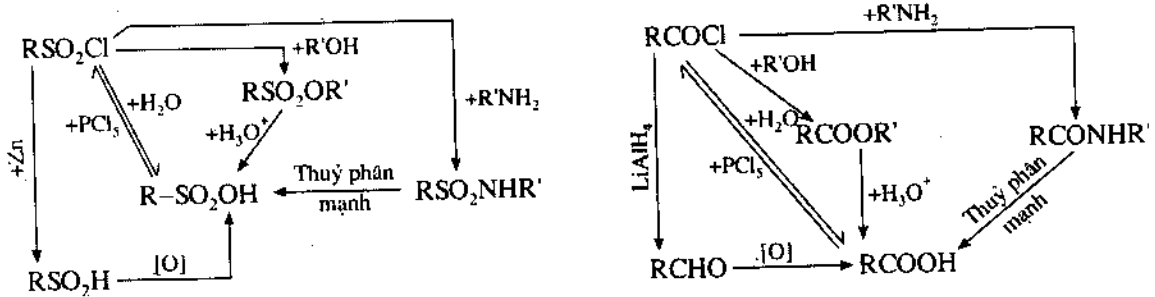


Axit sunfonic là axit mạnh tương đương axit sunfuric. Muối natri sunfonat RSO₃Na là chất tẩy rửa tốt. Nhiều chất tẩy rửa được sản xuất công nghiệp từ dầu mỏ có công thức chung :





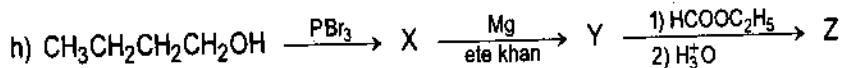
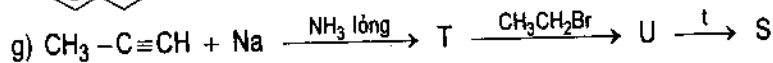
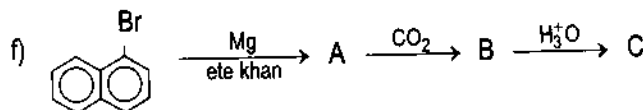
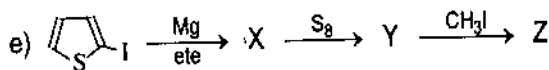
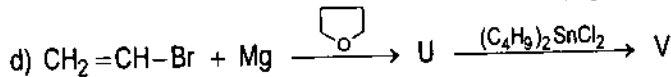
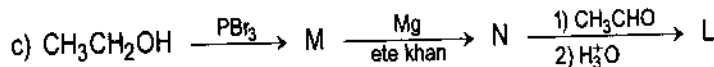
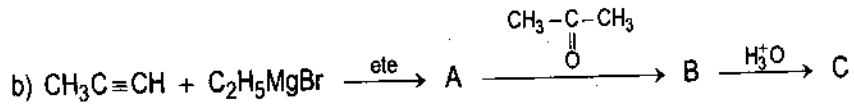
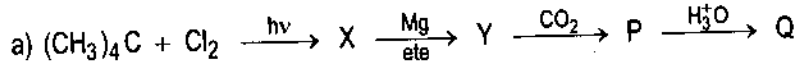
Hình IX-1. Sự chuyển hoá giữa các hợp chất của lưu huỳnh



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


- 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.
- Hoàn thành các sơ đồ phản ứng sau:





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 :

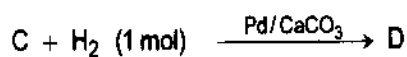
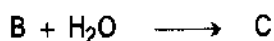
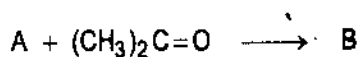
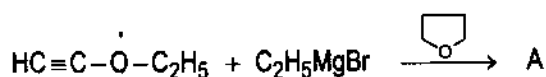
a) Propin \rightarrow ancol *tert*-butylic ;

b) Stiren \rightarrow -CH=CH-COOH (axit xinamic) ;

c) Phenylaxetilen \rightarrow 1-phenylprop-1-in-3-ol ;

d) 9-Bromphenantren \rightarrow 9-Phenantrencacboxandehit.

4. Xác định công thức cấu tạo của A, B, C, D.



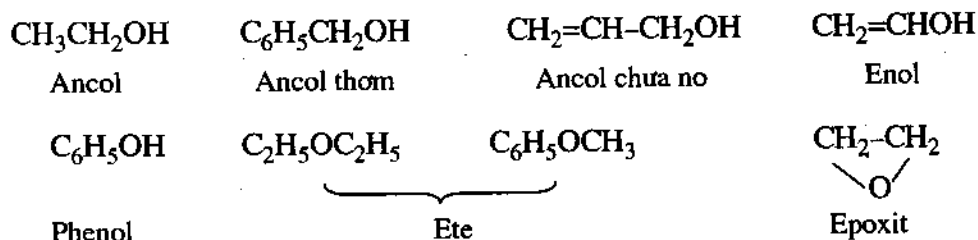
5. Hợp chất P có công thức phân tử $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, nhưng chưa biết công thức cấu tạo. P phản ứng nhanh với thuốc thử Lucas ($\text{HCl}-\text{ZnCl}_2$) cho hợp chất Q có công thức phân tử $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$. Hợp chất Q tác dụng với magie trong ete khan tạo ra một dung dịch mà khi xử lý với nước cho khí X là một hidrocarbon. Mặt khác khi Q tác dụng với KOH /etanol tạo ra một hidrocarbon ở thể khí khác là Y.

Tìm công thức cấu tạo của P, Q, X, Y.

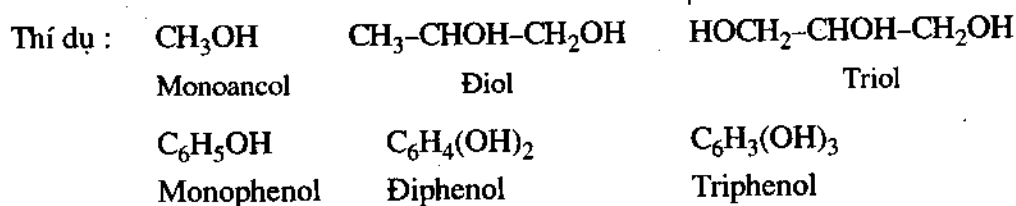
Chương X

ANCOL - PHENOL - ETE

Khi thay thế nguyên tử hydro của nguyên tử cacbon no trong phân tử hidrocarbon bằng nhóm hidroxi sẽ cho ancol còn khi thay thế nguyên tử hydro trong nhân benzen bằng nhóm hidroxi thu được phenol, thay thế nguyên tử hydro trong nhóm hidroxi của ancol và phenol bằng gốc hidrocarbon thu được ete. Ngoài ra, khi thay thế nguyên tử hydro của nguyên tử cacbon chưa no trong phân tử hidrocarbon bằng nhóm hidroxi thu được enol :



Tùy theo số nhóm hidroxi trong phân tử, ta có dẫn xuất monohidroxi (monoancol, monophenol,...), dẫn xuất dihidroxi (điol và diphenol),... và dẫn xuất polihidroxi (poliol, poliphenol).



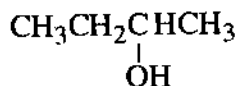
§1. MONOANCOL

Monoancol là những hợp chất hữu cơ có một nhóm hidroxi liên kết với nguyên tử cacbon no trong phân tử. Các monoancol no tạo thành một dãy đồng đẳng có công thức chung $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ($n \geq 1$).

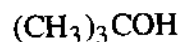
Nếu gốc hydrocacbon không no, ta có ancol không no : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$, còn nếu gốc hydrocacbon thơm ta có ancol thơm : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$. Nhóm OH đính với nguyên tử cacbon bậc một, bậc hai hay bậc ba ta có ancol bậc một, ancol bậc hai và ancol bậc ba.
Thí dụ :



Ancol bậc một



Ancol bậc hai



Ancol bậc ba

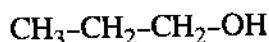
I - DANH PHÁP

1. Danh pháp thay thế

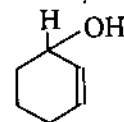
Tên của ancol là tổ hợp tên của hidrua nền chứa mạch chính với hậu tố -ol, kèm theo chỉ số chỉ vị trí của nhóm OH nếu cần thiết.



Etanol



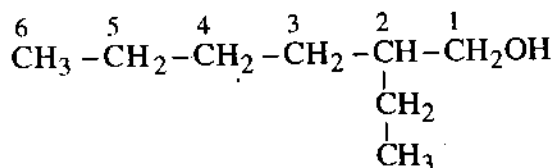
Propan-1-ol



Xiclohex-2-en-1-ol

Mạch chính trong phân tử ancol là mạch dài nhất chứa nhóm hidroxi (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 :



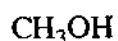
2-Etylhexan-1-ol



2-Phenyletanol

2. Danh pháp loại chức

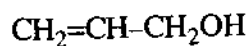
Tên của ancol là tổ hợp của từ "ancol" với tên của gốc hydrocacbon tương ứng :



Ancol metylic
(metylancol)

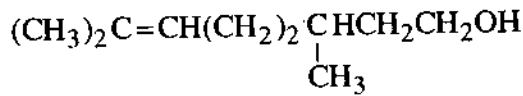
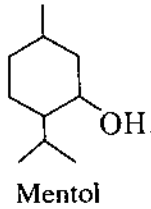


Ancol isopropylic
(isopropyancol)

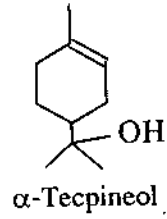


Ancol anylic
(anylancol)

3. Tên thường hay tên riêng được IUPAC lưu dùng đối với các ancol thiên nhiên.

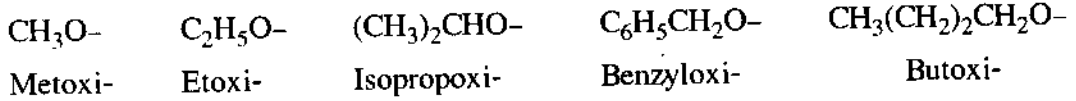


Xitronenlol



4. Tên gốc ancol RO-

Tên gốc RO- (được hình thành bằng cách tách nguyên tử hydro của nhóm OH) là tổ hợp tên của gốc R và hậu tố oxi. Thí dụ :



II - ĐỒNG PHẦN

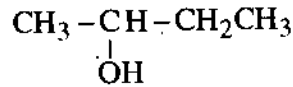
Cũng như các hợp chất có nhóm chức khác, ancol có hai loại đồng phân sau :

1. Đồng phân cấu tạo

a) Đồng phân về vị trí nhóm OH



Butan-1-ol



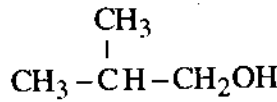
Butan-2-ol

b) Đồng phân về mạch cacbon

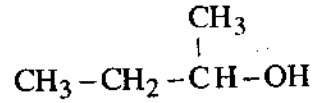
Thí dụ :



Butan-1-ol

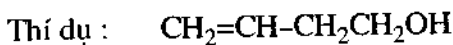


2-Metylpropan-1-ol



Butan-2-ol

c) Đồng phân về vị trí liên kết bội



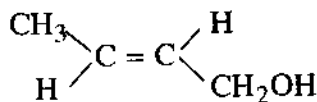
But-3-en-1-ol



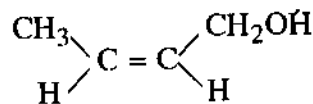
But-2-en-1-ol

2. Đồng phân cấu hình

a) Đồng phân hình học



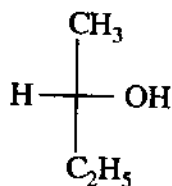
(E)-But-2-en-1-ol



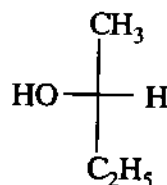
(Z)-But-2-en-1-ol

b) Đồng phân quang học

Thí dụ :



(S)-Butan-2-ol

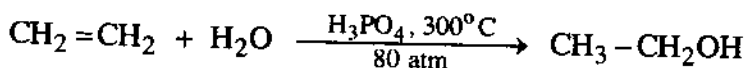


(R)-Butan-2-ol

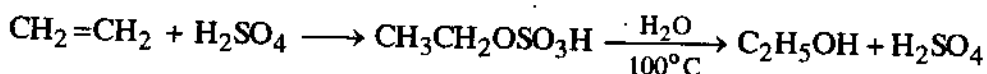
III - PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

1. Hidrat hoá anken

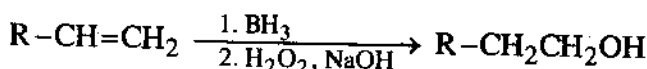
a) Hidrat hoá trực tiếp



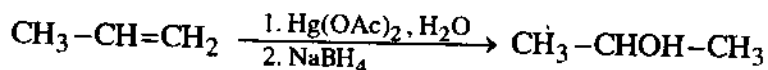
b) Hidrat hoá gián tiếp (dùng H_2SO_4 đặc)



2. Hidrobo hoá - oxi hoá anken (tạo ancol bậc thấp)



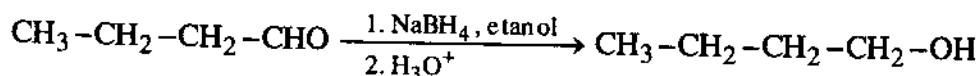
3. Oxi thuỷ ngân hoá - khử anken



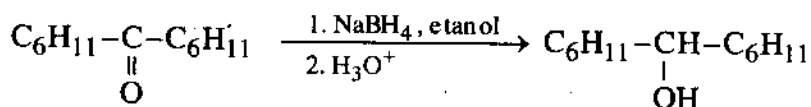
4. Khử hợp chất cacbonyl

a) Khử andehit và xeton

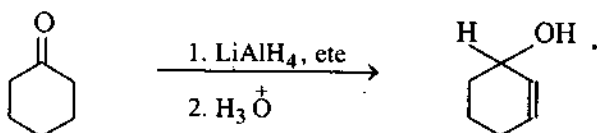
Chất khử có thể dùng rất đa dạng : H_2/Pt (Ni), nhưng tốt hơn là LiAlH_4 và NaBH_4 vì tác nhân này khử chọn lọc, không đụng chạm đến liên kết bội. Thí dụ :



Butan-1-ol (85%)



Điciclohexylmetanol (88%)

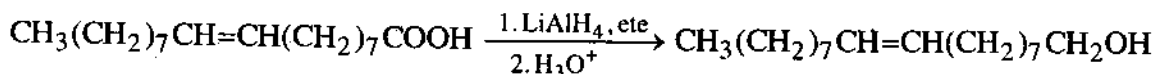


Xiclohex-2-en-1-ol (94%)

b) Khử axit và dẫn xuất

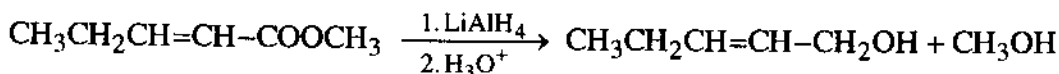
- Khử axit :

Axit bị khử bởi LiAlH_4 tạo ra ancol với hiệu suất khá cao, liên kết đôi trong axit vẫn giữ nguyên.



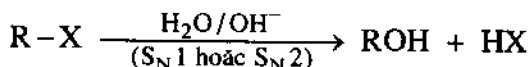
Octađek-9-en-1-ol (87%)

- Khử este :



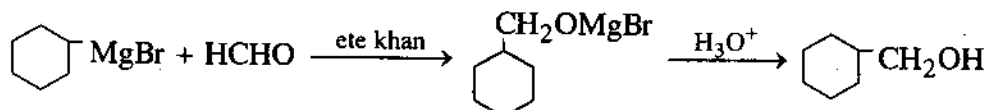
Pent-2-en-1-ol (91%)

5. Thủy phân dẫn xuất halogen



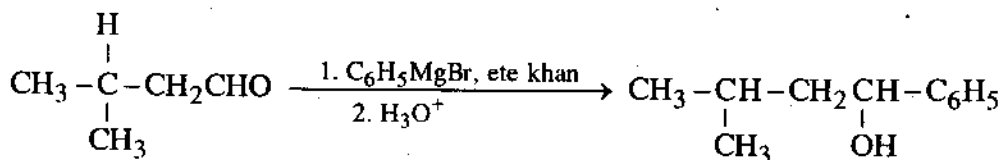
6. Từ hợp chất cơ - magie

a) Phản ứng với fomandehit (cho ancol bậc một)



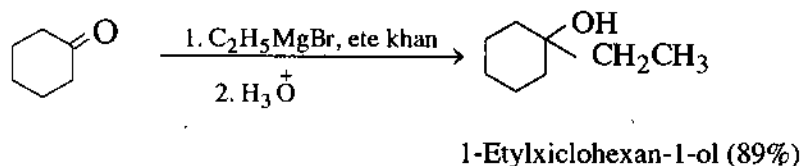
Xiclohexylmetanol (65%)

b) Phản ứng với andehit (cho ancol bậc hai)

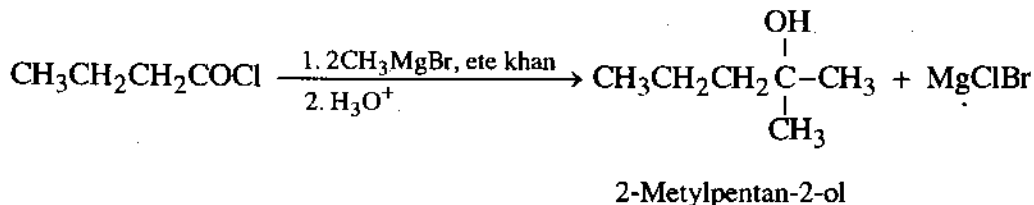
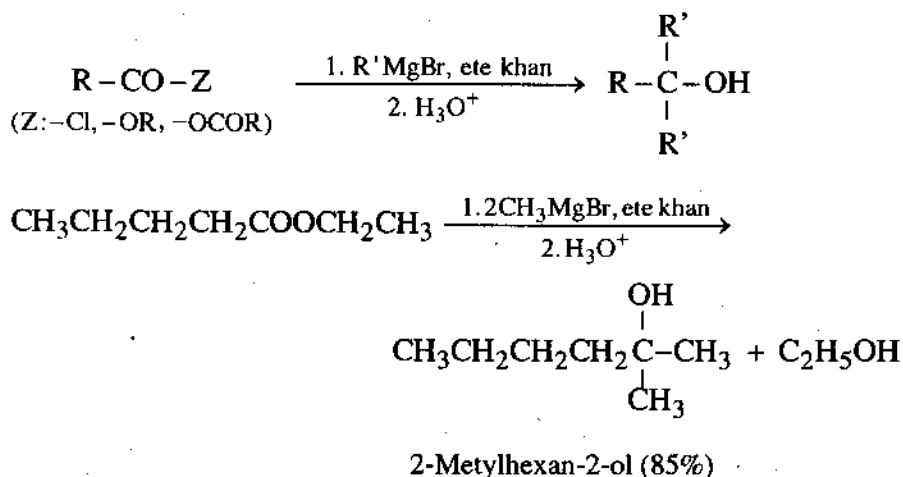


2-Isobutyl-1-phenylmetanol (73%)

c) Phản ứng với xeton (cho ancol bậc ba)



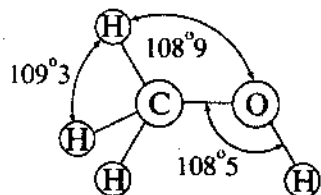
d) Phản ứng với dẫn xuất của axit (cho ancol bậc ba)



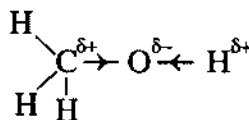
IV - TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Cấu trúc phân tử

Phân tử ancol có cấu trúc hình học giống phân tử nước, góc liên kết $\widehat{\text{C-O-H}} \approx 108^\circ 5'$, góc $\widehat{\text{H-C-H}} = 109^\circ 3'$, còn góc $\widehat{\text{H-C-O}} = 108^\circ 9'$. 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 C₄ đến C₁₁ là những chất lỏng sánh có mùi khó chịu, từ C₁₂ 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).

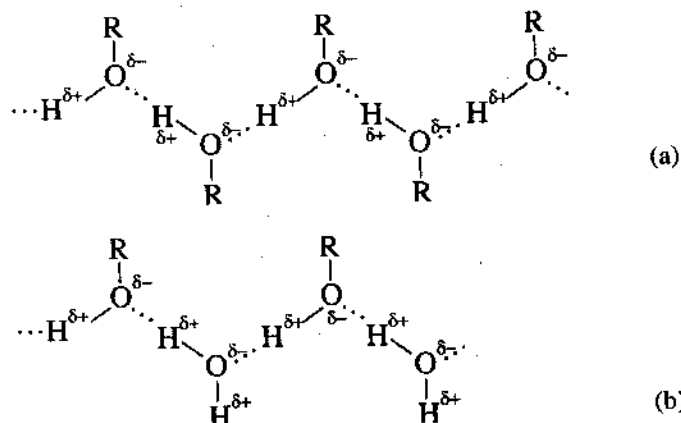
Bảng X-1. Nhiệt độ sôi và độ hoà tan của ancol và ankan có phân tử khối tương đương

Công thức phân tử	Tên	Phân tử khối (đvC)	Nhiệt độ sôi, °C (ở 760 mmHg)	Độ tan (g/100g H ₂ O)
CH ₃ OH	Metanol	32	64,5	Tan vô hạn
CH ₃ CH ₃	Etan	30	- 89	Không tan
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol	46	78,3	Tan vô hạn
CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propan	44	- 42	Không tan
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Propan-1-ol	60	97	Tan vô hạn
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	n-Butan	58	0,5	Không tan
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Butan-1-ol	74	118	8
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	n-Pentan	72	36	Không tan
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Pentan-1-ol	88	138	2,3
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	n-Hexan	86	69	Không tan
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Butan-1,4-diol	90	230	Tan vô hạn

Bảng X-2. Một số hằng số vật lí của các ancol

Công thức cấu tạo	Tên	t_{nc} ($^{\circ}C$)	t_s ($^{\circ}C$)	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 hidro liên phân tử, còn các ancol thấp có khả năng tan hoàn toàn trong nước là do chúng tạo liên kết hidro với nước.



Hình X.1. Liên kết hidro giữa các phân tử ancol (a) và giữa ancol với nước (b)

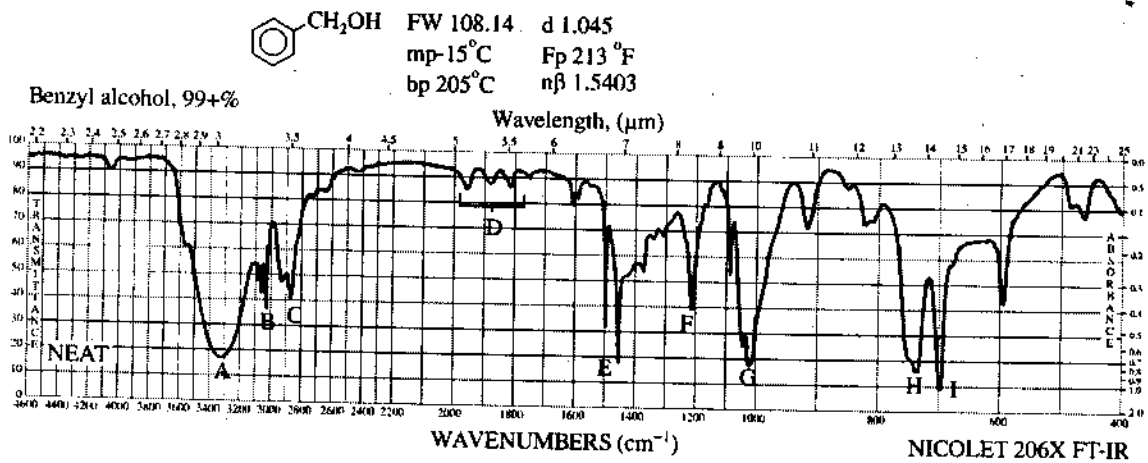
Các ancol có mạch cacbon càng dài, khả năng tạo liên kết hidro liên phân tử càng yếu, do đó tính chất vật lí của các ancol này giống như tính chất vật lí của hidrocarbon tương ứng.

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 $3600 - 3640 \text{ cm}^{-1}$, khi tạo liên kết hidro liên phân tử xuất hiện cực đại trong vùng $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, pic có cường độ mạnh, rộng.

Một cực đại khác mạnh xuất hiện trong vùng $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ 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	$\nu_{\text{O-H}}$ liên kết hidro liên phân tử	3331 cm^{-1}
B	$\nu_{\text{C-H}}$ thơm	$3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$
C	$\nu_{\text{C-H}}$	$2980 - 2840 \text{ cm}^{-1}$
D	Vùng hoạ âm	$2000 - 1667 \text{ cm}^{-1}$
E	$\nu_{\text{C=C}}$ vòng thơm	$1497, 1454, 1600 \text{ cm}^{-1}$
	δ_{CH_2}	1471 cm^{-1}
G	$\nu_{\text{C-O}}$ (ancol bậc I)	1023 cm^{-1}
H	$\gamma_{\text{C-H}}$ thơm	735 cm^{-1}

b) Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)

* Phổ ^{13}C NMR

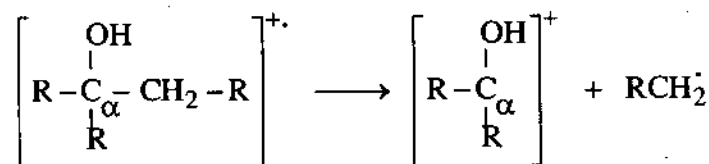
Nguyên tử cacbon gắn với nhóm OH cộng hưởng ở vùng trường yếu hơn so với cacbon trong ankan. Đa số các nguyên tử cacbon trong ancol cộng hưởng trong vùng $\delta = 20 - 80$ ppm.

* Phổ ^1H NMR

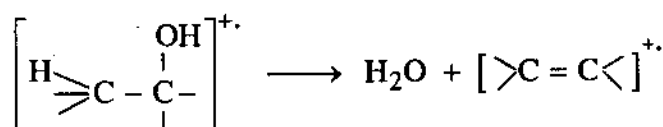
Độ chuyển dịch hoá học của proton trong nhóm OH rất khác nhau tùy thuộc vào cấu trúc, dung môi, nhiệt độ, nhưng thường nằm trong khoảng 0,5 - 4,5 ppm, proton đính ở cacbon cạnh nguyên tử oxi cộng hưởng trong vùng từ 3,3 - 4,0 ppm.

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 hydroxi nhất bị phân cắt chuyển thành gốc trung hoà



Trong hướng tách nước, trước tiên có sự tách nước tạo ra cation gốc anken.



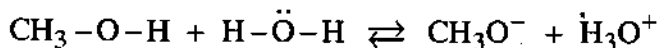
V - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

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 : $\text{C} \rightarrow \text{O}$; $\text{O} \leftarrow \text{H}$, 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 :



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{O}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$$

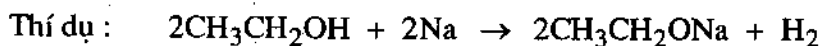
Để so sánh tính axit của ancol với nước và một số axit khác, hãy xem bảng X.3.

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 ₃ COOH	4,8
C ₆ H ₅ OH	15,57
H ₂ O	15,54
CH ₃ CH ₂ OH	15,9
(CH ₃) ₂ CHOH	17
(CH ₃) ₃ COH	18
CH≡C-CH ₂ OH	13,6
CF ₃ CH ₂ OH	12,4

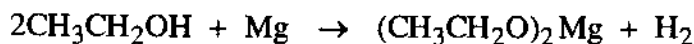
Kết quả ở bảng X.3 cho thấy khi tăng sự phân nhánh mạch cacbon thì tính axit giảm, vì khi mạch cacbon càng phân nhánh, các anion ankoxi càng kém bền, nên khả năng phân li càng giảm. Axit axetic mặc dầu có tính axit yếu hơn axit vô cơ như HCl, HBr, song nó còn mạnh hơn gấp 10^{10} lần so với các ancol đơn giản.

Tuy các ancol có tính axit rất yếu, nhưng chúng đều tác dụng được với kim loại kiềm tạo ra ancolat.



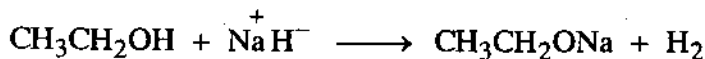
Ancol etylic

Natri etylat

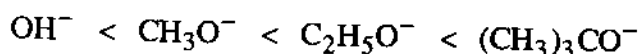


Magie etylat

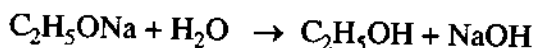
Ancol có thể tham gia phản ứng trao đổi với bazơ mạnh



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 :

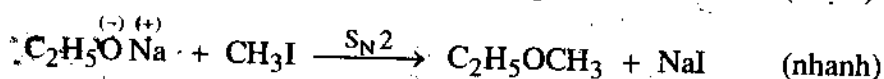
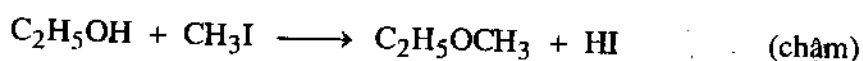


Các ancolat rất dễ bị thủy phân :



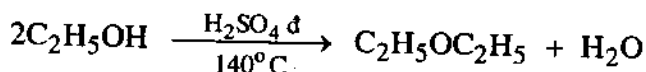
b) Phản ứng tạo thành ete

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.



(Tổng hợp Uyliecxon)

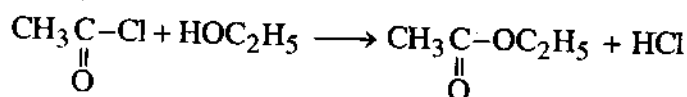
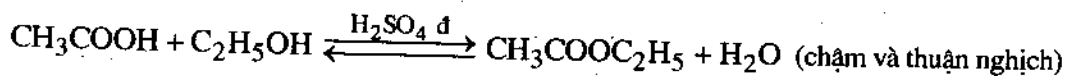
Ngoài ra, ete còn được sản xuất trong công nghiệp bằng cách dehidrat hoá ancol :



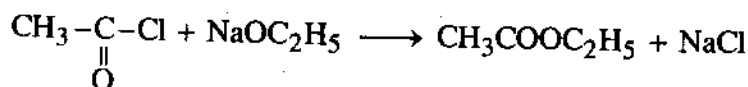
Phản ứng diễn ra theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2$.

c) Phản ứng tạo thành este của axit cacboxylic

Ancol phản ứng với axit cacboxylic và dẫn xuất, như clorua axit, anhidrit axit, tạo ra este :



Khi dùng $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ thay cho $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, phản ứng sẽ xảy ra rất nhanh.

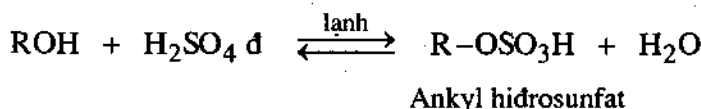
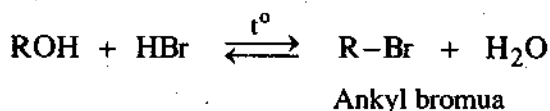


2. Sự phân cắt liên kết C-O - Phản ứng thế nhóm OH

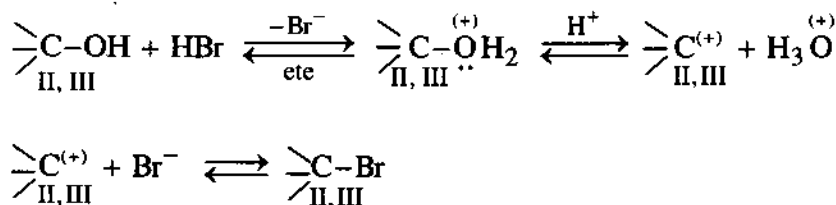
a) Phản ứng với axit vô cơ mạnh

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 :



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 :



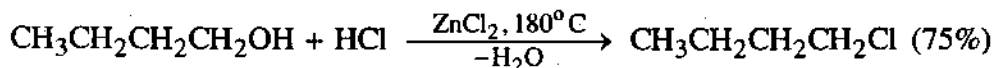
Khả năng phản ứng của ancol và HX biến thiên theo thứ tự :

Ancol bậc ba > Ancol bậc hai > Ancol bậc một

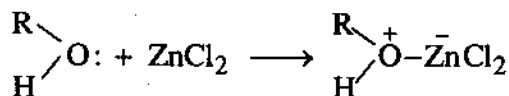
HI > HBr > HCl

Để tránh phản ứng thủy phân, người ta thường dùng khí HX có kèm theo chất hút nước.

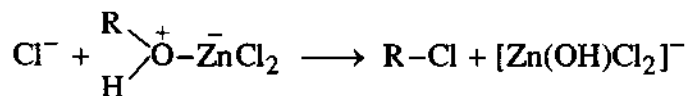
Ancol bậc một phản ứng với HCl đặc khi có chất xúc tác ZnCl_2 (hỗn hợp HCl - ZnCl_2 gọi là thuốc thử Luca) xảy ra theo sơ đồ phản ứng sau :



Vì ancol là một bazơ Liuyt và ZnCl_2 là một axit Liuyt nên có tương tác với nhau :

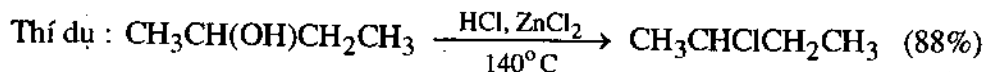
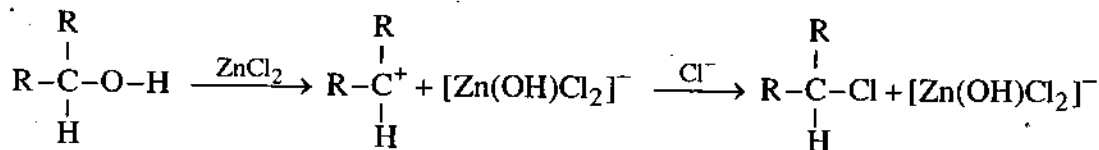


Khi anion Cl^- tấn công vào gốc R, oxi mang điện tích dương sẽ đi ra dễ dàng :

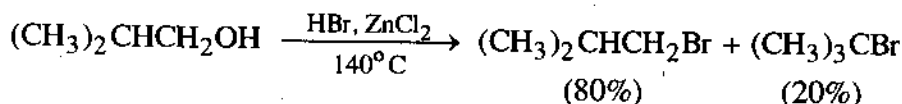


Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2 nhưng tương đối chậm hơn S_N2 bình thường.

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 :



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 :



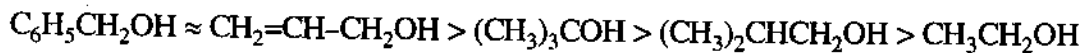
Ancol bậc ba phản ứng với thuốc thử Luca rất nhạy. Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 . Như vậy, ta có thể dùng thuốc thử Luca để phân biệt ancol các bậc khác nhau.

Ancol bậc một không phản ứng với $(\text{HCl}_d + \text{ZnCl}_2)$ ở nhiệt độ thường (khi để yên sau một giờ).

Ancol bậc hai phản ứng tương đối chậm với $(\text{HCl}_d + \text{ZnCl}_2)$.

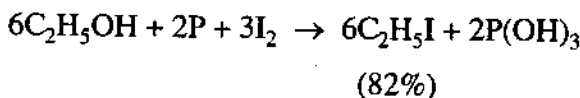
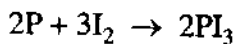
Ancol bậc ba phản ứng rất nhanh với $(\text{HCl}_d + \text{ZnCl}_2)$ và toả nhiệt.

Khả năng phản ứng với thuốc thử Luca như sau :



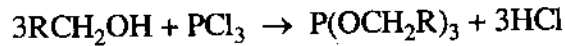
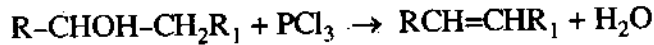
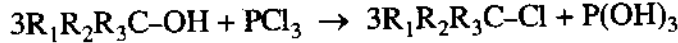
b) Phản ứng với photpho halogenua và thionyl clorua

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.

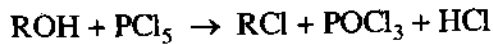


Người ta rất ít dùng PCl_3 để điều chế ankyhalogenua từ ancol, vì PCl_3 chỉ phản ứng được với ancol bậc ba, với ancol bậc hai chủ yếu xảy ra phản ứng loại nước tạo anken, còn với ancol bậc một tạo thành este của axit photphor $\text{P}(\text{OR})_3$.

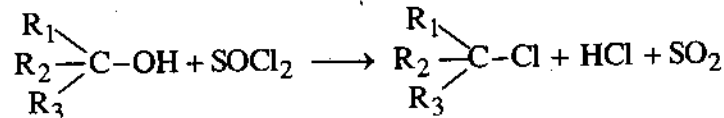
Thí dụ :



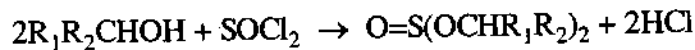
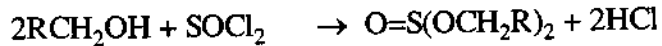
Photpho pentaclorua (PCl_5) và photpho pentabromua (PBr_5) phản ứng với ancol thu được các dẫn xuất halogen tương ứng với hiệu suất cao :



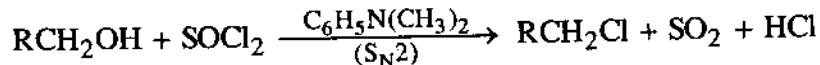
Ngoài ra, ancol còn phản ứng với thionyl clorua $SOCl_2$ cho hiệu suất khá cao, vì sản phẩm thu được ngoài RCl còn có các chất khí sinh ra nên dễ dàng tinh chế sản phẩm.



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 sunfuro :

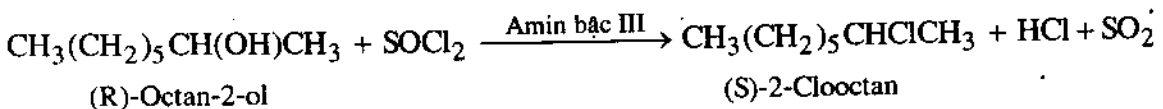


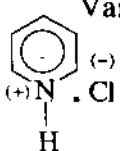
Để hạn chế việc tạo este, cần cho thêm bazơ hữu cơ vào hỗn hợp phản ứng :



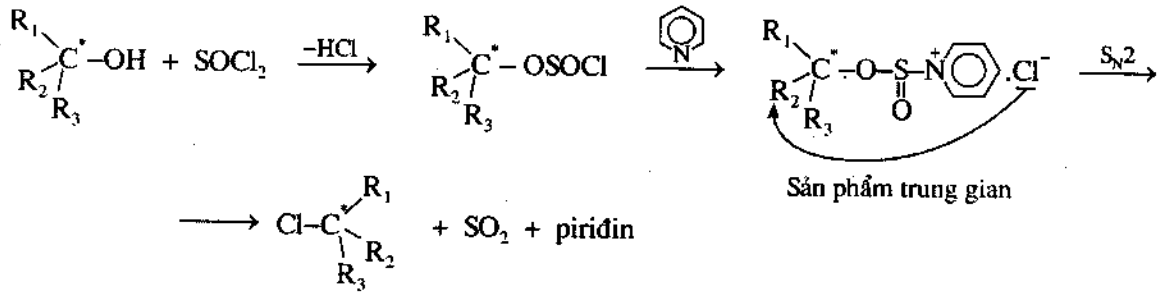
Trong trường hợp cho bazơ hữu cơ vào hỗn hợp phản ứng, nếu xuất phát từ ancol quang hoạt thì sẽ làm thay đổi cấu hình của dẫn xuất halogen tạo thành.

Thí dụ :



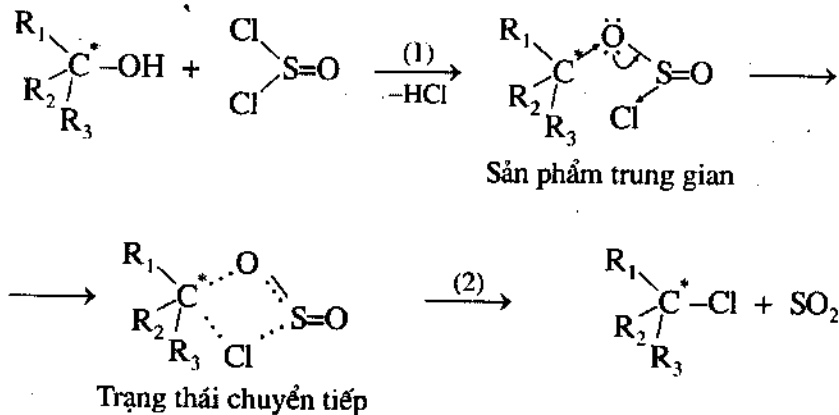
Vai trò của amin bậc III hoặc piridin là phản ứng với HCl để tạo muối amoni . Chính ion Cl^- là tác nhân nucleophin sẽ tấn công vào nguyên tử cacbon từ phía

đối diện với nhóm tách ra, phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2 . Thí dụ :

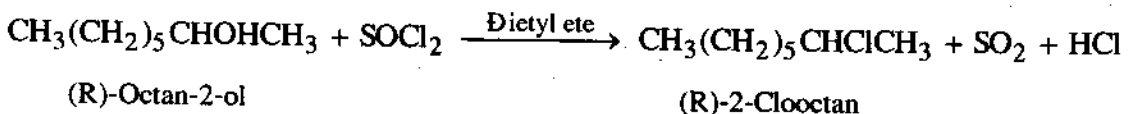


Trường hợp không dùng piridin mà dùng dietyl ete thì hầu hết HCl sinh ra dưới dạng khí, vì vậy nồng độ ion Cl^- trong dung dịch rất thấp nên chính nguyên tử clo trong phân tử ankyloclorua tấn công vào cacbon, khi đó sẽ xảy ra phản ứng theo cơ chế thế nucleophin nội phân tử (S_Ni).

Cơ chế S_{Ni} được mô tả như sau :

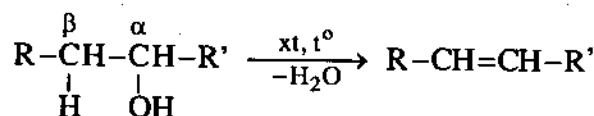


Phản ứng trên là bậc 2, hai giai đoạn, cơ chế đi qua trạng thái chuyển tiếp vòng. Nếu xuất phát từ ancol quang hoạt sẽ thu được dẫn xuất halogen giữ nguyên cấu hình, thí dụ :

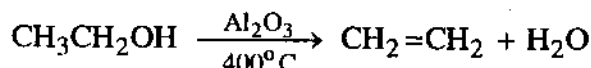


3. Sự phân cắt liên kết C-OH cùng với H_β (Phản ứng tách nước tạo thành anken)

Trong phản ứng tách nước, nhóm OH tách ra cùng với H_β bậc cao hơn để tạo thành liên kết π .



Có hai cách để thực hiện phản ứng dehidrat hoá. Cách thứ nhất cho hơi ancol đi qua Al_2O_3 nung nóng

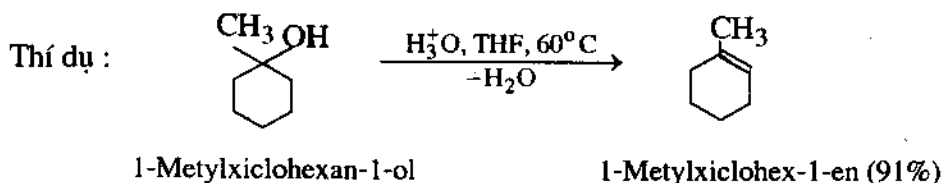


Cách thứ hai là đun ancol với axit sunfuric đặc hoặc axit photphoric 85%.

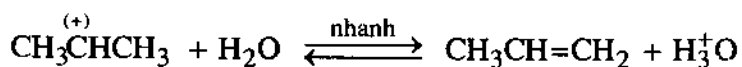
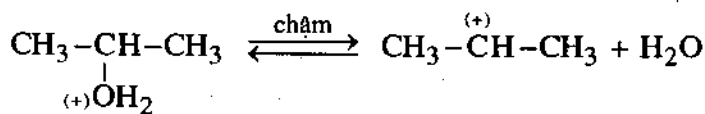
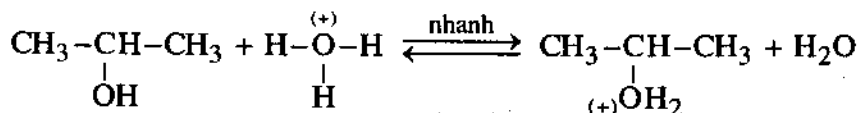
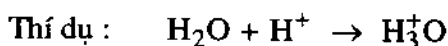
Trong trường hợp dùng H_2SO_4 đặc, nhiệt độ phản ứng cần phải tăng từ ancol bậc ba đến ancol bậc một (ở ancol bậc ba khi tách nước chỉ cần nhiệt độ 60°C , ancol bậc hai : 100°C , còn ancol bậc một : 180°C).

Như vậy, khả năng tách nước của ancol như sau :

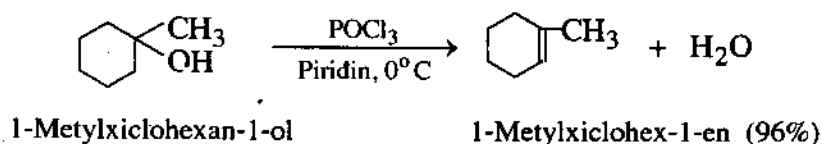
Ancol bậc I < Ancol bậc II < Ancol bậc III



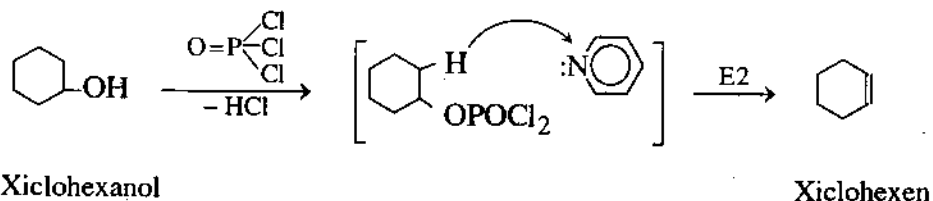
Phản ứng dehidrat hoá các ancol bậc hai và ancol bậc ba (có mặt xúc tác axit) xảy ra theo cơ chế E1.



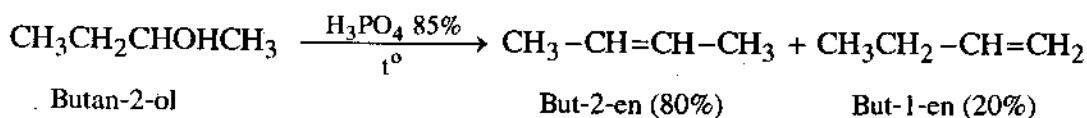
Các ancol bậc hai và bậc ba còn có thể dehidrat hoá nhờ POCl_3 ở 0°C , có mặt dung môi piridin :



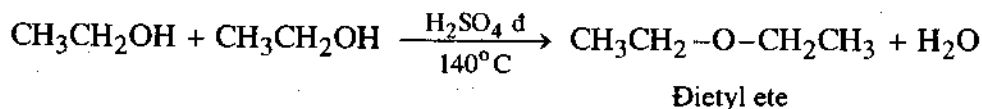
Phản ứng xảy ra theo cơ chế E2 :



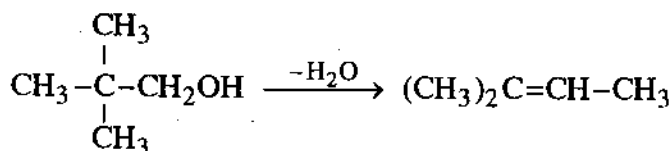
Phản ứng dehidrat hoá tuân theo quy tắc Zai-xep. Theo quy tắc này, nhóm hydroxi tách ra cùng với nguyên tử H β bậc cao hơn, tạo anken bền :



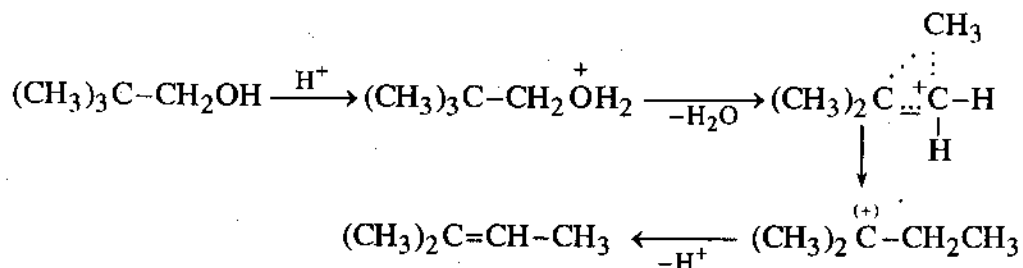
Điểm đáng chú ý là khi đun nóng ancol bậc một với axit sunfuric đặc, có thể xảy ra phản ứng thế giữa hai phân tử ancol tạo thành ete. Thí dụ :



Đối với những ancol có gốc hydrocacbon phân nhánh, không còn H ở cacbon bên cạnh nhóm C-OH, phản ứng dehidrat hoá sẽ chuyển vị tạo anken có nối đôi dịch vào phía trong mạch. Thí dụ :

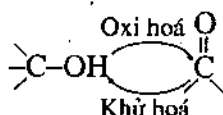


Cơ chế phản ứng như sau :



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 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , 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 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 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.



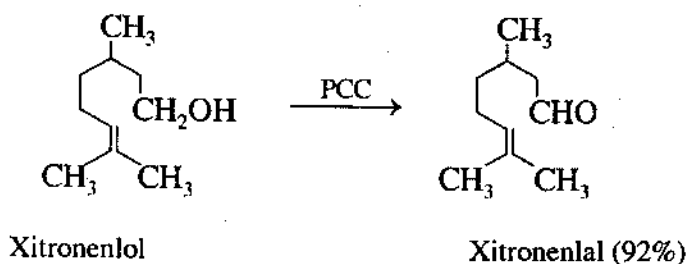
Muốn dừng ở anđehit, cần dùng các biện pháp sau đây :

- Chung cất anđehit ra khỏi hỗn hợp.
- Kiểm tra nghiệm ngặt nhiệt độ và thời gian phản ứng.

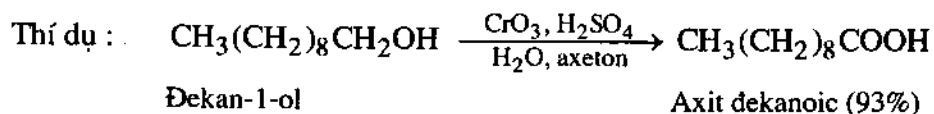
Để thực hiện phản ứng oxi hoá ancol, người ta thường dùng chất oxi hoá clocromat piridin trong dung môi điclorometan (CH_2Cl_2), hỗn hợp này có kí hiệu là PCC ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ - \text{HCrO}_3^- \text{Cl}^-$)

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 :

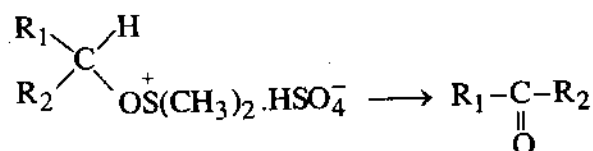
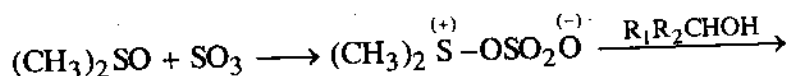


Chất oxi hoá còn được sử dụng để oxi hoá ancol bậc một thành axit cacboxylic là CrO_3 trong H_2SO_4 .



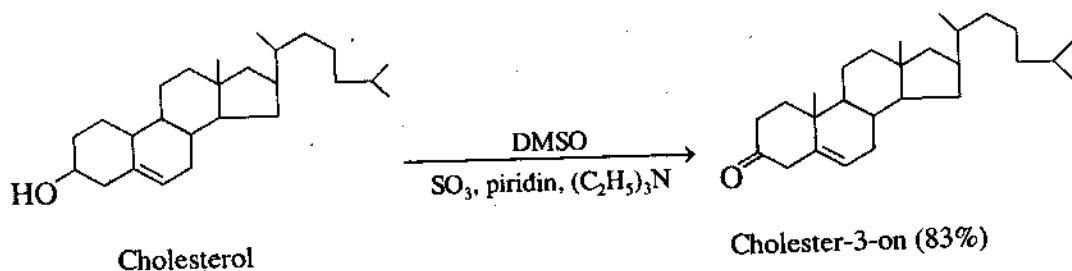
b) Oxi hoá ancol bậc hai

Có thể dùng SO₃ trong piridin cùng với DMSO để oxi hoá ancol bậc hai.

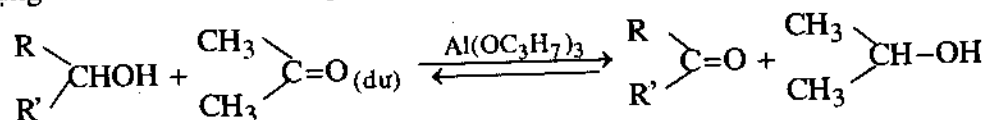


Xeton

Hoặc có thể dùng hỗn hợp SO₃, DMSO, piridin cùng với amin. Thí dụ : dùng hỗn hợp này để oxi hoá cholesterol.

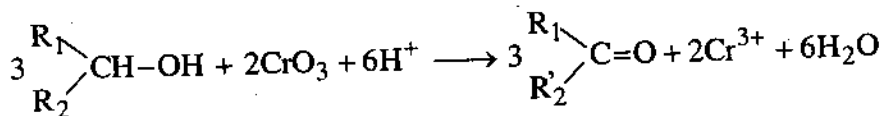


Còn có thể oxi hoá ancol bậc hai thành xeton bằng phản ứng với axeton (dư) dưới tác dụng xúc tác của nhôm isopropylat :

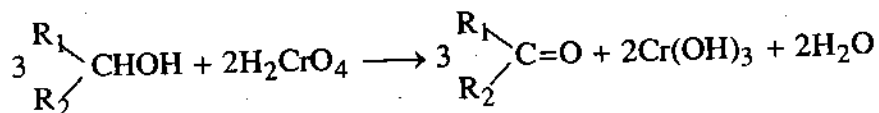


Ngoài những chất oxi hoá dùng riêng cho ancol bậc một và bậc hai, còn có các chất oxi hoá dùng chung cho cả ancol bậc một và ancol bậc hai, đó là Cr (VI) như K₂Cr₂O₇ / H₂SO₄ và CrO₃ / H₂SO₄.

Thí dụ :

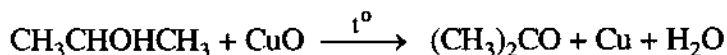
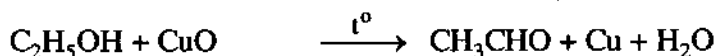


hay

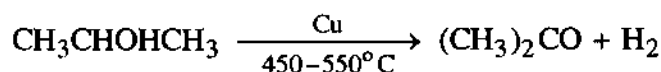
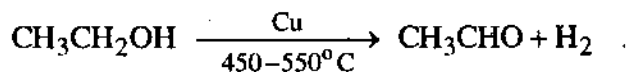


Axit cromic

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 andehit hoặc xeton.



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 dehidro hoá. Thí dụ :



c) Oxi hoá ancol bậc ba

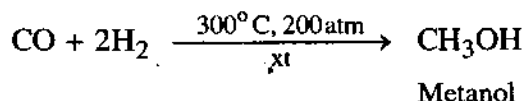
Ancol bậc ba không tham gia phản ứng oxi hoá trong môi trường bazơ. Nếu oxi hoá trong môi trường axit, ancol bậc ba có thể bị tách nước tạo thành anken. Chính anken này mới tham gia phản ứng oxi hoá.

VI - CHẤT TIÊU BIỂU

1. Metanol, CH_3OH

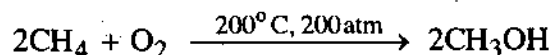
Metanol là chất đầu tiên của dãy đồng đẳng ancol no, đơn chức. Thời cổ xưa, người ta thu metanol bằng cách chưng khan gỗ. Ngày nay trong công nghiệp, metanol được điều chế bằng hai phương pháp sau :

* Từ khí than tổng hợp ra metanol theo phương trình phản ứng :



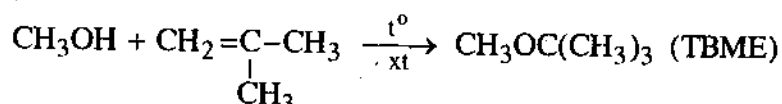
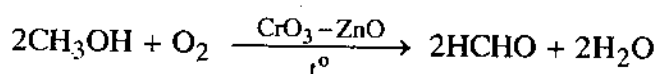
Chất xúc tác được dùng là Cr_2O_3 và ZnO .

* Từ metan và oxi ở áp suất cao và nhiệt độ cao :



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 fomandehit, dimetyl sunfat, *tert*-butyl metyl ete (TBME). Fomandehit và TBME được điều chế từ metanol như sau :



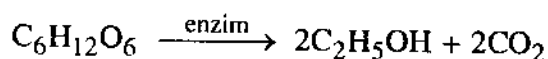
TBME là chất chống kích nổ, ngày nay TBME được sử dụng thay cho chất chì tetraetyl, vì chì tetraetyl đã gây ô nhiễm nghiêm trọng đến môi trường sống.

2. Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

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 *saccharomyces cerevisiae*, glucozơ và các hexozơ khác sẽ lên men tạo thành etanol.

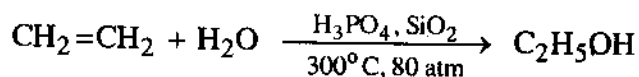


Trong thực tế, người ta dùng các nguyên liệu rẻ tiền, sẵn có như gạo, ngô, khoai, sắn để điều chế etanol.

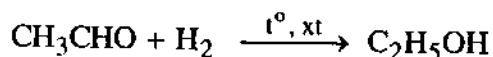
Tuy nhiên, phương pháp lên men chỉ chiếm phần rất nhỏ so với phương pháp tổng hợp.

b) Phương pháp tổng hợp

* Hidrat hoá etilen :



* Khử andehit axetic :



Trừ etanol dùng làm rượu uống, với tất cả mục đích sử dụng khác người ta dùng ancol $\approx 96^\circ$, 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 C₂H₅ONa, 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.

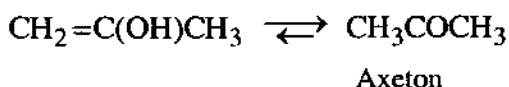
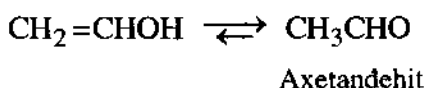
Etanol được sử dụng với số lượng lớn để chế rượu các loại, ngoài ra còn làm dung môi trong y học, trong mỹ phẩm, trong hương liệu cũng như trong công nghệ tổng hợp hữu cơ như ete, este, cao su, v.v...

3. Ancol không no

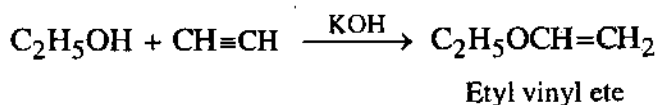
a) Enol

Khi nhóm hidroxi 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.

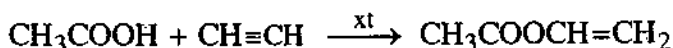
Thí dụ : Enol đơn giản nhất là etenol (ancol vinylic) đồng phân hoá thành axetandehit, còn prop-1-en-2-ol thành axeton.



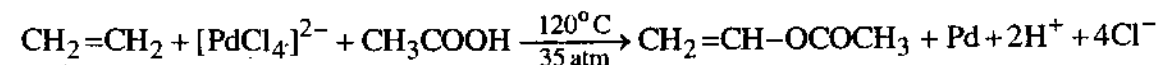
Hiện tượng đồng phân hoá giữa enol và hợp chất cacbonyl là hiện tượng tautome hoá. Ngược với các enol, các enolat kim loại cũng như các ete và este của chúng khá bền vững. Etyl vinyl ete được điều chế bằng cách cho ancol tác dụng với axetilen có mặt kiềm hoặc axit.



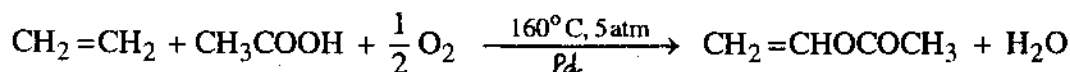
Để điều chế vinyl axetat có thể đi từ axit axetic và axetilen



Phương pháp hiện đại để điều chế vinyl axetat là oxi hoá etilen trong axit axetic. Theo phương pháp tương lỏng :



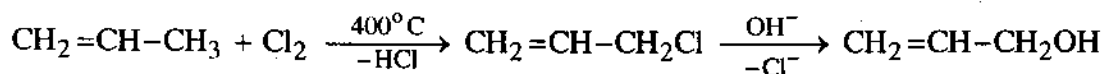
Theo phương pháp tương khí, phản ứng thực hiện ở nhiệt độ 160°C và áp suất 5 atm, có chất xúc tác paladi trên chất mang



b) Ancol anlylic, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$

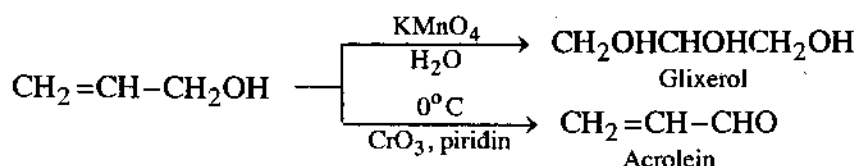
Ancol anlylic là chất đơn giản nhất trong các ancol không no có nhóm hidroxi không liên kết trực tiếp với cacbon chứa nối đôi.

Trong công nghiệp, người ta điều chế ancol anlylic bằng cách thủy phân anlyl clorua thu được khi clo hoá propilen ở nhiệt độ cao khoảng 400°C.

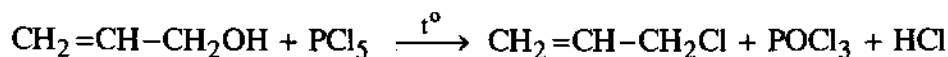


Ancol anlylic

Tính chất hoá học của ancol anlylic vừa bao gồm cả tính chất của liên kết đôi và tính chất của nhóm hidroxi, 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 tùy thuộc vào chất oxi hoá.



Ancol anlylic tác dụng với PCl_5 , PBr_3 tạo dẫn xuất anlyl clorua.



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.

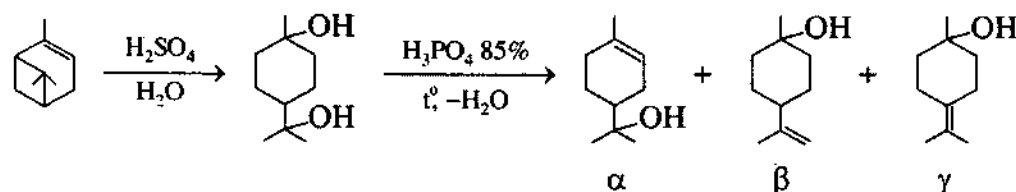
a) Hợp chất có tên bombicol là một loại ancol không no, được tách ra từ con ngài cái của bướm, tằm. Chất này có tác dụng dẫn dụ bướm đực thậm chí ở khoảng cách rất xa.

Bombicol có cấu tạo :



198/18

b) Teepineol có mùi hoa tử đinh hương, gồm ba đồng phân cấu tạo được điều chế từ α -pinen, ứng dụng trong mỹ phẩm và trong công nghiệp tuyển lựa quặng. Chúng được điều chế theo sơ đồ sau :

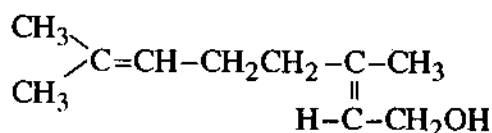


α -pinen

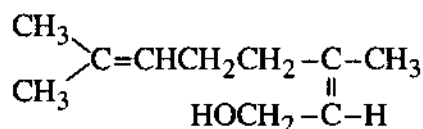
Teepineol

Teepineol sôi ở $215^\circ\text{C} / 760 \text{ mmHg}$, $d_4^{20} = 0,935$.

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*.



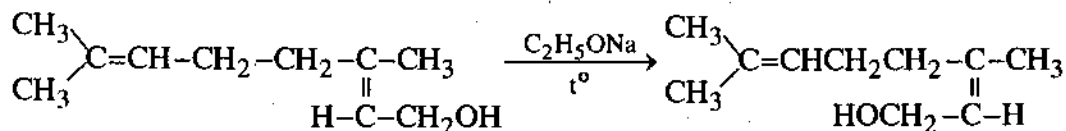
Geraniol



Nerol

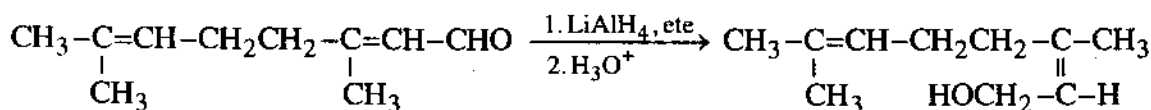
Geraniol có $t_s = 229^\circ\text{C}$ ở 760 mmHg , $d_4^{20} = 1,462$.

Nerol được sản xuất bằng cách đồng phân hoá geraniol, hoặc khử hoá xitral :



Geraniol

Nerol

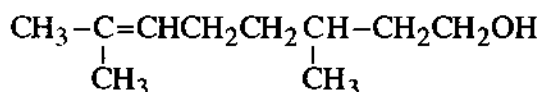


Xitral

Nerol

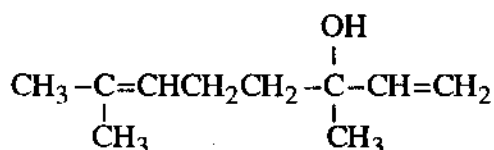
Nerol là chất lỏng có mùi hoa hồng nhưng, mùi thơm hơn geraniol, $t_s = 224^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,8813$, $n_D^{20} = 1,462$; được sử dụng trong công nghệ nước hoa, thực phẩm, xà phòng.

d) Xitronenlol có công thức cấu tạo như sau :

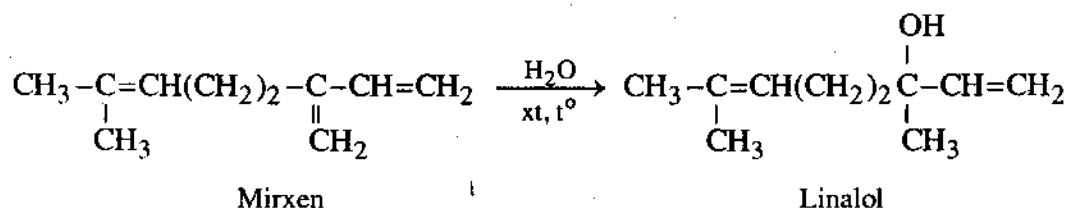


Xitrolenol là chất lỏng có mùi hoa hồng, $t_s = 118^\circ\text{C}$ ở 17 mmHg, $d_4^{20} = 0,855$, $n_D^{20} = 1,436$. Nó được tách ra từ tinh dầu sả và tinh dầu hoa hồng.

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 hidrat hoá mirxen.



Este của linalol với axit axetic là linalyl axetat, được dùng trong công nghệ nước hoa.

§2. POLIANCOL

I - ANKADIOL (GLICOL)

Điol là những hợp chất chứa hai nhóm hidroxi. Trong phân tử, nếu hai nhóm hidroxi dính vào một cacbon, ta có gem-điol. Gem-điol chỉ tồn tại trong dung dịch nước, khi phân lập chúng sẽ bị dehidrat hoá thành hợp chất cacbonyl. Nếu hai nhóm hidroxi dính vào hai cacbon liền nhau, ta có vic-điol hay 1,2-glicol, loại này quan trọng nhất.

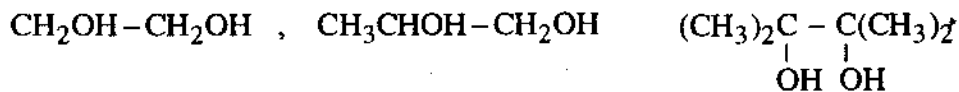
1. Danh pháp

a) Danh pháp thay thế

Tên của ankadiol được hình thành giống như tên của monoancol song cần thêm tiền tố chỉ độ bội đi- vào trước hậu tố -ol.

Thí dụ : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$
 Etan-1,2-điol Propan-1,2-điol

b) Danh pháp thường được IUPAC lưu dùng



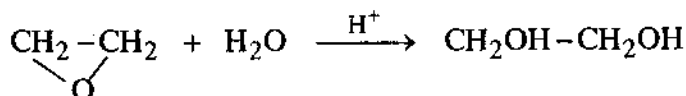
Etylen glicol

Propylen glicol

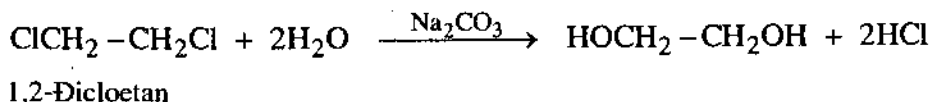
Pinacol

2. Phương pháp điều chế

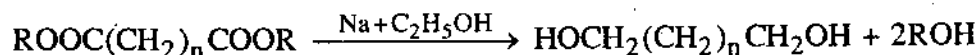
a) Thủy phân etilen oxit



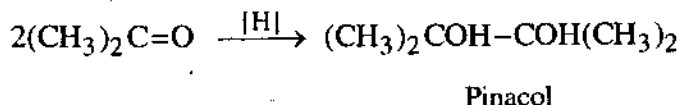
b) Thủy phân dẫn xuất 1,2-dihalogen



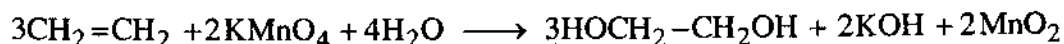
c) Khử este của axit dicarboxylic (phương pháp Buvon-Bläng)



d) Ngưng tụ pinacol



e) Oxi hoá anken



3. Tính chất vật lí

Các ankadiol là những chất lỏng sánh, tan nhiều trong nước, có nhiệt độ sôi cao và tỉ khối lớn hơn monoancol. Các ankadiol có nhiệt độ đóng băng thấp nên được dùng làm chất chống đông.

Bảng X-4. Một số hằng số vật lí của các diol quan trọng

Công thức	Tên gọi	$t_{nc}, ^\circ C$	$t_s, ^\circ C$ (ở 760 mmHg)	d_4^{20}
CH_2OHCH_2OH	Etan-1,2-diol	- 17,4	197,2	1,1155
$CH_3CHOHCH_2OH$	Propan-1,2-diol	-	189	1,040
$HOCH_2CH_2CH_2OH$	Propan-1,3-diol	-	214	1,0526
$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	Butan-1,4-diol	16	230	1,020
$(CH_3)_2COH-COH(CH_3)_2$	2,3-Dimetylbutan-2,3-diol	38	172	0,9672
$trans-C_6H_{10}(OH)_2$	<i>trans</i> -Xiclohexan-1,2-diol	104,0	236	-
$cis-C_6H_{10}(OH)_2$	<i>cis</i> -Xiclohexan-1,2-diol	98,0	225	-

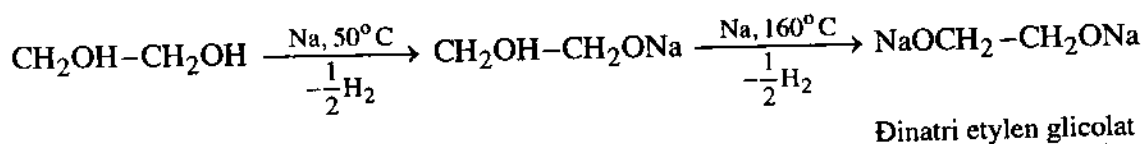
4. Tính chất hoá học

Tính chất hoá học của ankadiol chủ yếu do hai nhóm hidroxi quyết định. Các nhóm hidroxi tham gia phản ứng giống như monoancol, ngoài ra 1,2-diol còn tham gia những phản ứng riêng.

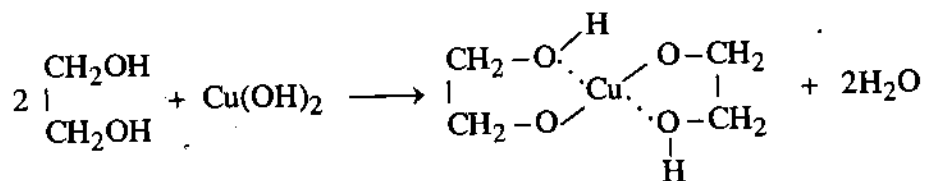
a) Phản ứng thế ở nhóm OH

Các glicol có tính axit mạnh hơn monoancol vì ảnh hưởng hiệu ứng cảm ứng âm của nhóm hidroxi bên cạnh.

- Phản ứng với natri kim loại :



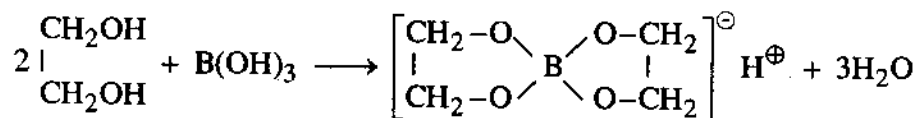
- Phản ứng tạo phức với $Cu(OH)_2$:



Đồng (II) etylen glicolat

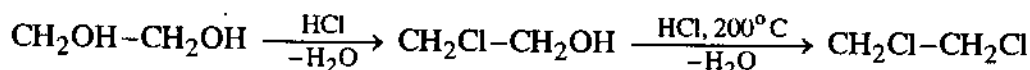
Phức chất đồng (II) etylen glicolat tan trong nước cho dung dịch màu xanh đậm. Phản ứng này dùng để nhận biết 1,2-diol.

- Phản ứng với H_3BO_3 :



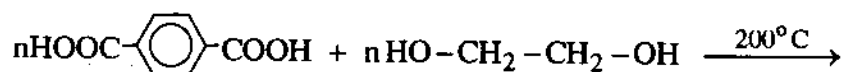
Phản ứng này dùng để nhận biết các vic-diol có cấu hình *cis*, phức này có tính axit mạnh.

- Phản ứng với axit tạo este vô cơ và hữu cơ :

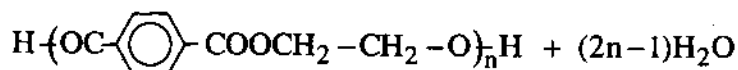


Phản ứng este hoá glicol có thể tạo ra monoeste hoặc dieste. Tùy theo tỉ lệ giữa glicol và axit cacboxylic sẽ thu được sản phẩm nào đó ưu tiên hơn.

Khi đun etylen glicol với axit terephthalic, ta thu được polieste mạch dài có tên là poli(etylen terephthalat), được dùng chế tạo sợi tổng hợp :



Axit terephthalic

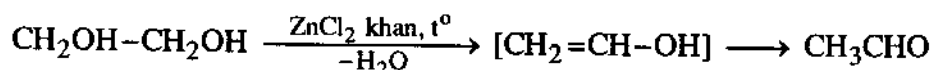


Poli(etylen terephthalat)

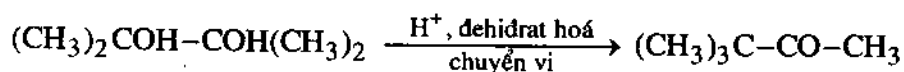
Hoặc từ glicol có thể điều chế các polieste khác, được dùng làm chất dẻo và sợi tổng hợp.

- Phản ứng dehidrat hoá :

Cho glicol tác dụng với tác nhân dehidrat hoá như H_2SO_4 hoặc $ZnCl_2$ sẽ xảy ra phản ứng tách nước tạo hợp chất cacbonyl



Đối với pinacol, dehidrat hoá kèm theo chuyển vị tạo pinacolon

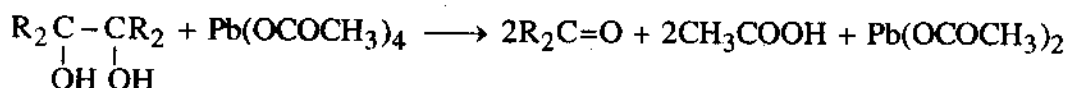
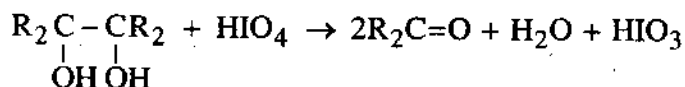


Pinacol

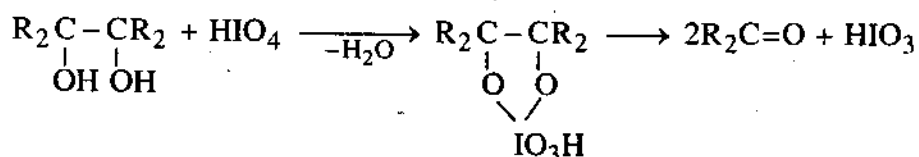
Pinacolon

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 hidroxi sẽ bị đứt ra tạo thành hợp chất cacbonyl.

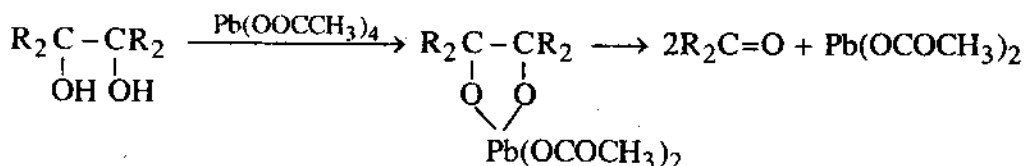


Những phản ứng trên được dùng để xác định cấu hình của 1,2-glicol. Theo quan điểm hiện nay, phản ứng oxi hoá glicol bằng HIO_4 xảy ra qua một este periodat vòng :



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 $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ có nguồn gốc từ glicol.

Phản ứng với chì tetraaxetat cũng xảy ra theo cơ chế vòng :



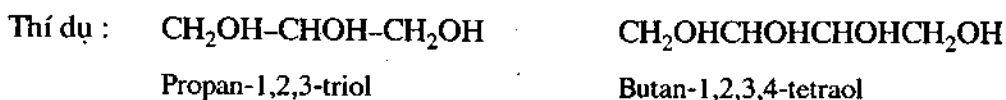
II - ANKATRIOL VÀ CÁC POLIOL KHÁC

Hầu hết các polioli quan trọng đều là vic-polioli.

1. Danh pháp

a) Danh pháp thay thế

Tên của polioli được hình thành giống như tên của ankadioli.



19.06
219.018

b) Danh pháp thường được IUPAC lưu dùng

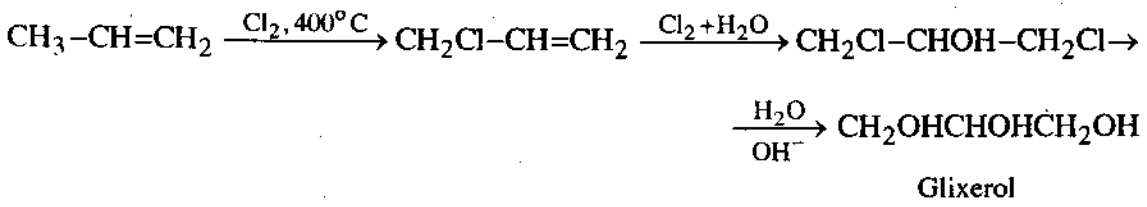


2. Glixerol

a) Phương pháp điều chế

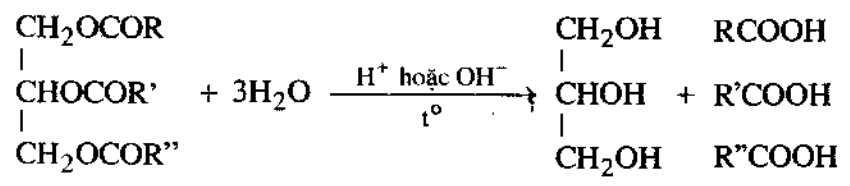
- Tổng hợp từ propilen :

Ngày nay, lượng lớn glixerol trên thế giới được tổng hợp từ propilen



- Thủy 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.



b) Tính chất vật lí

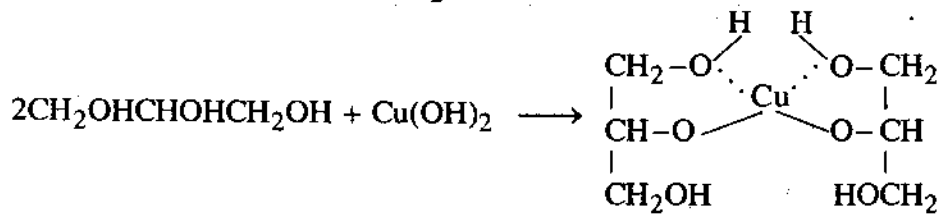
Glixerol là chất lỏng sánh, không màu, có vị ngọt, nhiệt độ sôi 290°C và nhiệt độ nóng chảy 17°C, nó được dùng làm chất chống đông rất tốt.

c) Tính chất hoá học

- Phản ứng với kim loại :

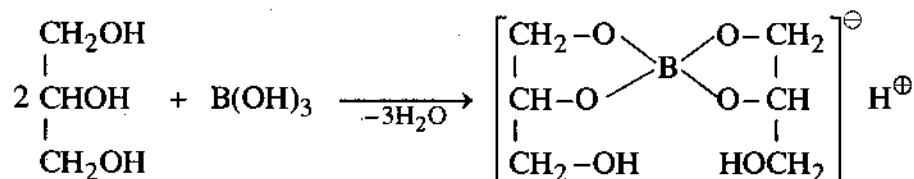
Tương tự như etylen glicol, glixerol phản ứng với kim loại kiềm giải phóng hidro.

- Phản ứng tạo phức với Cu(OH)₂ :



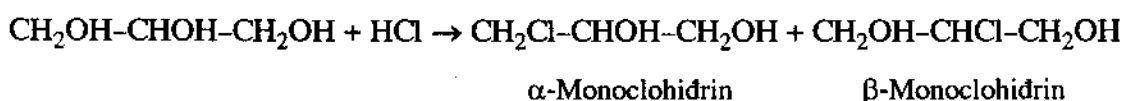
Đồng (II) glixerat

- Phản ứng tạo phức với B(OH)₃ :

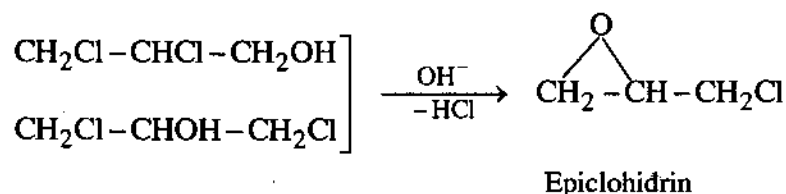


- Phản ứng tạo este vô cơ và este hữu cơ :

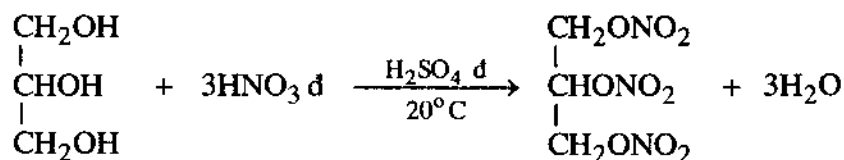
Glixerol phản ứng với HCl có thể tạo ra hỗn hợp hai monoclohidrin, trong đó đồng phân α nhiều hơn đồng phân β .



Các diclohidrin có thể tác dụng với kiềm tạo epiclohidrin.

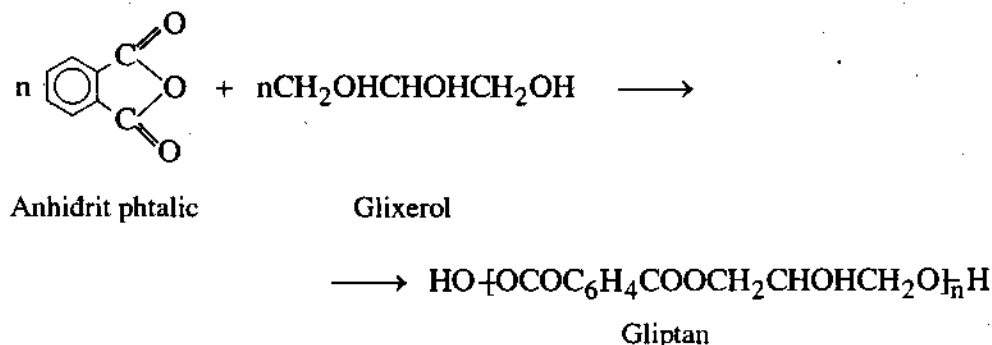


Có ý nghĩa quan trọng là phản ứng este hoá của glixerol với axit nitric, sản phẩm được gọi glixerol trinitrat.



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 diamit.

Glixerol tác dụng với anhidrit phtalic tạo thành polieste có tên là nhựa gliptan :

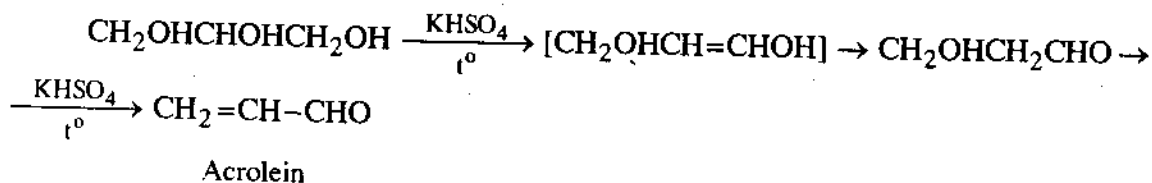


06
18/01

Polime này rất bền, có ứng dụng trong công nghiệp chế tạo sơn tổng hợp, loại sơn này được gọi là sơn ankit.

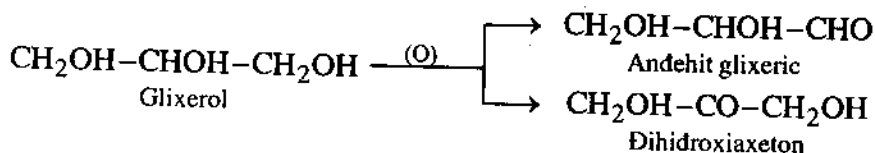
- Phản ứng dehidrat hoá :

Đun nóng ancol với chất hút nước như KHSO_4 , MgSO_4 khan, v.v... tạo thành hợp chất cacbonyl.



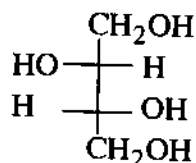
- Phản ứng oxi hoá :

Nếu oxi hoá glixerol bằng các chất oxi hoá như hidro peroxit và oxit sắt từ, brom và natri cacbonat, v.v... thì thu được hỗn hợp andehit glixeric và dihidroxiaxeton.

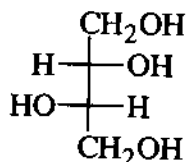


3. Các poliancol khác

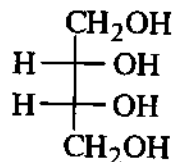
a) *Eritritol* (butan-1,2,3,4-tetraol) có một cặp đồng phân đối quang và một cặp mezo.



D-Eritritol



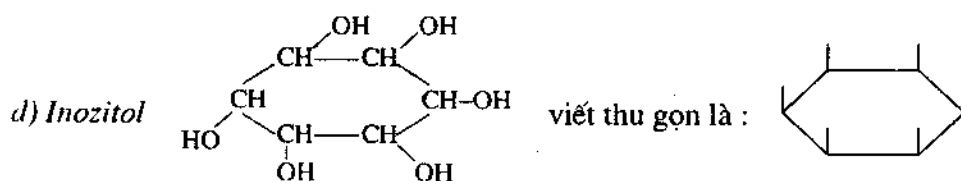
L-Eritritol



Mezoeritritol

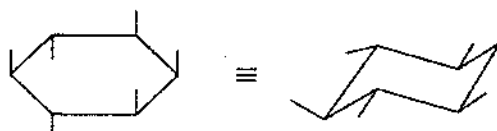
b) *Pentitol*, $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHOHCHOHCH}_2\text{OH}$ có 4 đồng phân không gian đều là những chất rắn, có vị ngọt. Andonitol và D-Arabitol có trong tự nhiên.

c) *Hexitol*, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ 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-iditol.



tên khoa học là 1,2,3,4,5,6-hexahydroxyciclohexan.

Có 9 đồng phân cấu hình, trong đó có *myo*-inozitol có tác dụng tăng lực :



§3. PHENOL

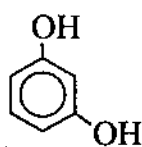
Phenol là những hợp chất hữu cơ có một hay nhiều nhóm hidroxi đính trực tiếp vào nguyên tử cacbon của vòng thơm. Chất tiêu biểu là C_6H_5OH có tên là phenol.

I - DANH PHÁP

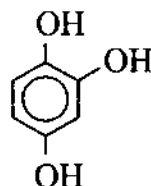
1. Danh pháp thay thế

Tên của các phenol xuất phát từ tên của hidrua nền là hidrocarbon thơm, có hậu tố -ol cùng với tiền tố chỉ độ bội và chỉ vị trí của nhóm OH, nếu cần thiết.

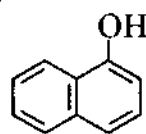
Thí dụ :



Benzen-1,3-diol

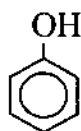


Benzen-1,2,4-triol

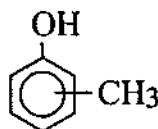


Naphtalen-1-ol

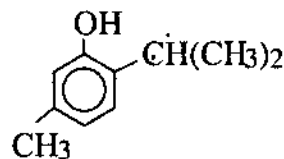
2. Danh pháp thường được IUPAC lưu dùng



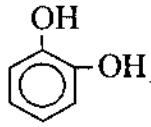
Phenol
(benzenol)



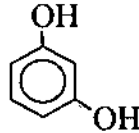
o-, *m*-, và *p*-Crezol
(các metylphenol)



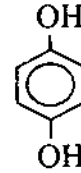
Thimol
(2-isopropyl-5-metylphenol)



Pirocatechol
(benzen-1, 2-điol)



Resoxinol
(benzen-1,3-điol)



Hidroquinon
(benzen-1,4-điol)

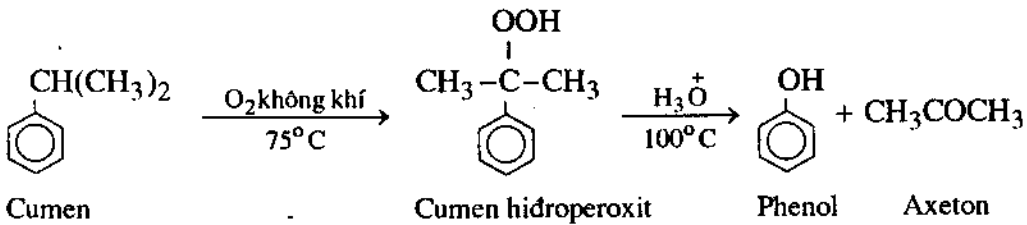
Gốc C_6H_5O- được gọi là phenoxi.

II - PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

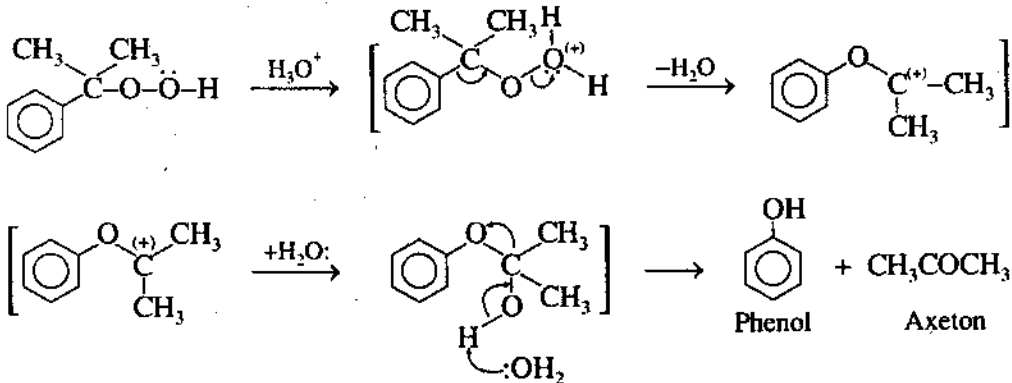
1. Điều chế phenol trong công nghiệp

a) Oxi hoá cumen

Cumen phản ứng với oxi không khí ở nhiệt độ cao sẽ tạo thành cumen hidroperoxit, sau đó cho phản ứng tiếp với axit tạo thành phenol và axeton. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau :



Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc :



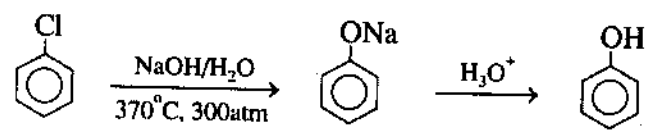
Điều chế phenol theo phương pháp này rất có lợi, vì ngoài phenol còn thu được axeton có rất nhiều ứng dụng.

b) Tách chiết từ nhựa than mỏ

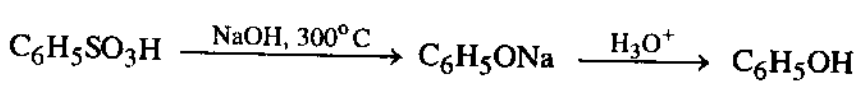
Chung cất nhựa than mỏ, phân đoạn có chứa nhiều phenol là dầu trung sôi ở $170 - 230^\circ\text{C}$. Người ta chế hoá dầu trung bằng dung dịch NaOH để chuyển phenol thành dạng phenolat tan trong nước, sau đó dùng CO_2 để đẩy phenol ra.

c) Thủy phân dẫn xuất halogen

Trong công nghiệp, ngoài những phương pháp điều chế phenol như trên, còn có thể điều chế bằng cách thủy phân clobenzen bằng dung dịch NaOH đậm đặc, ở áp suất cao và nhiệt độ cao :

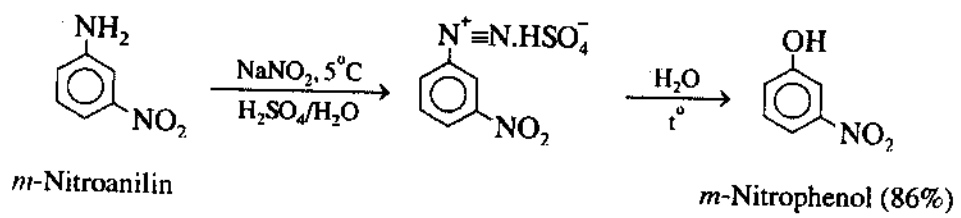


d) Đun nóng chảy muối natri benzensunfonat



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 diazoni, sau đó thực hiện phản ứng với hơi nước. Phản ứng đạt hiệu suất khá cao.



III - TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Cấu trúc phân tử

Phân tử phenol nằm trên mặt phẳng, với góc liên kết $\widehat{\text{C}-\text{O}-\text{H}}$ bằng 109° , gần bằng góc tứ diện và không khác nhiều so với góc $\widehat{\text{C}-\text{O}-\text{H}}$ 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 :

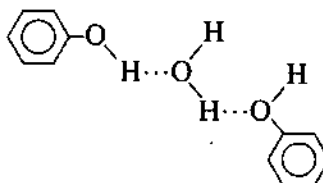
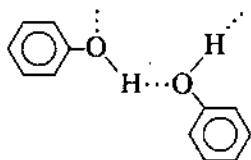


2. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy

Các phenol là những chất rắn ở nhiệt độ thường, trừ *m*-crezól.

Phenol đơn giản nhất là C_6H_5OH nóng chảy ở $43^\circ C$, sôi ở $182^\circ C$. Để ngoài không khí phenol bị chảy rữa do tạo thành hidrat nóng chảy ở $18^\circ C$. Các phenol đều có nhiệt độ sôi cao.

Do có nhóm OH nên phenol có thể tạo liên kết hidro giữa các phân tử và tạo liên kết hidro 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 hidro giữa các phân tử phenol

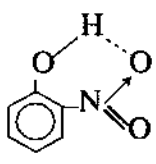
Liên kết hidro giữa phenol và nước

Tuy tạo được liên kết hidro 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 $\sim 9,95$ g/100g H_2O . Khi đun nóng đến $70^\circ C$ thì độ tan đạt tới vô hạn.

Bảng X-5. Hằng số vật lý của một số phenol

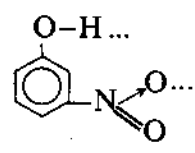
Công thức	$t_{nc}, ^\circ C$	$t_s, ^\circ C$	Độ tan (g/100g H_2O)	pK_a (ở $25^\circ C$)
$p-O_2NC_6H_4OH$	115	279	1,7	7,15
$o-O_2NC_6H_4OH$	97	214	0,2	7,17
$m-O_2NC_6H_4OH$	45	216	1,4	8,28
$p-IC_6H_4OH$	94	-	1,4	9,30
$p-BrC_6H_4OH$	66	238	-	9,35
$p-ClC_6H_4OH$	43	220	2,7	9,38
C_6H_5OH	43	182	9,95	9,89
$p-CH_3C_6H_4OH$	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 hidro liên phân tử, còn đồng phân *ortho* có liên kết hidro nội phân tử.



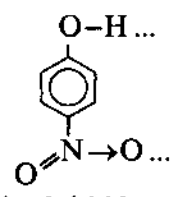
Liên kết hidro
nội phân tử

$t_{nc}, ^\circ C:$ 45,7
 $t_s, ^\circ C:$ 214,5



Liên kết hidro
liên phân tử

97
194



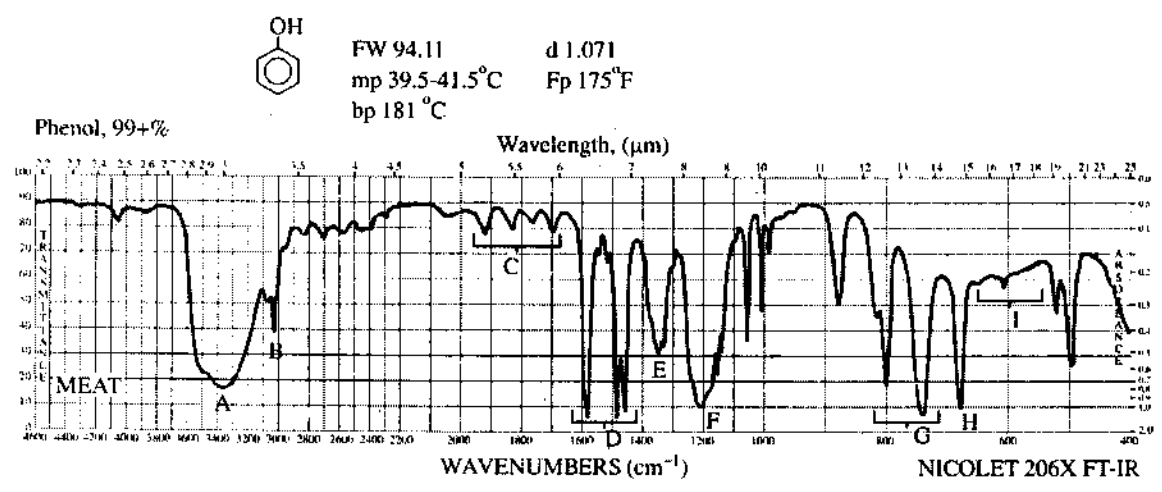
Liên kết hidro
liên phân tử

115
279

3. Tính chất phổ

a) Phổ hồng ngoại (IR)

Nhóm hidroxi của phenol hấp thụ tia hồng ngoại trong vùng từ $3610 - 3600 \text{ cm}^{-1}$. Khi có liên kết hidro, dao động hoá trị của nhóm hidroxi hấp thụ ở vùng nhỏ hơn từ $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, song pic có cường độ mạnh và rộng. Dao động hoá trị của liên kết C-O xuất hiện trong vùng từ $1200 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ (xem hình X.3).



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 hidro liên phân tử 3373 cm^{-1}
- B ν_{C-H} thơm 3045 cm^{-1}
- C Vùng hoạ âm $2000 - 1667 \text{ cm}^{-1}$
- D $\nu_{C=C}$ vòng benzen $1595, 1499, 1470 \text{ cm}^{-1}$
- E ν_{O-H} đồng mặt phẳng 1360 cm^{-1}
- F ν_{C-O} 1224 cm^{-1}
- G γ_{C-H} thơm $810, 752 \text{ cm}^{-1}$

b) Phổ tử ngoại

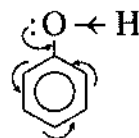
Nhờ có sự liên hợp n- π giữa cặp electron tự do của nhóm OH và vòng thơm, nên phổ tử ngoại của phenol có cực đại hấp thụ ở 210 nm và 270 nm, lớn hơn so với cực đại tương ứng của benzen là 200 nm và 260 nm.

c) Phổ cộng hưởng từ proton

Proton trong nhóm hiđroxi của phenol cộng hưởng trong vùng $\delta = 4 - 12$ ppm, dịch chuyển về trường yếu hơn so với proton của ancol.

IV - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

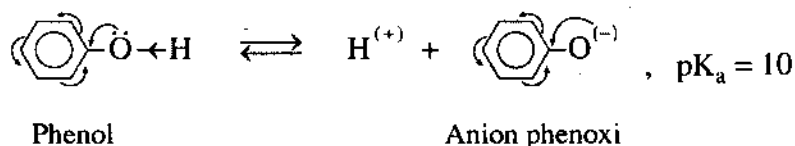
Do trong phân tử phenol có sự liên hợp $n \rightarrow \pi$ làm tăng sự phân cực của nhóm hiđroxi, đồng thời làm giảm sự phân cực của liên kết C-O và tăng mật độ electron trong vòng benzen đặc biệt tại các vị trí *ortho* và *para*. Với nguyên nhân trên những phản ứng làm đứt đi liên kết O-H xảy ra dễ dàng, trái lại phản ứng đứt liên kết C-O lại khó khăn do liên kết C-O bị ngấn 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 : $pK_a(\text{CH}_3\text{OH}) = 16$, $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,8$ và $pK_a(\text{phenol}) = 10$.



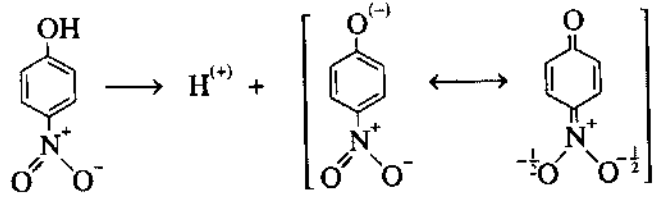
Sở dĩ tính axit của phenol lớn hơn ancol là do ảnh hưởng của vòng benzen nên độ phân cực của nhóm OH trong phenol lớn hơn trong ancol. Mặt khác, tính ổn định của anion phenolat bền hơn so với anion ancolat.

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.

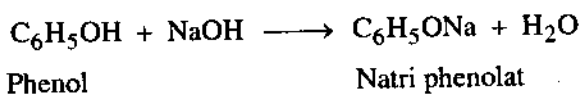
Bảng X.6. Sự phụ thuộc của tính axit vào vị trí các nhóm thế của phenol

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 ₃ O	9,98	9,65	10,21
CN	-	-	7,95
NO ₂	7,17	8,28	7,15

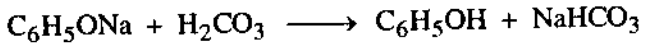
Cả ba đồng phân *o*, *m*, *p*-nitrophenol đều có tính axit cao hơn phenol, trong đó *p*-nitrophenol có tính axit cao nhất do điện tích âm ở anion phenolat được giải tỏa nhờ có hiệu ứng $-I$ và $-C$ của nhóm NO₂.



Phenol không những tác dụng được với natri, mà còn tác dụng với NaOH tạo muối natri phenolat tan trong nước



Anion phenolat là một bazơ yếu, nên có khả năng tác dụng được với H₂CO₃ là axit mạnh hơn phenol, $pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5$.



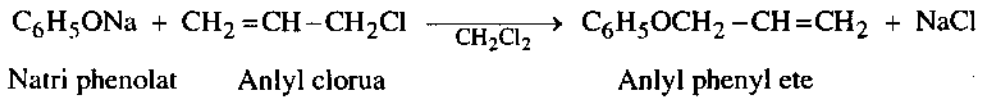
Phenol không tác dụng với natri bicacbonat vì natri bicacbonat là một bazơ yếu không thể tác dụng với axit yếu.

Tính axit của phenol còn biểu hiện ở phản ứng với FeCl₃ để tạo phức có màu tím đậm $[\text{Fe}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6]\text{Cl}_3$.

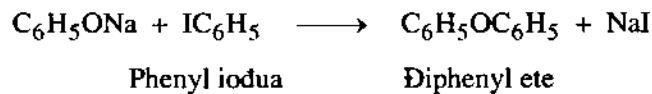
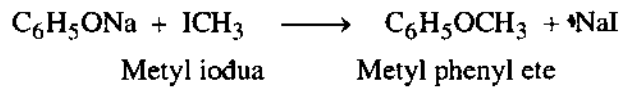
b) Phản ứng ete hoá

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 :

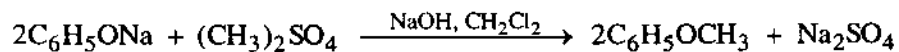


Hoặc có thể cho phenolat tác dụng với dẫn xuất của iot :



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 $\text{S}_\text{N}1$ hoặc $\text{S}_\text{N}2$ mà theo cơ chế aryl (tách - cộng).

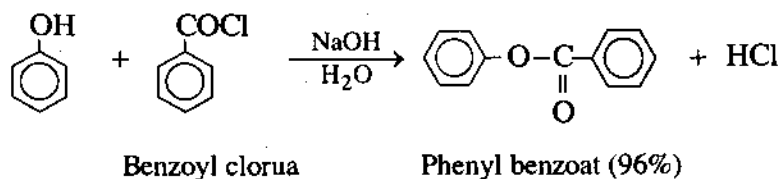
Có thể điều chế metyl phenyl ete bằng cách cho phenol tác dụng với dimetyl sunfat trong môi trường kiềm :



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 anhidrit axit hoặc clorua axit cho tác dụng với phenol trong môi trường bazơ (NaOH hoặc piridin).

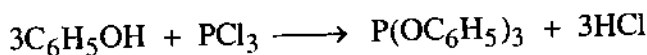
Thí dụ :



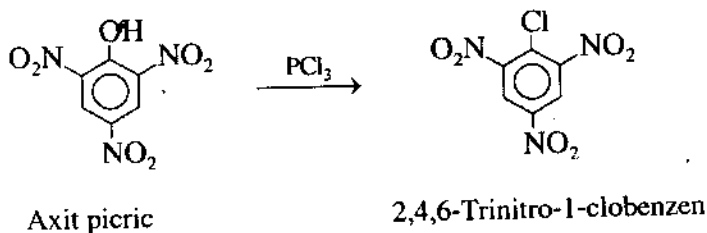
Clorua axit được dùng nhiều hơn anhidrit axit, đặc biệt dùng clorua axit thơm có nhiều thuận lợi vì este tạo thành ít tan và kết tinh tốt. Trong phản ứng este hoá có thể thay NaOH, KOH bằng piridin vì dùng piridin phản ứng xảy ra nhẹ nhàng và tránh được khả năng xà phòng hoá este.

d) Phản ứng thế nhóm OH

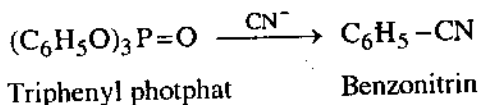
Liên kết C-O trong phenol chặt chẽ hơn C-O trong ancol rất nhiều, nên phenol không tác dụng với HX trừ khi trong nhân có nhóm hút electron. Với PCl₅ phenol có phản ứng, song hiệu suất rất thấp, còn với PCl₃, phenol chỉ tạo ra este của axit photphoro mà không tạo ra C₆H₅Cl :



Nếu trong phenol có nhiều nhóm hút electron thì có thể phản ứng với PCl₃ :



Ở dạng este với axit photphoric (C₆H₅O)₃P=O, liên kết C-O có thể được thay thế bằng liên kết C-N.

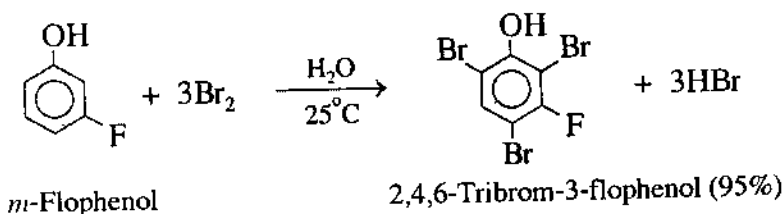


2. Các phản ứng thế nguyên tử hidro của vòng benzen

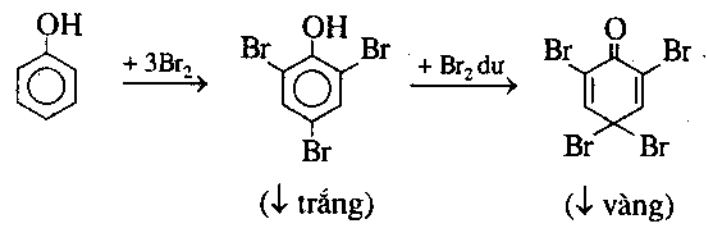
Do có nhóm OH đẩy electron (hiệu ứng +C) nên mật độ electron trong nhân tăng lên, đặc biệt ở các vị trí *ortho*, *para*, do đó các tác nhân là những cation hoặc phân tử trung hoà thiếu hụt electron dễ dàng tấn công vào trong nhân benzen. Phản ứng được gọi là phản ứng thế electrophin.

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 :

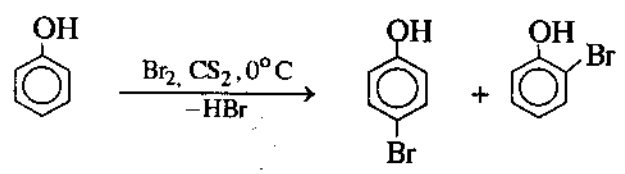


Còn khi phenol tác dụng với dung dịch brom bão hoà sẽ tạo ra 2,4,6-tribromphenol, nếu dư brom sẽ tạo 2,4,4,6-tetrabromcyclohexadienon.

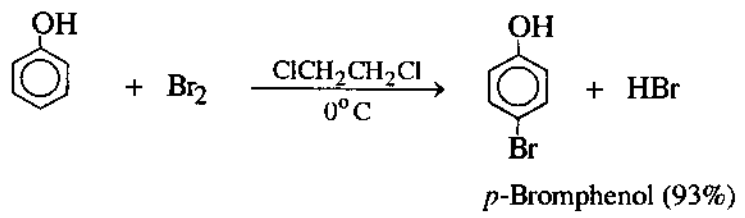


2,4,4,6-Tetrabromcyclohexadienon

Nếu brom hoá trong dung môi kém phân cực, như clorofom, carbon tetraclorea hoặc carbon disunfua sản phẩm sẽ tạo thành monobromphenol :

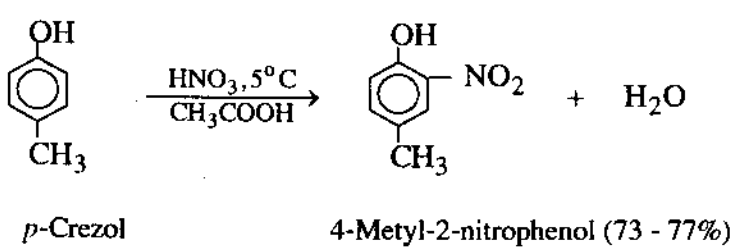
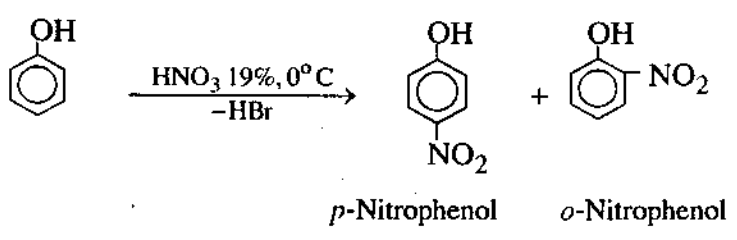


Brom hoá trong 1,2-dicloetan sẽ ưu tiên tạo sản phẩm *p*-bromphenol



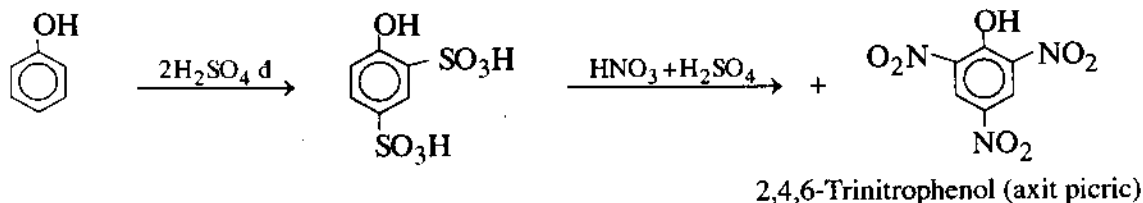
b) Phản ứng nitro hoá S_E(Ar)

Phản ứng nitro hoá phenol xảy ra trong điều kiện nhẹ nhàng hơn nitro hoá benzen. Phenol bị nitro hoá ngay ở lạnh bằng HNO₃ loãng (19%) tạo ra sản phẩm *o*- và *p*-nitrophenol.



Phản ứng nitro hoá phenol được chú ý nhất là phản ứng điều chế trinitrophenol (axit picric).

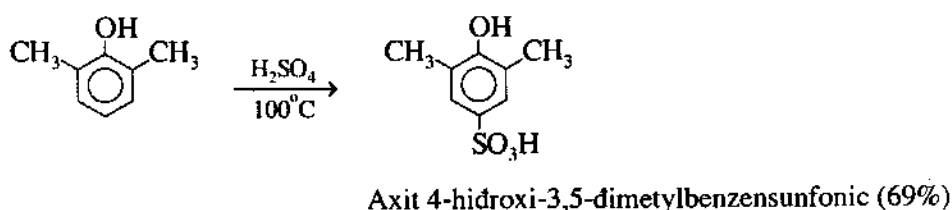
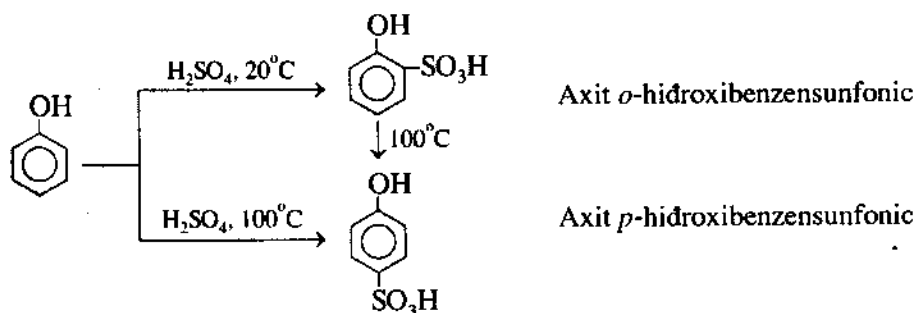
Axit nitric đặc rất dễ oxi hoá phenol nên tốt nhất là sunfo hoá phenol trước để tạo thành disunfoaxit, sau đó cho tác dụng với hỗn hợp HNO₃ + H₂SO₄d, khi đó cả hai nhóm sunfo được thay thế bằng nhóm nitro và gắn thêm một nhóm nitro nữa vào nhân :



c) Phản ứng sunfo hoá S_E (Ar)

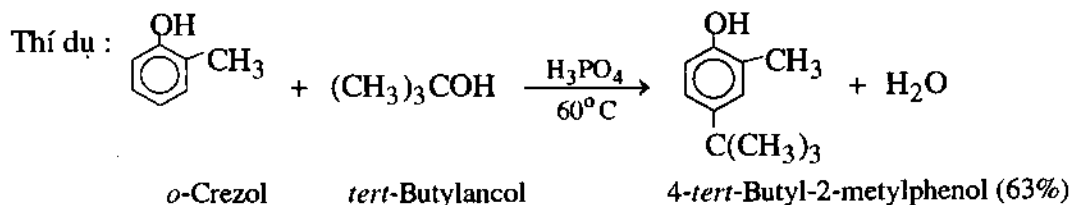
Phản ứng sunfo hoá phenol tiến hành dễ dàng, sản phẩm là đồng phân *ortho* hay *para*, tùy thuộc vào nhiệt độ. Thí dụ : ở nhiệt độ thường sẽ thu được đồng phân *ortho*, còn khi đun nóng đến 100°C thu được đồng phân *para*.

Thí dụ :

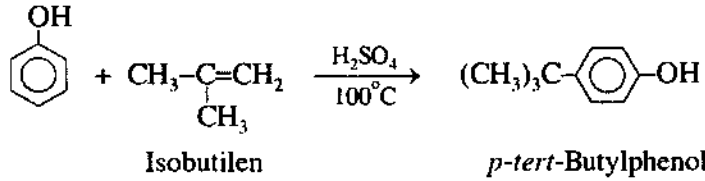


d) Phản ứng ankyl hoá S_E (Ar)

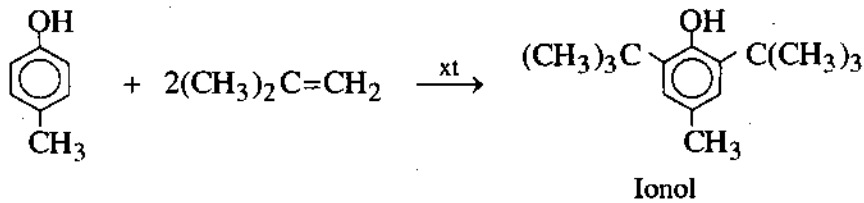
Phản ứng ankyl hoá phenol được thực hiện với ancol hoặc anken và có mặt axit làm xúc tác (không dùng AlCl₃ vì tạo ra muối không hoạt động ArOAlCl₂).



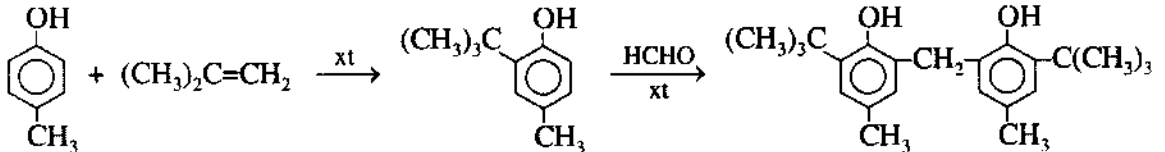
Phản ứng ankyli hoá bằng isoankan cũng xảy ra theo cơ chế $S_E(Ar)$.



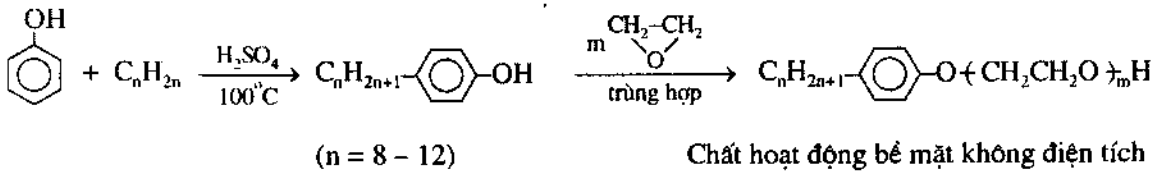
Phản ứng này có giá trị cao trong công nghiệp sơn và vecni, vì đây là nguyên liệu để ngưng tụ với fomandehit tạo polime tan trong dầu. Phản ứng ankyli hoá tạo ra hợp chất ionol làm chất ổn định cho vật liệu polime và dầu mỡ vì ionol có tác dụng chống lại sự phân huỷ oxi hoá và phân huỷ nhiệt.



Nhờ phản ứng ankyli hoá crezol mà ta có thể điều chế được chất ổn định chống oxi hoá là antioxidant-2246 trong công nghiệp.

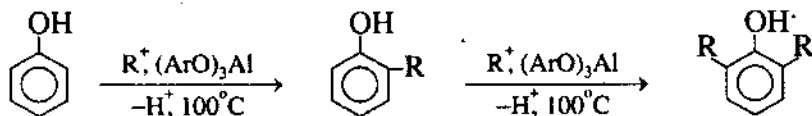


Ngoài ra, anken cao tham gia phản ứng ankyli hoá phenol để chế tạo chất hoạt động bề mặt không điện tích :

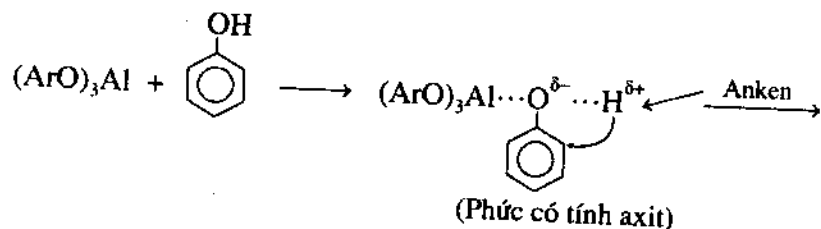


• Phương pháp orthoankyli hoá bằng anken

Nhờ xúc tác nhôm phenolat $(ArO)_3Al$ đưa cation ankyli vào vị trí *ortho* (ngay cả trường hợp vị trí *para* còn trống) tạo ra hỗn hợp mono và điankyliphenol :



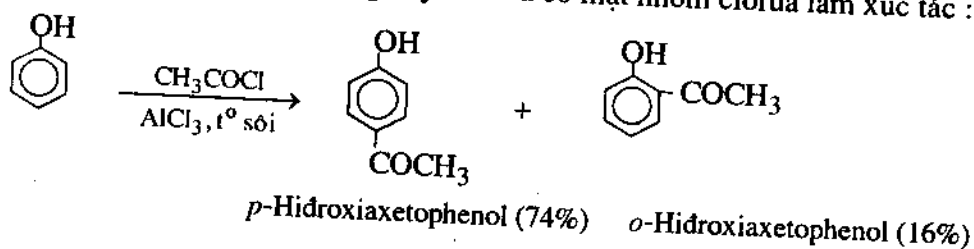
Cơ chế phản ứng ankylation nhờ xúc tác $(ArO)_3Al$ xảy ra như sau :



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.

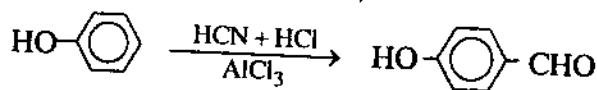
e) Phản ứng axyl hoá và fomyl hoá

- Phản ứng axyl hoá phenol bằng axyl clorua có mặt nhôm clorua làm xúc tác :

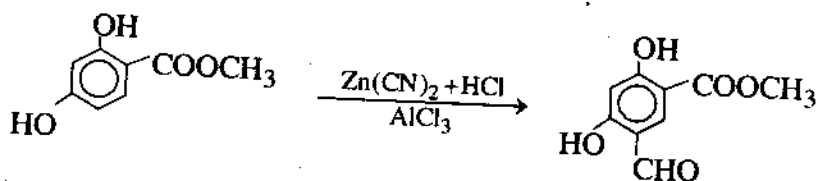


- Phản ứng fomyl hoá phenol là gắn nhóm $-\text{CH}=\text{O}$ vào nhân thơm của phenol theo các phương pháp sau :

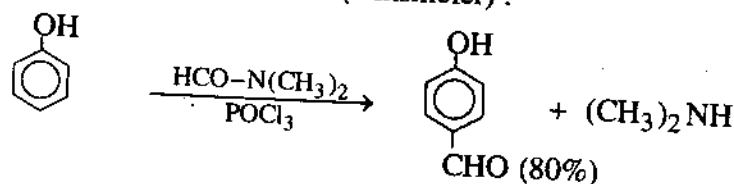
• Phương pháp Gatterman (Gattermann) :



• Phản ứng fomyl hoá theo Gatterman - Edman (phương pháp Gatterman cải tiến). Thay HCN bằng hỗn hợp $\text{Zn}(\text{CN})_2$ và HCl (độc hơn). Thí dụ :

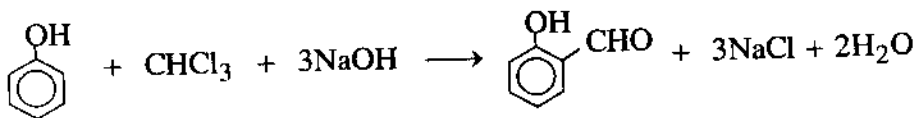


- Fomyl hoá phenol theo Vinsmaier (Vinsmeier) :



- Fomyl hoá theo Raimor - Timan (Reimer - Tiemann)

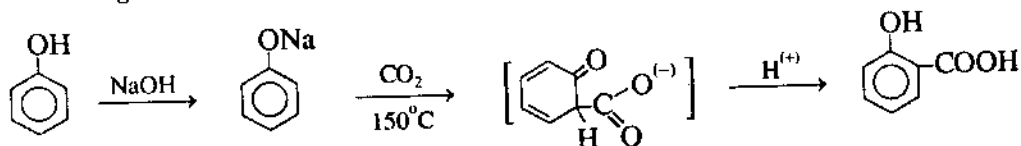
Mục đích là gắn nhóm $-\text{CH}=\text{O}$ vào vị trí *ortho* của phenol.



Phản ứng này có tạo một lượng nhỏ đồng phân *para*.

3. Một số phản ứng khác

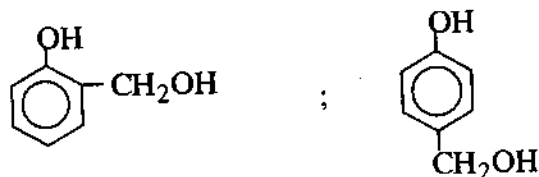
a) Phản ứng Konbe - Smit, tổng hợp axit salixylic



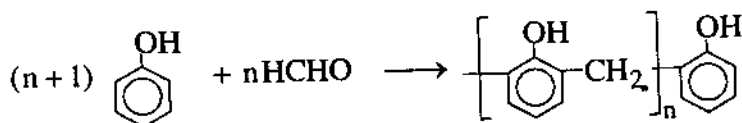
b) Phản ứng với fomandehit

Phenol tham gia phản ứng dễ dàng với fomandehit khi có axit hoặc bazơ làm xúc tác tạo thành hợp chất cao phân tử, được gọi là nhựa phenolfomandehit.

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 fomandehit (xúc tác bazơ) tạo ra các sản phẩm trung gian là ancol *o*- và *p*-hidroxibenzyllic :



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.

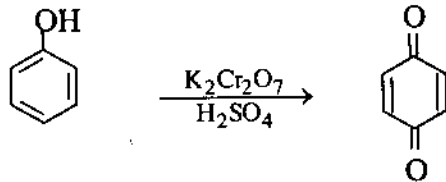
Nếu dùng dư fomandehit và xúc tác kiềm, phản ứng sẽ tạo thành nhựa rezol, có các nhóm metylol tự do ở vị trí 2 hoặc 4 so với nhóm OH.

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

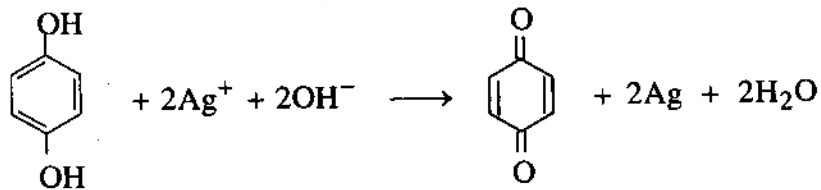
a) Phản ứng oxi hoá

Oxi hoá phenol bằng kali bicromat tạo thành 1,4-benzoquinon.



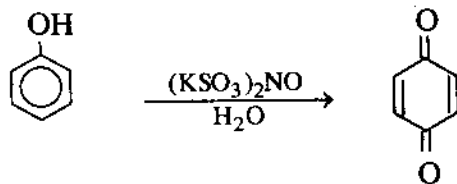
1,4-Benzoquinon (*p*-quinon)

Phản ứng oxi hoá được ứng dụng trong kĩ thuật ảnh, đó là phản ứng oxi hoá hidroquinon bằng ion Ag^+ để chuyển thành *p*-benzoquinon :



Cũng như hidroquinon, catechol cũng bị oxi hoá cho 1,2-benzoquinon.

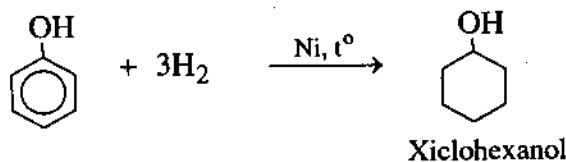
Ngày nay, người ta hay dùng chất oxi hoá là nitrozo đikalisunfat $(\text{KSO}_3)_2\text{NO}$. Ưu điểm của loại chất oxi hoá này là phản ứng xảy ra trong điều kiện êm dịu, song vẫn đạt hiệu suất cao.



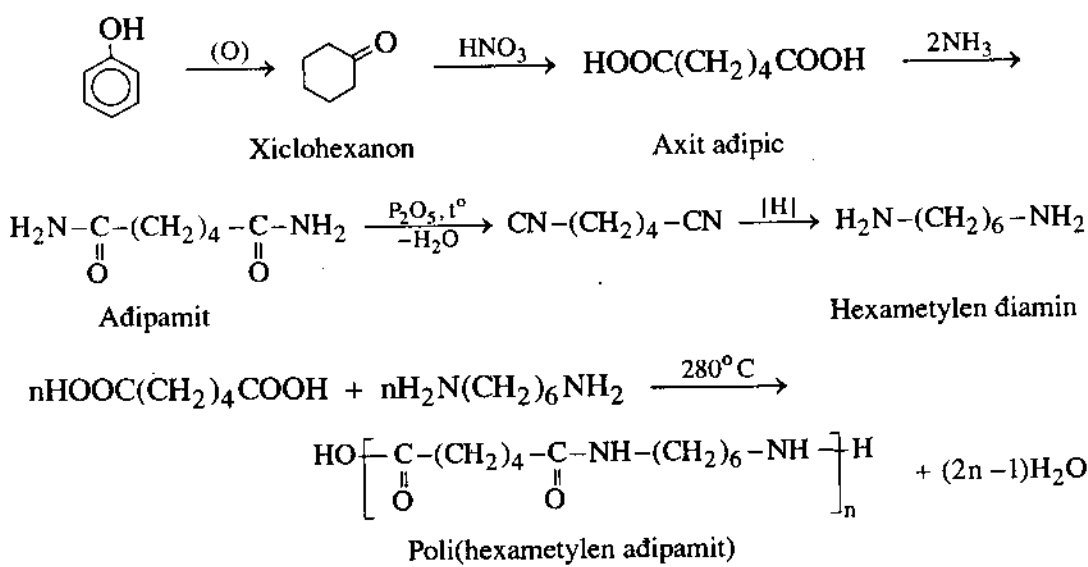
(Hiệu suất 79%)

b) Phản ứng khử

Giống như benzen, phenol cũng có thể bị khử tạo thành xiclohexanol :



Phản ứng này được ứng dụng để điều chế nilon-6,6 theo sơ đồ :

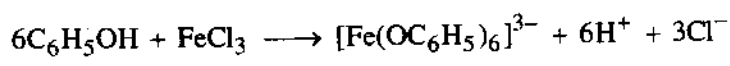


V - CHẤT TIÊU BIỂU

1. Phenol, C₆H₅OH

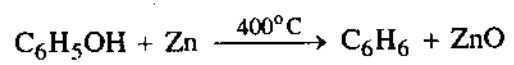
Phenol lần đầu tiên được tách ra vào năm 1832 từ nhựa than đá, phenol nóng chảy ở 41°C, sôi ở 181°C, $d_4^{20} = 1,072$. Ở dạng nguyên chất, phenol có thể làm bỏng da, có tính sát trùng, nhưng không được sử dụng làm chất sát trùng.

Phản ứng màu đặc trưng của phenol là tạo phức màu xanh tím với dung dịch FeCl₃ :



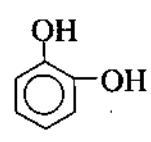
Đây là một phản ứng để nhận biết phenol.

Khi đun nóng phenol với bột kẽm tạo thành benzen :

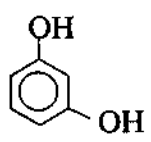


2. Diphenol (benzendiol)

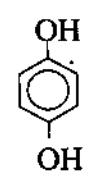
Diphenol có ba đồng phân cấu tạo :



Pirocatechol
(benzen-1,2-di-ol)

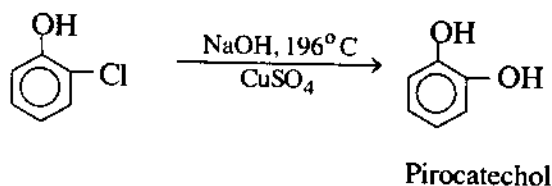


Resoxinol
(benzen-1,3-di-ol)

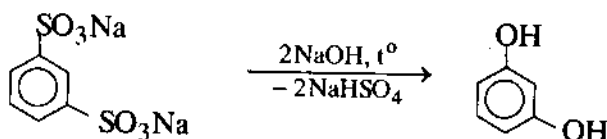


Hydroquinon
(benzen-1,4-di-ol)

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 :

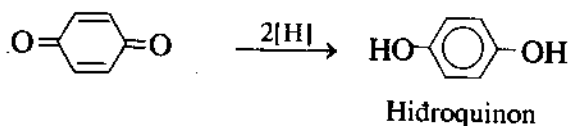


Resoxinol được điều chế bằng cách đun nóng chảy natri *m*-benzendisunfonat.



Resoxinol có nhiều ứng dụng để điều chế các loại nhựa như nhựa resoxinofomandehit, nhựa trao đổi ion. Ngoài ra resoxinol còn được dùng làm chất sát trùng và làm nguyên liệu trong sản xuất dược phẩm.

Hidroquinon có thể điều chế bằng cách khử *p*-benzoquinon.



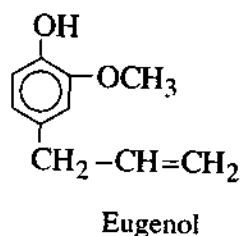
Hidroquinon được dùng làm chất ức chế trong phản ứng trùng hợp và làm chất hiện hình trong nhiếp ảnh.

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.

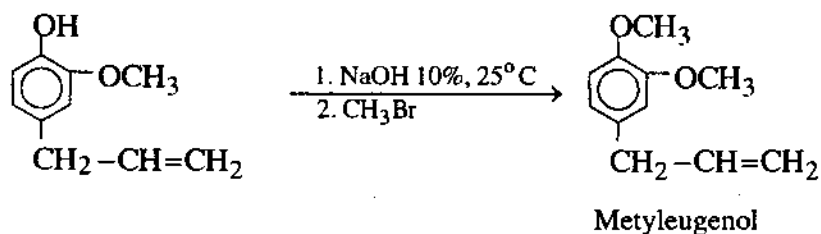
a) Eugenol, [2-metoxi-4-(prop-2-en-1-yl)phenol]

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 :

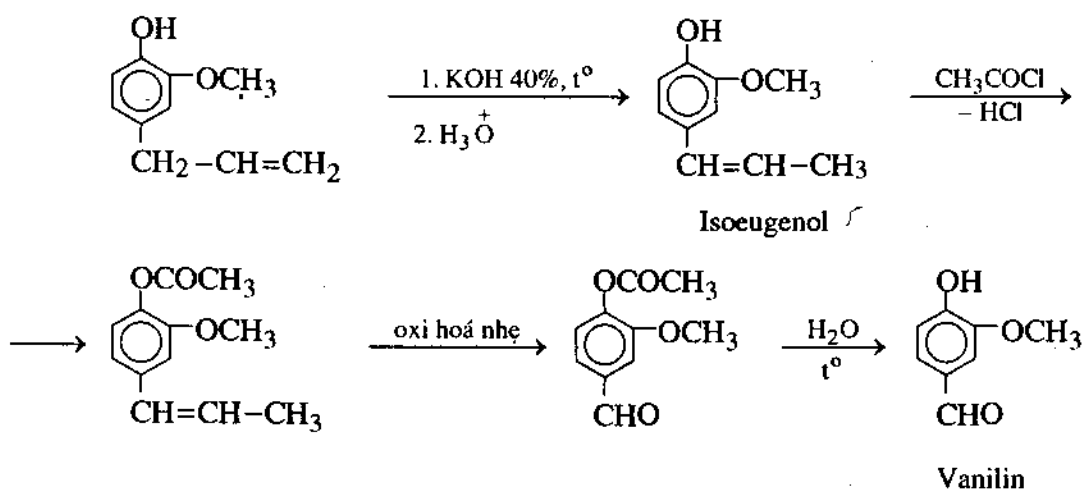


Từ eugenol có thể điều chế các chất có ứng dụng rộng rãi trong nông nghiệp và đời sống.

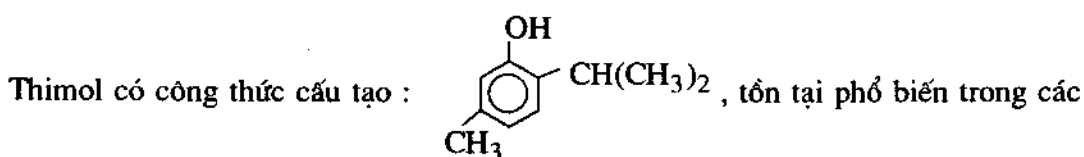
Thí dụ : Từ eugenol có thể điều chế ra metyleugenol làm chất dẫn dụ ruồi vàng hại cam



Hoặc từ eugenol có thể điều chế vanilin làm hương liệu cho bánh kẹo.

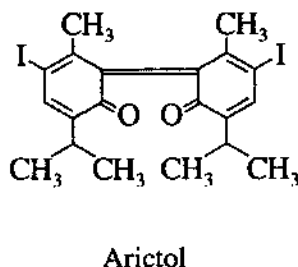


b) Thimol, (2-isopropyl-5-methylphenol)



tinh dầu, được tách ra bằng dung môi *m*-crezyl isopropyl ete.

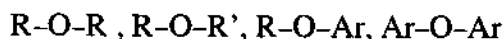
Thimol cũng như eugenol được sử dụng làm thuốc chữa bệnh viêm răng. Thimol rất ít hoà tan trong nước, khi tham gia phản ứng iot hoá trong môi trường kiềm sẽ tạo thành ariectol có công thức :



Chất này được sử dụng trong y học làm phần sát trùng thay cho iodoform.

§4. ETE

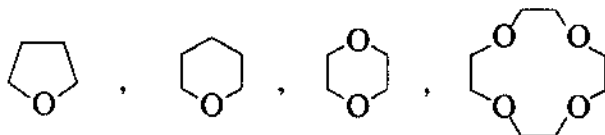
Ete có thể được xem như là dẫn xuất của nước khi thay thế hai nguyên tử hydro bằng gốc hidrocarbon, hoặc xem nó như là dẫn xuất của ancol và phenol khi thế hydro của nhóm hidroxi bằng gốc hidrocarbon :



Nếu hai gốc hidrocarbon giống nhau, ta có ete đối xứng : $CH_3OCH_3, C_2H_5OC_2H_5$

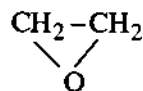
Nếu hai gốc hidrocarbon khác nhau, ta có ete không đối xứng : $CH_3OC_2H_5, C_2H_5OC_3H_7$.

Trong trường hợp nguyên tử oxi của ete nằm trong vòng, ta có ete vòng :

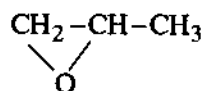


Tetrahydrofuran Tetrahydropiran 1,4-Dioxan Ete-12-crao-4

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 hidrocarbon và từ "ete".

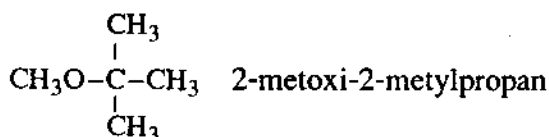
Thí dụ : $(CH_3)_2O$ dimetyl ete ; $(C_2H_5)_2O$ dietyl ete ; $CH_3OC_2H_5$ etyl metyl ete.

2. Danh pháp thay thế

Tên của ete là tổ hợp tên của ankoxi RO- với tên của hidrua nền.

Thí dụ : $CH_3-O-C_2H_5$ metoxietan ; $C_2H_5-O-C_2H_5$ etoxietan ;

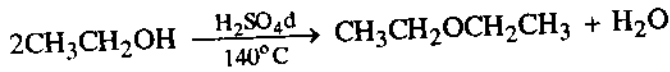
$CH_3OCH_2CH_2CH_3$ 1-metoxipropan



II - PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

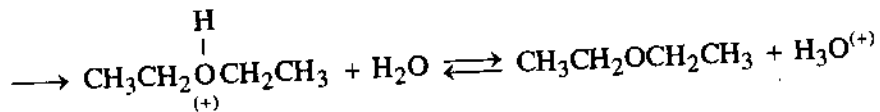
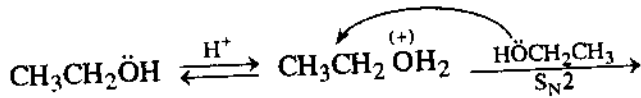
1. Dehidrat hoá ancol

Dietyl ete và các ete đơn giản đối xứng được điều chế trong công nghiệp bằng cách tách nước từ hai phân tử ancol.



Dietyl ete

Phản ứng xảy ra theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2$ theo sơ đồ cơ chế như sau :

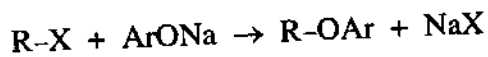
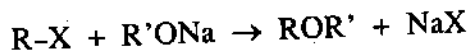


Phương pháp này bị hạn chế bởi vì nó chỉ thuận lợi khi hai gốc hidrocacbon là như nhau, và ancol phải là ancol bậc một, nếu ancol bậc hai hoặc bậc ba sẽ xảy ra phản ứng dehidrat tạo anken.

2. Tác dụng của ancolat hoặc phenolat với dẫn xuất halogen (tổng hợp Uylimxon)

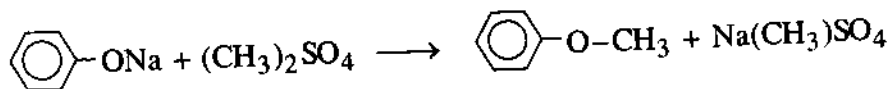
Phương pháp này được Alexanđơ Uylimxon phát minh vào năm 1850.

Khi cho ankyl halogenua tác dụng với natri ancolat hoặc phenolat thu được ete.



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 dimetyl sunfat thay thế cho metyl halogenua.

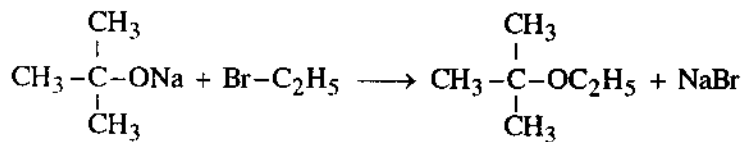


Anizol

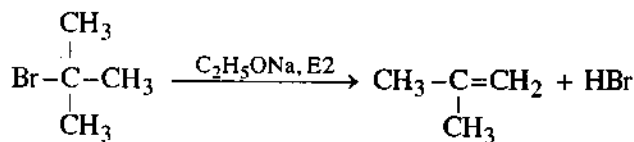
Phản ứng Uyliêmxơn là phản ứng thế S_N2 , ion ancolat và phenolat vừa là một bazơ mạnh vừa là một tác nhân nucleophin mạnh.

Trong trường hợp tổng hợp các điankyl ete không đối xứng, tùy 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.



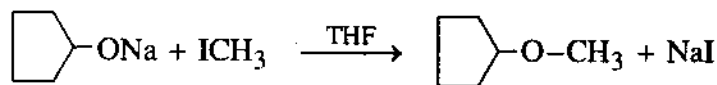
Còn nếu đi từ ancolat bậc một mà tác dụng với ankyl halogenua bậc ba sẽ cho ta anken :



Khả năng phản ứng tách của các dẫn xuất halogen giảm dần theo trật tự :

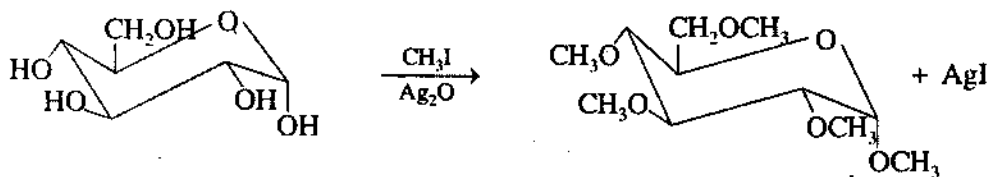
Dẫn xuất halogen bậc ba > bậc hai > bậc một.

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-glucosơ với metyl iodua có mặt bạc oxit cũng cho penta-O-metyl α -D-glucosít

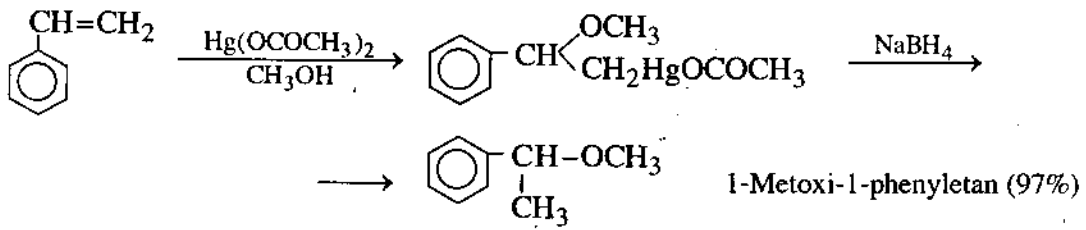


α -D-Glucosơ

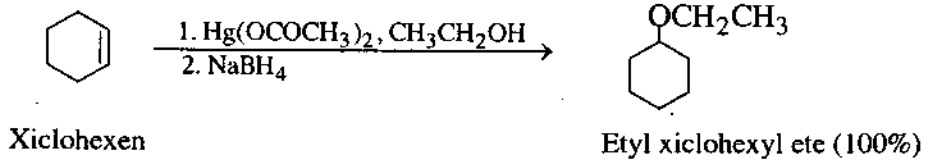
α -D-Glucosơ pentametyl ete (85%)

3. Ankoxi thủy ngân hoá

Anken phản ứng với ancol và thủy ngân axetat sau đó khử thu được ete. Thí dụ :

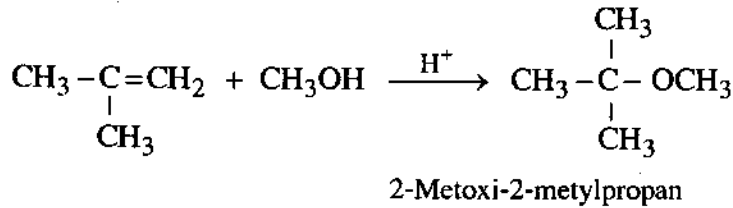


Hay trong phản ứng dưới đây với hiệu suất khá cao :

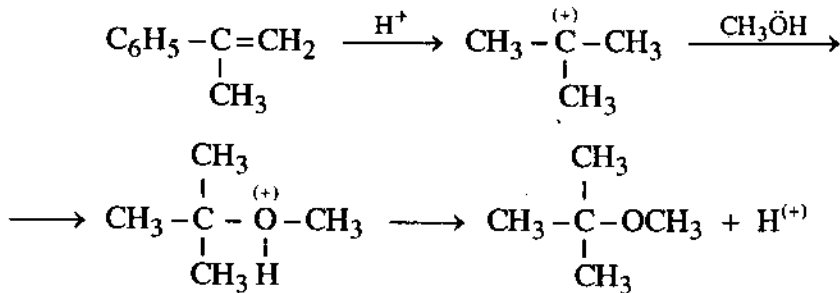


4. Cộng ancol vào anken

Thí dụ :



Cơ chế phản ứng xảy ra như sau :

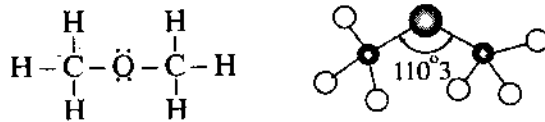


Tuy nhiên, phương pháp này chỉ áp dụng đối với ancol bậc một và với những anken có thể tạo ra cacbocation bền.

III - TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Cấu trúc phân tử

Trong phân tử ete, nguyên tử oxi lai hoá sp^3 liên kết với hai gốc hydrocacbon. 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 dimetyl ete là $110^{\circ}3$, gần bằng góc liên kết trong tứ diện là $109^{\circ}5$.

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 (dvC)	$t_s, ^{\circ}C$	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-di-ol	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

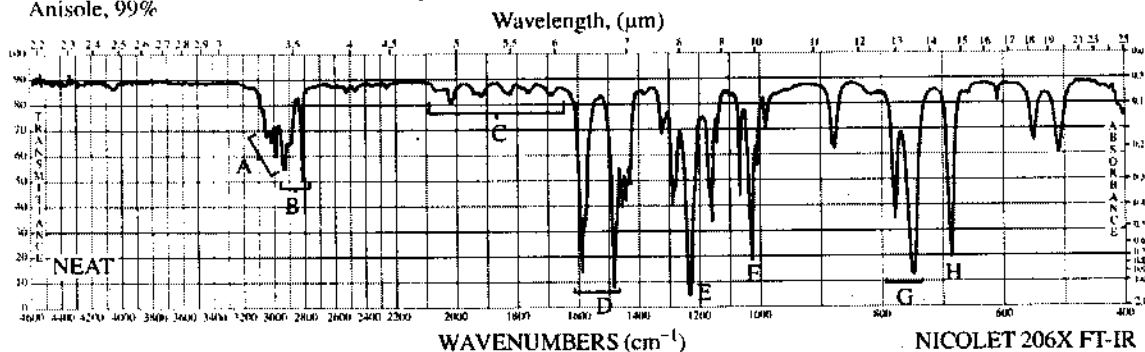
a) Phổ hồng ngoại (IR)

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} .



FW 108.14 d 0.995
 mp -37°C Fp 125°F
 bp 154°C n_D^{20} 1.5160

Anisole, 99%



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	$\nu_{\text{C-H}}$ thơm	$3060, 3000 \text{ cm}^{-1}$
B	$\nu_{\text{C-H}}$ nhóm CH_3	$2950, 2835 \text{ cm}^{-1}$
C	Vùng liên hợp phụ (vùng họa âm)	$2000 - 1650 \text{ cm}^{-1}$
D	$\nu_{\text{C=C}}$ vòng thơm	$1600, 1498 \text{ cm}^{-1}$
E	$\nu_{\text{C-O-C}}$ không đối xứng	1247 cm^{-1}
F	$\nu_{\text{C-O-C}}$, đối xứng	1040 cm^{-1}
H	$\gamma_{\text{C-H}}$ thơm (benzen thế một lần)	$780 - 750 \text{ cm}^{-1}$

b) Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR

- ^1H NMR : Proton trong gốc hydrocarbon 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.

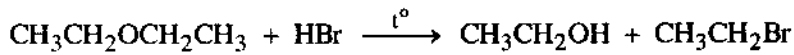
IV - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

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 : dietyl ete phản ứng với HBr tạo ancol etylic và etyl bromua.

20
20
3.8.8.8



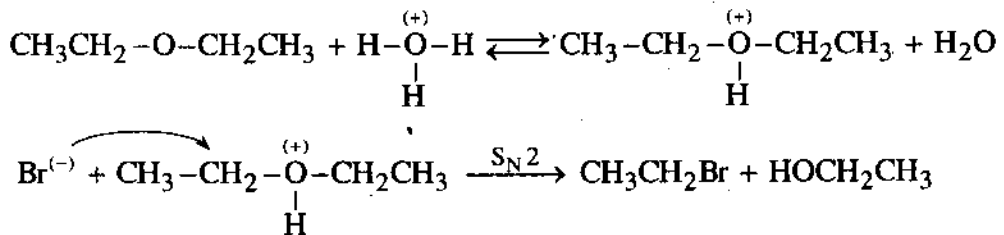
Dietyl ete

Etyl bromua

Nếu dư HBr, etanol sinh ra phản ứng với HBr tạo thành CH₃CH₂Br.

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⁻.

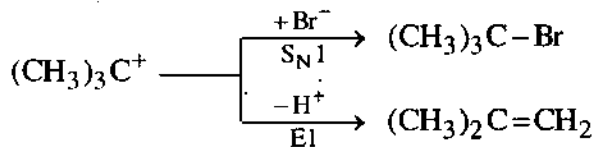
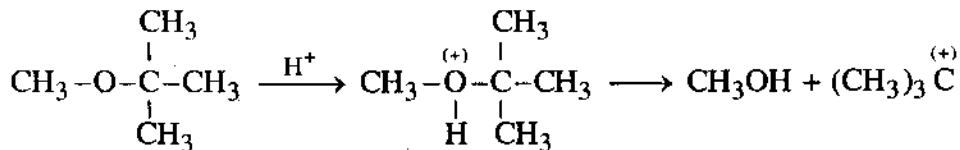
Cơ chế phản ứng phân cắt bằng axit có thể mô tả như sau :



Phản ứng theo cơ chế S_N1 hay S_N2 phụ thuộc vào cấu tạo của các gốc hydrocacbon. Nếu hai gốc hydrocacbon đều là bậc một hoặc là gốc phenyl, phản ứng sẽ xảy ra theo cơ chế S_N2.

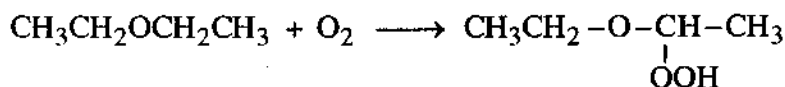


Đối với những ete mà một trong các gốc hydrocacbon là bậc cao, phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 và luôn kèm theo phản ứng tách H⁺ tạo anken (E1). Thí dụ :



2. Oxi hoá ở C_α tạo thành hidro peroxit

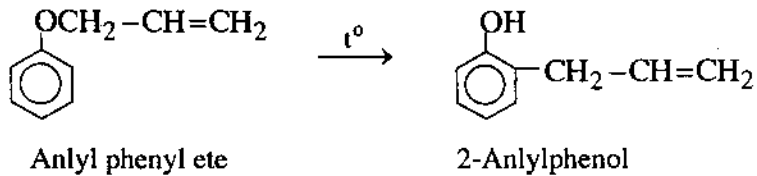
Ete để lâu ngoài không khí bị oxi hoá thành hidro peroxit không bền :



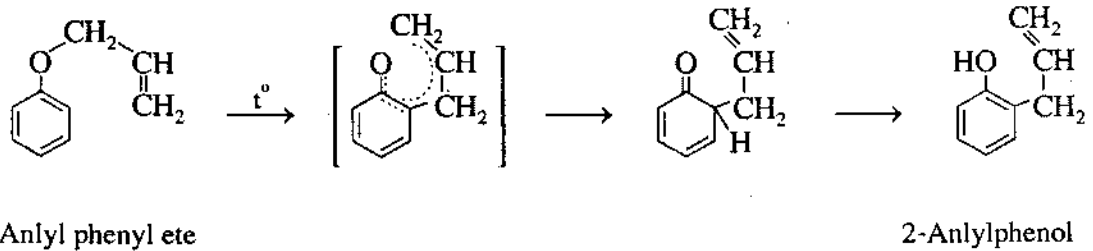
Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc. Các peroxit như dietyl ete, tetrahydrofuran, đioxan rất nguy hiểm, với ngay một lượng nhỏ chúng có thể gây nổ mạnh khi chưng cất. Vì vậy, chúng cần được phân huỷ trước khi chưng cất. Muốn kiểm tra có peroxit hay không, ta lắc một ít ete với dung dịch KI và hồ tinh bột, 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 hydrocacbon 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 :



Phản ứng diễn ra qua mấy bước sau :



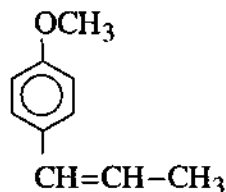
V - CHẤT TIÊU BIỂU

1. Dietyl ete, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$

Dietyl 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. Dietyl ete được điều chế chủ yếu bằng cách đun etanol với H_2SO_4 đặc ở $130 - 140^\circ\text{C}$. Nó được ứng dụng làm dung môi và gây mê.

2. Một số ete thiên nhiên

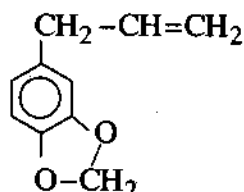
a) Anetol, [4-(prop-1-en-1-yl)anizol]



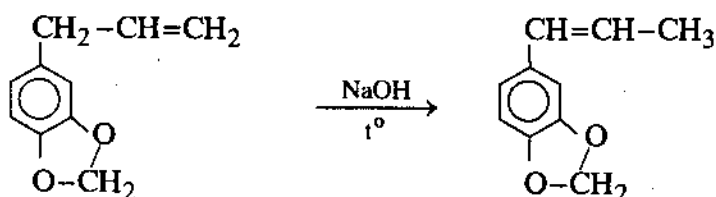
096
3819.811

Anetol là thành phần chính của tinh dầu hồi (cắt từ quả hồi) có mùi rất thơm, được sử dụng trong mỹ 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

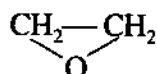
Epoxit là loại ete vòng 3 cạnh, trong đó nguyên tử oxi là một trong những nguyên tử của vòng, chúng có khả năng phản ứng rất cao.

1. Danh pháp

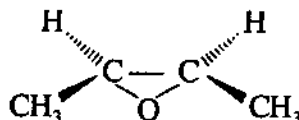
Có ba cách gọi tên epoxit :

- Tên anken tương ứng cộng thêm từ oxit.
- Epoxi cộng tên ankan tương ứng.
- Tên gốc hydrocacbon cộng oxiran, nếu cần thiết phải ghi thêm số chỉ vị trí.

Thí dụ :



- Etilen oxit
- Epoxietan
- Oxiran

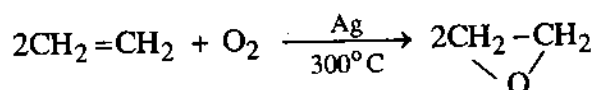


- cis*-2-Buten oxit
- cis*-2,3-Epoxibutan
- cis*-2,3-Dimetyloxiran

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.

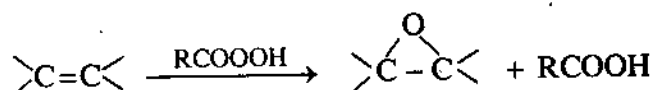


Etilen oxit

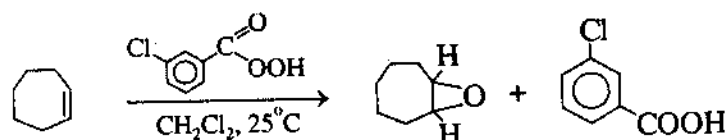
Đây là phương pháp điều chế trong công nghiệp. Ở Mĩ, hàng năm sản xuất 3 - 4 tỉ tấn etilen oxit theo phương pháp này.

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 :



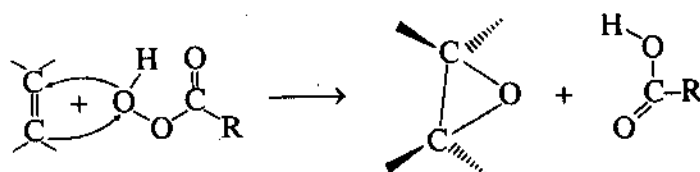
Thí dụ :



Xiclohepten

1,2-Epoxixicloheptan (78%)

Trong phản ứng này, peraxit chuyển nguyên tử oxi đến anken theo kiểu *cis* :

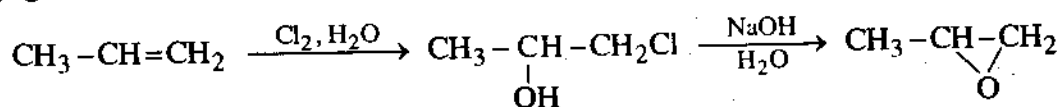


Anken

Epoxit

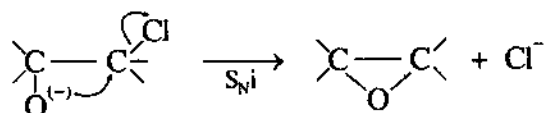
c) Chuyển anken thành halohidrin rồi tách HX

Cho anken tác dụng với clo hay brom trong nước tạo thành halohidrin, sau đó cho tác dụng với bazơ để tách HX. Thí dụ :

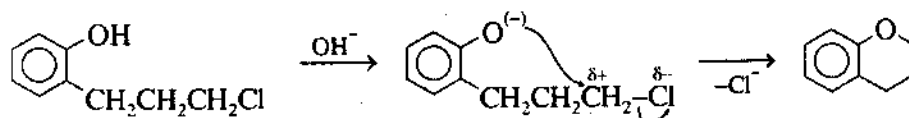


Propilen oxit

Từ halohidrin chuyển thành epoxit phải qua giai đoạn thế nucleophin nội phân tử :



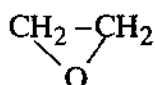
Tương tự như vậy, có thể tạo ete vòng rộng hơn :



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 $\overline{\text{C}-\text{O}-\text{C}} = 61^\circ 5'$, $\overline{\text{C}-\text{C}-\text{O}} = 59^\circ 2'$. 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 : $\overline{\text{C}-\text{O}-\text{C}} = 61^\circ 5'$

$\overline{\text{C}-\text{C}-\text{O}} = 59^\circ 2'$

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.

^1H NMR : Proton của cacbon cạnh oxi cộng hưởng trong vùng $\delta = 2,5 - 3$ ppm.

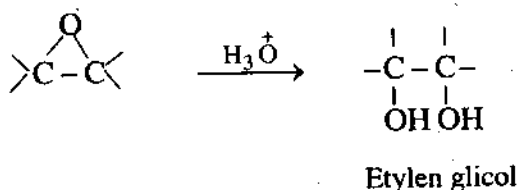
4. Tính chất hoá học

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.

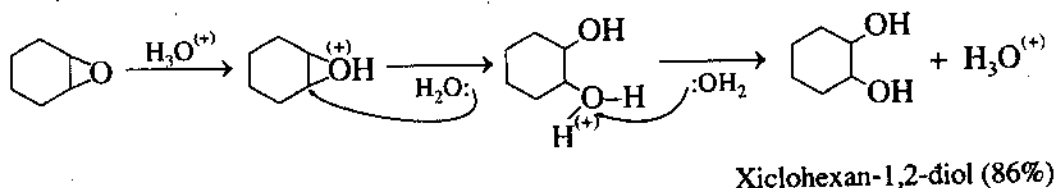
a) Phản ứng mở vòng bằng xúc tác axit và bazơ

- 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 vicinal glicol.

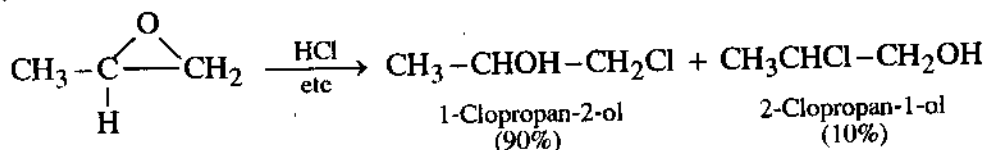


Thí dụ :



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.

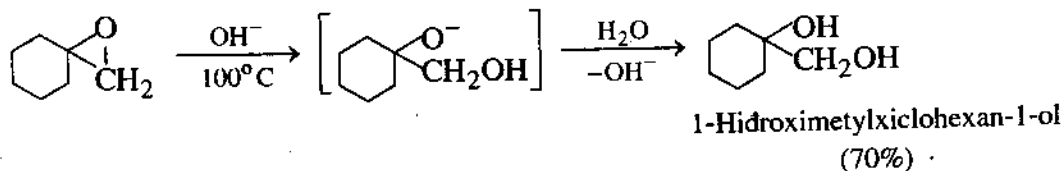
Thí dụ :



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.

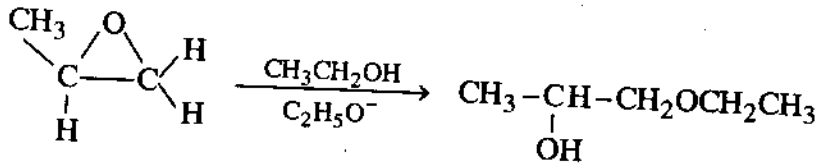
- Phản ứng mở vòng nhờ xúc tác bazơ :

Khác với ete, epoxit có thể mở vòng bằng bazơ theo sơ đồ sau :



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.

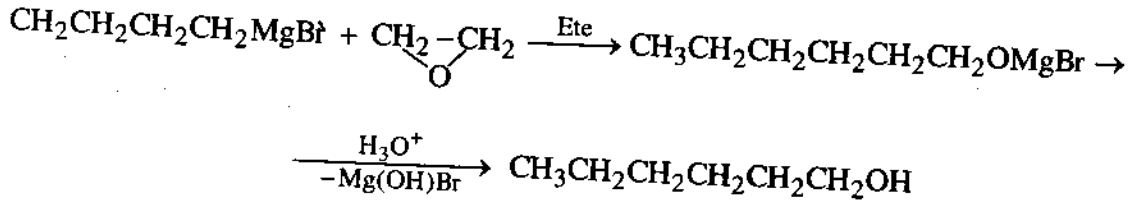
Thí dụ :



1-Etoxipropanol-2-ol (83%)

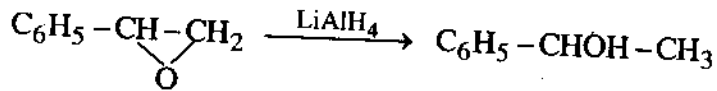
b) Phản ứng mở vòng bằng hợp chất Grinhha

Khi cho etilen oxit tác dụng với hợp chất Grinhha tạo ra ancol có nhiều hơn hai nguyên tử cacbon. Thí dụ :

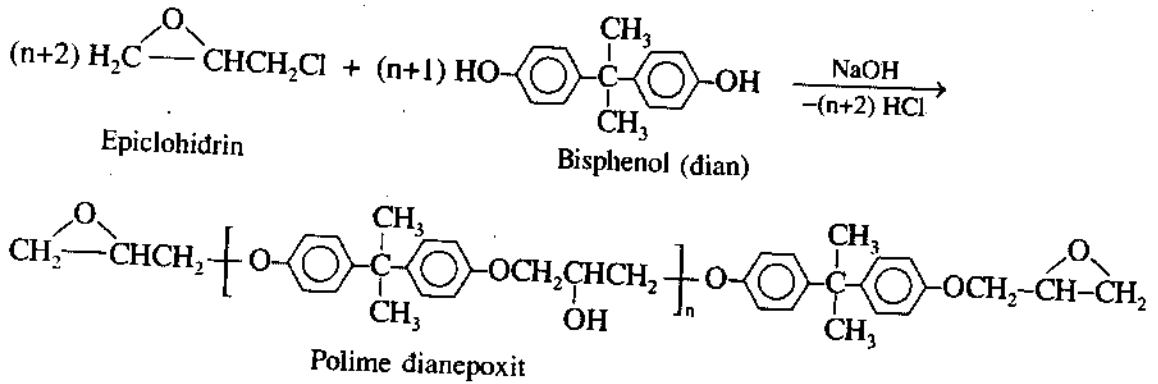


Hexan-1-ol (72%)

c) Phản ứng khử epoxit



d) Phản ứng ngưng tụ giữa epiclohidrin với bisphenol



Epiclohidrin

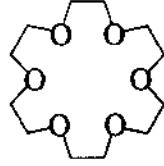
Bisphenol (đian)

Polime dianepoxit

Loại polime này có nhiều ứng dụng trong thực tế.

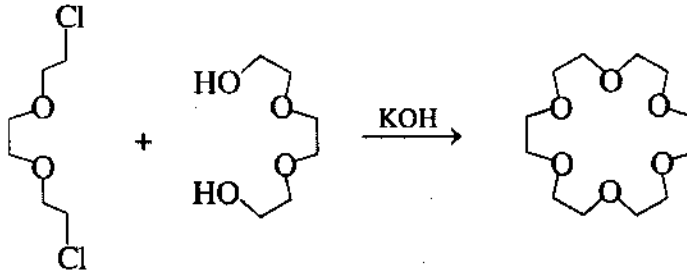
5. Ete crao

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

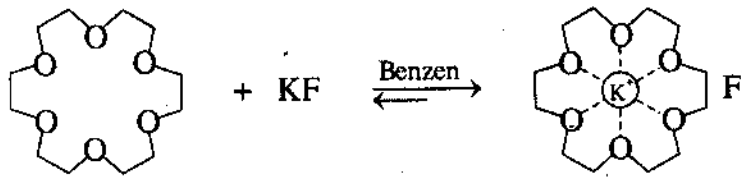
Ete [18]-crao-6 được tổng hợp khi đun nóng hỗn hợp trietylen glicol với dẫn xuất điclo tương ứng.



Ete [18]-crao-6

Ete crao có khả năng tạo phức với muối vô cơ. Nhiều muối (bao gồm KF , KCN , NaN_3 và RNH_3^+) khi tạo phức với ete crao tạo ra loại phức có khả năng hoà tan trong các dung môi không phân cực.

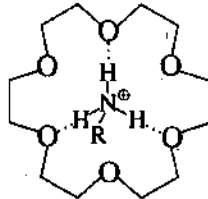
Thí dụ :



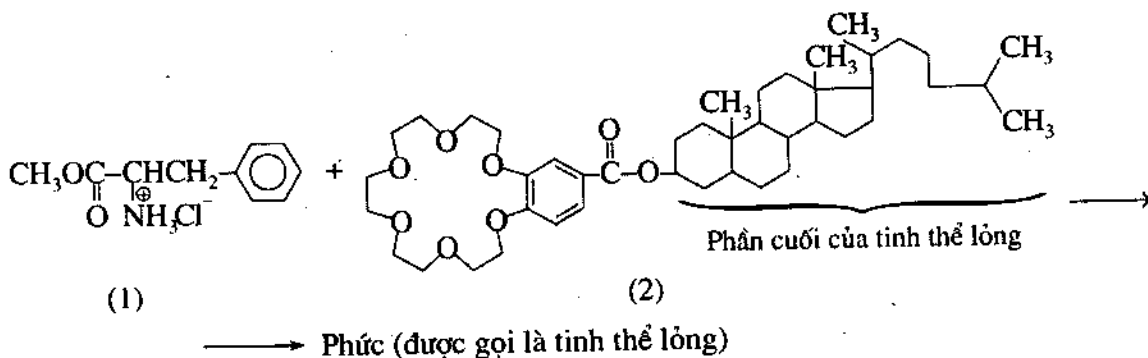
Ete [18]-crao-6

Phức của K^+ và ete [18]-crao-6

Phức chất của ete crao với amoni RNH_3^+ có ứng dụng để chế tạo tinh thể lỏng :



Thí dụ : Khi ta cho este metylphenylalanin clohidrat (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.



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) Chung 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) $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$; 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 .

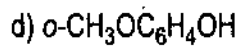
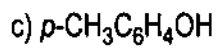
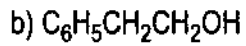
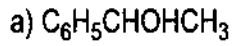
2) Viết cơ chế phản ứng e).

10.3. Những sản phẩm nào tạo thành khi cho etylen glicol tác dụng với các tác nhân sau :

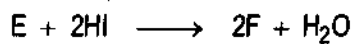
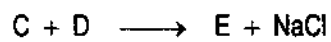
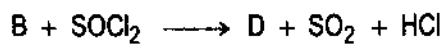
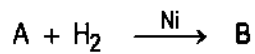
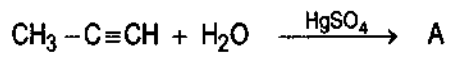
a) Na ; b) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; c) H_3BO_3 ; d) HCl ;

e) HNO_3 ; f) HIO_4 ; g) $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$.

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.



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 :

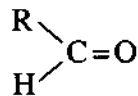


Chương XI

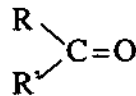
ANDEHIT VÀ XETON

Andehit và xeton là những hợp chất hữu cơ có chứa nhóm cacbonyl >C=O .

Nếu nhóm cacbonyl liên kết với một gốc hidrocacbon và một nguyên tử hidro, ta có andehit, còn nếu nhóm cacbonyl liên kết với hai gốc hidrocacbon, ta có xeton.



Andehit

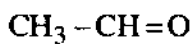


Xeton

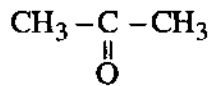
Người ta chia các hợp chất andehit và xeton thành nhiều loại khác nhau tùy theo số lượng nhóm cacbonyl và bản chất của gốc hidrocacbon trong phân tử.

+ Theo số lượng nhóm cacbonyl trong phân tử, ta phân biệt :

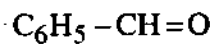
– Hợp chất monocarbonyl : bao gồm những andehit và xeton chỉ có một nhóm cacbonyl trong phân tử, còn gốc hidrocacbon có thể là những gốc no, không no hoặc thơm. Thí dụ :



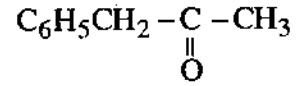
Axetandehit



Axeton

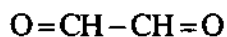


Benzandehit



Benzyl metyl xeton

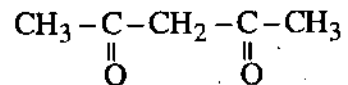
– Hợp chất di và policarbonyl : là những hợp chất chứa từ hai nhóm cacbonyl trở lên trong phân tử, đó là những diandehit, triandehit, đixeton, trixeton. Thí dụ :



Glioxal



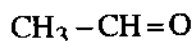
Andehit phtalic



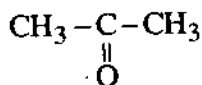
Axetyl axeton

+ Theo bản chất gốc hidrocacbon, ta có :

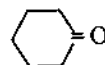
- Hợp chất cacbonyl no : trong phân tử có chứa gốc no (loại béo hay loại vòng no). Thí dụ :



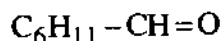
Axetanđehit



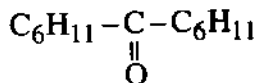
Axeton



Xiclohexanon

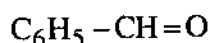


Xiclohexylfomanđehit

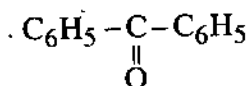


Điclohexyl xeton

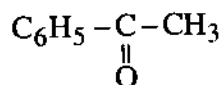
- Hợp chất cacbonyl thơm : nhóm cacbonyl gắn với gốc thơm. Thí dụ :



Benzanđehit



Benzophenon

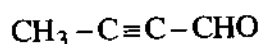


Axetophenon

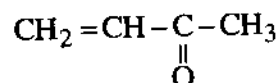
- Hợp chất cacbonyl không no : trong phân tử có chứa liên kết đôi C=C hoặc liên kết ba C≡C cùng với nhóm cacbonyl. Thí dụ :



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.

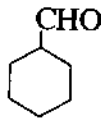
Thí dụ ở bảng XI.1.

Bảng XI-1. Tên của một số andehit

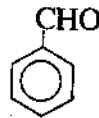
Công thức	Tên thông thường	Tên thay thế
HCHO	Andehit fomic (fomandehit)	Metanal
CH ₃ CHO	Andehit axetic (axetandehit)	Etanal
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Andehit isobutiric (isobutirandehit)	2-Metylpropanal
CH ₂ =CHCHO	Andehit acroleic (acrolein)	Propenal
C ₆ H ₅ CHO	Andehit benzoic (benzandehit)	Phenylmetanal
C ₆ H ₅ CH ₂ CHO	Andehit phenylaxetic (phenylaxetandehit)	2-Phenyletanal

Khi nhóm andehit -CHO dính 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 cacbandehit (hậu tố).

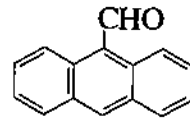
Thí dụ :



Fomylxiclohexan
(xiclohexancacbandehit)

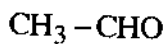


Fomylbenzen
(benzencacbandehit)

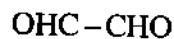


9-Fomylantraxen
(antraxen-9-cacbandehit)

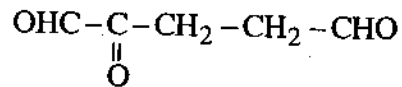
Ngoài ra, nhóm =O của nhóm cacbonyl còn có thể gọi là nhóm oxo, nên có thể gọi tên andehit theo tên nhóm này, nhất là đối với điandehit và hợp chất policacbonyl nói chung. Thí dụ :



1-Oxoetan



1,2-Dioxoetan (glioaxal)



1,2,5-Trioxopentan

2. Xeton

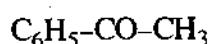
Thông thường tên của xeton được gọi theo tên gốc - chức và tên thay thế. Tên gốc - chức hợp bởi tên của các gốc hidrocacbon dính vào nhóm cacbonyl, kèm theo từ xeton.

Theo cách gọi tên thay thế, tên của xeton được dựa theo tên của hidrocacbon 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
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	Dimetyl xeton	Propanon
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$	Etyl metyl xeton	Butanon
$\text{CH}_3\text{-CO-CH(CH}_3\text{)CH}_3$	Isopropyl metyl xeton	3-Metylbutan-2-on
$\text{CH}_3\text{-CO-CH=CH}_2$	Metyl vinyl xeton	But-3-en-2-on
$\text{CH}_3\text{-CO-C}_6\text{H}_5$	Metyl phenyl xeton	*
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_5$	Điphenyl xeton	*

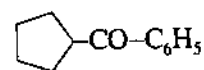
* Nhóm $\text{CH}_3\text{-CO-}$ được gọi là nhóm axetyl, nhóm $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-}$ được gọi là nhóm benzoyl. Khi các nhóm đó dính vào vòng hidrocarbon thì có thể gọi tên như các dẫn xuất axetyl hay benzoyl của vòng đó. Thí dụ :



Axetylbenzen
(axetophenon)



Benzoylbenzen
(benzophenon)

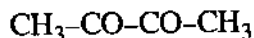


Benzoylcyclopentan

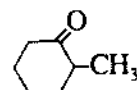
Ngoài ra, cũng như andehit, xeton có thể được gọi tên theo tên nhóm oxo. Thí dụ :



2-Oxopropan



2,3-Đioxobutan



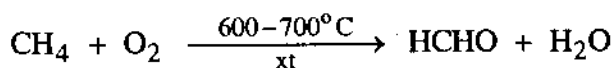
1-Oxo-2-metylciclohexan

II - PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

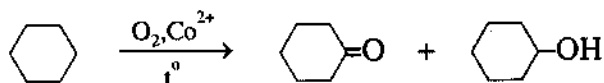
1. Đi từ hidrocarbon

a) Oxi hoá ankan, anken và aren

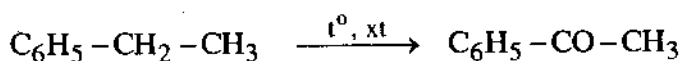
Khi đốt cháy chậm n-ankan ở trạng thái khí, sinh ra lượng nhỏ andehit: Đun nóng hỗn hợp metan với không khí ở $600 - 700^\circ\text{C}$, có thêm một lượng nhỏ nitơ oxit làm xúc tác, sẽ tạo ra fomandehit theo sơ đồ phản ứng :



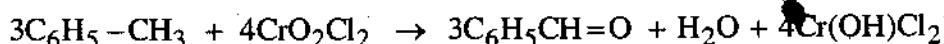
Trong những điều kiện thích hợp, người ta có thể oxi hoá nhiều hidrocarbon khác nhau thành hợp chất cacbonyl tương ứng. Thí dụ : xiclohexan bị oxi hoá bởi oxi không khí (có mặt muối coban) ở 100°C thành xiclohexanon và xiclohexanol.



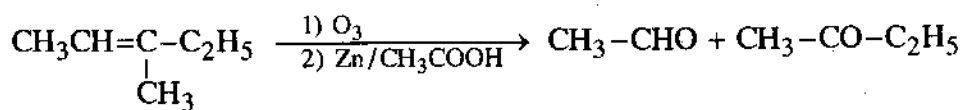
Etylbenzen trong những điều kiện tương tự hoặc với $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}^\circ$ cũng bị oxi hoá thành axetophenon :



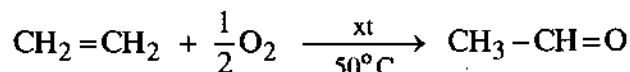
Muốn oxi hoá toluen thành benzandehit phải dùng cromyl clorua :



Các anken bị oxi hoá - đứt mạch thành hợp chất cacbonyl nhờ tác dụng của ozon :

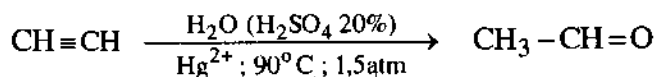


Đáng chú ý là hiện nay người ta có thể oxi hoá trực tiếp etilen thành axetandehit với hiệu suất cao tới 95%, nhờ chất xúc tác hợp bởi paladi clorua và đồng clorua :



b) Hidrat hoá ankin

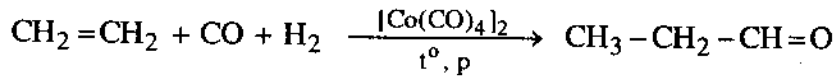
Phản ứng hidrat hoá axetilen và các đồng đẳng tạo ra axetandehit (từ axetilen) và các xeton nhờ tác dụng xúc tác của muối thuỷ ngân (II). Phản ứng này được áp dụng trong công nghiệp sản xuất axetandehit :



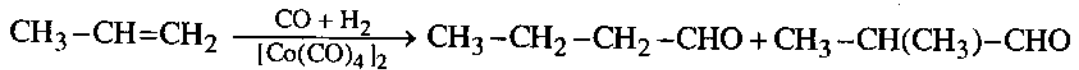
Người ta có thể hidrat hoá axetilen ở trạng thái khí khi có mặt canxi photphat và cadimi photphat.

c) Hidrofomyl hoá anken

Khi đun anken với hỗn hợp carbon monooxit và hidro (có mặt chất xúc tác dicobanoctacacbonyl) ta sẽ thu được andehit. Thí dụ :



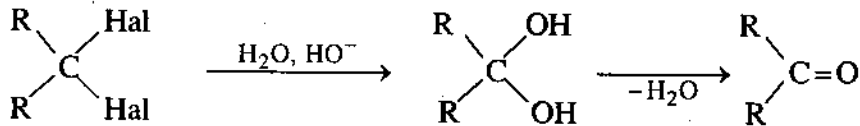
Từ các đồng đẳng của etilen, người ta thu được hỗn hợp các andehit đồng phân của nhau. Thí dụ :



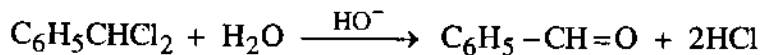
Các xicloanken cũng như các ancol, ete và axit chưa no đều có thể tham gia phản ứng hidroformyl hoá.

2. Đi từ dẫn xuất gem-dihalogen

Bất kì một dẫn xuất gem-dihalogen nào cũng có thể bị thủy 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 dihalogen là chất dễ kiếm. Thí dụ : trong công nghiệp, người ta điều chế benzandehit bằng cách thủy phân benzylden clorua là chất dễ điều chế từ toluen.



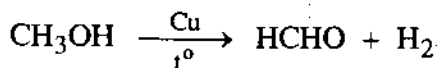
3. Đi từ ancol

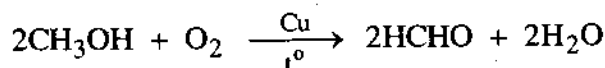
a) Dehidro hoá hoặc oxi hoá monoancol

Phương pháp quan trọng nhất để điều chế nhiều hợp chất cacbonyl dãy béo là dehidro hoá hoặc oxi hoá ancol bậc một (tạo ra andehit) và ancol bậc hai (tạo ra xeton).

Phản ứng dehidro hoá xảy ra khi cho hơi ancol đi qua chất xúc tác kim loại (Cu, Ag), quá trình này thu nhiệt.

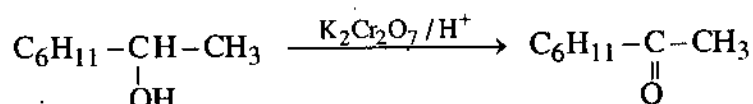
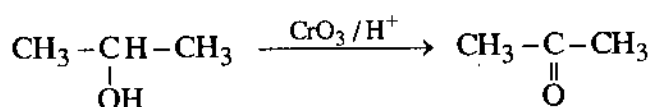
Trong công nghiệp sản xuất fomandehit từ metanol, người ta thường thực hiện đồng thời hai quá trình dehidro hoá (thu nhiệt) và oxi hoá bằng oxi (phát nhiệt) với tỉ lệ sao cho giữ được nhiệt độ tối ưu (500 – 700°C) mà không cần đun thêm.



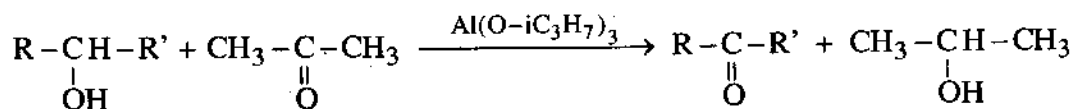


Bằng cách tương tự như trên, người ta sản xuất axetanđehit từ etanol (ở nhiệt độ 450 – 550°C).

Sự oxi hoá ancol có thể thực hiện nhờ các chất oxi hoá mạnh, như axit cromic sinh ra từ anhidrit cromic CrO_3 , hoặc kali bicromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Phương pháp này được dùng phổ biến trong phòng thí nghiệm. Thí dụ :



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 :

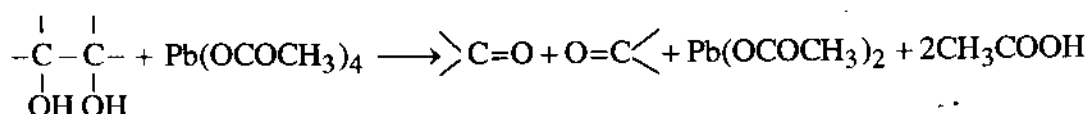
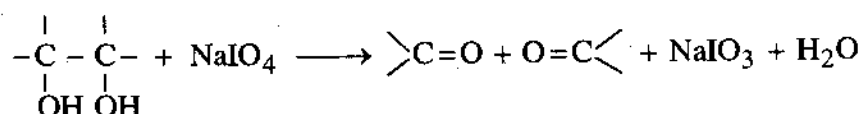


Để cân bằng chuyển dịch theo hướng tạo thành hợp chất cacbonyl, người ta dùng dư axeton và đun nóng để chung ancol isopropylic ra cùng với một phần axeton, còn ancol ban đầu và hợp chất cacbonyl mới sinh ra là những chất kém bay hơi hơn sẽ ở lại hỗn hợp phản ứng.

Chiều thuận của phản ứng trên được dùng để điều chế hợp chất cacbonyl, gọi là *phản ứng oxi hoá Openauơ* (Oppenauer). 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

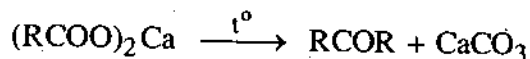
Phản ứng oxi hoá 1,2-điol bằng natri periodat hay chì tetraaxetat tạo ra hợp chất cacbonyl với hiệu suất khá cao.



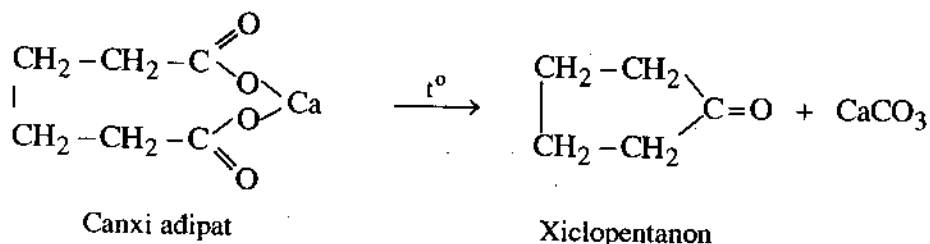
4. Đi từ axit cacboxylic và muối của chúng

a) Nhiệt phân muối canxi của axit cacboxylic

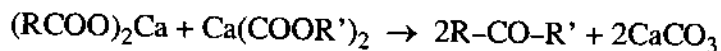
Khi cất khan muối canxi hoặc muối bari của axit cacboxylic, người ta được hợp chất cacbonyl theo sơ đồ :



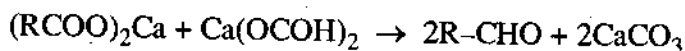
Thí dụ : nhiệt phân canxi axetat sinh ra axeton, nhiệt phân canxi benzoat sinh ra benzophenon ; muối canxi của một điaxit, thí dụ canxi adipat khi bị nhiệt phân sinh ra xeton vòng :



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 andehit (nếu một trong hai muối được dùng là canxi fomiat) :



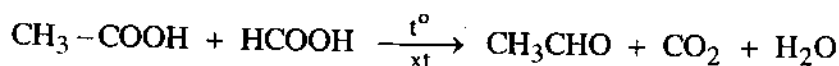
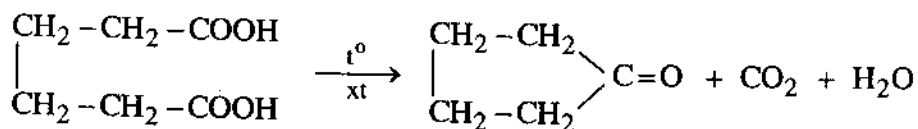
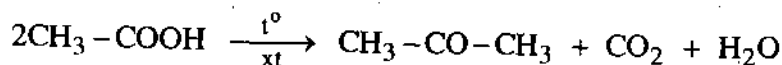
sản phẩm phụ : $\text{R}-\text{CO}-\text{R}$ và $\text{R}'-\text{CO}-\text{R}'$



sản phẩm phụ : $\text{R}-\text{CO}-\text{R}$.

b) Nhiệt phân axit cacboxylic

Phát triển phương pháp Piria, Sabachié (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 :



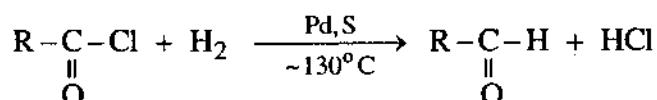
Người ta cho rằng, các phản ứng trên xảy ra qua giai đoạn trung gian là tạo thành các muối giữa axit và chất xúc tác.

5. Đi từ dẫn xuất của axit cacboxylic

a) Khử dẫn xuất của axit cacboxylic để điều chế andehit

Người ta có thể khử các dẫn xuất của axit thành hợp chất cacbonyl (hoặc thành ancol) nhờ các chất khử khác nhau.

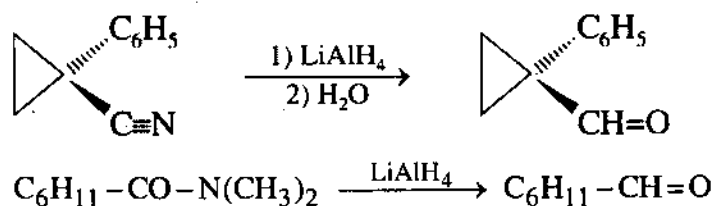
Clorua axit bị khử thành andehit bằng hidro nhờ chất xúc tác "đen paladi" ở nhiệt độ $\sim 130^\circ\text{C}$:



Vì andehit 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 andehit.

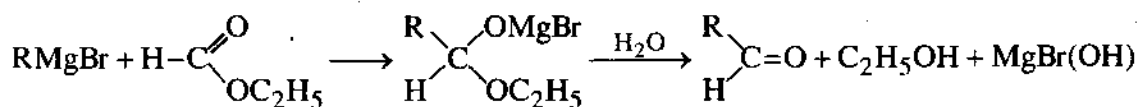
Phương pháp khử nói trên được gọi là *phương pháp Rozenmun* (Rosenmund)

Ngoài clorua axit, nitrin và amit của axit cacboxylic cũng có thể bị khử thành andehit nhờ chất khử LiAlH_4 . Thí dụ:

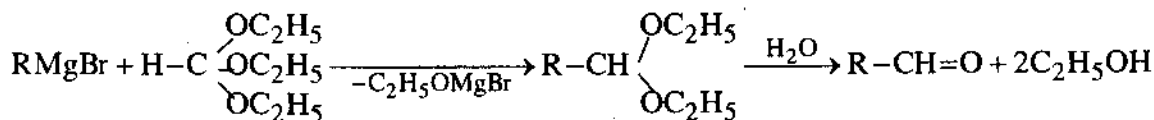


b) Tác dụng của hợp chất cơ - magie và dẫn xuất của axit

Muốn điều chế andehit, người ta cho hợp chất cơ - magie tác dụng với ankyl fomiat hoặc ankyl orthofomiat.



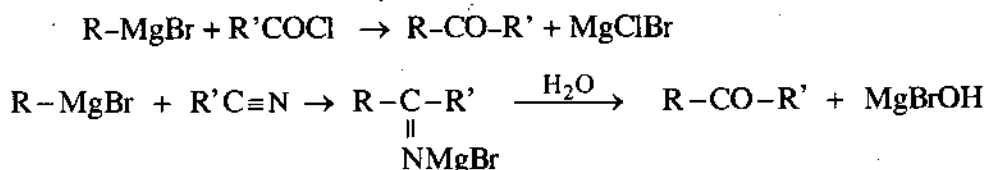
Etyl fomiat



Etyl orthofomiat

Ankanal dietyl axetal

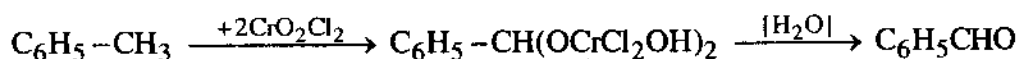
Muốn điều chế xeton, người ta cho hợp chất cơ - magie tác dụng với clorua axit hoặc nitrin :



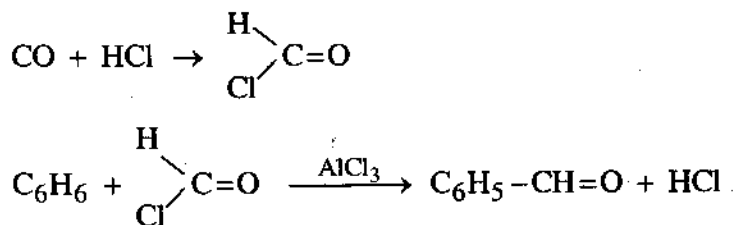
6. Những phương pháp riêng điều chế andehit và xeton thơm

a) Andehit thơm

Ankylaren tác dụng với cromyl clorua trong cacbon tetraclorea sinh ra andehit (hoặc xeton), đó là phản ứng Eta (Étart). Thí dụ :

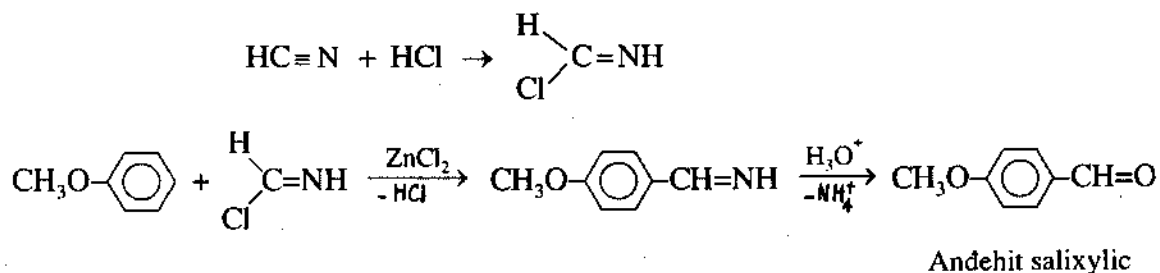


Khi cho aren tác dụng với cacbon monooxit và hidro clorua có mặt $AlCl_3$ khan, cacbon monooxit sẽ kết hợp với hidro clorua tạo ra fomyl clorua là chất không bền và tấn công ngay vào nhân thơm, tạo ra andehit thơm [phương pháp Gattecman - Cốc (Koch)].
Thí dụ :

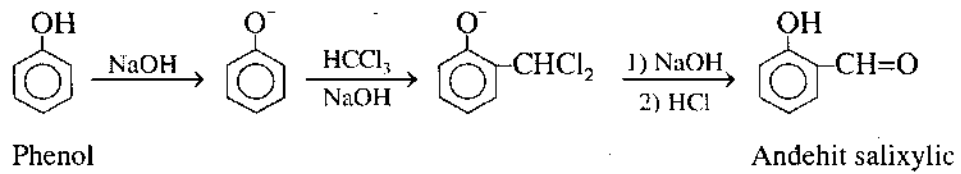


Phản ứng fomyl hoá trên xảy ra theo cơ chế thể electrophin, cho nên từ toluen sau khi fomyl hoá người ta được andehit *p*-toluic, $p-CH_3C_6H_4CHO$, từ naphtalen được andehit α -naphtaic $C_{10}H_7-1-CHO$.

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 :

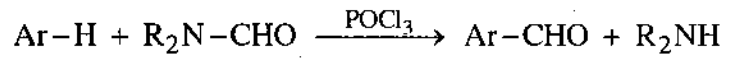


Trong trường hợp muốn đưa nhóm fomyl CH=O vào vị trí *ortho* đối với nhóm -OH của phenol người ta dùng *phương pháp Raimor - Timan* (Reimer-Tiemann), nội dung là cho dung dịch phenol trong kiềm tác dụng với clorofom.



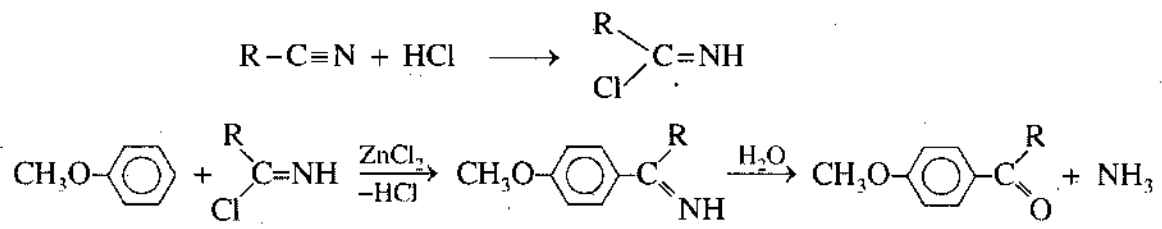
Phương pháp này có thể dùng để fomyl hoá các poliphenol (pirocatechol, hidroquinon...) và naphtol.

Trong *phương pháp tổng hợp Vinxmayơ* (Vilsmeier), người ta dùng tác nhân fomyl hoá là đimetylfomamit (CH₃)₂N-CHO hoặc metylfomanilit C₆H₅(CH₃)N-CHO, có mặt photpho oxiclơrua, cho tác dụng với các nhân thơm giàu electron như phenol, anizol, N,N-đimetylanilin, antraxen, piren, v.v...

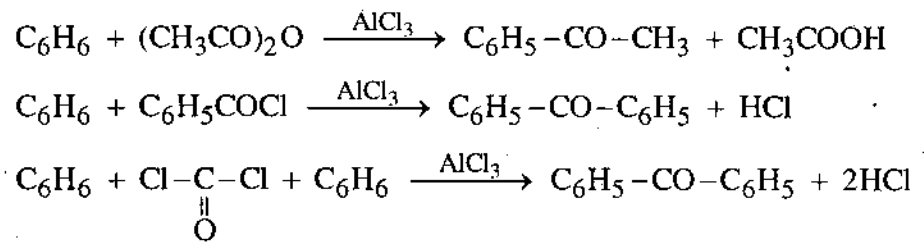


b) Xeton thơm

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 Hoescơ* (Hoesch), tương tự phương pháp Gattecman, nhờ tác dụng của nitrin và hidro clorua :



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 anhidrit axit tác dụng với hợp chất thơm, có mặt AlCl₃ khan. Thí dụ :

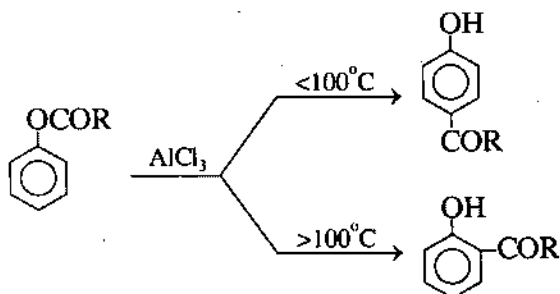


Ngoài $AlCl_3$, người ta có thể dùng những axit Liuyt khác, nhưng hoạt tính xúc tác của chúng thường kém $AlCl_3$.

Khác với phản ứng ankylation theo Friden - 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 hydrocarbon thơm khác nhau như benzen và các đồng đẳng : biphenyl, naphtalen, antraxen, v.v... cũng như các dẫn xuất của hydrocarbon thơm : phenol, ete của phenol, dẫn xuất, halogen, v.v...

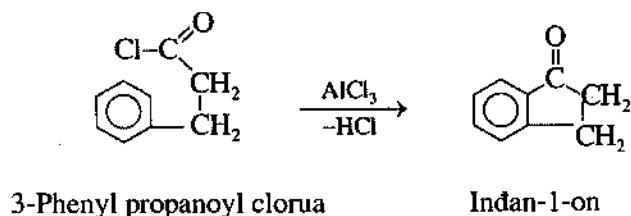
Phenol tác dụng với clorua axit hoặc anhidrit axit tạo ra este, chất này bị chuyển vị Frizơ (Fries) (khi có mặt $AlCl_3$) tạo ra hidroxixeton :



Khi axyl hoá ankybenzen, dẫn xuất halogen hay ete của phenol, nhóm axyl thường thay thế nguyên tử hydro 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 disunfua) 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 :



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 LÝ

1. Tính chất vật lý thông thường

+ Chất đầu dãy đồng đẳng của andehit (fomandehit) 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, andehit 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 andehit và xeton có momen lưỡng cực lớn hơn dẫn xuất clo và không có liên kết hidro như ancol. Thí dụ :

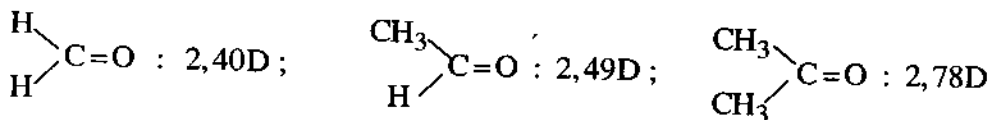
Chất	$t_s, ^\circ C$	Chất	$t_s, ^\circ C$	Chất	$t_s, ^\circ C$
$CH_3CH_2CH_2Cl$	47	$CH_3CH_2CH_2-OH$	97,2	$CH_3CH_2CH=O$	49
$CH_3CHClCH_3$	34,8	$CH_3-CHOH-CH_3$	82	$CH_3-CO-CH_3$	56

Xeton thường sôi ở nhiệt độ hơi cao hơn andehit đồng phân. Tương tự như các dãy hợp chất hữu cơ khác, trong dãy các hợp chất cacbonyl sự phân nhánh ở gốc hidrocarbon 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 fomandehit có độ tan 55%, axetandehit, axeton tan vô hạn, còn các đồng đẳng cao hơn chỉ tan ít hoặc không tan (xem bảng XI.3).

+ Mùi của các andehit và xeton thường khác nhau. Fomandehit có mùi xốc mạnh, axetandehit có mùi xốc nhẹ hơn, axeton có mùi tương đối dễ chịu, benzandehit và nhiều andehit thơm khác có mùi đặc trưng của hạnh nhân.

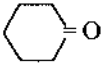
+ Đa số hợp chất cacbonyl có momen lưỡng cực vào khoảng 2,7D. Giá trị này biến đổi theo bản chất của nhóm thế ở nhóm cacbonyl. Thí dụ :



Do momen lưỡng cực nhỏ nên fomandehit có độ tan trong nước kém axetandehit và axeton. Ngược lại, benzandehit 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	$t_{nc}, ^\circ C$	$t_s, ^\circ C$ (ở 760 mm Hg)	Tỉ khối, d_4^{20}	Độ tan trong H_2O (%)
HCHO	Fomandehit	- 92,0	- 21,0	0,815	55
CH ₃ CHO	Axetandehit	- 123,5	21,0	0,780	∞
CH ₃ CH ₂ CHO	Propionandehit	- 31,0	48,8	0,807	20
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	Butirandehit	- 99,0	75,7	0,817	7,1
(CH ₃) ₂ CHCHO	Isobutirandehit	- 66,0	61,0	0,794	11
CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	Valerandehit	- 91,5	103,4	0,809	
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	Isovalerandehit	- 51,0	93,0	0,803 ^{17°}	
CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	Capronandehit	-	131,0	0,834	0,1
CH ₃ (CH ₂) ₅ CHO	Onantandehit	- 15,0	155,0	0,850	0,02
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CHO	Laurandehit	44,5	185,0/100tor	0,835 ^{15°}	0,02
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CHO	Stearandehit	63,5	261,0/100tor	-	
C ₆ H ₅ CHO	Benzandehit	- 26,0	179,5	1,050 ^{15°}	0,3
<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CHO	<i>o</i> -Tolylandehit		195,5	1,039	
<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CHO	<i>m</i> -Tolylandehit		199,0	1,019	
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CHO	<i>p</i> -Tolylandehit		201,0	1,020	
α -C ₁₀ H ₇ CHO	α -Naphtandehit		219,6	1,148	
β -C ₁₀ H ₇ CHO	β -Naphtandehit	60,5	-	1,078 ^{99°}	
CH ₃ COCH ₃	Axeton (Đimetyl xeton)	- 95,0	56,5	0,792	∞
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	Metyl etyl xeton	- 86,4	79,6	0,805	25,6
CH ₃ CO-CH ₂ CH ₂ CH ₃	Metyl <i>n</i> -propyl xeton	- 77,8	101,7	0,812 ^{15°}	5,5
CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	Đietyl xeton	- 42,0	102,7	0,816 ^{10°}	4,8
CH ₃ (CH ₂) ₂ CO(CH ₂) ₂ CH ₃	Đin-propyl xeton	- 32,6	144,0	0,817	
	Xiclohexanon	- 45,0	155,0	0,918	15
CH ₃ COC ₆ H ₅	Axetophenon	19,7	202,3	1,026	0,5
CH ₃ CH ₂ COC ₆ H ₅	Propiophenon	21,0	218,0	1,012	
C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	Benzophenon (α)	49	306,0	1,098	
-	- (β)	26	-	1,108	
-	- (γ)	45	-	-	

2. Tính chất phổ

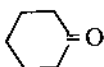
+ **Phổ IR** : Dao động hoá trị của nhóm cacbonyl trong anđehit và xeton trên phổ hồng ngoại biểu hiện thường trong khoảng $1720 - 1740 \text{ cm}^{-1}$. Khi có sự liên hợp giữa nhóm cacbonyl và vòng thơm hoặc nối đôi $\text{C}=\text{C}$ thì số sóng đó giảm đi. Thí dụ đối với các arylanđehit $\nu_{\text{C}=\text{O}}$: $1715 - 1695 \text{ cm}^{-1}$, arylxeton $\nu_{\text{C}=\text{O}}$: $1700 - 1680 \text{ cm}^{-1}$.

Nhóm thế đẩy electron ở nhóm cacbonyl thường làm cho $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ giảm đi, còn nhóm thế hút electron thì ngược lại, làm tăng giá trị $\nu_{\text{C}=\text{O}}$. Thí dụ $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ của $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$: 1720 cm^{-1} , $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$: 1710 cm^{-1} , $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{O}$: 1745 cm^{-1} ; $\text{CCl}_3-\text{CH}=\text{O}$: 1765 cm^{-1} .

Khi nhóm cacbonyl tham gia liên kết hidro với các nhóm $-\text{OH}$, $-\text{NH}\dots$ không những $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ hoặc $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ giảm mà $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ cũng giảm. Chẳng hạn trong khi $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ của arylxeton là $1700 - 1680 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ của *o*-hidroxiarylxeton chỉ là $1655 - 1610 \text{ cm}^{-1}$.

+ **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 $>\text{C}=\text{O}$. Thí dụ, cực đại hấp thụ $n - \pi^*$ của mỗi số hợp chất cacbonyl trong *n*-heptan có giá trị như sau :

	$\lambda_{\text{max}}, \text{nm}$	ϵ_{max}
CH_3-CHO	291	11
$\text{CH}_3-\text{COCH}_3$	276,5	12
$\text{CH}_3-\text{COCF}_3$	277,5	40
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	348	110
	290	16

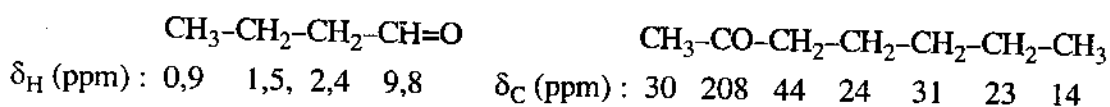
Trong các dung môi phân cực như ancol và nước, nhóm cacbonyl hấp thụ ở bước sóng nhỏ hơn vì có liên kết hidro.

+ **Phổ NMR** :

Trong phổ ^1H -NMR, độ chuyển dịch hoá học (δ) của H trong nhóm $-\text{CHO}$ là giữa 9 và 10ppm, khác xa δ của các nguyên tử H ở gốc hidrocarbon (2,4 ppm với H_α và càng

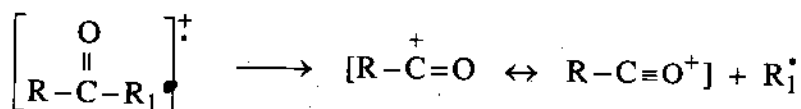
xa nhóm $>C=O$ càng dịch về phía trường mạnh hơn). Tương tác spin-spin (J) của các proton trong gốc hydrocarbon dao động vào khoảng từ 1 đến 5 Hz.

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 $\alpha-CH_3$, ~ 40 ppm với nhóm $\alpha-CH_2-$). Thí dụ :



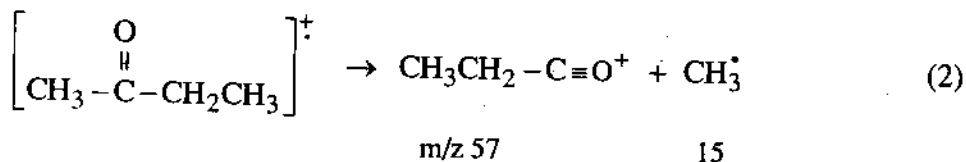
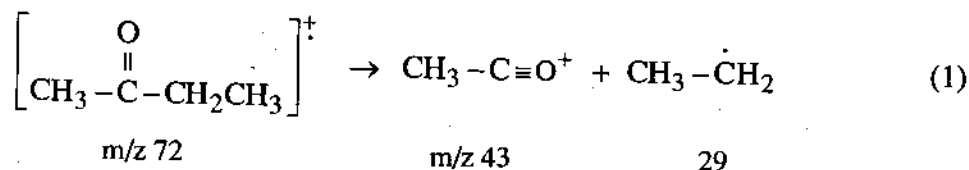
+ Phổ MS :

Trong phổ MS, andehit và xeton thường tách ra thành gốc ankyli và ion axyli ở trạng thái cộng hưởng :



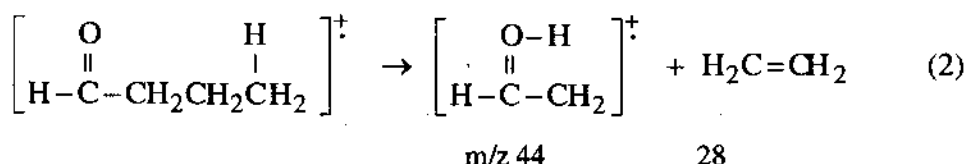
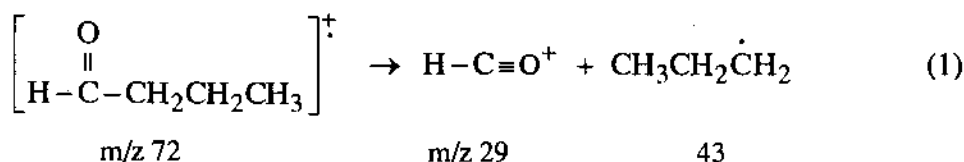
Sự phân mảnh của xeton thường theo hướng tạo gốc R^{\bullet} hay R_1^{\bullet} bền hơn. Thí dụ : phổ MS của butanon cho các pic có m/z như sau : 72 (M^+), 57 ($M - 15$, 15%), 43 ($M - 29$, 100%), 29 (20%).

Vậy sự phân mảnh có thể theo hai hướng sau :

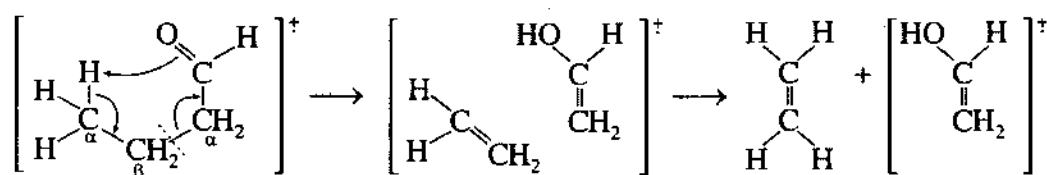


Vì gốc etyl bền hơn gốc metyl, nên sự phân mảnh chủ yếu theo hướng (1) và pic $m/z = 43$ là pic cơ bản (100%).

Sự sắp xếp lại Mac Lafferty (Mc Lafferty) : Khi phân tử andehit 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 :



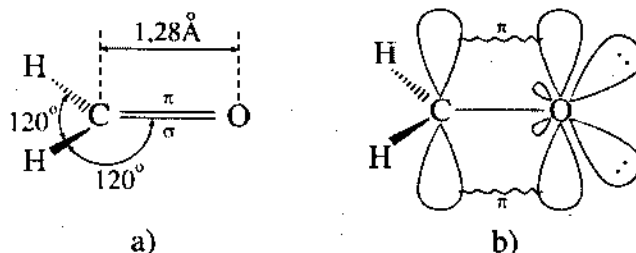
Sự phân mảnh chủ yếu theo hướng (2), vì tạo ra phân tử trung hoà bền hơn gốc ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$ bền hơn $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$). Sự chuyển vị H_γ xảy ra như sau :



IV - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

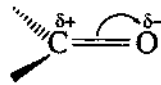
Đặc điểm của nhóm cacbonyl

Trong phân tử andehit 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 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$

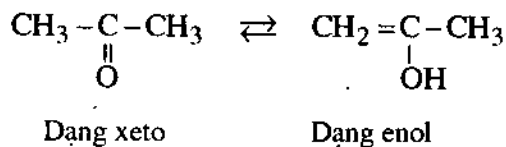
Liên kết $\text{C}=\text{O}$ luôn phân cực về phía oxi vì oxi có độ âm điện lớn hơn cacbon. Sự phân cực đó biểu hiện ở giá trị momen lưỡng cực khá lớn của nhóm $\text{C}=\text{O}$ ($\sim 2,7\text{D}$). Nếu đem so với μ của nhóm $\text{C}-\text{O}$ trong các ete ($\sim 1,2\text{D}$), ta thấy sự phân cực của nhóm cacbonyl phân 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 andehit 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 hidrocacbon. 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 hydro ở vị trí α dẫn tới cân bằng xeto-enol :

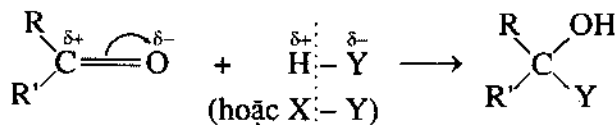


tạo điều kiện cho phản ứng enol hoá và các phản ứng thế ionic những nguyên tử hydro đó.

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 hidrocacbon, và phản ứng oxi hoá - khử.

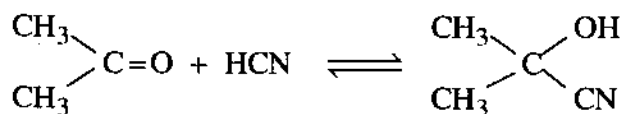
1. Phản ứng cộng nucleophin A_N

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 :

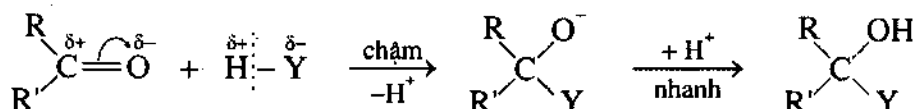


trong đó HY là H-OH, H-OC₂H₅, H-CN, H-SO₃Na, v.v..., còn XY thường là các hợp chất cơ - kim như CH₃-MgBr, CH₃CNa, v.v...

Thí dụ :

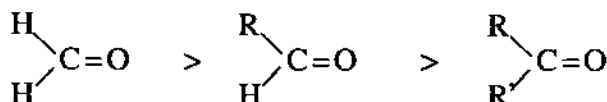


Các kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy rằng những phản ứng cộng đó là lưỡng phân tử và gồm hai giai đoạn chính : giai đoạn cộng phần mang điện âm của tác nhân vào nguyên tử cacbon mang điện dương của nhóm cacbonyl (chậm) và giai đoạn proton hoá sản phẩm trung gian (nhANH) :

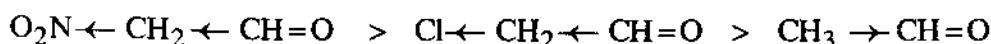


Ta gọi đó là *phản ứng cộng nucleophin*, vì giai đoạn chậm quyết định tốc độ của toàn bộ phản ứng cộng là sự tấn công của tác nhân nucleophin. Do đó, muốn cho phản ứng cộng xảy ra dễ dàng, phần điện tích dương δ^+ ở nguyên tử cacbon-cacbonyl phải lớn, và nguyên tử đó không bị các gốc thế R và R' án ngữ 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 andehit ; trong dãy các andehit béo, fomandehit có khả năng phản ứng cao nhất :

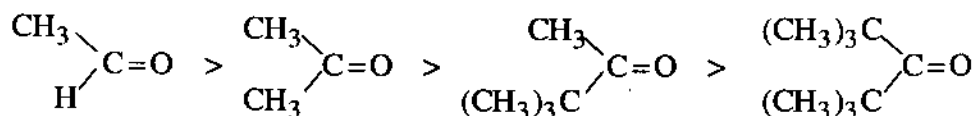


Trái lại, các nhóm hút electron (hiệu ứng -I) như CH_2Cl , CCl_3 , CF_3 , NO_2 , v.v... làm tăng điện tích δ^+ ở nhóm >C=O , do đó làm cho phản ứng cộng nucleophin trở nên dễ dàng hơn :



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 Hammett (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 :

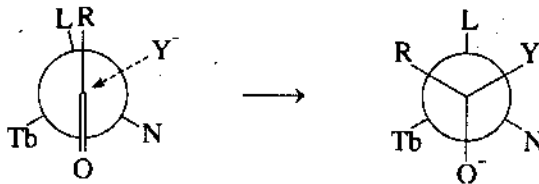


Đó là một nguyên nhân nữa khiến cho các xeton nói chung có khả năng phản ứng kém các andehit, vì hiệu ứng electron và hiệu ứng không gian cùng tác dụng. Trong phản ứng cộng với HCN, ditert-butyl xeton tác dụng chậm hơn axeton tới ~ 30 lần.

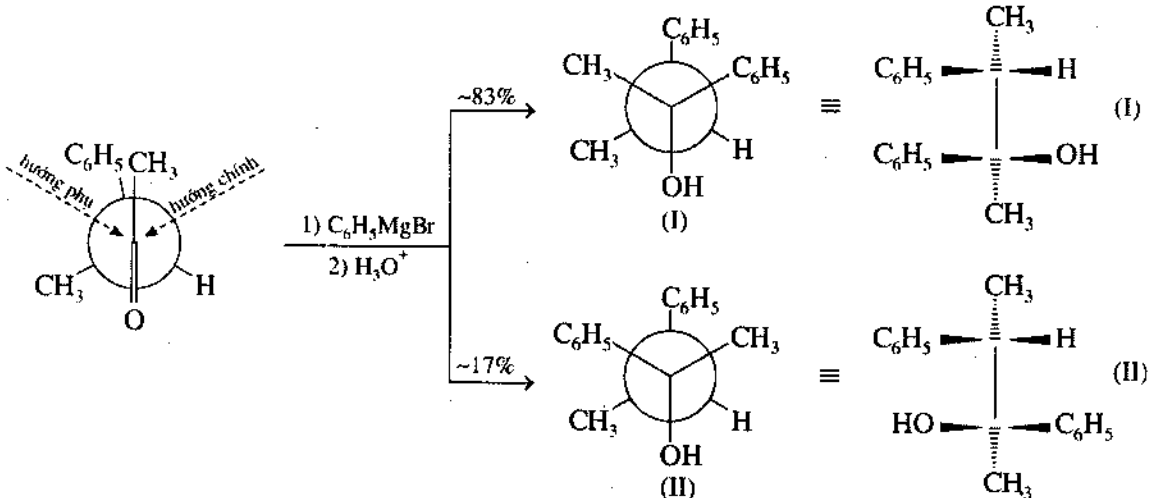
Về phương diện hoá lập thể, phản ứng cộng vào nhóm cacbonyl không có tính đặc thù, vì nhóm này có cấu trúc phẳng. Tuy vậy, vấn đề sẽ trở nên phức tạp nếu nhóm cacbonyl liên kết với một trung tâm bất đối. Bấy giờ phản ứng cộng sẽ tạo nên hỗn hợp hai đồng phân quang học không đối quang (*threo* và *erythro*) ; 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 ản 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) :

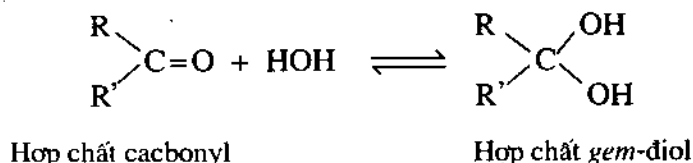


Quy tắc này chỉ đúng với phản ứng cộng hợp chất cơ - magie và hidrua kim loại.

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 hidrat hoá) theo một cân bằng :



Fomandehit bị hidrat hoá gần như hoàn toàn, nghĩa là trong dung dịch nước nó tồn tại chủ yếu dưới dạng hợp chất *gem*-diol $\text{CH}_2(\text{OH})_2$.

Thay thế nguyên tử hydro trong HCHO bằng các nhóm metyl (hay ankyl nói chung) làm cho khả năng hidrat hoá giảm đi nhiều (xem bảng XI.4). Trái lại, những nhóm hút electron như $-\text{CCl}_3$, $-\text{CF}_3$,... đính vào nhóm $>\text{C}=\text{O}$ làm cho khả năng hidrat hoá tăng thêm.

Bảng XI-4. Mức độ hidrat hoá của một số hợp chất cacbonyl
(dung dịch loãng ở 20°C)

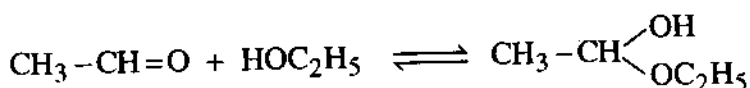
Hợp chất	Mức độ hidrat hoá, %
HCHO	99,99
CH_3CHO	58
CH_3COCH_3	~ 0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	vết
CCl_3CHO	100
CF_3CHO	100

Vì vậy, trong khi các *gem*-diol nói chung là những chất không bền, dễ bị tách nước trở thành hợp chất cacbonyl ban đầu, thì *gem*-diol của một số chất như cloral (CCl_3CHO) lại bền vững, có thể tách ra ở dạng kết tinh với $t_{nc} 57^\circ\text{C}$. Hidrat của cloral được gọi là *cloral hidrat*, khi đun tới 100°C mới bị phân tích thành cloral và nước, nhưng để nguội chúng lại kết hợp với nhau.

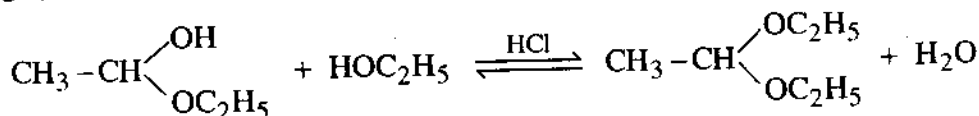
Phản ứng hidrat hoá hợp chất cacbonyl được xúc tiến bằng axit hoặc bazơ.

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 hidrat. Thí dụ :



Khi đun với lượng dư ancol, lại có mặt hidro 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

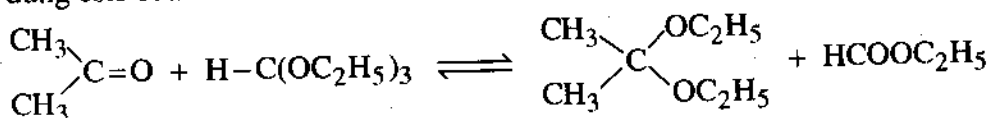


Hemiaxetal

Axetal

Mức độ tạo thành hemiaxetal và axetal phụ thuộc nhiều vào bản chất và kích thước của các gốc hidrocarbon ở nhóm cacbonyl cũng như gốc hidrocarbon trong ancol. Nói chung, mức độ tạo thành hemiaxetal và axetal càng giảm khi gốc hidrocarbon càng lớn và công kênh.

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.

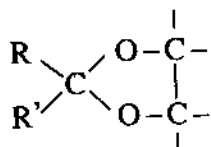


Etyl orthofomat

Xetal

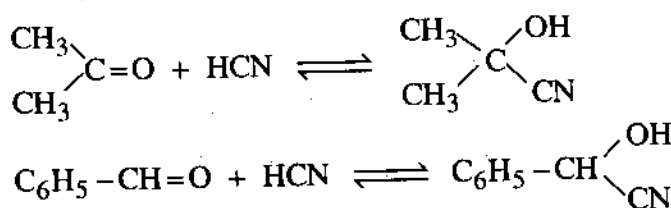
Etyl fomiat

Tuy vậy, xeton có thể tác dụng trực tiếp với 1,2-diol tạo thành xetal vòng



c) Phản ứng cộng hidro xianua

Hidro xianua cộng được vào nhiều andehit và xeton tạo ra *xianhidrin*. Thí dụ :

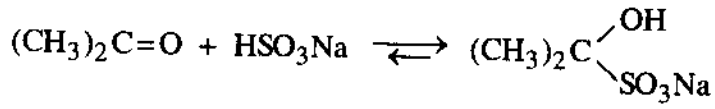
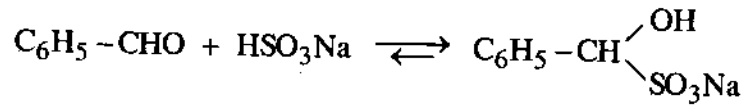


Những phản ứng trên được xúc tác bằng bazơ, vì bazơ làm tăng nồng độ ion CN^- trong hỗn hợp phản ứng. Không có bazơ, phản ứng không xảy ra hoặc chỉ xảy ra rất chậm.

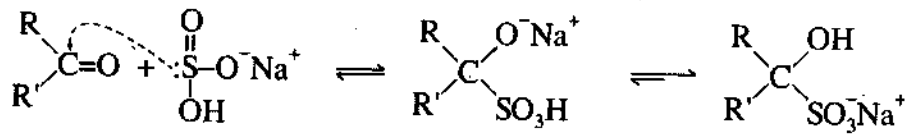
Xianhidrin được dùng để điều chế axit α -hidroxicacboxylic.

d) Phản ứng cộng natri bisunfit (natri hidrosunfit)

Andehit 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 :

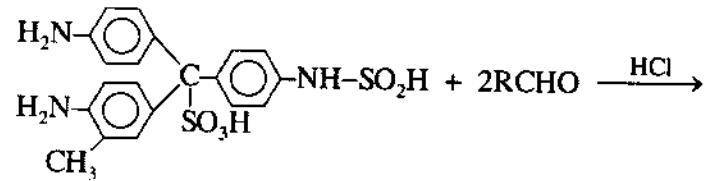


Hợp chất cộng bisunfit thực chất là những muối của axit α -hidroxisunfonic. Nguyên tử lưu huỳnh có tính nucleophin mạnh tác dụng với nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl :

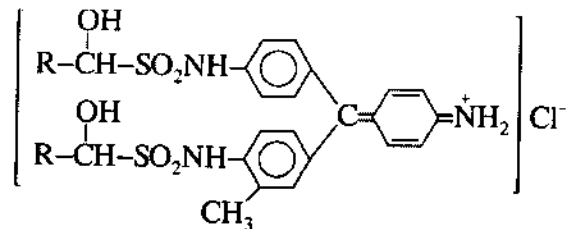


Các hợp chất đó dễ bị dung dịch axit phân tích thành hợp chất cacbonyl ban đầu và SO_2 . Do những đặc điểm nói trên, phản ứng cộng bisunfit được dùng để tách các andehit (hoặc xeton) ra khỏi hỗn hợp với các chất khác không tham gia phản ứng cộng này.

Andehit phản ứng với dung dịch axit fucsinsunfuro không màu thành sản phẩm cộng có màu đỏ tương tự phản ứng cộng natri bisunfit. Phản ứng này dùng để nhận biết andehit :



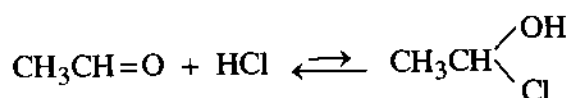
Axit fucsinsunfuro



Sản phẩm cộng màu đỏ

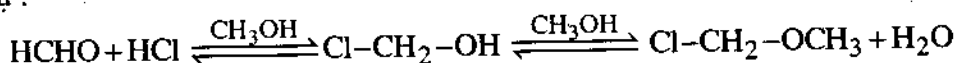
e) Phản ứng cộng hidro halogenua

Hidro clorua và hidro bromua có thể cộng vào nhóm cacbonyl tạo thành clohidrin hoặc bromhidrin. Thí dụ :



Các halogenhidrin nói chung có khả năng phản ứng rất cao và cân bằng trên dễ chuyển theo chiều nghịch đến mức không thể tách các halogenhidrin 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 halogenhidrin sinh ra tác dụng với ancol thành α -halogen ete là chất bền hơn và có thể phân lập được.

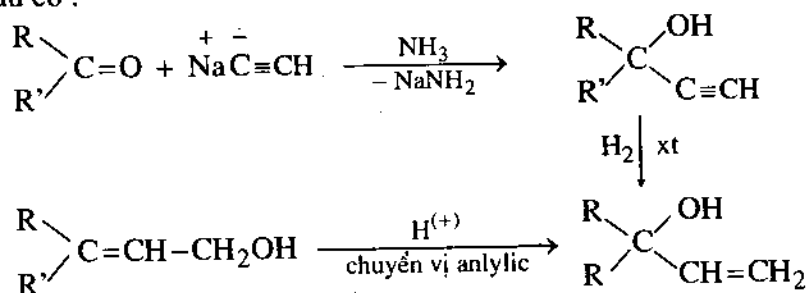
Thí dụ :



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 andehit 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 $\delta^- - \delta^+$ RMgHal 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 Lindlar (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 :

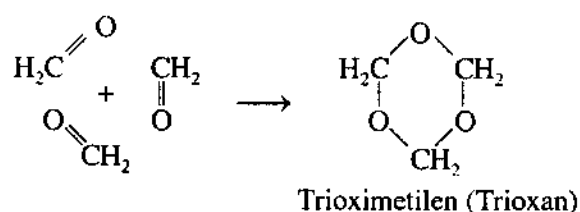


g) Phản ứng trùng hợp

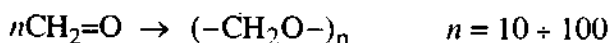
Phản ứng trùng hợp chỉ xảy ra ở một số andehit không vòng đầu dây đồng đẳng^(*) vì trong phân tử của chúng hiệu ứng không gian không đáng kể ; khi ấy tùy theo điều kiện phản ứng sẽ tạo ra sản phẩm mạch không vòng hay mạch vòng.

Fomandehit ở trạng thái khí có thể tự oligome hoá thành trime dạng vòng gọi là trioximetilen ($t_{nc} 62^\circ\text{C}$) :

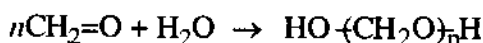
(*) Các xeton không tham gia phản ứng trùng hợp ; chỉ mãi gần đây người ta mới thành công trong việc trùng hợp axeton thành polime mạch không vòng.



Ở trạng thái dung dịch 40% trong nước (fomalin), fomandehit cũng tự trùng hợp tạo thành polime mạch hở có dạng kết tủa trắng, gọi là *polioximetilen* hay là *parafomandehit* :



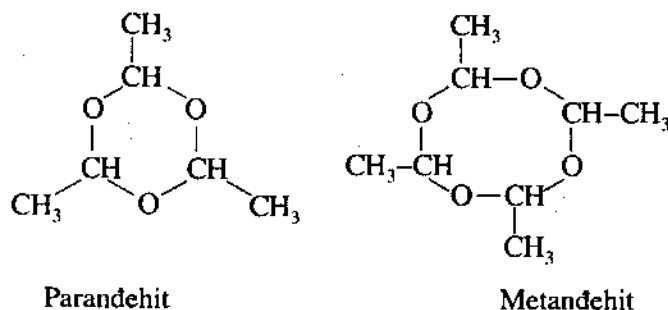
Thực ra khi tạo thành polioximetilen có phân tử nước tham gia phản ứng, do đó ở cả hai đầu mạch polime đều có nhóm -OH



Polioximetilen tan được trong nước. Khi đun trong dung dịch kiềm, nó bị phân trùng hợp tạo thành fomandehit.

Khi trùng hợp fomandehit khan nhờ tác dụng của BF_3 , người ta được *polifomandehit* có phân tử khối rất lớn, khoảng 150000 ; tỉ khối 1,4 ; nóng chảy ở 175 - 180°C.

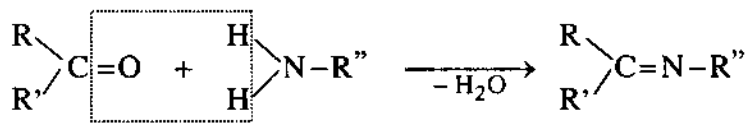
Axetandehit khi có mặt axit cũng có thể oligome hoá thành trime gọi là *parandehit* (t_s 124°C). Nếu thực hiện oligome hoá ở nhiệt độ dưới 0°C, axetandehit sẽ tạo ra tetrame gọi là *metandehit*, dùng làm chất đốt rắn mang tên “cồn khô”.



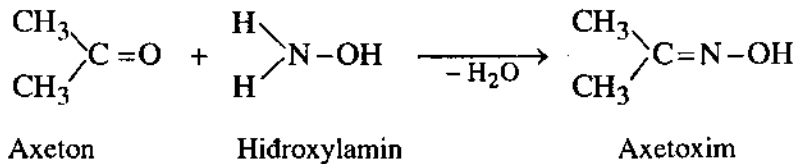
Khi đun với vài giọt axit sunfuric, cả hai sản phẩm trên đều có thể bị giải trùng thành axetandehit.

2. Phản ứng ngưng tụ với các dẫn xuất thế một lần của amoniac

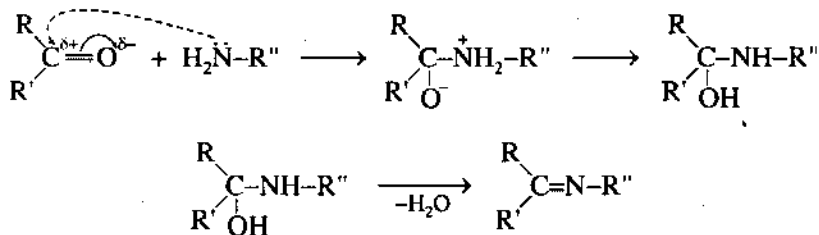
Các dẫn xuất một lần thế của amoniac $\text{R}'\text{NH}_2$ tác dụng tương đối dễ dàng với andehit và xeton tạo ra sản phẩm ngưng tụ chứa liên kết đôi $\text{C}=\text{N}$ là *những dẫn xuất ở nhóm chức* của các hợp chất cacbonyl đó :



Thí dụ :

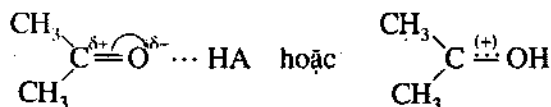


Theo những quan niệm hiện nay, ta có thể mô tả cơ chế của phản ứng ngưng tụ ở trên như sau :



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 thể 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 hidroxylamin, pH thích hợp nhất là ~ 5, ở khoảng đó axeton được hoạt hoá khá mạnh nhờ axit :

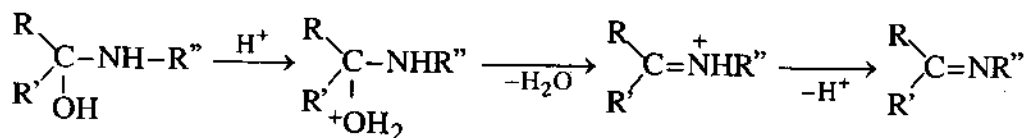


còn hidroxylamin phần lớn vẫn ở trạng thái tự do.

Trong môi trường axit mạnh hơn (pH < 5), số phân tử axeton đã được hoạt hoá tăng lên, nhưng hidroxylamin hầu như bị proton hoá hết tạo thành $\text{H}_3\text{N}^+\text{OH}$ khó phản ứng.

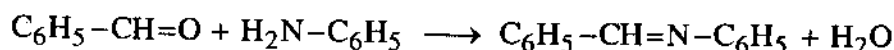
Trong môi trường axit yếu hơn (pH > 5), tuy hidroxylamin ở trạng thái tự do nhiều hơn nhưng axeton lại không được hoạt hoá mạnh.

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 :



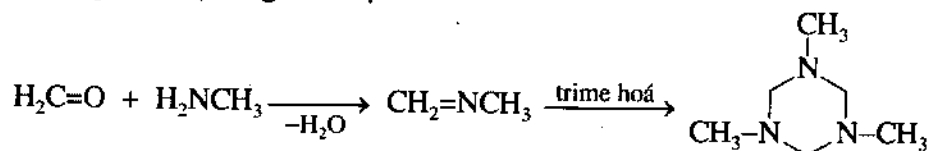
a) Tác dụng với amin bậc nhất

Andehit tác dụng khá dễ dàng với amin bậc nhất (thường không cần chất xúc tác) tạo ra *azometin* hay còn gọi là *bazơ Schiff* (Schiff). Thí dụ benzandehit tác dụng với anilin tạo ra benzyldenianilin :



Bazơ Schiff dễ bị thủy phân trong môi trường axit trở lại andehit và amin ban đầu.

Cần chú ý rằng, chỉ những bazơ Schiff sinh ra từ andehit thơm và amin thơm mới bền vững. Các bazơ Schiff điều chế từ andehit và amin béo thường không bền, dễ trime hoá thành hợp chất dị vòng. Thí dụ :

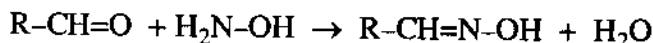


1,3,5-Trimethylhexahydrotriazin

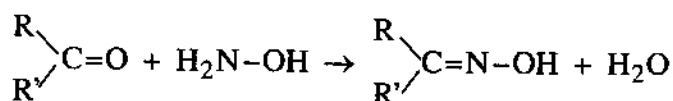
Các xeton rất khó phản ứng với amin bậc một, thường phải dùng những chất xúc tác mạnh như ZnCl_2 , HCl , v.v...

b) Tác dụng với hidroxylamin

Andehit tác dụng với hidroxylamin tạo thành andoxim, còn xeton tạo ra xetoxim :



Andoxim

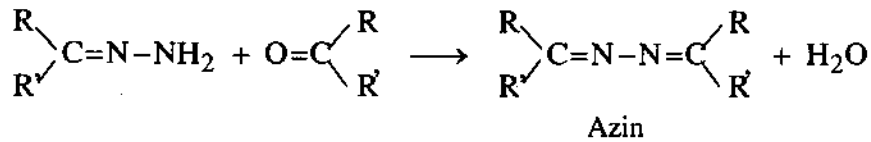
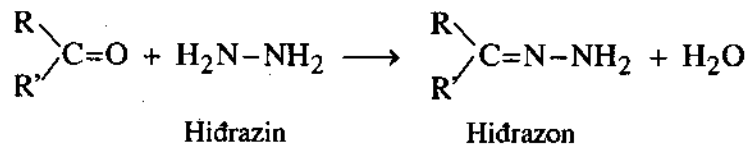


Xetoxim

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 hidrazin

Hidrazin tác dụng với hợp chất cacbonyl tạo ra *hidrazon* hoặc *azin* tùy theo tỉ lệ các chất tham gia phản ứng :

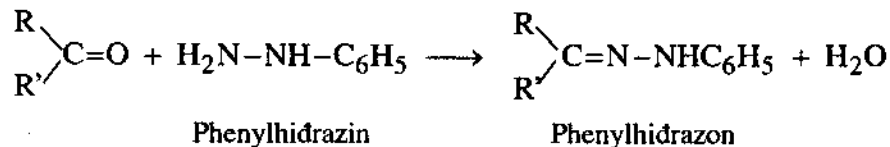


Người ta phân biệt *andazin* và *xetazin*. Xetazin khó tạo ra hơn andazin, cho nên phản ứng giữa xeton với hidrazin thường dừng ở giai đoạn hidrazon (do án ngữ không gian).

Hidrazon và azin đều là những chất rắn, kết tinh với nhiệt độ nóng chảy đặc trưng, lại dễ bị thủy phân (môi trường axit) tạo ra hợp chất cacbonyl ban đầu. Vì vậy, người ta có thể dùng phản ứng với hidrazin để nhận biết hợp chất cacbonyl.

Từ hidrazon, ta có thể điều chế ra hidrocacbon (phản ứng Kizne-Vonfơ (Kishner-Wolff) xem mục 4.b).

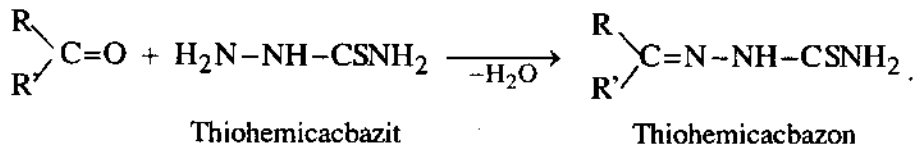
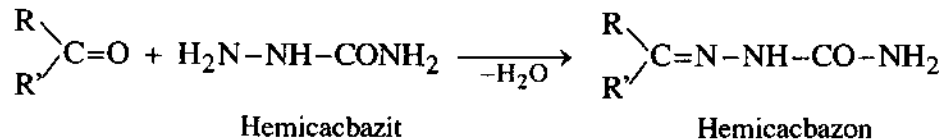
Phenylhidrazin cũng dễ dàng tác dụng với hợp chất cacbonyl sinh ra phenylhidrazon :



Phenylhidrazon cũng là chất rắn, kết tinh, dễ bị thủy 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 phenylhidrazin người ta hay dùng *p*-nitrophenylhidrazin và 2,4-dinitrophenylhidrazin.

d) Tác dụng với hemicacbazit và thiohemicacbazit

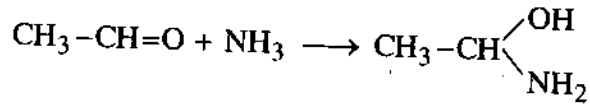
Sản phẩm ngưng tụ sinh ra được gọi là *hemicacbazon* và *thiohemicacbazon*



e) Tác dụng với amoniac

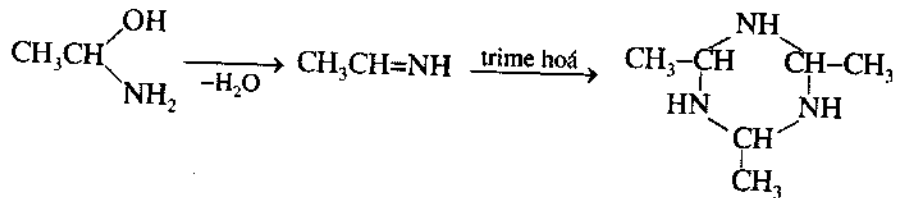
Phản ứng giữa hợp chất cacbonyl với amoniac phức tạp hơn so với các dẫn xuất của nó.

Andehit béo có thể tham gia phản ứng cộng với amoniac tạo thành sản phẩm ít bền là *andehit-amoniac*^(*). Thí dụ :

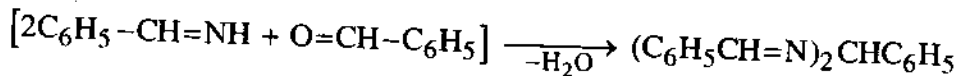
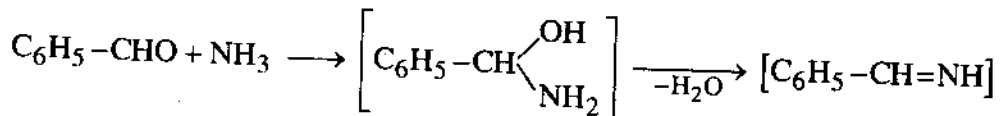


Axetandehit-amoniac ($t_{nc} 97^\circ\text{C}$)

Andehit-amoniac dễ bị tách nước và trime hoá thành hợp chất dị vòng loại triazin :

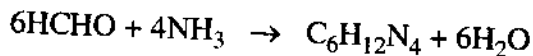


Andehit thơm tác dụng với amoniac tạo thành hidrobenzamit có lẽ cũng qua giai đoạn tạo thành andehit-amoniac và andimin :



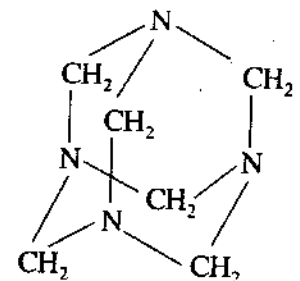
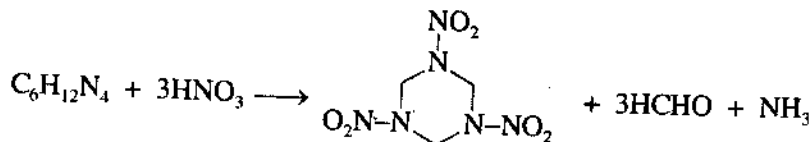
Hidrobenzamit

Fomandehit tác dụng với amoniac lại sinh ra hexametilentetramin hay còn gọi là *urotropin*



Urotropin

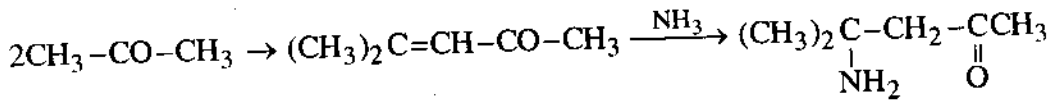
Urotropin tác dụng với axit nitric trong anhidrit axetic tạo ra hexogen (xiclonit) là một chất nổ mạnh được dùng nhiều trong đại chiến thứ hai :



Urotropin

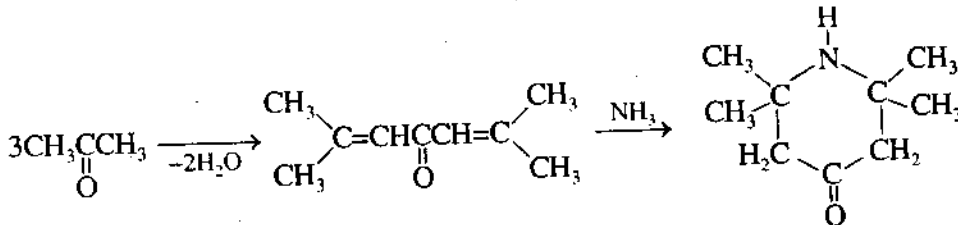
Xeton cũng có thể tác dụng với amoniac qua nhiều giai đoạn phức tạp. Trong trường hợp xeton phản ứng, thoát tiên tạo ra mezityl oxit và phoron (xem mục 3c), những chất này cộng thêm phân tử amoniac tạo thành điaxetonamin và triaxetonamin :

(*) Có một số andehit-amoniac tương đối bền, thí dụ tricloaxetandehit-amoniac $\text{Cl}_3\text{CCH}(\text{OH})\text{NH}_2$.



Mezityl oxit

Điaxetonamin

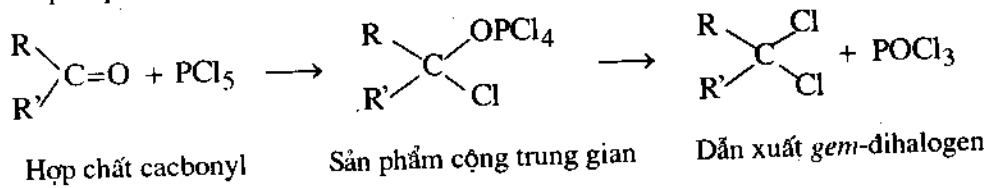


Phoron

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), hidro (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 pentaclohua, khi ấy có lẽ cũng tạo ra sản phẩm cộng trung gian :



Hợp chất cacbonyl

Sản phẩm cộng trung gian

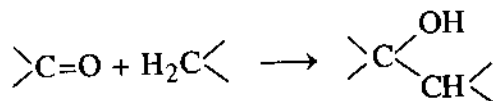
Dẫn xuất *gem*-dihalogen

3. Phản ứng với các hợp chất có nhóm metylen linh động

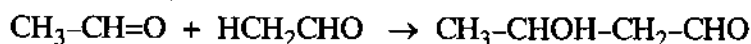
Andehit và một số xeton có thể tác dụng với những hợp chất có nhóm metylen đã được hoạt hoá bởi nhóm thế hút electron ở vị trí α như $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$, v.v... Những hợp chất đó được gọi là *hợp phần metylen*.

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 :

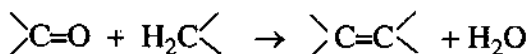


Những phản ứng như vậy được gọi là *phản ứng cộng andol* hay là *phản ứng andol hoá*, vì sản phẩm cộng hai phân tử axetandehit (trường hợp đơn giản nhất) có tên là *andol*, có nghĩa là vừa có nhóm chức *andehit* lại vừa có nhóm *OH ancol* :

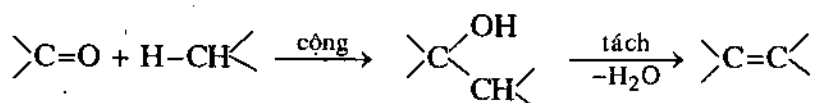


Andol

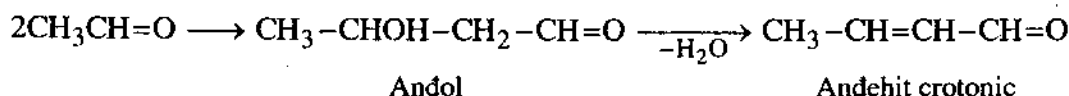
+ Hai là, hợp chất cacbonyl tác dụng với hợp phần metylen tạo ra sản phẩm thế nguyên tử oxi bằng cách tách một phân tử nước :



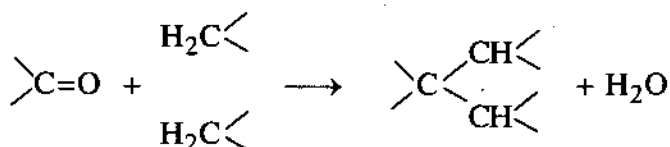
Thật ra, phản ứng trên cũng phải qua giai đoạn cộng andol, tiếp sau đó là giai đoạn tách phân tử nước tạo thành nối đôi :



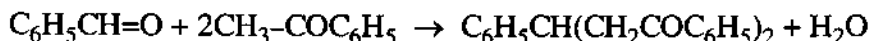
Loại phản ứng như vậy được gọi là *phản ứng ngưng tụ croton* hay là *phản ứng croton hoá*, vì trong trường hợp đơn giản : ngưng tụ hai phân tử axetanđehit tạo ra *andehit crotonic*.



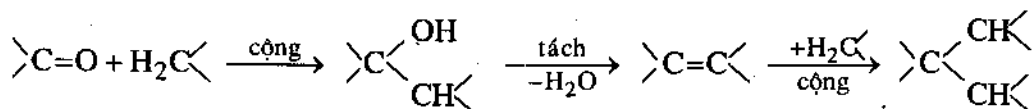
+ Ba là, hợp chất cacbonyl tác dụng với hai phân tử hợp phần metylen tạo ra sản phẩm thế nguyên tử oxi theo sơ đồ :



Phản ứng này được gọi là *phản ứng Maicom* (Michael). Thí dụ :



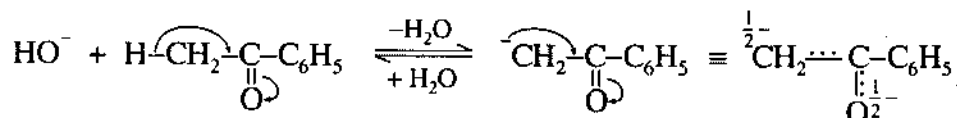
Người ta nhận thấy phản ứng Maicom xảy ra qua các giai đoạn andol hoá, croton hoá và sau cùng là cộng một phân tử hợp phần metylen vào sản phẩm của sự ngưng tụ croton.



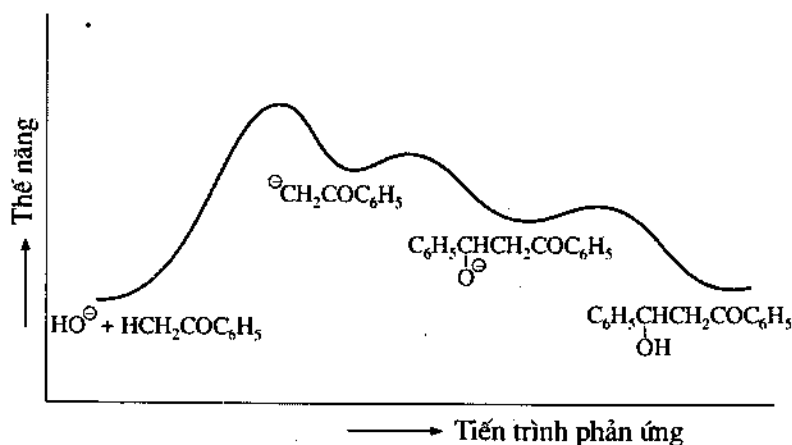
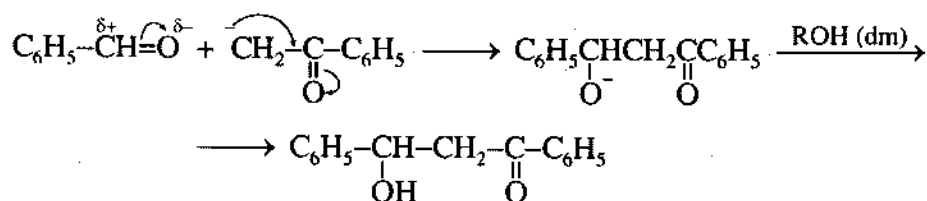
- Cơ chế phản ứng andol hoá

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 andol và cơ chế tách nước.

Vai trò của bazơ trong phản ứng cộng andol 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 benzandehit và axetophenon trong môi trường kiềm : thoạt tiên bazơ tác dụng với axetophenon (hợp phần metylen), tạo ra cacbanion liên hợp :

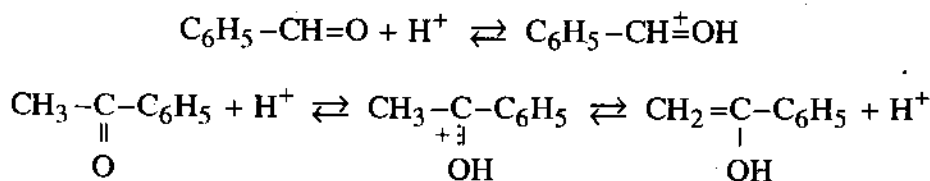


Cacbanion này cộng vào nhóm cacbonyl của benzandehit thành β -hidroxixeton (hình XI.2)

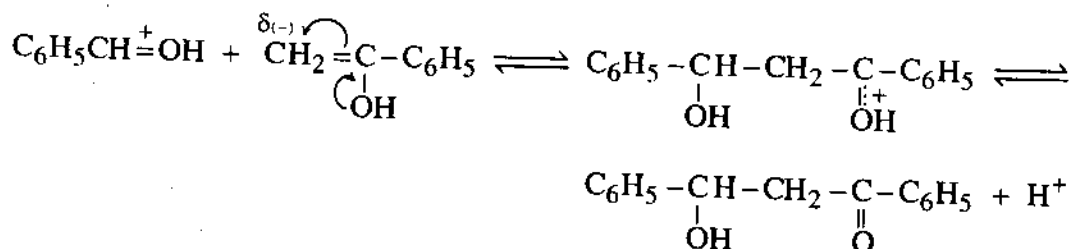


Hình XI.2. Giảm đồ năng lượng của phản ứng andol hoá

Vai trò của chất xúc tác axit là hoạt hoá nhóm cacbonyl của andehit và enol hoá hợp phần metylen.



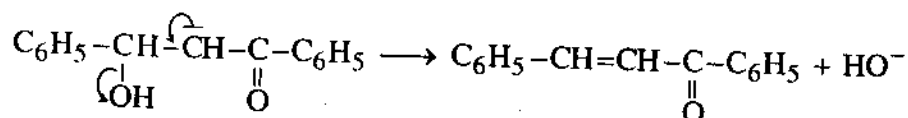
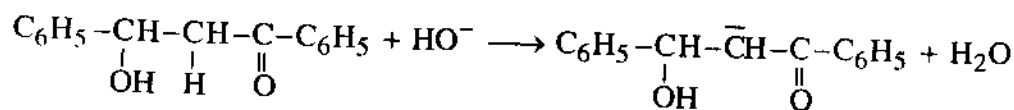
Enol sẽ cộng vào andehit đã được hoạt hoá, sản phẩm cộng bị tách proton thành β -hidroxixeton.



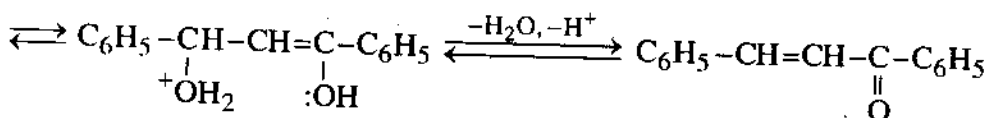
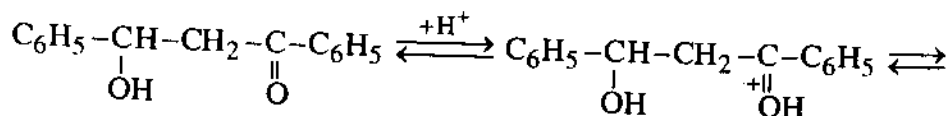
- Cơ chế phản ứng croton hoá :

β -hidroxixeton 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 -hidroxixeton xảy ra theo cơ chế E1cb (cb : cacbanion), tức là đi qua một cacbanion trung gian :



Trong môi trường axit, β -hidroxixeton bị enol hoá, chính enol sinh ra mới bị tách nước thành sản phẩm cuối cùng

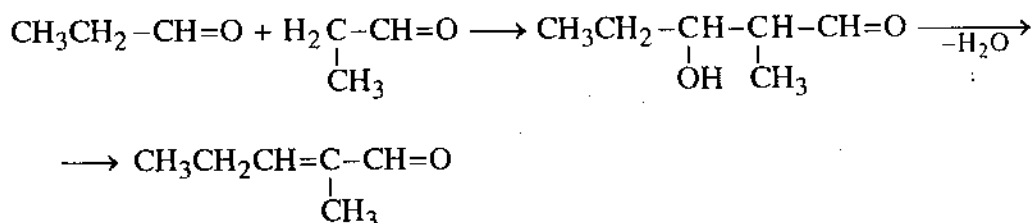


Sau đây, chúng ta sẽ xem xét cụ thể các phản ứng giữa hợp chất cacbonyl và những hợp phần metylen khác nhau.

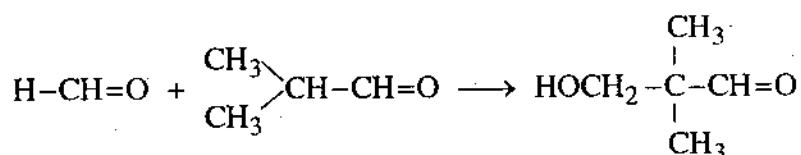
a) Phản ứng giữa các anđehit với nhau

Phản ứng giữa hai phân tử anđehit axetic tạo thành andol có thể thực hiện nhờ tác dụng của chất xúc tác bazơ (NaOH, Na₂CO₃, KHCO₃, v.v...) hoặc chất xúc tác axit (HCl, H₂SO₄, v.v...). Andol thu được (ở thể lỏng) rất dễ bị dehidrat 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 andol hoá.

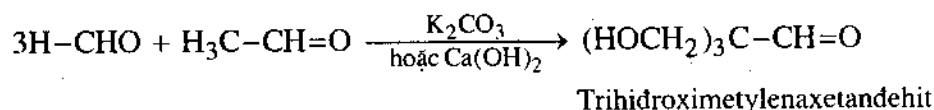
Các đồng đẳng của axetandehit cũng tham gia các phản ứng ngưng tụ. Thí dụ :



Hai andehit khác nhau có thể tham gia ngưng tụ với nhau, miễn là một trong hai andehit có chứa nhóm C-H linh động. Thí dụ :

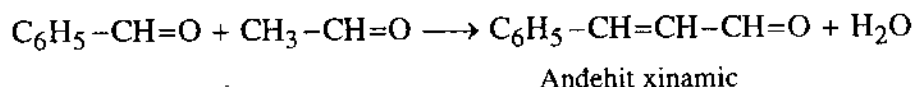


Chú ý rằng fomandehit dễ phản ứng đến mức nó có thể tác dụng với tất cả các nguyên tử hidro linh động ở hợp phần metylen tạo ra diol hoặc triol. Thí dụ :



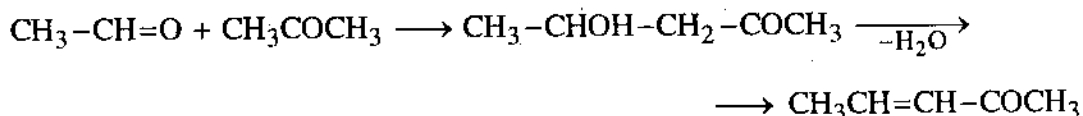
Trihidroximetylenaxetandehit lại có thể tác dụng với một phân tử fomandehit nữa theo kiểu phản ứng Cannizaro (Cannizzaro S.) (xem mục 4.d) tạo ra pentaeritritol $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, dùng làm nguyên liệu điều chế ra chất nổ pentaeritryl tetranitrat $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$.

Các andehit thơm dễ dàng ngưng tụ với các andehit khác có chứa nhóm metylen linh động, tạo ra andehit không no do sự ngưng tụ croton. Thí dụ :

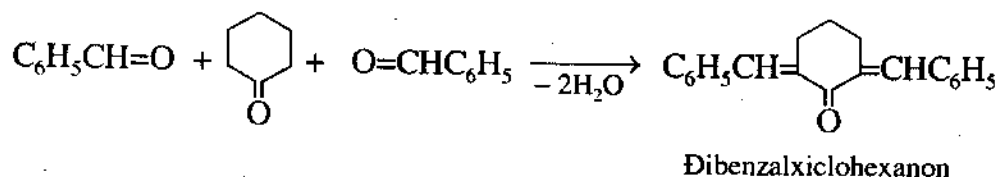
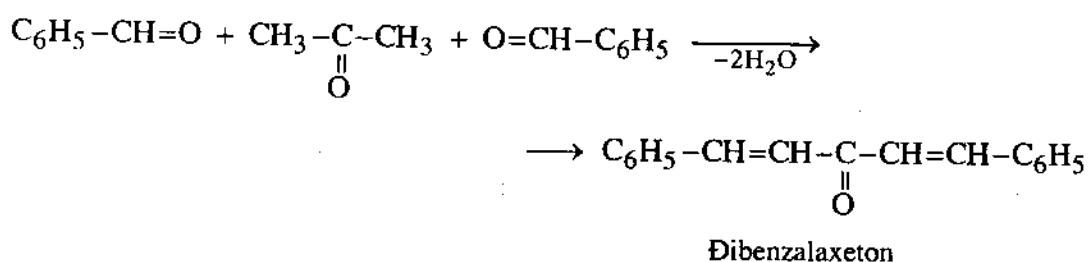


b) Phản ứng giữa andehit và xeton

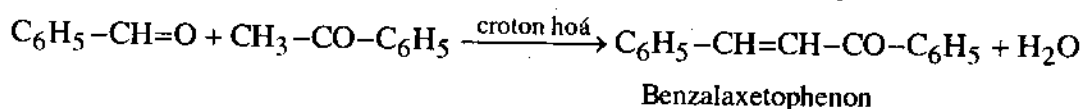
Andehit có thể tác dụng với xeton có nhóm metylen linh động. Thí dụ :



Người ta có thể dùng dư andehit để tạo ra sản phẩm ngưng tụ từ hai phía của xeton. Thí dụ :



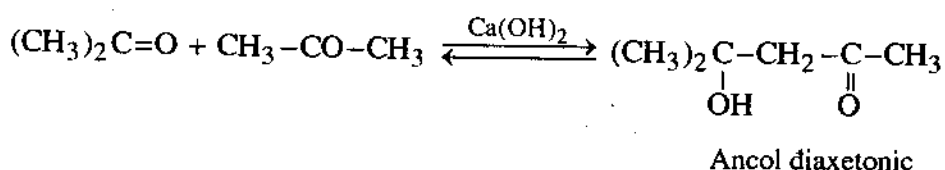
Andehit thơm dễ dàng phản ứng với xeton thơm tạo thành sản phẩm croton hoá :



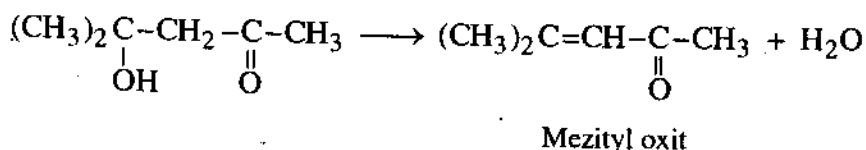
c) Phản ứng giữa các xeton với nhau

Nói chung các xeton khó ngưng tụ với nhau, vì nhóm cacbonyl trong phân tử xeton không những kém hoạt động mà còn bị ẩn ngữ không gian bởi hai nhóm thế.

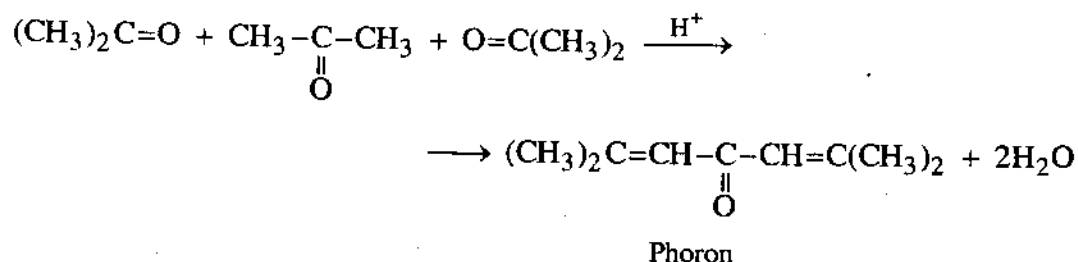
Trường hợp axeton, khi có mặt chất xúc tác bazơ sẽ có một số phân tử tham gia phản ứng cộng andol :



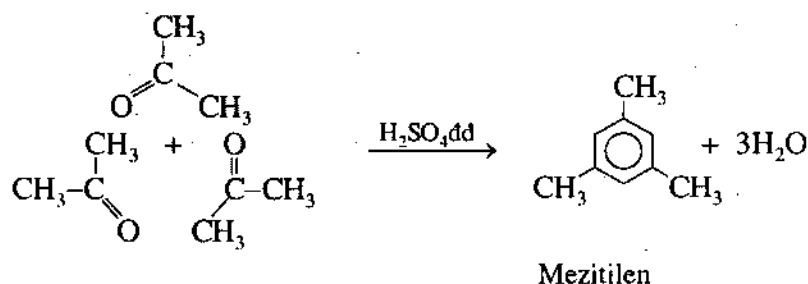
Nếu đun nóng với axit, ancol điaxeton sẽ bị tách nước thành mezityl oxit



Nếu đun nóng axeton trong môi trường axit thì ngoài mezityl oxit ra người ta còn thu được phoron theo sơ đồ phản ứng :

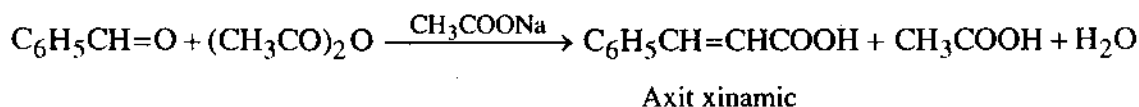


Trong trường hợp dùng axit sunfuric đậm đặc làm chất xúc tác, có thể xảy ra phản ứng ngưng tụ đồng thời khép vòng thành mezitilen :

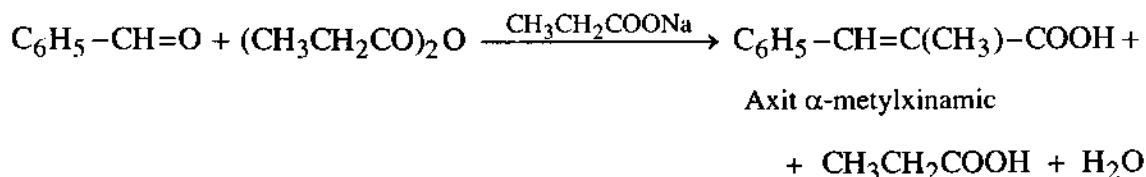


d) Phản ứng giữa anđehit và dẫn xuất của axit cacboxylic

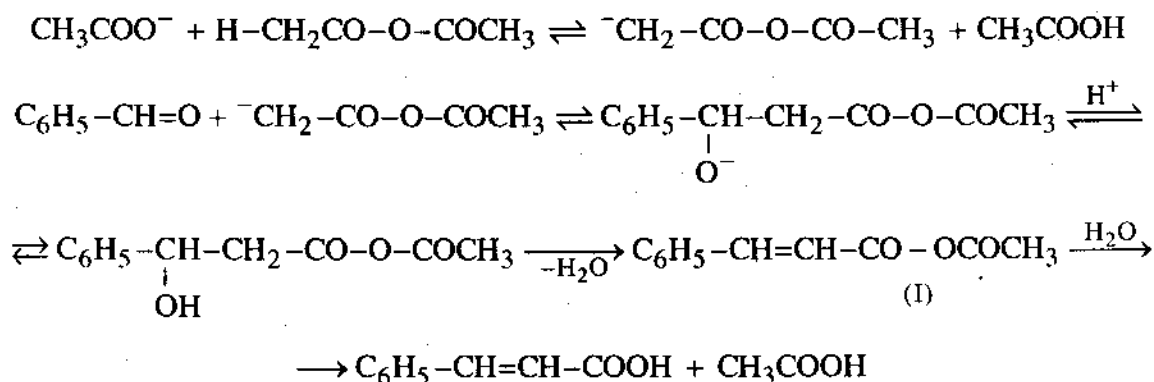
- Phản ứng Peckin (Perkin). Khi đun benzandehit (hoặc một anđehit thơm khác, nhất là khi có nguyên tử clo hoặc nhóm nitro trong vòng) với anđehit axetic và natri axetat, người ta được axit α , β -không no.



Phản ứng với anhidrit propionic và natri propionat cũng xảy ra tương tự như vậy :



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 :

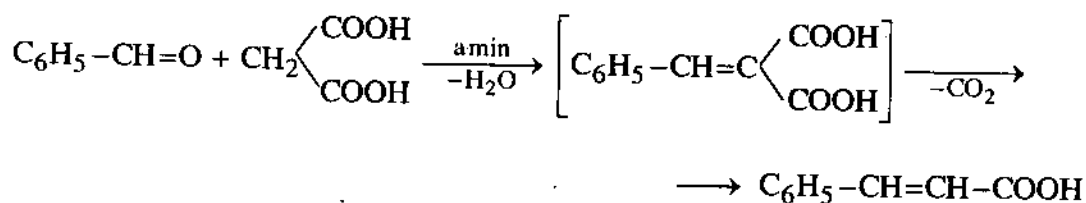


Sơ đồ phản ứng trên được chứng minh bằng dữ kiện là có thể thay natri axetat bằng một bazơ khác mà phản ứng vẫn xảy ra được. Hơn nữa, trong nhiều trường hợp người ta đã phân lập được những sản phẩm trung gian như (I).

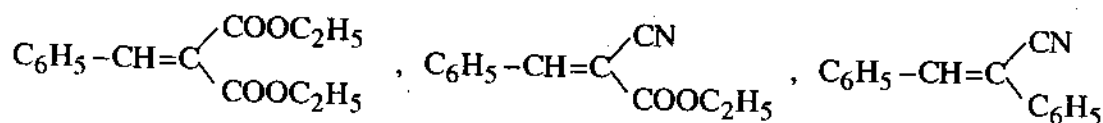
Chú ý rằng các andehit dây béo không tham gia phản ứng Peckin.

- *Phản ứng Knoevenagen (Knoevenagel)*. Andehit thơm cũng như andehit thuộc dây 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 $\text{CH}_3\text{-CN}$, CH_3NO_2 , v.v... theo kiểu ngưng tụ croton. Đó là phản ứng Knoevenagen.

Thí dụ : khi có mặt amin hoặc piridin, benzandehit tác dụng với axit malonic tạo thành axit xianamic theo sơ đồ



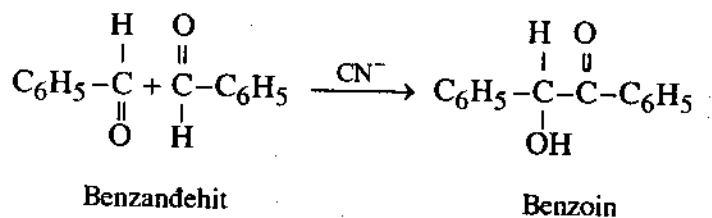
Sự ngưng tụ benzandehit với etyl malonat $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, etyl α -xianaxetat $\text{NC-CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, benzyl xianua $\text{NC-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ tạo ra các sản phẩm không no tương ứng dưới đây :



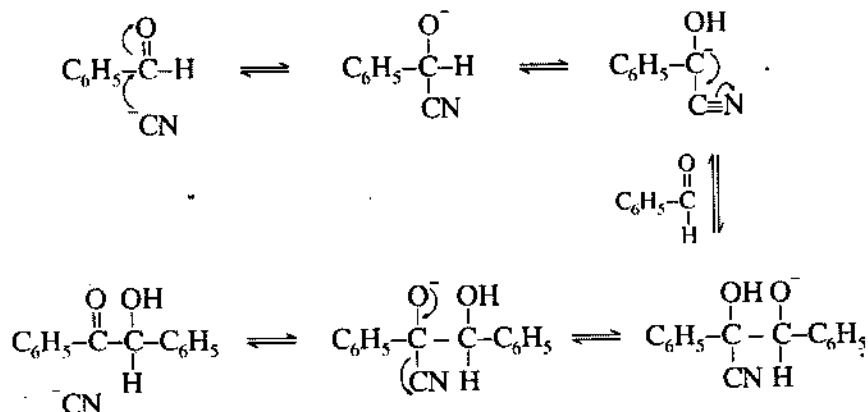
Ngoài ra, khi có mặt những chất xúc tác bazơ rất mạnh, andehit (và cả một số xeton) có thể tham gia những phản ứng ngưng tụ phức tạp với este của axit succinic (phản ứng Stopbe - Stobbe), este của axit cloaxetic (phản ứng Đaczen - Darzens), v.v...

- *Phản ứng benzoin hoá và axylain hoá*

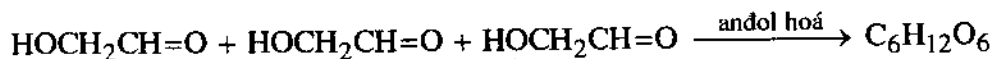
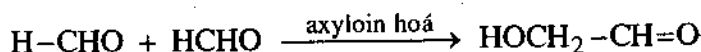
Khi có mặt kali xianua, andehit thơm tham gia một phản ứng đặc trưng rất giống phản ứng cộng andol về mặt hình thức. Đó là *phản ứng benzoin hoá*.



Trong phản ứng trên thoát tiền anion CN^- cộng vào nhóm cacbonyl của andehit tạo thành xianhidrin, tương tự trong phản ứng giữa andehit với HCN, sau đó xảy ra sự cộng hợp xianhidrin vào nhóm cacbonyl của phân tử andehit khác.



Các andehit béo không có H_α khi có mặt KCN thường tham gia phản ứng axyloin hoá. Đặc biệt, fomandehit khi có mặt $Ca(OH)_2$ hoặc TIOH có thể axyloin hoá thành α -hidroxiacetandehit, nhưng sản phẩm này lại andol hoá ngay thành hỗn hợp hexozơ gọi là fomo :

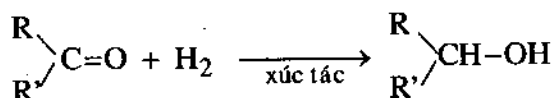


Butlerop (Butlerov) là người đầu tiên thực hiện phản ứng này vào năm 1879.

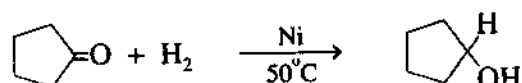
4. Các phản ứng khử và oxi hoá

a) Các phản ứng khử thành ancol

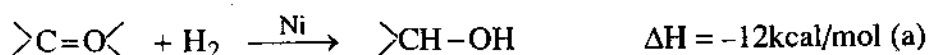
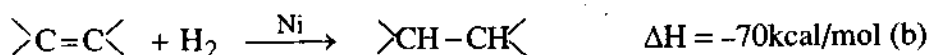
Phương pháp khử đơn giản nhất để chuyển hoá hợp chất cacbonyl thành ancol với quy mô lớn là hidro hoá trên bề mặt chất xúc tác kim loại :



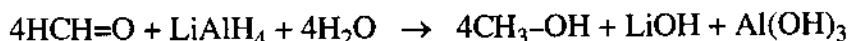
Chất xúc tác thường dùng là niken, paladi, platin, đồng cromit, v.v... Thí dụ :



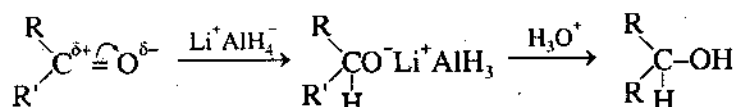
Phản ứng hidro hoá nhóm cacbonyl (a) xảy ra chậm hơn phản ứng hidro hoá nối đôi $C=C$ (b) và cần những điều kiện khác nghiệt hơn, vì ΔH của phản ứng (b) (-30 kcal/mol) lớn hơn của phản ứng (a) (-12 kcal/mol).



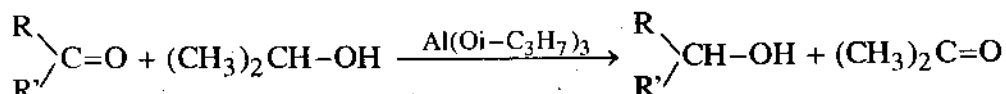
Những chất khử có ý nghĩa quan trọng nổi bật được dùng nhiều trong những năm gần đây là các hidrua phức kim loại như LiAlH_4 . Sơ đồ phản ứng khử fomandehit bằng các hidrua như sau :



Phản ứng khử nhóm cacbonyl bằng các hidrua thực chất là một phản ứng cộng nucleophin. Ion phức AlH_4^- chẳng hạn, đóng vai trò một chất nhường ion hidrua và là tác nhân nucleophin.

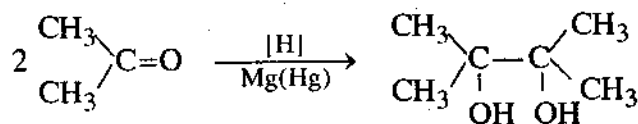


Trong phòng thí nghiệm, người ta còn áp dụng phản ứng khử hợp chất cacbonyl theo Mevay - Pondoc - Veclây nhờ nhôm isopropylat trong ancol isopropylic



Muốn khử hợp chất cacbonyl thành ancol, ta còn có thể dùng natri kim loại hoặc hỗn hống natri trong nước hay trong ancol.

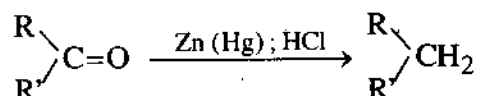
Tuy nhiên, nếu khử xeton bằng hỗn hống của các kim loại như Mg, Al, v.v... trong môi trường nước hay kiềm ta sẽ được các α -glicol. Thí dụ :



Pinacol

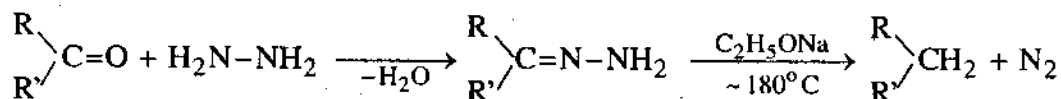
b) Phản ứng khử thành hidrocarbon

Muốn chuyển hoá nhóm C=O thành nhóm CH_2 có thể dùng phương pháp Clemmensen, tức là dùng hỗn hống kẽm trong axit clohidric đậm đặc làm chất khử :



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 hidrazon (xem mục 2.c), sau đó đun hidrazon với natri etylat trong nồi hấp

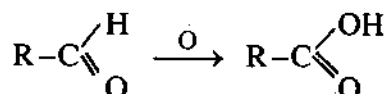


c) Phản ứng oxi hoá thành axit cacboxylic

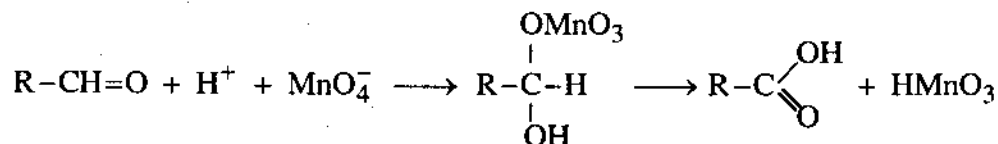
Andehit và xeton rất khác nhau về khả năng phản ứng đối với các chất oxi hoá.

Andehit 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 tacrat), v.v...

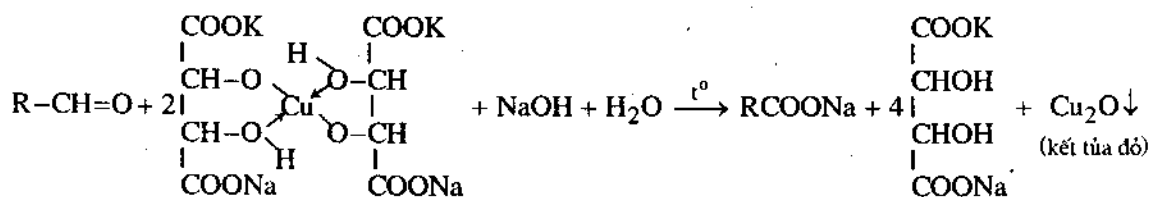
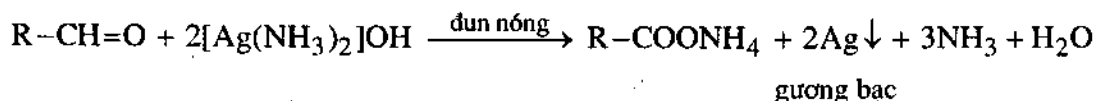
Sơ đồ chung của các phản ứng oxi hoá như sau :



Cơ chế của phản ứng oxi 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 andehit :



Phức đồng tacrat

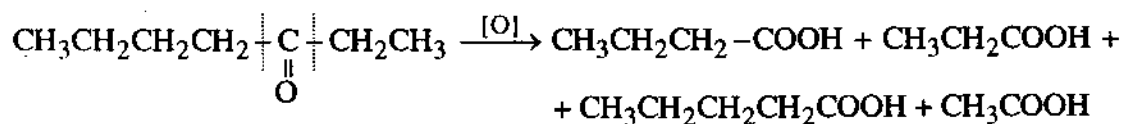
Trong các phản ứng trên, chỉ có phản ứng với $[Ag(NH_3)_2]^+$ là dùng được cho cả andehit béo lẫn andehit thơm, còn phức của Cu^{2+} với các ion tacrat hay xitrat chỉ oxi hoá andehit béo.

Andehit 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 :

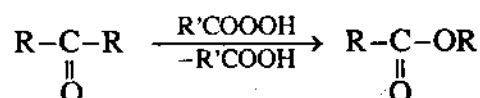


Andehit axetic cũng tự oxi hoá tương tự andehit benzoic, nhưng fomandehit trong dung dịch nước rất bền vì nó tồn tại ở dạng hidrat.

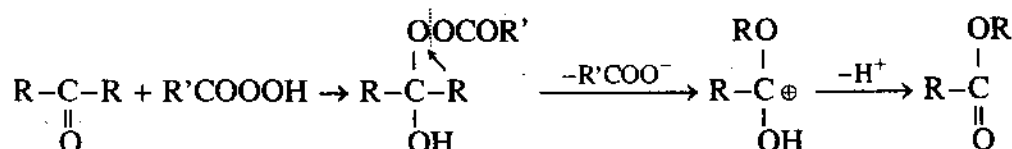
Khác với andehit, *xeton* chỉ bị oxi hoá khi đun nóng với các chất oxi hoá mạnh. Khi ấy mạch cacbon của phân tử bị đứt ra ở hai bên nhóm carbonyl tạo thành hỗn hợp các axit cacboxylic. Thí dụ :



Nếu dùng chất oxi hoá là một *peaxit*, thí dụ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$, CF_3COOOH , ta có thể oxi hoá xeton thành este (phản ứng oxi hoá Bayơ - Viligiơ (Bayer-Villiger)) :

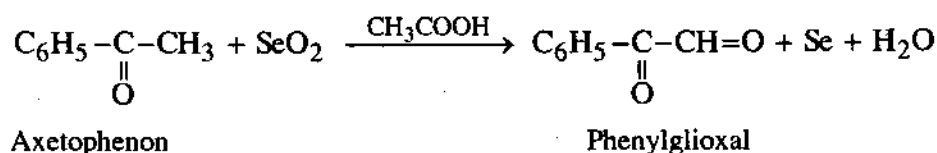


Phản ứng diễn ra theo cơ chế chuyển vị gốc ankyl sau khi cộng :



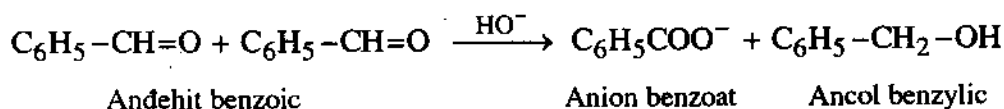
Thí dụ : Nhờ phản ứng trên người ta đã oxi hoá xiclohexanon thành γ -caprolacton.

Ngoài phản ứng oxi hoá làm đứt mạch như trên, những xeton có nhóm CH_2 ở cạnh nhóm carbonyl có thể bị oxi hoá thành hợp chất dicarbonyl nhờ selen oxit. Thí dụ :



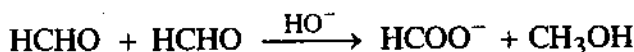
d) Các phản ứng oxi hoá - khử dị hoá của các andehit không có H_α

- *Phản ứng Cannizaro*. Các andehit thơm như benzandehit 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 :

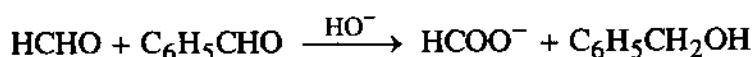


Đó là phản ứng Cannizaro.

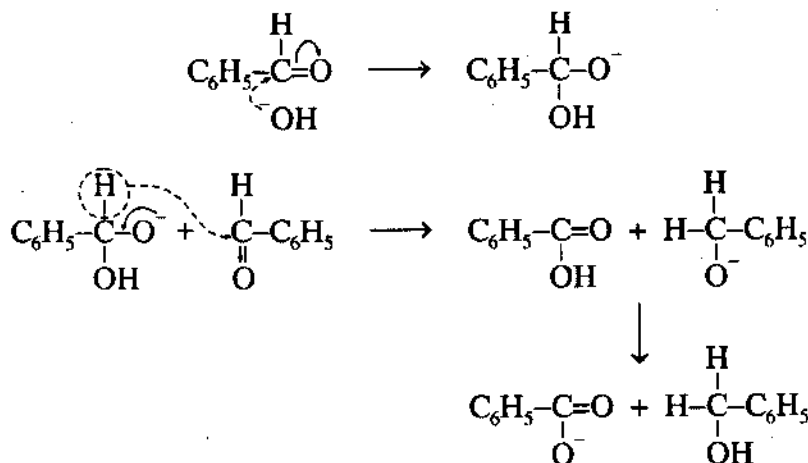
Các andehit dãy béo nếu không có nguyên tử hydro ở vị trí α , thí dụ như HCHO, $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$..., cũng có thể tham gia phản ứng Cannizaro. Thí dụ :



Hỗn hợp hai andehit khác nhau cũng có thể tham gia phản ứng được. Thí dụ :



Bản chất của phản ứng Cannizaro là sự chuyển dịch ion hidrua từ phân tử andehit này sang phân tử andehit khác. Ta có thể mô tả cơ chế phản ứng bằng sơ đồ :

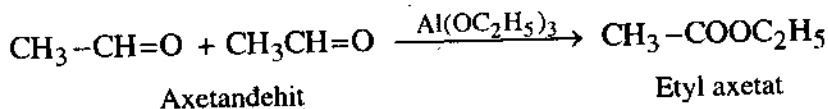


Để chứng minh cho sự chuyển dịch trực tiếp ion hidrua từ phân tử andehit này sang phân tử andehit khác không qua dung môi, người ta dùng D_2O làm môi trường thay cho H_2O . Kết quả cho thấy ancol benzylic sinh ra không chứa đơteri. Trái lại, khi dùng benzandehit chứa đơteri và thực hiện phản ứng trong nước thường, thì lại thu được ancol benzylic chứa đơteri :



- Phản ứng Tisenco (Tischenko). Những andehit loại béo có chứa H_α không tham gia phản ứng Cannizaro được (vì trong dung dịch kiềm phản ứng cộng andol 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 :



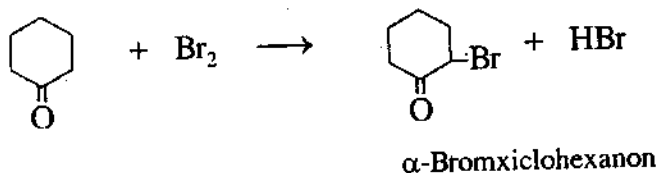
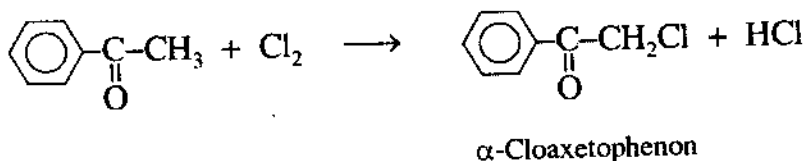
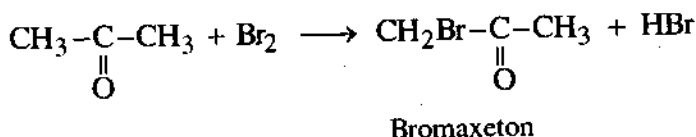
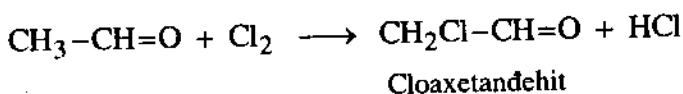
Đó là phản ứng Tisenco. Phản ứng Tisenco được áp dụng trong công nghiệp.

5. Các phản ứng thế ở gốc hidrocarbon

a) Phản ứng thế H α

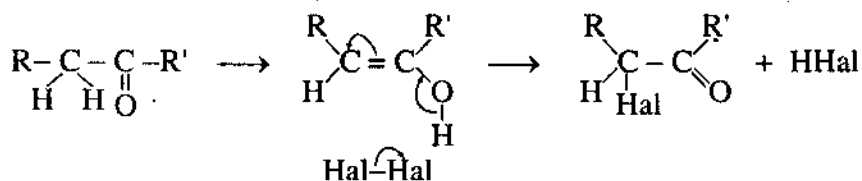
- Phản ứng halogen hoá

Do sự phân cực mạnh của nhóm cacbonyl, nguyên tử hidro ở vị trí α đối với nhóm đó trở nên linh động, và hợp chất cacbonyl (andehit cũng như xeton) dễ bị clo hoá, brom hoá và thậm chí iot hoá ở vị trí này. Thí dụ :



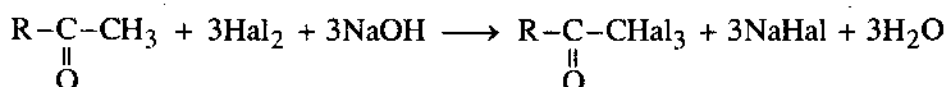
Khi dùng dư halogen ta sẽ có thể thế được hết các nguyên tử H α .

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 :

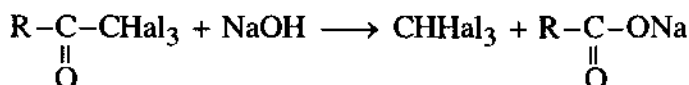


Vì quá trình enol hoá có thể được xúc tác bằng axit hoặc bằng bazơ, cho nên trong sự halogen hoá hợp chất cacbonyl cũng có thể dùng chất xúc tác là axit hoặc bazơ.

Trường hợp halogen hoá trong môi trường kiềm các hợp chất metyl cacbonyl kiểu $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (R : H, ankyl hoặc aryl) cho ngay dẫn xuất trihalogen $\text{R}-\text{CO}-\text{CHal}_3$

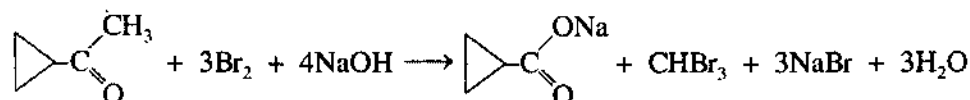


Trong điều kiện phản ứng như vậy, dẫn xuất trihalogen bị *phân cắt halofom* thành muối của axit cacboxylic RCOONa và halofom CHHal_3 (*phản ứng halofom*).

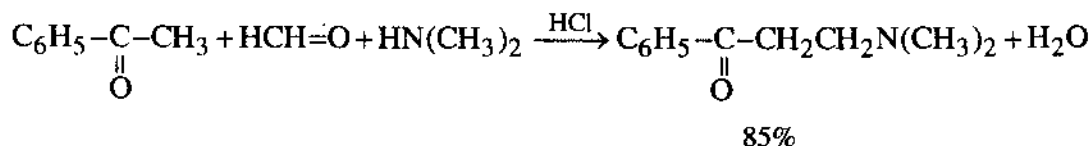


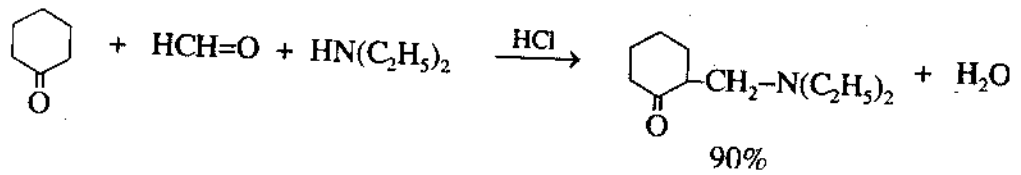
Trong thực tế, các halofom cụ thể là clorofom CHCl_3 , bromofom CHBr_3 và iodofom CHI_3 được điều chế từ axeton hoặc ancol etylic (ancol này sẽ bị oxi hoá thành axetandehit) trong môi trường kiềm.

Phản ứng halofom, nhất là phản ứng iodofom được dùng để nhận biết metylxeton vì iodofom 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 :

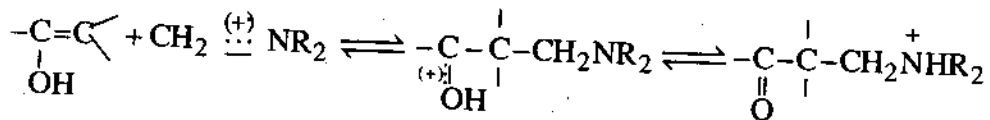
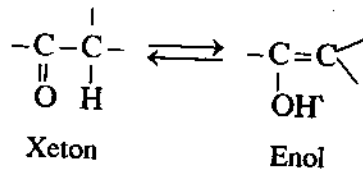
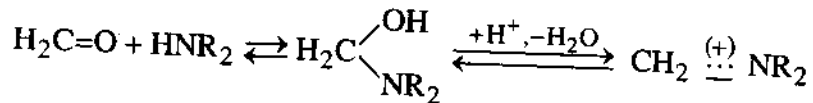
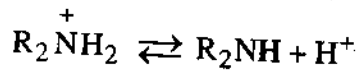


- *Phản ứng aminoankyl hoá xeton*. Những xeton có chứa H_α tác dụng được với fomandehit và amin bậc hai như dimetylamin, piperidin, v.v... tạo thành những β -aminoxeton tương ứng. Người ta gọi những aminoxeton đó là *bazơ Mannic* (Mannich), còn phản ứng aminoankyl hoá được gọi là *phản ứng Mannic*. Thí dụ :



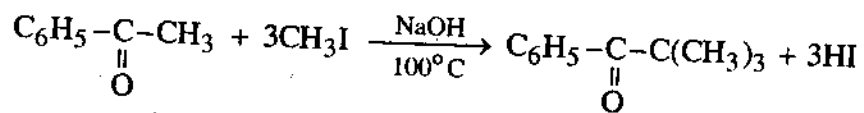


Phản ứng thường tiến hành trong môi trường axit và xảy ra qua các giai đoạn theo sơ đồ sau :



Muối của bazơ Mannic

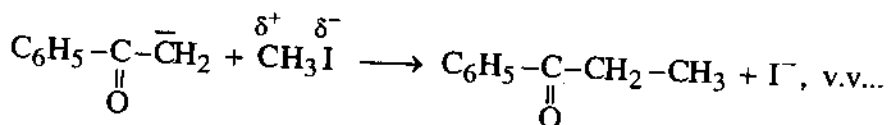
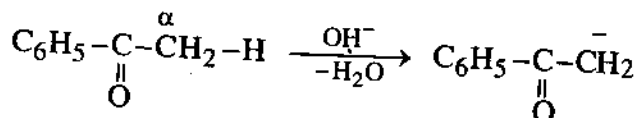
- Phản ứng methyl hoá xeton - phản ứng Nefơ (Nef). Khác với andehit, xeton khá bền vững trong môi trường kiềm, do đó người ta có thể methyl hoá các xeton ở vị trí α nhờ tác dụng của CH_3I , có mặt NaOH hoặc NaNH_2 . Thí dụ :



tert-Butyl phenyl xeton

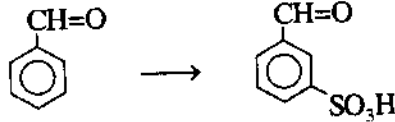
Nếu dùng xeton và methyl iodua theo tỉ lệ đẳng phân tử sẽ sinh ra hỗn hợp các sản phẩm một, hai hay ba lần thế ở vị trí α .

Vai trò của NaOH trong phản ứng là chuyển xeton thành cacbanion, như trong phản ứng cộng andol, sau đó cacbanion tác dụng với CH_3I .



b) Phản ứng thế ở nhân thơm

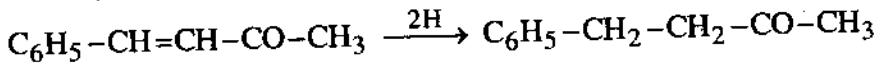
Nhóm cacbonyl đính trực tiếp vào nhân thơm là những nhóm phản hoạt hoá và định hướng *meta* trong phản ứng thế electrophin vào nhân thơm. Chẳng hạn, khi sunfo hoá benzandehit tạo ra axit *m*-fomylbenzensunfonic là chính :



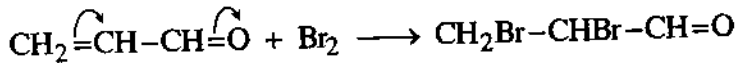
Do ảnh hưởng của nhóm axetyl, axetophenon phản ứng với các tác nhân thế electrophin vào vòng benzen rất kém.

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 :

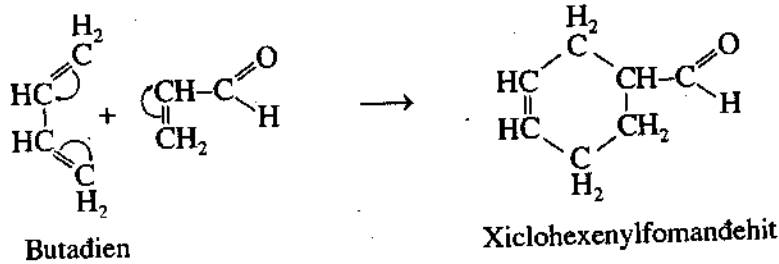


- Phản ứng halogen hoá : Halogen có thể tác dụng với hợp chất cacbonyl α, β - không no tạo ra dẫn xuất α, β -đihalogen theo cơ chế cộng electrophin. Thí dụ :



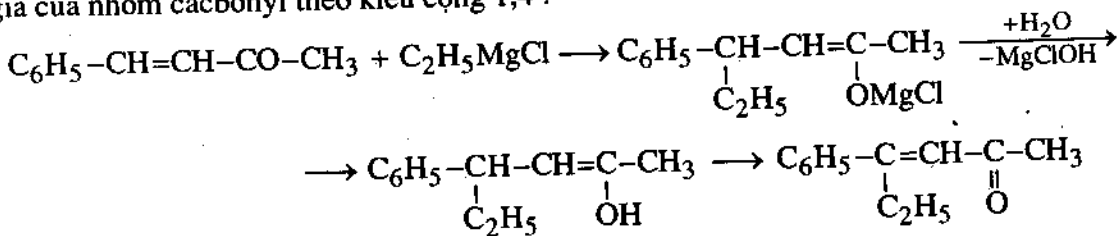
- Phản ứng Đinxơ-Andơ : Một số hợp chất cacbonyl không no như acrolein, methyl vinyl xeton, v.v... được dùng làm chất dienophin trong tổng hợp Đinxơ-Andơ.

Thí dụ :



- 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 :



V - CHẤT TIÊU BIỂU

1. Fomandehit, HCH=O

Trong tự nhiên, thường có một lượng rất nhỏ fomandehit sinh ra khi đốt cháy không hoàn toàn nhiều chất hữu cơ như gỗ, đường, than, hidrocarbon, v.v..., vì vậy trong khói bếp thường có chút ít fomandehit, góp phần làm cho khói có tính sát trùng.

Trong công nghiệp, người ta điều chế fomandehit từ metanol hoặc từ metan. Dung dịch 40% fomandehit trong nước gọi là *fomon* hay *fomalin*, trong đó fomandehit tồn tại chủ yếu ở dạng hidrat hoặc polime. Ta có thể cô đặc dung dịch tới 80%.

Fomandehit là chất khí, có mùi rất xốc. Do tính độc đối với vi khuẩn, fomandehit ở dạng khí hoặc trong dung dịch được dùng làm chất sát trùng, tẩy uế. Fomandehit 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 fomandehit được dùng trong công nghiệp nhựa tổng hợp, thí dụ nhựa bakelit (điều chế từ fomandehit và phenol, xem chương XVII), nhựa cacbamid (điều chế từ fomandehit và ure), nhựa galalit (điều chế từ fomandehit và casein), v.v...

Fomandehit còn được dùng để tổng hợp nhiều phẩm nhuộm (fucsin, acridin,...), chất khử trong công nghiệp nhuộm (rongalit C), dược phẩm, v.v...

2. Axetandehit, $\text{CH}_3\text{CH=O}$

Axetandehit được điều chế trong công nghiệp từ etilen (oxi hoá) hoặc axetilen (hidrat hoá), hoặc từ etanol (dehidro hoá), hiện nay chủ yếu là đi từ etilen. Chẳng hạn, năm 1970 sản lượng axetandehit trên thế giới là 2 triệu tấn, 60% trong số đó là do oxi hoá etilen, phần còn lại là do hidrat hoá axetilen.

Axetandehit dùng để điều chế axit axetic (oxi hoá), etyl axetat (phản ứng Tisencô), parandehit và metandehit (trùng hợp).

- *Triclouaxetandehit* hay *cloral*, $\text{Cl}_3\text{CCH=O}$, được điều chế từ etanol hoặc từ axetandehit.

Cloral là chất lỏng, sôi ở $97,7^\circ\text{C}$, tan trong nước tạo thành *cloralhidrat* là chất rắn nóng chảy ở 57°C . Khi đun nóng đến 100°C , cloralhidrat 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 axetandehit. Cloral được dùng để điều chế CHCl_3 và thuốc thú y.

3. Benzandehit, $C_6H_5CH=O$

Benzandehit có trong dầu hạnh nhân và một số hạt quả như đào, mận, v.v... dưới dạng glicozit gọi là *amidalin*. Dem thủy phân amidalin sẽ được benzandehit.

Trong công nghiệp, benzandehit được điều chế từ benzyliden clorua (thủy phân kiềm), benzyl clorua (thủy phân - oxi hoá), benzen (phản ứng Gattecman).

Benzandehit là chất lỏng, không màu, sôi ở $180^{\circ}C$, có mùi thơm hắc đặc trưng (mùi dầu hạnh nhân) tương tự mùi thơm của nitrobenzen.

Benzandehit tham gia phản ứng màu với axit fucsin sunfuro, tạo gương bạc với thuốc thử Tolen.

Người ta dùng benzandehit 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) Cát khan gỗ, thu được axeton cùng với metanol.
- b) Cát khan canxi axetat, là sản phẩm trung hoà dung dịch axit axetic thu được khi cát khan gỗ.
- c) Nhiệt phân axit axetic nhờ xúc tác (CaO, ThO_2).
- d) Đehidro hoá propan-2-ol, sản phẩm hidrat 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 $56^{\circ}C$, 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, iodoform, sunfonal (thuốc an thần), ionon (chất thơm), ancol điaxetonic (dung môi), metyl metacrylat (nguyên liệu tổng hợp thủy tinh hữu cơ), v.v...

5. Xiclohexanon, $C_6H_{10}O$

Xiclohexanon là chất lỏng, sôi ở $156,5^{\circ}C$. Trong công nghiệp, người ta điều chế xiclohexanon từ phenol qua hai giai đoạn: hidro hoá và oxi hoá.

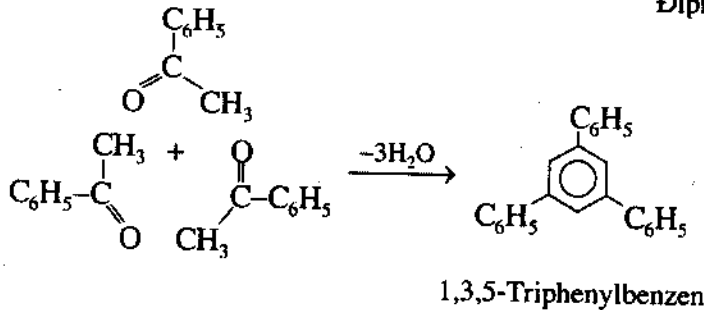
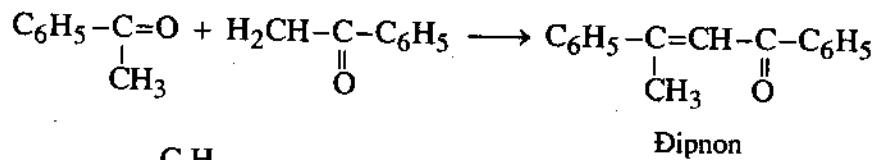
Xiclohexanon được dùng trong tổng hợp hữu cơ, điều chế nilon-6 và nilon-6,6.

6. Axetophenon, $\text{CH}_3\text{-CO-C}_6\text{H}_5$

Axetophenon là chất lỏng, t_{nc} 20°C , t_s $202,3^\circ\text{C}$, 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 dipnon và triphenylbenzen.



Axetophenon dễ bị halogen hoá ở vị trí α tạo thành các halogenaxetophenon.

α -Clouaxetophenon 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 $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$.

7. Benzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_5$

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.

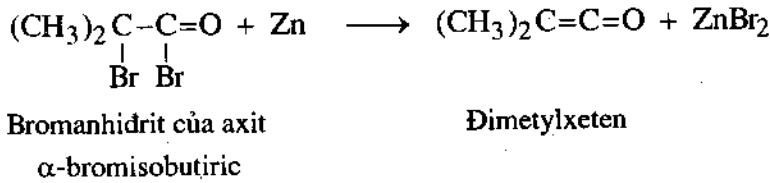
8. Xeten

Xeten là những hợp chất có nhóm không no >C=C=O .

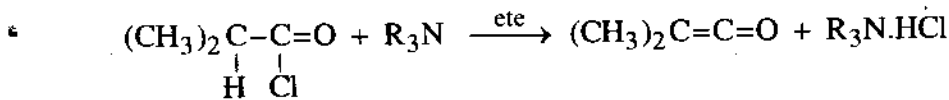
Xeten đơn giản nhất là $\text{H}_2\text{C=C=O}$ và những dẫn xuất một lần thế RCH=C=O (R : ankyl, aryl) được gọi là *andoxeten*, còn các dẫn xuất hai lần thế, kiểu $\text{R}_2\text{C=C=O}$ được gọi là *xetoxeten*.

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 :

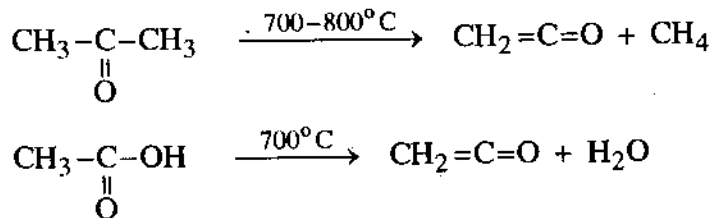


Người ta có thể điều chế xeten từ clorua axit (cloanhidrit axit) bằng cách tách HCl nhờ tác dụng của một amin bậc ba. Thí dụ :



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

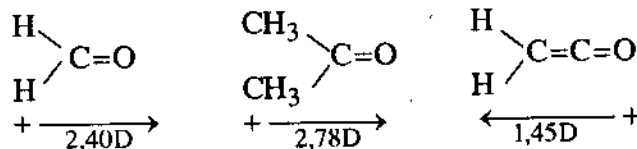


Cả hai phương pháp trên đều được dùng trong công nghiệp.

b) Tính chất

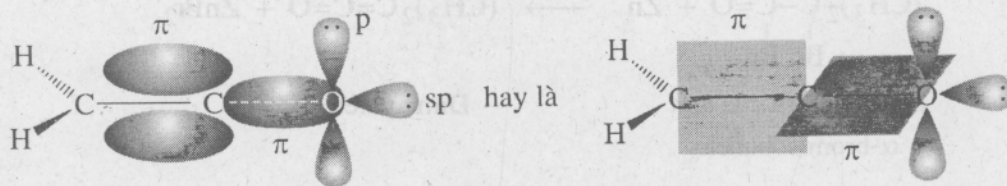
Xeten đơn giản nhất là chất khí, $t_s - 41^\circ\text{C}$, dimetylxeten là chất lỏng, $t_s 34^\circ\text{C}$.

Sự có mặt nhóm không no $>\text{C}=\text{C}=\text{O}$ làm cho xeten có những tính chất khác biệt so với các loại hợp chất cacbonyl khác. Chẳng hạn, trong khi axetandehit và axeton là những chất không màu thì dimetylxeten 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 đối 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).

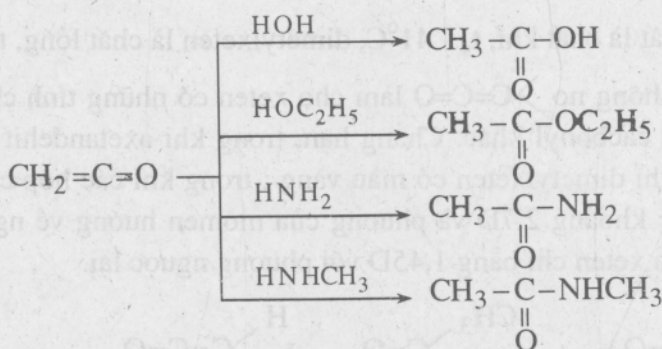


Hình XI.3. Cấu trúc phân tử xeten

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.

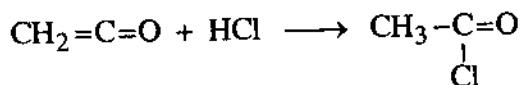
Dựa vào công thức cấu tạo của các sản phẩm, ta có thể chia các phản ứng cộng của xeten ra thành hai loại chính : axyl hoá và khép vòng.

- 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 RNH₂. Thí dụ :

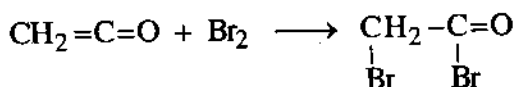


Tương tự như vậy, xeten có thể axyl hoá phenol thành phenyl axetat $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$, axit axetic thành anhidrit axetic $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$, axeton thành isopropenyl axetat $\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, v.v...

Đáng lưu ý là xeten có thể axyl hoá cả những hợp chất như hidro clorua và brom tạo ra các halogenua axit tương ứng theo các phương trình phản ứng cộng sau đây :



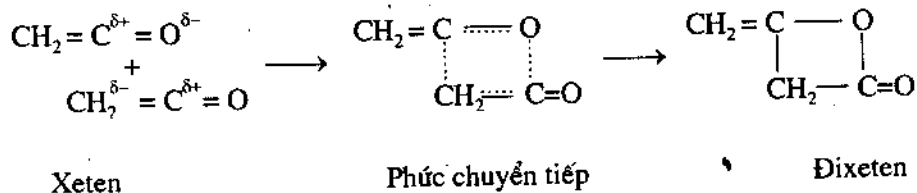
Axetyl clorua



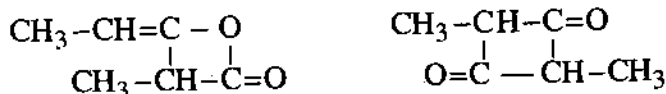
α -Bromaxetyl bromua

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 (dime hoá) tạo thành sản phẩm có cấu tạo vòng bốn cạnh gọi là đixeten.



Đime của metylxeten gồm có hai dạng : một dạng có cấu tạo β -lacton còn dạng khác có cấu tạo xiclobutadien.



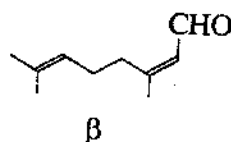
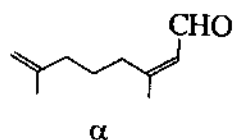
9. Một số hợp chất cacbonyl thiên nhiên

a) Geranial (xitral A), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, có cấu hình *trans*, có hai dạng :



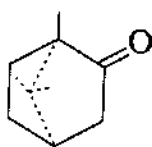
Geranial sôi ở 100 - 112°C/12 mmHg, mùi thơm dễ chịu, có trong tinh dầu sả, tinh dầu chanh,... dùng làm hương liệu.

b) Neral (xitral B), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, có cấu hình *cis*, có hai dạng α và β :



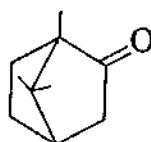
Neral sôi ở $102 - 104^{\circ}\text{C}/12 \text{ mmHg}$, mùi thơm dễ chịu, có trong tinh dầu sả, tinh dầu chanh,... dùng làm hương liệu.

c) *Campho*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, thuộc loại hợp chất bixiclo, có hai đồng phân cấu hình 1R, 4R và 1S, 4S :



1R, 4R

$t_{nc} 178^{\circ}\text{C}$; $t_s 207,4^{\circ}\text{C}$

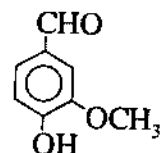


1S, 4S

$t_{nc} 178,6^{\circ}\text{C}$; $t_s 204^{\circ}\text{C}$

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*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, là một andehit thơm, có công thức :

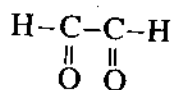


Vanilin là chất rắn, kết tinh hình kim, không màu, nóng chảy ở 82°C , có trong vỏ quả vani dưới dạng glicozit. Vanilin có mùi thơm hấp dẫn, dùng làm gia vị và chất thơm cho bánh kẹo.

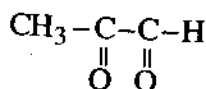
10. Hợp chất đicabonyl

a) *Hợp chất 1,2-đicabonyl*

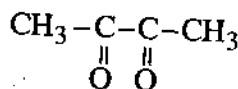
Cũng như các hợp chất đicabonyl khác, hợp chất 1,2-đicabonyl có thể là điandehit, xetoandehit hoặc đixeton. Thí dụ :



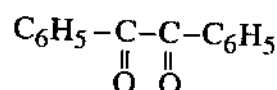
Glioxal
(etadial)



Metylglioxal
(2-oxopropanal)



Biaxetyl
(butan-2,3-đion)

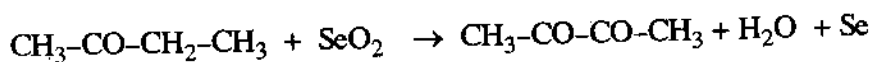
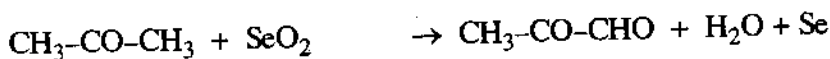
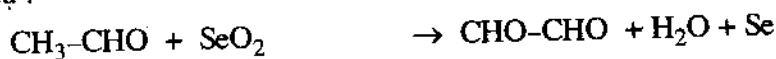


Benzil
(điphenylglioxal)

* *Phương pháp điều chế*

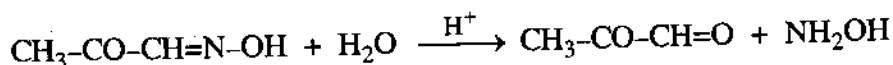
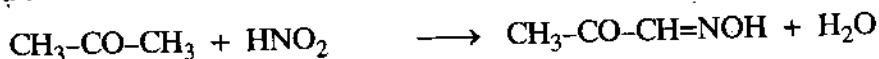
- Oxi hoá nhóm α -metylen của hợp chất monocabonyl.

Thí dụ :

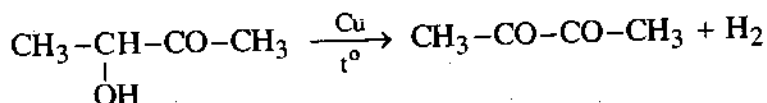
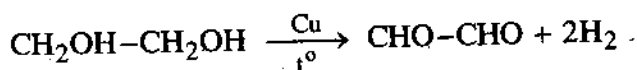


- Oxim hoá nhóm α -metylen của hợp chất monocarbonyl rồi thủy phân.

Thí dụ :



- Oxi hoá hoặc dehidro hoá α -glicol hoặc α -hidroxixeton. Thí dụ :



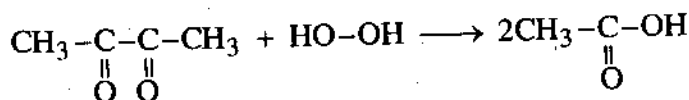
* Tính chất hoá học

Do ảnh hưởng qua lại giữa hai nhóm carbonyl, hợp chất 1,2-dicarbonyl có khả năng phản ứng rất cao, đặc biệt ở glioxal.

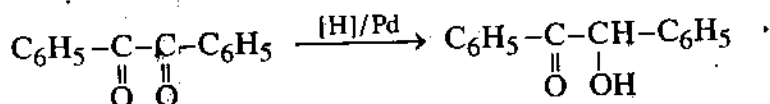
Trừ một số hợp chất dicarbonyl thơm như benzil, còn tất cả các hợp chất 1,2-dicarbonyl đều tham gia các phản ứng của hợp chất monocarbonyl như các phản ứng cộng (HCN, NaHSO₃, v.v...), andol hoá, ngưng tụ với hidroxylamin, v.v...

Ngoài ra, chúng còn tham gia những phản ứng hoá học khác, đặc trưng cho hai nhóm carbonyl ở kề bên nhau :

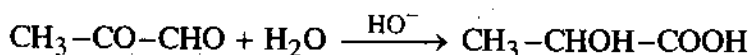
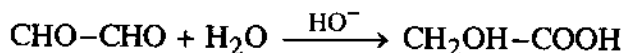
Phản ứng với H₂O₂ làm đứt liên kết giữa hai nhóm C=O. Thí dụ :



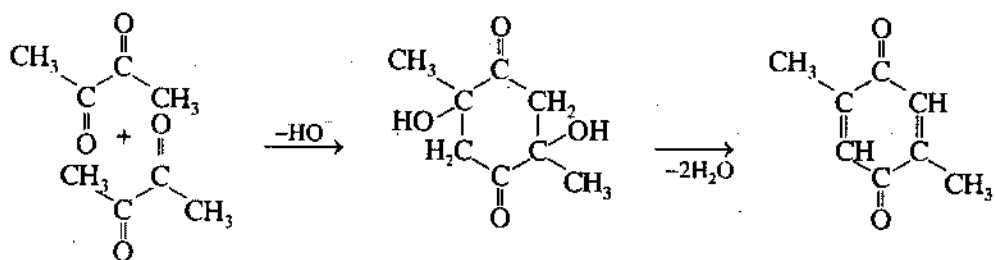
Phản ứng khử một nhóm C=O tạo thành hidroxixeton :



Phản ứng Cannizzaro nội phân tử tạo thành α -hidroxi axit. Phản ứng này chỉ xảy ra đối với diandehit hoặc andehit-xeton. Thí dụ :

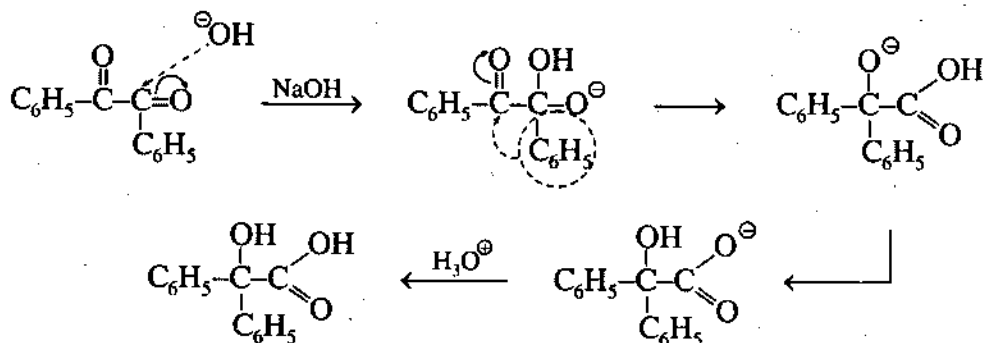


Phản ứng ngưng tụ croton thành quinon. Thí dụ :

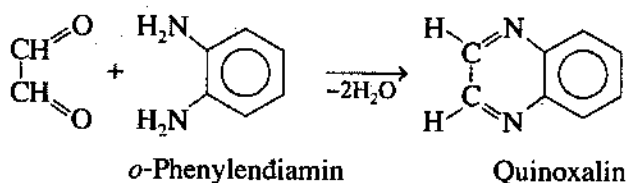
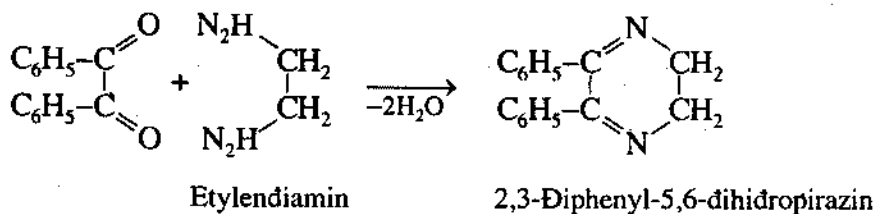


2,5-Đimetyl-1,4-benzoquinon

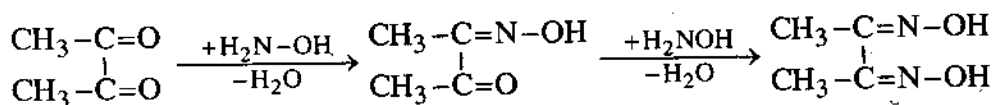
Chuyển vị benzilic. Khi đun nóng benzil trong môi trường kiềm, sẽ xảy ra sự chuyển vị một nhóm C_6H_5 tạo thành axit α -hidroxi diphenylaxetic hay còn gọi là axit benzilic :



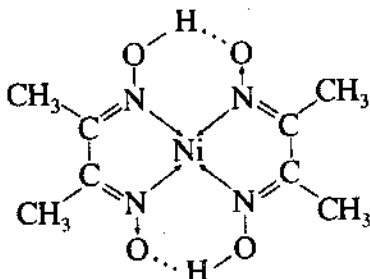
Ngưng tụ với dẫn xuất của amoniac. Hợp chất 1,2-dicarbonyl ngưng tụ với 1,2-điamin tạo ra hợp chất dị vòng. Thí dụ :



Sự ngưng tụ với hydroxylamin tạo thành monoxim hoặc đioxim :



Dimethylgloxim dễ dàng tạo phức màu hồng với Ni^{2+} nên được dùng trong Hoá Phân tích :



b) Hợp chất 1,3-dicacbonyl

Hợp chất 1,3-dicacbonyl cũng có thể là diandehit, xetoandehit hay đixeton. Thí dụ :



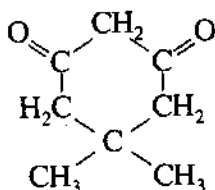
Andehit malonic
(propandial)



Andehit axetoaxetic
(3-oxobutanal hoặc
fomylaxeton)



Axetylaxeton
(pentan -2,4-dion)



Dimedon

(5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion)



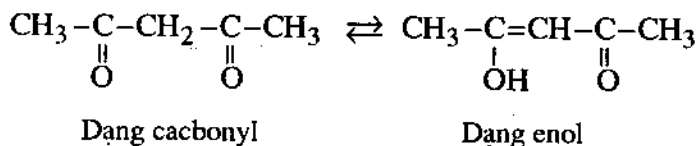
Benzoylaxeton
(1-phenylbutan-1,3-dion)

Nhóm metylen ở giữa hai nhóm cacbonyl có độ hoạt động hoá học rất cao làm cho các diandehit hoặc xetoandehit tự ngưng tụ và do đó rất khó phân lập chúng.

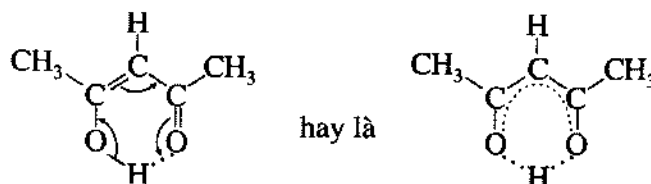
Ta có thể nghiên cứu cấu tạo và tính chất hoá học của các hợp chất 1,3-dicacbonyl trên cơ sở chất tiêu biểu là *axetylaxeton*.

* Cấu tạo

Axetylaxeton tồn tại ở hai dạng theo một cân bằng. Đó là dạng *cacbonyl* và dạng *enol*.



Khác với axeton chỉ có $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ 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 hydro nội phân tử:

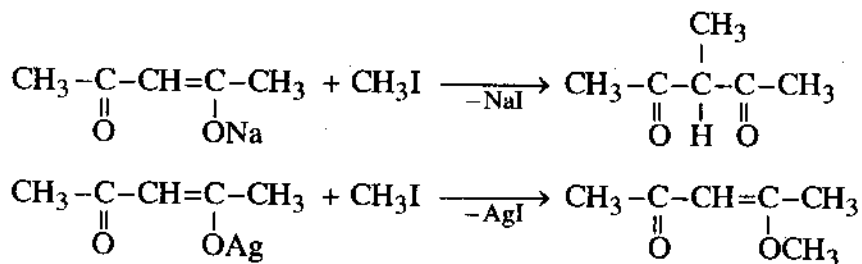


** Tính chất hoá học*

Sự tồn tại đồng thời hai dạng cacbonyl và enol làm cho axetylaxeton có đặc tính hoá học phong phú và đặc trưng.

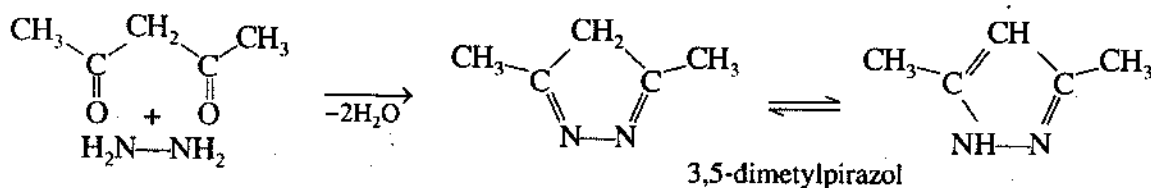
- Phản ứng ankyl hoá

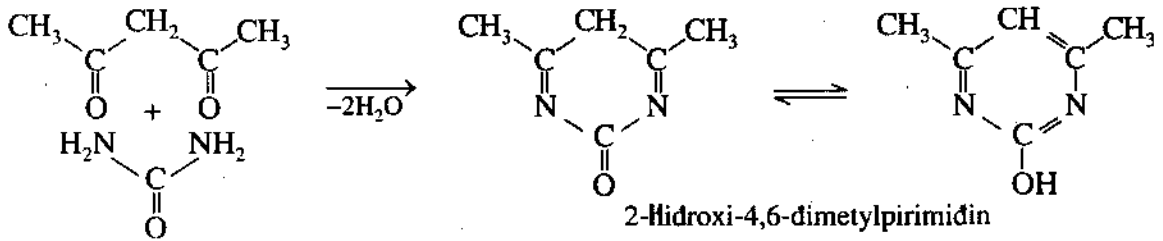
Dạng enol của axetylaxeton có thể tác dụng với kiềm tạo thành enolat kim loại gọi là axetyl axetonat kim loại. Axetyl axetonat kim loại tác dụng với tác nhân ankyl hoá tạo ra dẫn xuất *O-ankyl*, hoặc dẫn xuất *C-ankyl*. Chẳng hạn metyl iodua phản ứng với natri axetyl axetonat sinh ra dẫn xuất *C-metyl*, 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

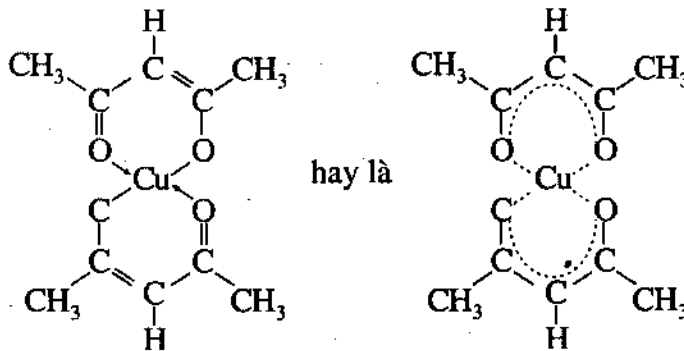
Axetylaxeton tác dụng với nhiều hợp chất chứa nitơ như hidrazin, ure, v.v... tạo thành các dị vòng pirazol, pirimidin, v.v...





- Phản ứng tạo phức

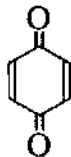
Dạng enol của axetylaxeton tham gia phản ứng tạo phức màu kiểu *chelate* (phức vòng càng cua) với nhiều kim loại đa hoá trị như Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , v.v... Thí dụ đồng axetyl axetonat có công thức



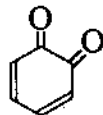
Điều kiện hình thành cũng như màu của các axetyl axetonat không giống nhau, nên axetylaxeton được dùng trong Hoá Phân tích.

c) Quinon

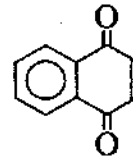
Khi oxi hoá một số diphenol, ta được những dixeton loại vòng liên hợp, gọi chung là *quinon*. Không phải bất kì quinon nào cũng phải điều chế từ diphenol, tuy vậy tùy theo đặc điểm của vòng thơm trong diphenol tương ứng, người ta phân biệt : benzoquinon, naphtoquinon, antraquinon, phenantroquinon, v.v...



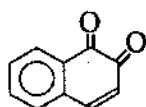
1,4-Benzoquinon
(*p*-benzoquinon)
màu vàng chanh, t_{nc} 116°C



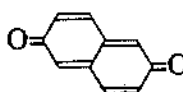
1,2-Benzoquinon
(*o*-benzoquinon)
màu đỏ, phân huỷ ở 60°C



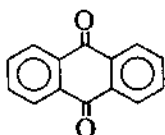
1,4-Naphtoquinon
(*p*-naphtoquinon)
màu vàng, t_{nc} 125°C



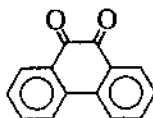
1,2-Naphtoquinon
(*o*-naphtoquinon)
màu đỏ, phân huỷ ở 120°C



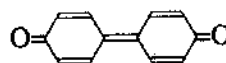
2,6-Naphtoquinon
(*amphi*-naphtoquinon)
màu đỏ gạch, phân huỷ ở 130 - 135°C



9,10-Antraquinon
màu vàng, t_{nc} 80°C

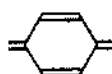


9,10-Phenantroquinon
màu da cam, t_{nc} 208°C



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

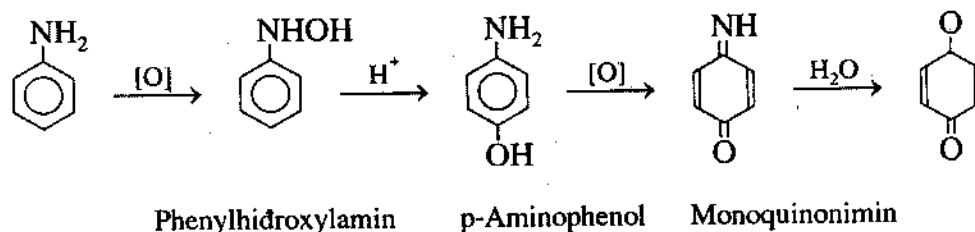
Quinoit là *nhóm mang màu*, đặc trưng cho nhiều phẩm nhuộm.

Sau đây ta đề cập tới *p*- và *o*-benzoquinon là hai hợp chất quinon điển hình.

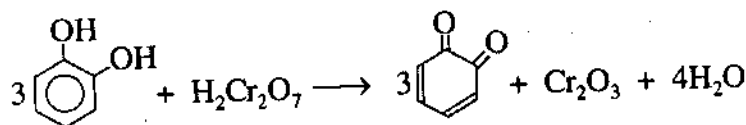
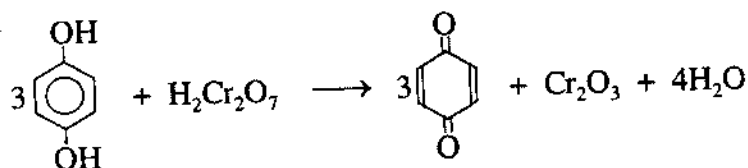
Benzoquinon

p-Benzoquinon được Voixkresenxki (Voskressensky) tìm ra năm 1838, khi oxi hoá axit quinaic (từ đó có tên gọi quinon).

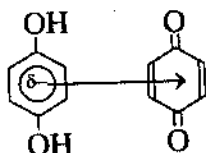
Hiện nay, người ta điều chế *p*-benzoquinon bằng cách oxi hoá anilin nhờ axit cromic. Phản ứng xảy ra qua nhiều bước, trong đó có bước tạo thành *p*-aminophenol :



Vì thế, người ta có thể điều chế *p*-benzoquinon xuất phát từ *p*-aminophenol. Tương tự như vậy, người ta oxi hoá hidroquinon và đồng phân *ortho* của nó (pirocatechol) thành *p*- và *o*-benzoquinon (*o*-benzoquinon rất không bền).

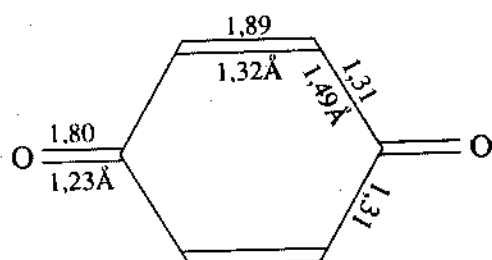


Cần chú ý rằng trong quá trình điều chế *p*-benzoquinon thường dễ tạo ra sản phẩm trung gian khó tan trong nước, gọi là quinhidron. Quinhidron là phức chuyển dịch điện tích từ nhân hidroquinon giàu electron sang nhân quinon nghèo electron :

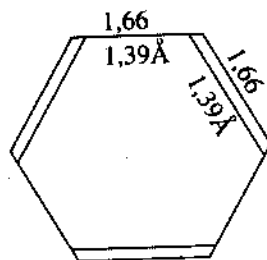


Vì vậy, cần dùng dư chất oxi hoá.

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 thẳng 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



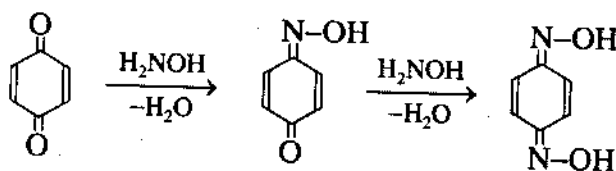
Benzen (công thức Kekule)

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.

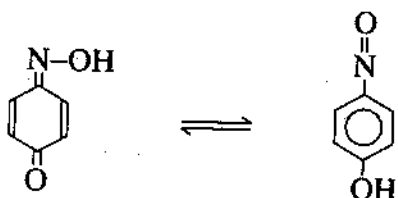
- Phản ứng của nhóm C=O

Benzoquinon tác dụng được với các tác nhân phản ứng của nhóm cacbonyl, như hidroxyamin, phenylhidrazin, hợp chất cơ - magie, v.v... Khi ấy có thể chỉ một hoặc cả

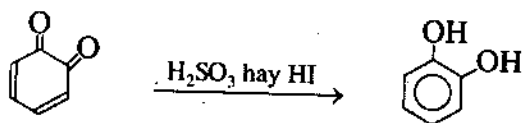
hai nhóm C=O cùng tham gia phản ứng. Thí dụ : *p*-benzoquinon với hydroxylamin có thể tạo ra monoxim hoặc đioxim



Monoxim của *p*-benzoquinon là dạng tautome của *p*-nitrozophenol

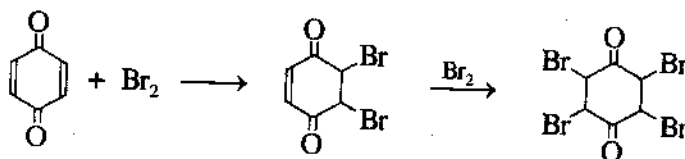


Các benzoquinon cũng dễ bị khử thành dihydroxibenzen tương ứng, đặc biệt *o*-benzoquinon được coi là chất oxi hoá mạnh. Thí dụ :

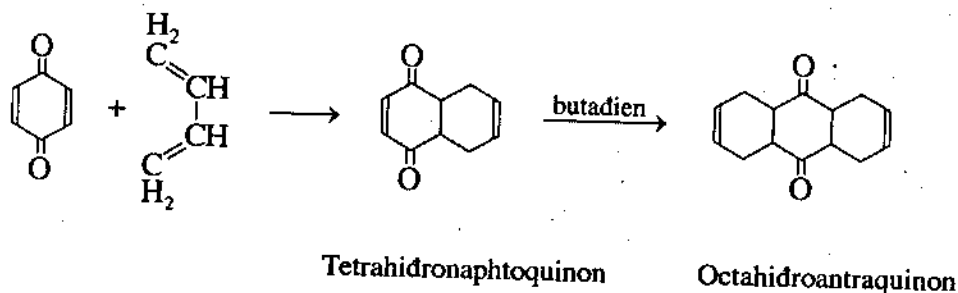


- Phản ứng của nhóm C=C

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.

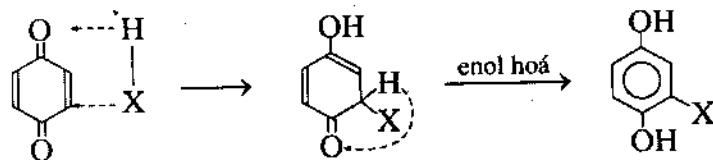


Benzoquinon cũng còn là một dienophin. Phản ứng giữa benzoquinon và buta-1,3-dien tạo ra tetrahydronaphtoquinon rồi thành octahydroantraquinon :



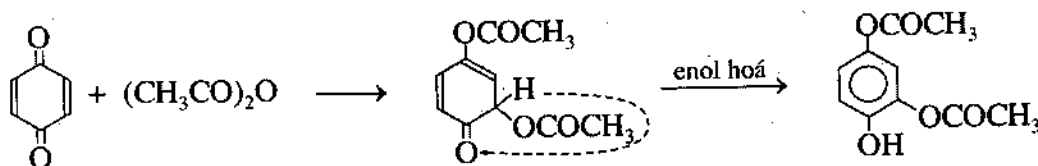
- Phản ứng của hệ liên hợp

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 hidroquinon.



(X : Cl, CN, OCH₃, OCOCH₃, NHC₆H₅, v.v...)

Anhidrit axetic cũng có thể tác dụng với benzoquinon tương tự như trên, tạo ra dẫn xuất điaxetyl của 1,2,4-trihidroxiibenzen.



Sản phẩm thu được dễ dàng bị thủy phân trong môi trường axit tạo thành 1,2,4-trihidroxiibenzen.

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) Benzandehit
 - 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 $_{\alpha}$ có những phản ứng riêng biệt gì ?
5. Các hợp chất đicarbonyl có những phản ứng gì khác các hợp chất monocarbonyl ?
6. Các hợp chất benzoquinon có phản ứng gì khác các hợp chất đicarbonyl 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 ($\begin{array}{c} \text{C-OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ hay $-\text{COOH}$) liên kết với gốc hidrocarbon (trường hợp đặc biệt, nhóm cacboxyl

liên kết với nguyên tử hidro, đó là axit fomic : HCOOH). Dựa vào cấu tạo của gốc hidrocarbon 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 hidrocarbon có thể no hay không no.

Axit béo, no tạo thành dãy đồng đẳng của axit fomic có công thức tổng quát :



Thí dụ : $n = 0$, ta có HCOOH : Axit fomic

$n = 1$, ta có CH_3COOH : Axit axetic

Axit mạch hở, không no : gốc hidrocarbon có nối đôi hay nối ba.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$: Axit acrylic

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$: Axit propiolic

$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$: Axit tetrolic

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$: Axit linoleic

- Axit monocacboxylic thơm có công thức chung :



$n = 6$, có axit benzoic : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

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 $n \geq 3$.



+ Nếu trong phân tử có hai nhóm cacboxyl, ta có axit điacboxylic.

Thí dụ :

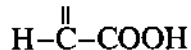
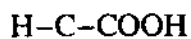
- Axit điacboxylic loại béo, no.



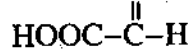
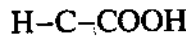
$n = 0$, ta có $HOOC-COOH$: Axit oxalic

$n = 1$, $HOOCCH_2COOH$: Axit malonic

- Axit điacboxylic béo, không no :

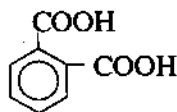


Axit maleic

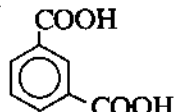


Axit fumaric

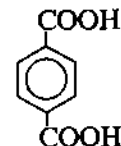
- Axit điacboxylic thơm



Axit phthalic



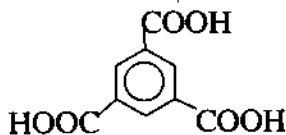
Axit isophthalic



Axit terephthalic

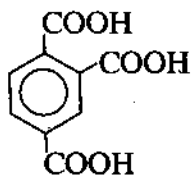
+ Trong phân tử axit hữu cơ có thể có 3 nhóm cacboxyl hay nhiều hơn nữa. Đó là axit poliacboxylic.

Thí dụ : - Axit hữu cơ có 3 nhóm cacboxyl :

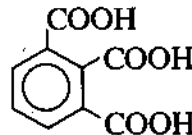


Axit benzen-1,3,5-triacboxylic

(hay axit trimesic)

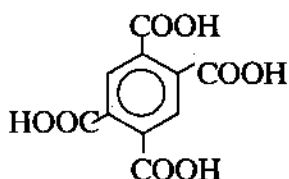


Axit benzen-1,2,4-triacboxylic
(axit trimelitic)

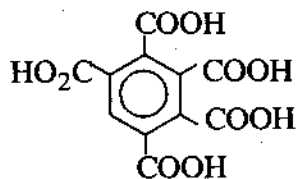


Axit benzen-1,2,3-triacboxylic
(axit gemimelitic)

- Axit có 4 nhóm cacboxyl và 5 nhóm cacboxyl :

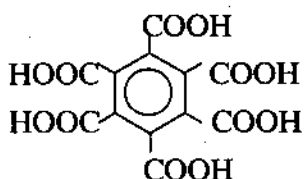


Axit benzen-1,2,4,5-tetracarboxylic
(axit piromelic)



Axit benzen-1,2,3,4,6- pentacarboxylic

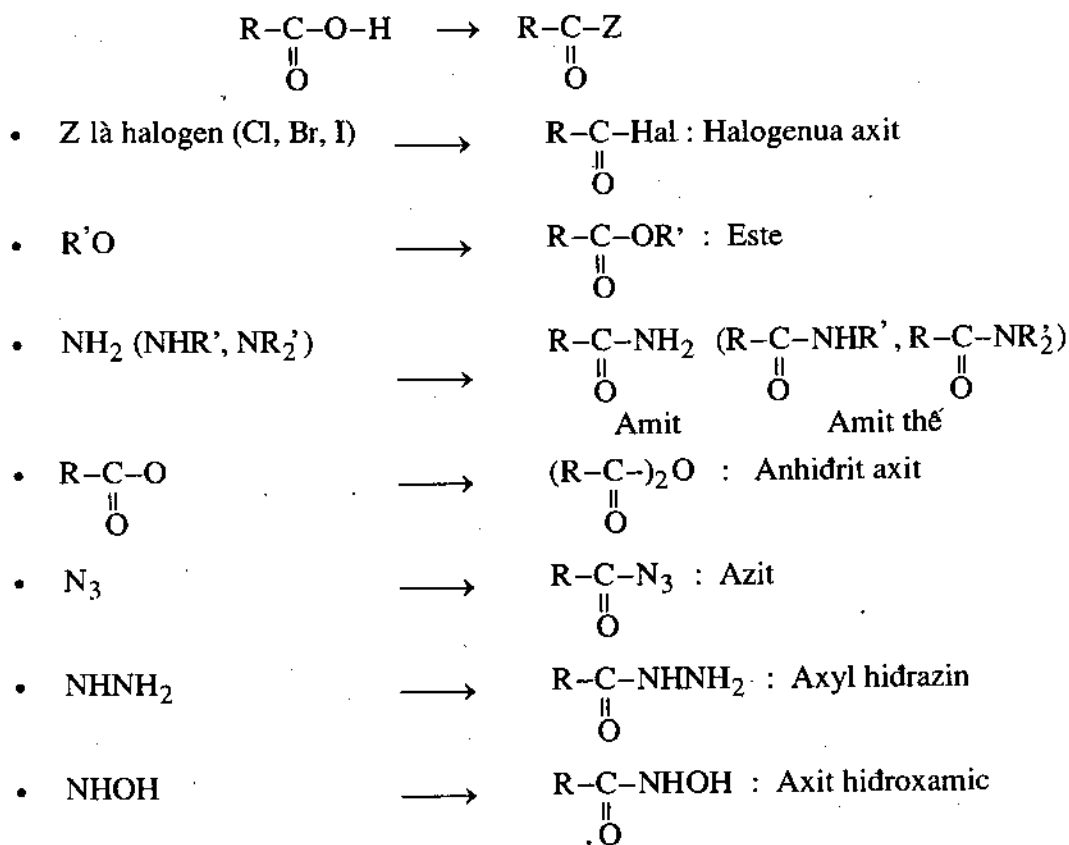
- Axit hữu cơ có 6 nhóm cacboxyl :



Axit benzen-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylic
(hoặc axit benzenhexacarboxylic)

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 :



+ Thế nhóm =O hoặc cả hai nhóm -OH và =O.

- Thế nhóm =O bằng nhóm =NH \longrightarrow $\text{R}-\underset{\text{NH}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$: Axit hidroximic

- Thế cả hai nhóm =O và -OH \longrightarrow $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$: 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 :



$n = 0$, 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 :



$n = 2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$: axit acrylic, đứng đầu dãy đồng đẳng.

- Phân tử có chứa 1 liên kết ba :



$n = 2$, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$: axit propiolic, đứng đầu dãy đồng đẳng.

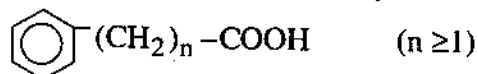
c) Dãy đồng đẳng của axit monocacboxylic thơm :



$n = 6$, ta có $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$: Axit benzoic ;

$n = 7$, $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$: Axit *o*-, *m*- và *p*-toluic.

d) Dãy đồng đẳng của axit monocacboxylic béo thơm :



$n = 1$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$: Axit phenylaxetic.

2. Đồng phân

Số lượng đồng phân của axit cacboxylic phụ thuộc vào số lượng nhóm cacboxyl ($-\text{COOH}$) có trong phân tử, cấu tạo gốc hidrocarbon 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 hidrocarbon 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).

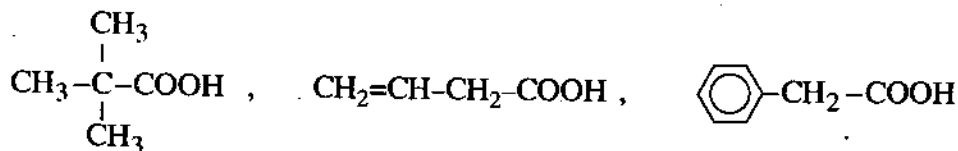
3. Danh pháp

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, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 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, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, axit caprilic, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ và axit caprinic $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ có trong thành phần mỡ dê (từ chữ caper là dê).

Nhiều axit khác được coi là axit axetic thế. Đó là axit ankyloxetic, axit ankenyloxetic, axit arylaxetic.

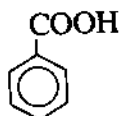


Axit pivalic
(axit trimetyloxetic)

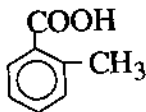
Axit vinylaxetic

Axit phenylaxetic

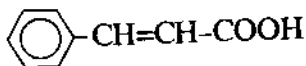
Một số axit thơm :



Axit benzoic



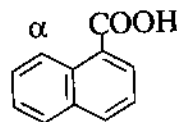
Axit o-toluic



Axit xinamic

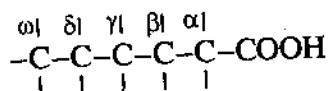


Axit terephthalic



Axit α -naphthoic

Người ta còn dùng chữ Hi Lạp để chỉ vị trí nhóm thế trong mạch :

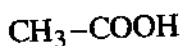


b) Danh pháp IUPAC

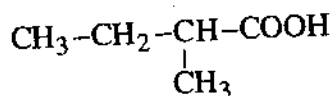
+ Axit monocacboxylic và dicacboxylic mạch hở được gọi theo tên của hidrocarbon tương ứng (hidrua nền) với tiếp đầu ngữ là axit và tiếp vĩ ngữ là oic (đối với axit monocacboxylic) và dioic (đối với axit dicacboxylic). Thí dụ :



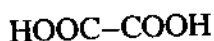
Axit metanoic



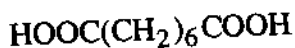
Axit etanoic



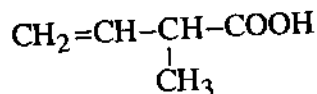
Axit 2-metylbutanoic



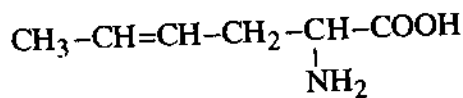
Axit etandioic



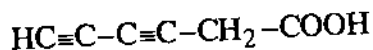
Axit octadioic



Axit 2-metylbut-3-enoic



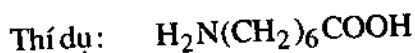
Axit 2-aminohex-4-enoic



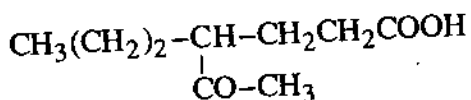
Axit hexa-3,5-diinoic

+ 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.



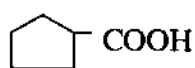
Axit 7-aminoheptanoic



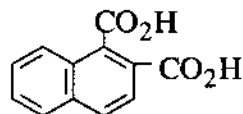
Axit 4-axetylheptanoic

+ Khi nhóm cacboxyl (-COOH) được coi là nhóm thế của hidrocarbon thì nhóm cacboxyl có thể đọc là cacboxi hoặc đọc tên của hidrocarbon với tiếp đầu ngữ là axit và tiếp vĩ ngữ là cacboxylic, dicacboxylic hay tricacboxylic (tên hidrocarbon hay hidrua nền không tính đến nguyên tử cacbon trong nhóm cacboxyl).

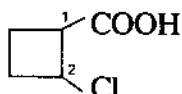
Thí dụ :



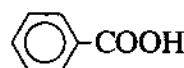
Axit xiclopentancacboxylic



Axit naphtalen-1,2-dicacboxylic



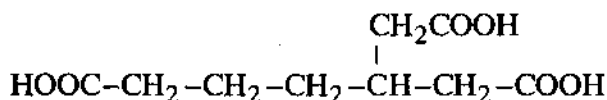
Axit 2-cloxiclobutancacboxylic



Axit benzenecacboxylic



Axit metancacboxylic

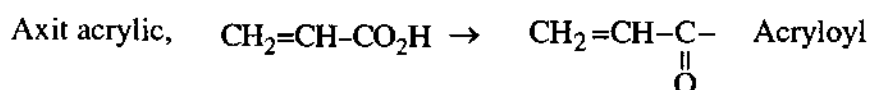
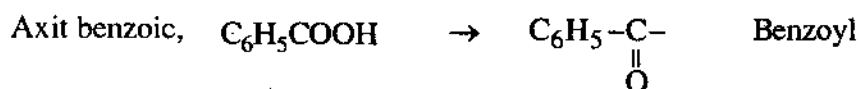
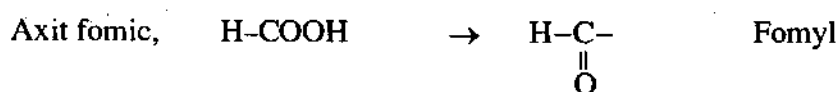
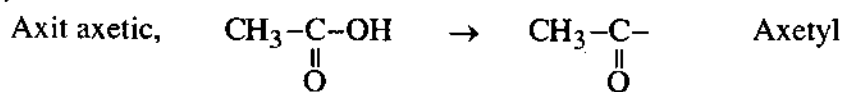


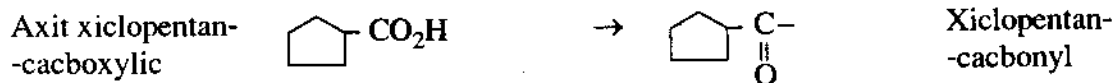
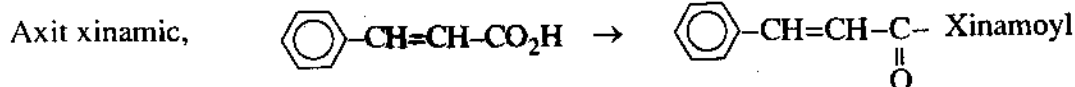
Axit 3-(cacboximetyl)heptandioic

+ Tên của nhóm axyl ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$) hay aroyl ($\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$)

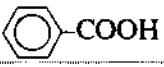
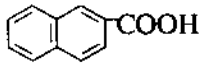
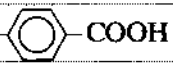
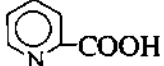

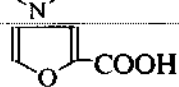
Nhóm cacboxyl (-COOH) khi bỏ bớt nhóm -OH, ta có nhóm aroyl ($\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$), axyl ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$). Tên của nhóm này được hình thành bằng cách đổi "axit...-ic" thành "...-yl", "axit...-oic" thành "...-oyl" và "axit... cacboxylic" thành "... cacboxyl". Có trường hợp ngoại lệ ở axit acrylic và axit xinamic,...

Thí dụ :

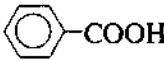
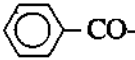
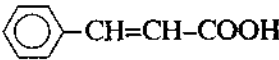
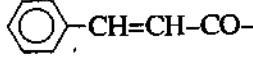
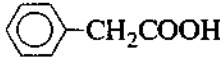
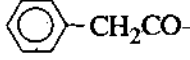
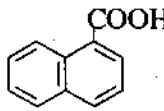
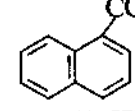
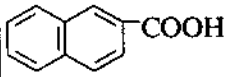
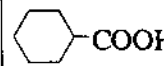
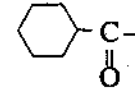




Bảng XII-1. Tên gọi của một số axit cacboxylic

Công thức	Tên thông thường Axit + ... -ic	Tên IUPAC Axit + hidrua nền + oic hay Axit + hidrua nền + cacboxylic
HCOOH	Axit fomic	Axit metanoic
CH ₃ COOH	" axetic	" etanoic
CH ₃ CH ₂ COOH	" propionic	" propanoic
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	" butiric	" butanoic
(CH ₃) ₂ CHCOOH	" isobutiric	" 2-metylpropanoic
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	" valeric	" pentanoic
CH ₂ =CH-COOH	" acrylic	" propenoic
HC≡C-COOH	" propiolic	" propinoic
CH ₂ =CH-CH ₂ -COOH	" vinylaxetic	" but-3-enoic
CH ₃ -CH=CH-COOH	" crotonic	" but-2-enoic
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	" metacrylic	" 2-metylpropenoic
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{HOOC} \quad \text{COOH} \end{array}$	" maleic	" <i>cis</i> -butendioic
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \backslash \quad / \\ \text{HOOC} \quad \text{COOH} \end{array}$	" fumaric	" <i>trans</i> -butendioic
HOOC-COOH	" oxalic	" etandioic
HOOC-CH ₂ -COOH	" malonic	" propandioic
HOOC(CH ₂) ₂ COOH	" succinic	" butandioic
	" benzoic	" benzencacboxylic
	" β-naphtoic	" naphtalencacboxylic
CH ₃ - 	" <i>p</i> -toluic	" 4-metylbenzencacboxylic
	" picolic	" piridin-2-cacboxylic
	" nicotinic	" piridin-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 ₃ COOH	" axetic	CH ₃ CO-	axetyl
CH ₃ CH ₂ COOH	" propionic	CH ₃ CH ₂ CO-	propionyl
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	" n-butiric	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO-	n-butiryl
(CH ₃) ₂ CHCOOH	" isobutiric	(CH ₃) ₂ CHCO-	isobutiryl
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	" valeric	CH ₃ (CH ₂) ₃ CO-	n-valeryl
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	" isovaleric	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CO-	isovaleryl
(CH ₃) ₃ CCOOH	" pivalic	(CH ₃) ₃ CCO-	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 ₇ CO-	β-naphtoyl
HOOCCH ₂ COOH	" malonic	-OCCH ₂ CO-	malonyl
	" xiclohexan-cacboxylic		xiclohexan-cacbonyl

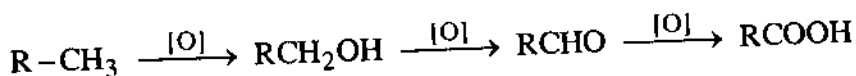
II - PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

1. Oxi hoá các hợp chất hữu cơ

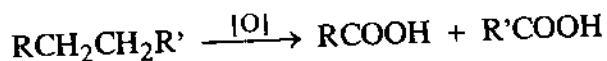
Axit cacboxylic có thể thu được bằng phương pháp oxi hoá các hợp chất hữu cơ, như hidrocarbon (ankan, xicloankan, anken, dien, ankin, aren...), ancol, andehit và xeton.

a) Oxi hoá ankan

Ankan bị oxi hoá bằng oxi không khí với chất xúc tác là muối mangan ở nhiệt độ 100°C :



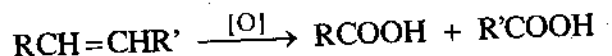
Các ankan mạch dài (đến 30C) bị oxi hoá gãy mạch thành các axit cacboxylic mạch ngắn (từ 2C đến 22C).



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).

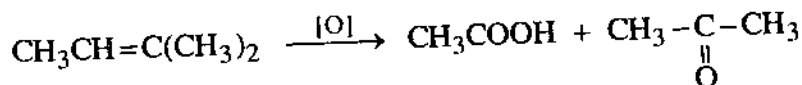
b) Oxi hoá anken

Các anken bị oxi hoá làm đứt liên kết đôi tạo ra một hỗn hợp axit cacboxylic hoặc xeton.

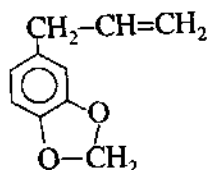


Chất oxi hoá thường dùng là hỗn hợp sunfocromic ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ đặc) hoặc hỗn hợp sunfopemanganat ($KMnO_4 + H_2SO_4$).

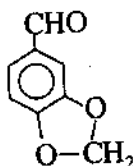
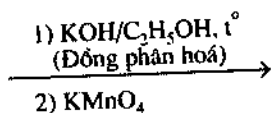
Thí dụ :



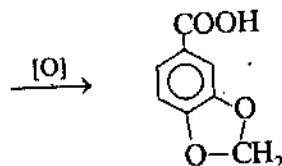
Một số thí dụ khác :



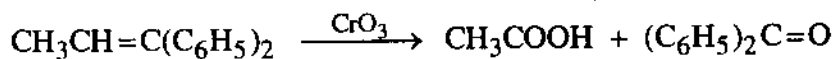
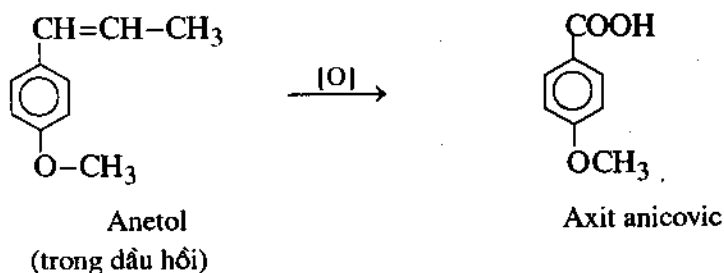
Safrol
(trong dầu xả xỉ)



Heliotropin

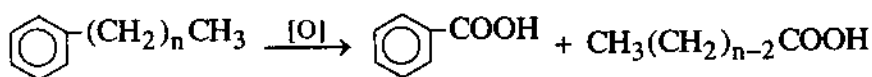
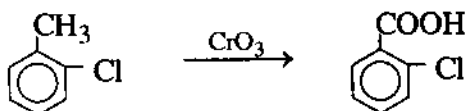
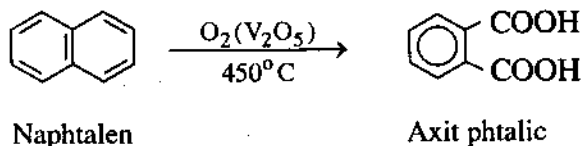
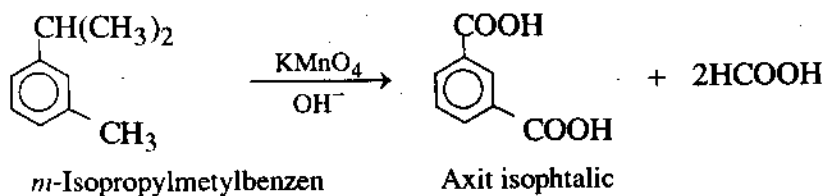
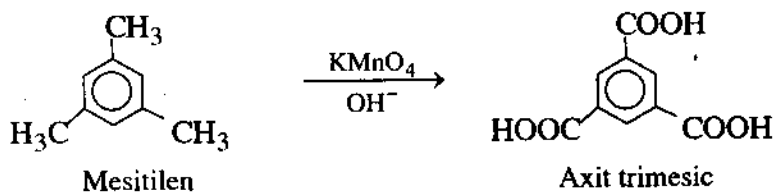
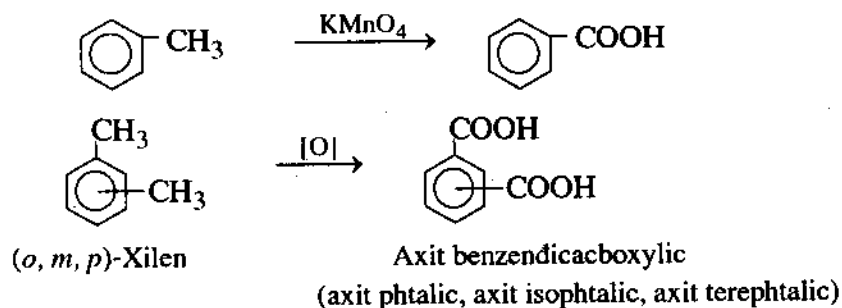


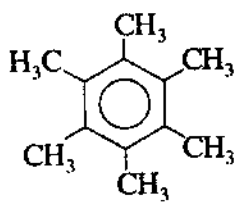
Axit piperonylic



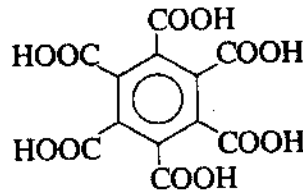
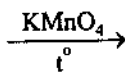
c) Oxi hoá hidrocarbon thơm

Các ankylaren, ankenylaren dễ bị oxi hoá tạo ra axit cacboxylic. Thí dụ :





1,2,3,4,5,6-Hexametylbenzen



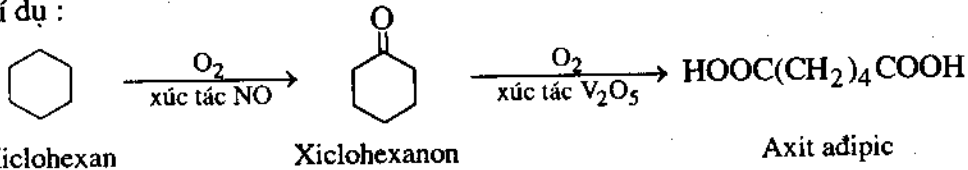
Axit benzen-1,2,3,4,5,6-hexacacboxylic

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

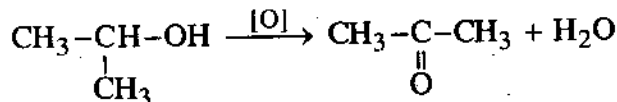
Axit adipic

e) Oxi hoá ancol

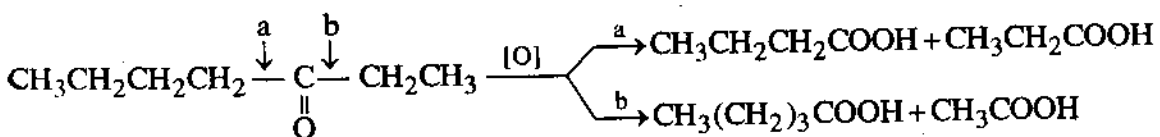
Các ancol bị oxi hoá theo nhiều hướng khác nhau : Ancol bậc I bị oxi hoá thành andehit và andehit lại bị oxi hoá thành axit giữ nguyên mạch carbon.



Ancol bậc II bị oxi hoá thành xeton.

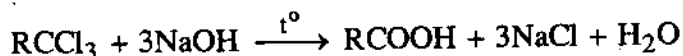


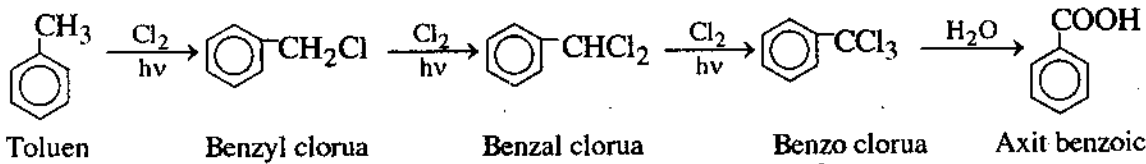
Xeton chỉ bị oxi hoá khi dùng tác nhân oxi hoá mạnh và đun nóng. Mạch carbon của xeton bị gãy ở hai bên của nhóm cacbonyl và cho một hỗn hợp axit.



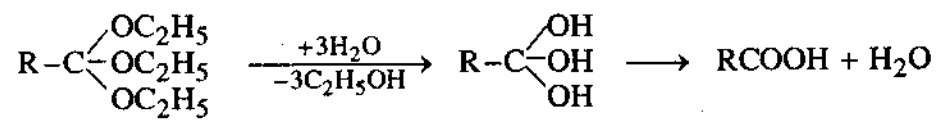
2. Phản ứng thủy phân

a) Thủy phân các dẫn xuất gem-trihalogen trong dung dịch kiềm đặc, đun nóng.



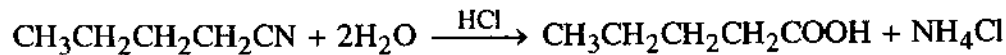


Tương tự, có thể thủy phân dẫn xuất của axit octoformiat.



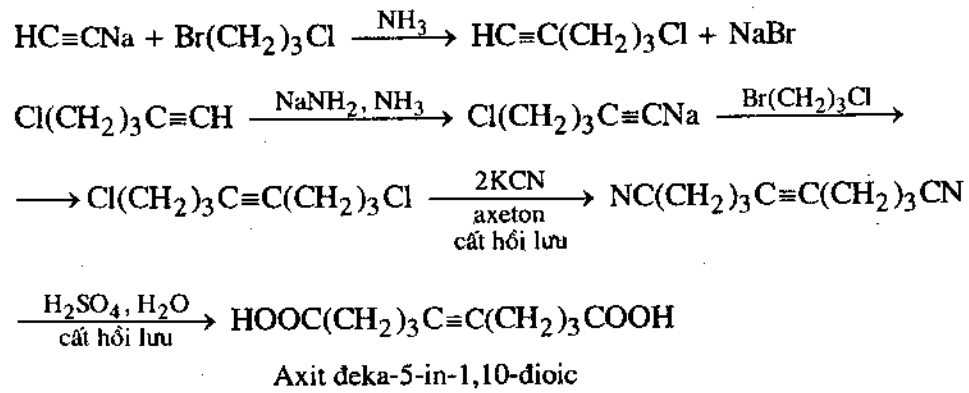
b) Thủy phân các nitrin

Thủy phân các nitrin bằng axit hay bazơ sẽ thu được axit cacboxylic. Thí dụ :

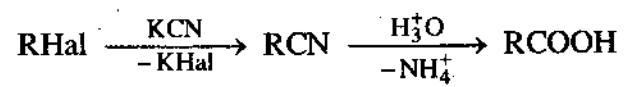


Các nitrin mạch hở thường được điều chế từ dẫn xuất halogen và muối xianua (KCN).

Thí dụ :

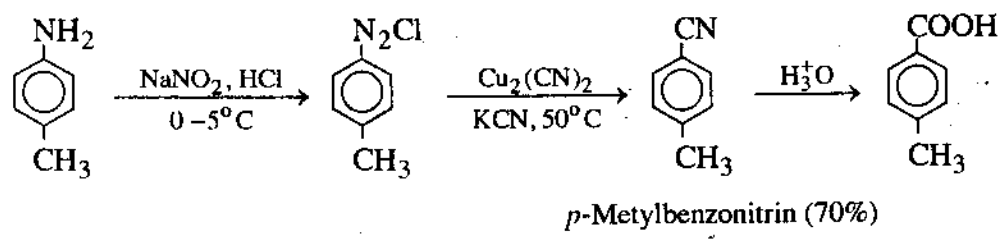


Phản ứng ở dạng tổng quát :

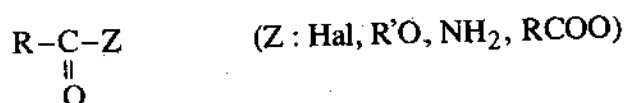


Đối với các nitrin thơm, giai đoạn đầu không thể áp dụng phương pháp trên mà phải đi qua muối aryl diazoni.

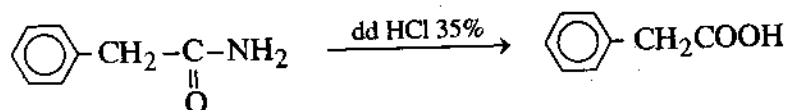
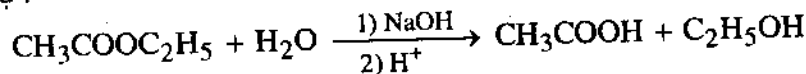
Thí dụ :



c) Thủy phân các dẫn xuất của axit :



Thí dụ :



Phenyl axetamid

Axit phenylaxetic (80%)

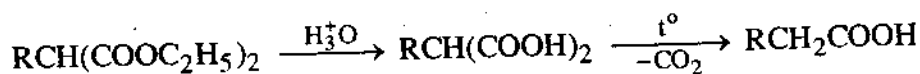
3. Tổng hợp axit cacboxylic qua este malonat, xianoaxetat và este axetoaxetat

a) Tổng hợp từ este malonat $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$

Phản ứng ankyli hoá este malonat tiến hành trong môi trường kiềm. Do ảnh hưởng của hai nhóm cacboxylat trong este mà nguyên tử hydro ở vị trí α rất linh động. Trong môi trường kiềm, nó biến thành cacbanion và tác dụng với ankyli halogenua.



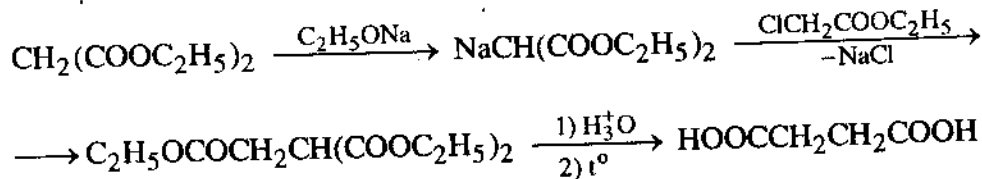
Các este ankyli malonat dễ bị thủy phân, rồi bị decacboxyl hoá bởi nhiệt.



Axit monocacboxylic tạo ra sẽ tăng 2 carbon so với gốc ankyli halogenua.

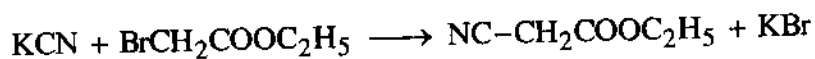
Phương pháp này cũng có thể tổng hợp được axit đicacboxylic.

Thí dụ :

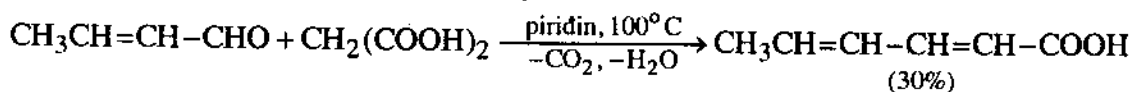
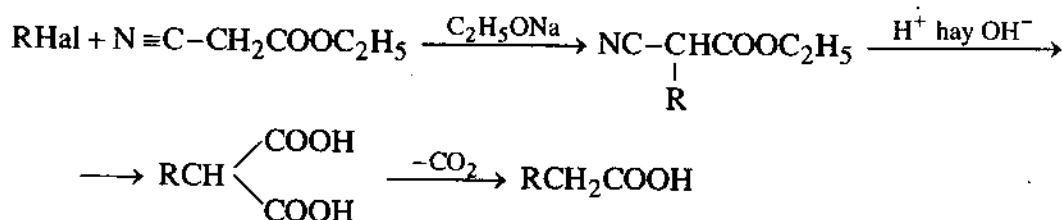


Axit succinic

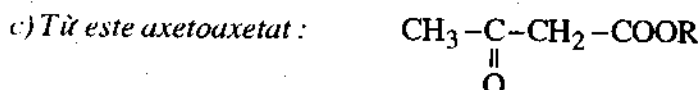
b) Từ xianoaxetat, axit xianoaxetic hay axit malonic



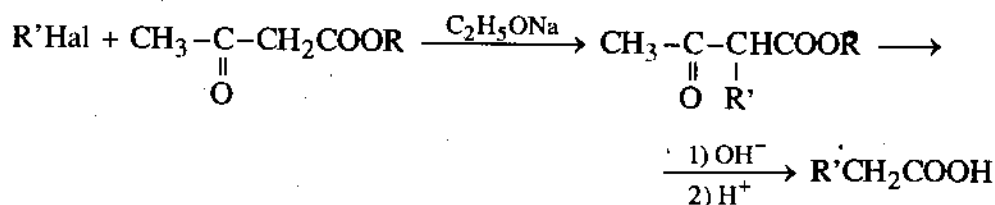
Tương tự với este malonat :



(Phản ứng Doebner)



Phản ứng xảy ra tương tự este malonat.



Bảng XII-3. Các hợp chất cơ sở để tạo ra cacbanion cho phản ứng ankyli hoá

$\text{CH}_2 \begin{cases} \text{COOR} \\ \text{COOR} \end{cases}$	$\text{CH}_2 \begin{cases} \text{CN} \\ \text{COOR} \end{cases}$	$\text{CH}_2 \begin{cases} \text{COCH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{cases}$	$\text{CH}_2 \begin{cases} \text{COCH}_3 \\ \text{COOR} \end{cases}$	$\text{CH}_2 \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{COOR} \end{cases}$
Este malonic	Este xianoaxetat	Axetylaxeton	Este axetoaxetic	Este nitroaxetic
$\text{CH}_2 \begin{cases} \text{CN} \\ \text{CN} \end{cases}$	$\begin{matrix} \text{R} \\ \text{CH}_2 \begin{cases} \text{SO}_2 \\ \text{C=O} \end{cases} \\ \text{R}' \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{R} \\ \text{CH}_2 \begin{cases} \text{C=O} \\ \text{COOR}' \end{cases} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{R} \\ \text{CH}_2 \begin{cases} \text{C=O} \\ \text{C=O} \end{cases} \\ \text{R}' \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{R} \\ \text{CH}_2 \begin{cases} \text{C=O} \\ \text{CHO} \end{cases} \end{matrix}$
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

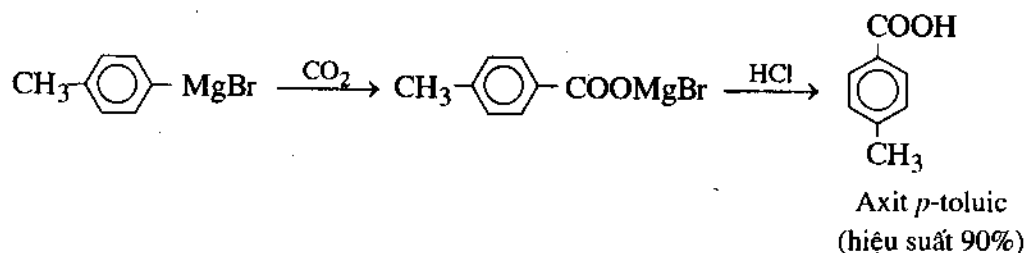
Đây là phương pháp đưa nhóm cacboxyl ($-\text{COOH}$) và cacbonyl (>C=O) vào phân tử hợp chất hữu cơ để tạo ra axit cacboxylic.

a) Cacboxyl hoá hợp chất cơ - kim

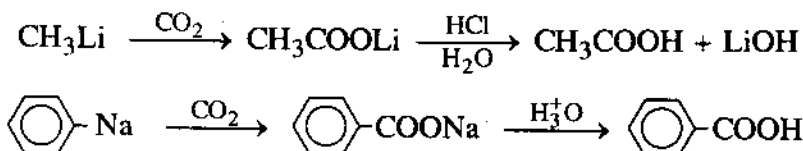
Khi cho cacbonic (CO_2) tác dụng với hợp chất cơ - kim, sau đó thuỷ phân ta được axit cacboxylic có số nguyên tử cacbon tăng thêm 1 so với hợp chất cơ - kim ban đầu :



Thí dụ :

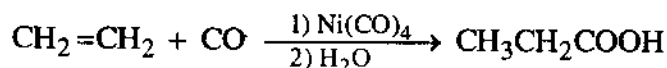


Hoặc :

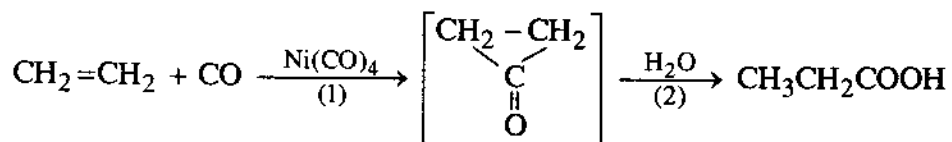


b) Phản ứng cacboxyl hoá anken (phương pháp Reppe)

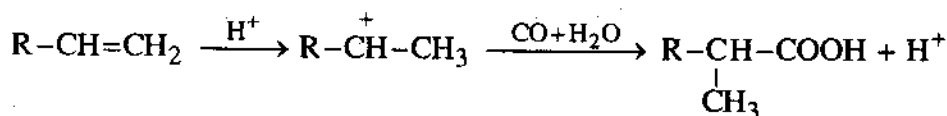
Cacbon monooxit (CO) cộng hợp vào anken nhờ xúc tác niken cacbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, sau đó thuỷ phân cho axit cacboxylic :



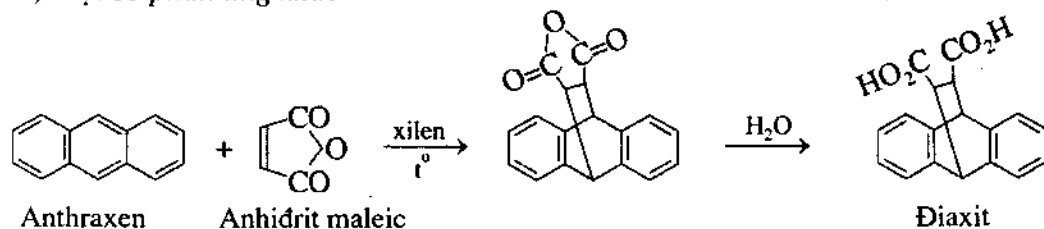
Phản ứng xảy ra qua 2 giai đoạn như sau :



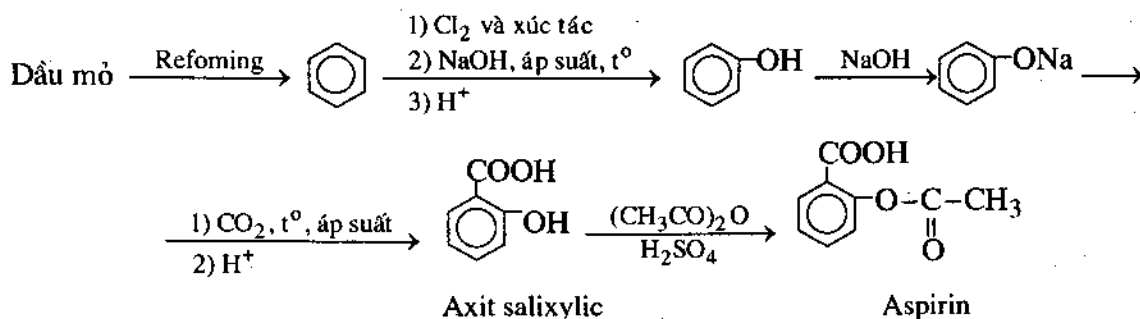
Nếu căn cứ vào giai đoạn (1), thì có thể cho đây là phản ứng cacbonyl hoá, nhưng dựa cả vào quá trình (1) và (2) thì là phản ứng cacboxyl hoá. Sau này phản ứng được cải tiến bằng cách cho cacbon monooxit tác dụng vào anken trong dung dịch axit sunfuric đặc. Axit tạo ra có cấu tạo nhánh :



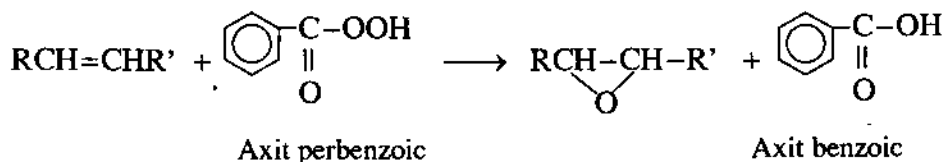
c) Một số phản ứng khác



Điều chế aspirin từ dầu mỏ có thể đi qua một quy trình tổng hợp sau :

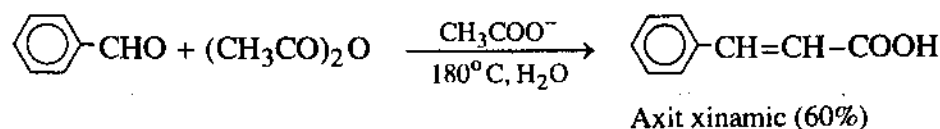


Để điều chế axit cacboxylic, người ta có thể cho peaxit tác dụng với hợp chất chưa no. Phản ứng Prilezaep (Prilechajew) :

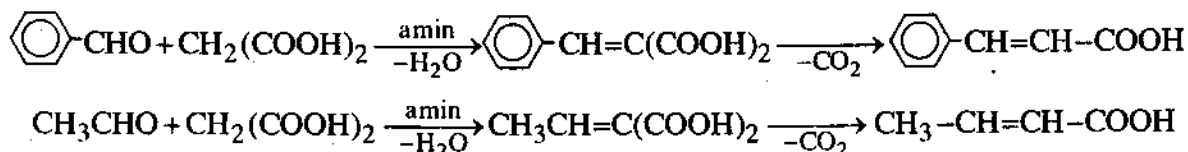


Ngoài ra có thể sử dụng phương pháp ngưng tụ để điều chế axit không no (phương pháp Peckin (Perkin) :

- Khi cho andehit thơm tác dụng với anhidrit axit béo và muối cacboxylat tương ứng của nó sẽ điều chế được axit. Thí dụ điều chế axit xinamic :

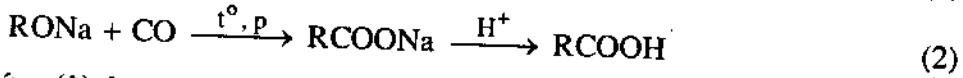
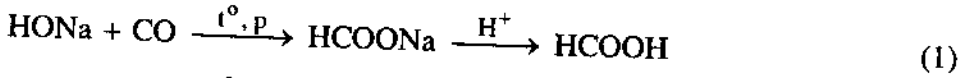


- Andehit thơm hoặc andehit béo ngưng tụ với hợp chất có nhóm metylen đã được hoạt hoá, như axit malonic $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ hay dẫn xuất của nó $\text{CH}_2(\text{COOR})_2$, có thể điều chế axit không no : Phương pháp Knoevenagen (Knoevenagel).



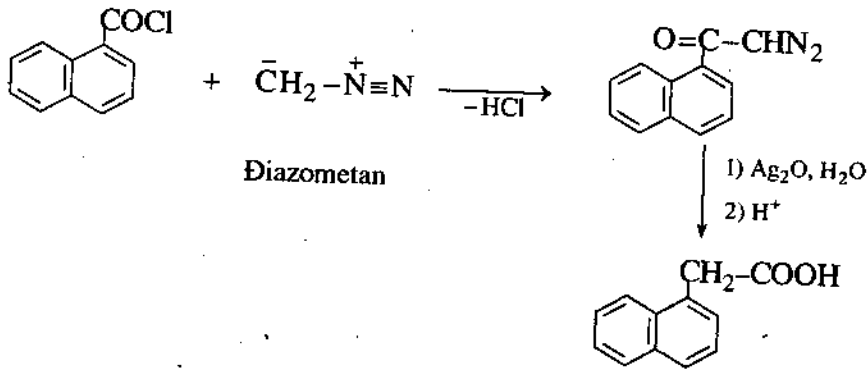
d) Phương pháp cacbonyl hoá kiềm hoặc ancolat kim loại

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.



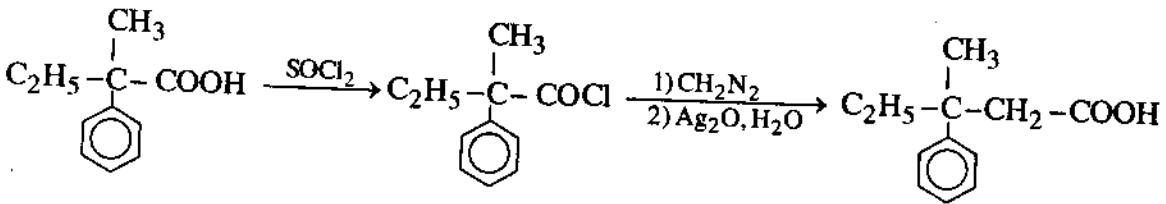
Phản ứng (1) được áp dụng trong công nghiệp để điều chế axit fomic.

5. Phương pháp diazometin hoá clorua axit



Axit α -naphthylacetic (hiệu suất 45%)

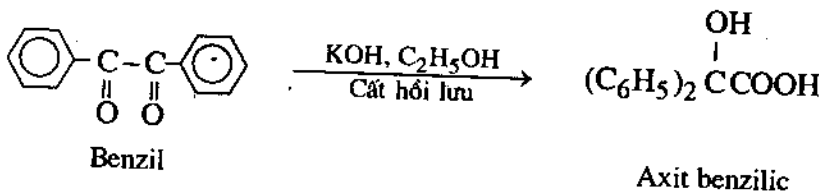
Nếu đi từ axit cacboxylic, bằng phương pháp này sẽ cho axit cacboxylic tăng 1 C so với axit cacboxylic đầu.



Axit 2-metyl-2-phenylbutiric

Axit 3-metyl-3-phenylvaleric
(hiệu suất 52%)

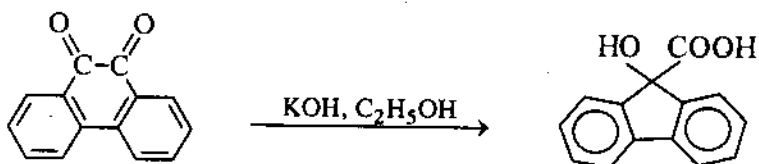
Ngoài ra, áp dụng phương pháp chuyển vị axit benzylic, một số hợp chất α -dixeton có thể chuyển hoá thành α -hidroxi axit nhờ xúc tác bazơ :



Benzil

Axit benzylic

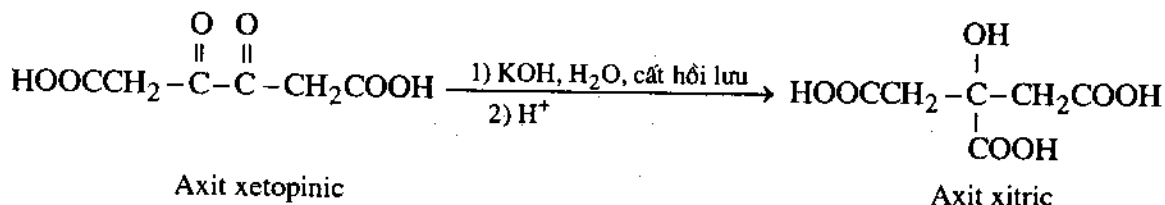
Thí dụ 1 :



9,10-Phenanthrenquinon

Axit 9-hidroxi-9-florencaacboxylic

Thí dụ 2 :



Axit xetopinic

Axit xitric

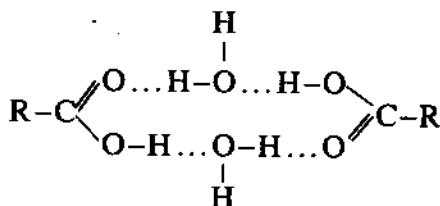
III - TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Tính chất vật lý 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.

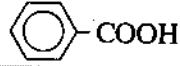
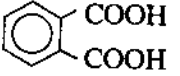
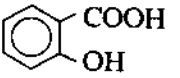
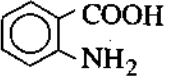
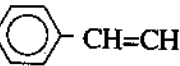
Khi tăng số nguyên tử cacbon trong mạch của axit cacboxylic, độ tan trong nước giảm nhưng hợp chất lại dễ tan trong các dung môi hữu cơ. Độ tan trong nước giảm vì góc hydrocacbon tăng làm tăng tính chất kỵ nước của chúng.

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 hidro bền hơn.



Axit cacboxylic tạo được liên kết hidro mạnh hơn ancol vì nhóm O-H trong nhóm cacboxyl phân cực nhiều hơn. Mặt khác, axit cacboxylic có khả năng tạo liên kết hidro với nguyên tử oxi âm điện lớn của lưỡng cực cacbonyl hơn là với oxi của nhóm hidroxyl khác.

Bảng XII.4. Tính chất vật lí của một số axit cacboxylic

Tên axit	Công thức	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	pK _a	Tỉ khối
Axit fomic	HCOOH	8,40	101	3,77	1,22
" axetic	CH ₃ COOH	17,00	118	4,76	1,05
" propionic	CH ₃ CH ₂ COOH	- 22,00	141	4,88	0,99
" n-butiric	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	- 5,00	163	4,82	0,96
" isobutiric	(CH ₃) ₂ CHCOOH	- 47,00	154	4,85	0,95
" n-valeric	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	- 35,00	187	4,86	0,94
" caproic	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	- 2,00	205	4,85	0,93
" glicolic	HO-CH ₂ -COOH	79,00	-	3,90	-
" lactic	CH ₃ CH(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 ₂ COOH	135,00	-	2,85	-
" succinic	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	183,00	-	4,21	-
" glutaric	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	98,00	303	4,33	-
" adipic	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	153,00	338	4,43	-
" tactic	HOOCCH(OH)CH(OH)CO ₂ H	174,00	-	3,02	-
" maleic	HOOCCH=CH-COOH (<i>cis</i>)	130,00	-	1,91	-
" fumaric	HOOCCH=CH-COOH (<i>trans</i>)	270,00	-	3,10	-
" benzoic	 -COOH	122,00	249	4,20	1,31
" phthalic		206-208	-	2,95	1,59
" salixylic		158	256	2,94	1,44
" anthranilic		147	-	4,8	-
" xinamic	 -CH=CH-CO ₂ H (<i>trans</i>)	133	300	4,43	-

Các axit cacboxylic ở dạng lỏng và rắn phần lớn tồn tại dưới dạng dime vòng do tạo liên kết hidro.

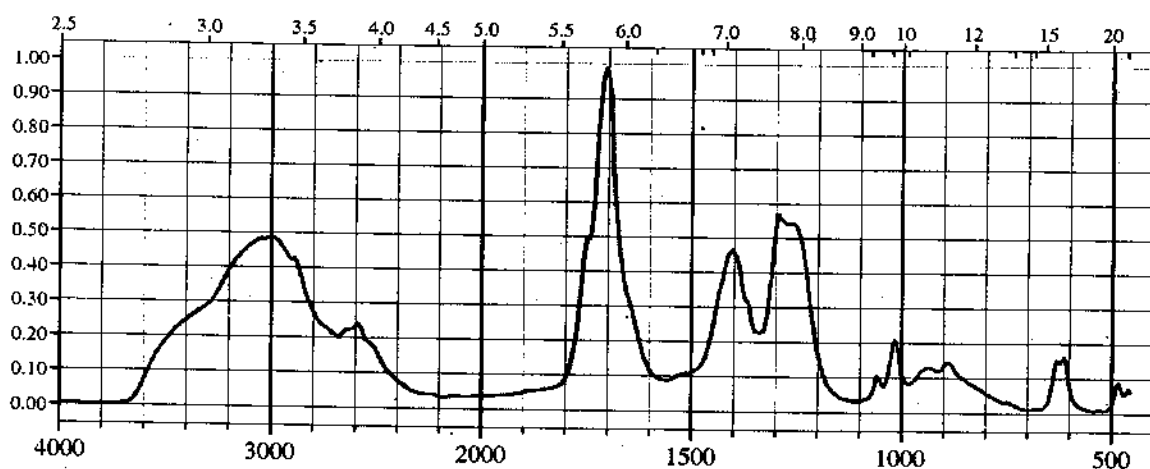
là $1700 - 1680 \text{ cm}^{-1}$, axit có α -halogen là $1740 - 1720 \text{ cm}^{-1}$. Dao động hoá trị của nhóm $>C=O$ tự do ở vùng 1780 cm^{-1} nhưng hiếm khi quan sát thấy.

b) Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR

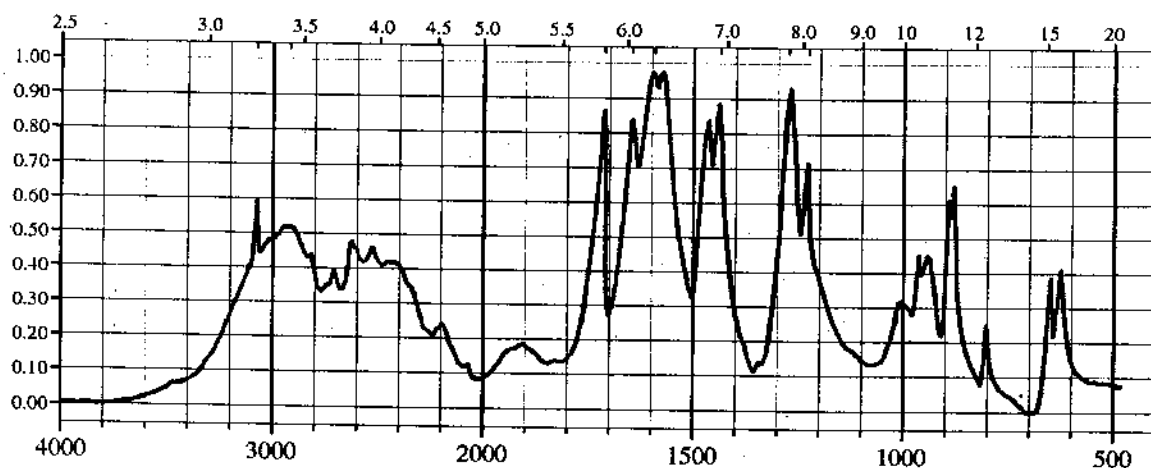
Độ chuyển dịch hoá học δ của proton trong nhóm cacboxyl $-COOH$ là từ $9 - 13 \text{ ppm}$. (Trong khi đó δ của ancol là $0,5 - 4,5 \text{ ppm}$, phenol là $4,5 - 10 \text{ ppm}$, $ArSH$ là $3 - 4 \text{ ppm}$, RSH là $1 - 2 \text{ ppm}$, $RCONH_2$ và $RCONHR$ là $5 - 12 \text{ ppm}$...)

Hình XII.2. Phổ IR của một số hợp chất

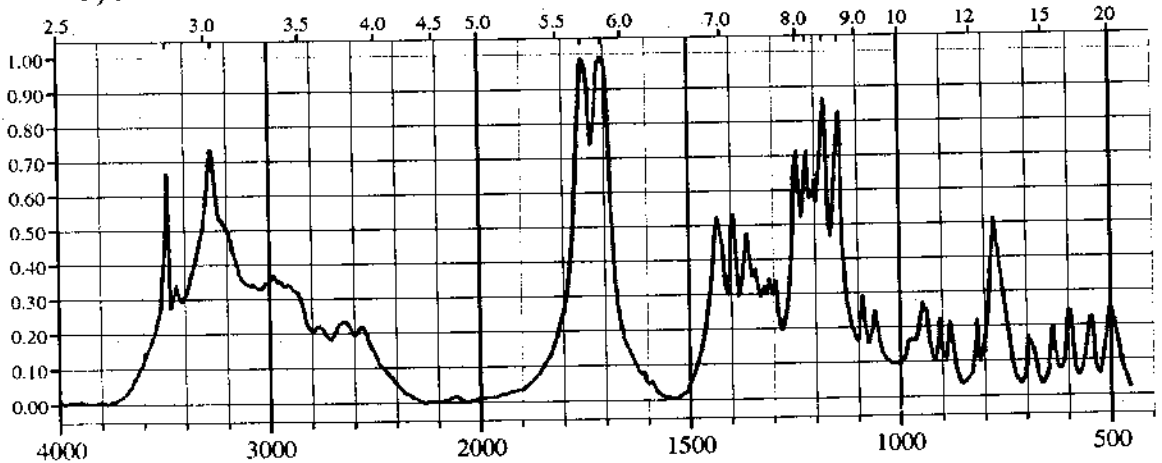
1) Axit axetic



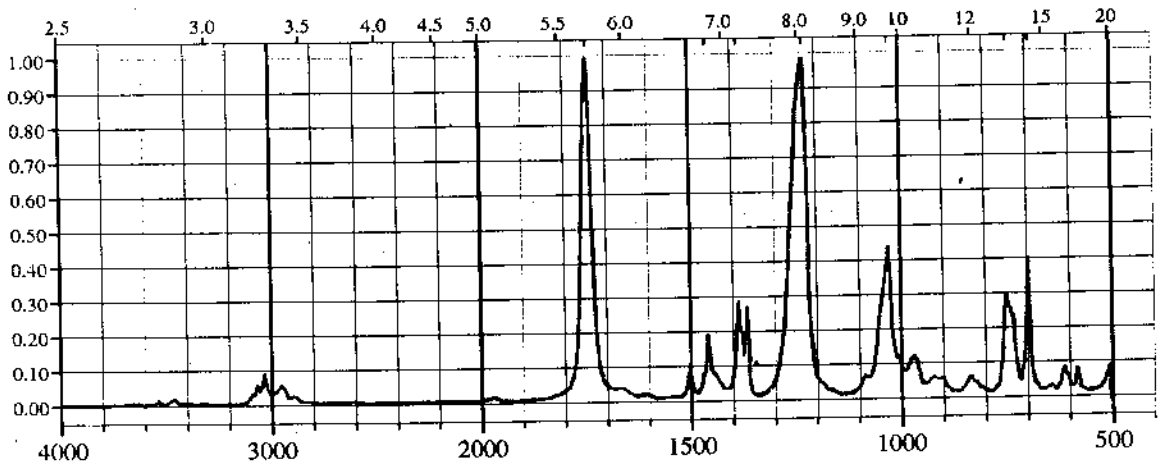
2) Axit maleic



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 $-C-O-H$. Trên cơ sở đó dẫn đến các trung tâm phản ứng của chúng.

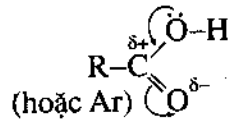


Nhóm cacboxyl $-COOH$ ($-CO_2H$ hay $-C-OH$ là) sự tổ hợp giữa nhóm cacboxyl

$>C=O$ của hợp chất oxo và nhóm hidroxyl $-OH$ 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 $>C=O$.

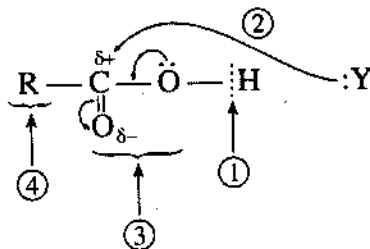


Kết quả là điện tích dương (δ^+) ở nguyên tử cacbon - cacbonyl giảm ($>C^{\delta+}=O^{\delta-}$) và khả năng phản ứng A_N cũng giảm so với hợp chất oxo. Mật độ electron ở nguyên tử oxi của nhóm $-OH$ cũng giảm và nguyên tử hydro dễ tách ra hơn so với ở ancol.

Nhóm cacboxyl còn gây ảnh hưởng đến gốc hidrocarbon R hay Ar (trừ axit fomic là H).

Gốc hidrocarbon có thể là béo hoặc thơm, có thể là no hoặc chưa no và có các phản ứng của gốc hidrocarbon. Do ảnh hưởng của nhóm cacboxyl, nếu gốc R là ankyll thì H_α sẽ linh động, tiếp theo là H_β , H_γ ..., nếu gốc hidrocarbon 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 decacboxyl hoá.
- Phản ứng ở gốc hidrocarbon.

1. Tính axit của axit cacboxylic

a) Nguyên nhân của sự phân li axit

So với các axit vô cơ mạnh như axit clohidric 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 :



Dựa vào định luật tác dụng khối lượng đối với dung dịch loãng, ta có :

$$K = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

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 :

$$K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]} = K_a$$

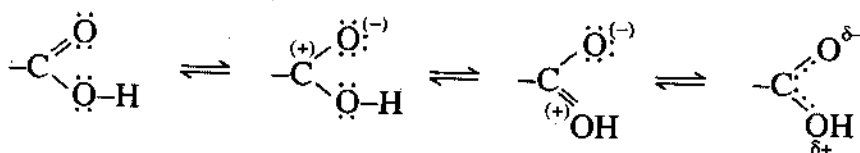
K_a là hằng số ion hoá, hằng số phân li của axit cacboxylic. K_a là một đại lượng để đo lực axit, nó phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ và đặc tính của axit.

Đối với axit cacboxylic, K_a vào khoảng 10^{-5} . Ngoài K_a , người ta còn dùng $\text{p}K_a = -\lg K_a$. K_a càng lớn thì tính axit càng mạnh, $\text{p}K_a$ càng lớn thì tính axit càng yếu và ngược lại. Đối với axit axetic CH_3COOH ta có :

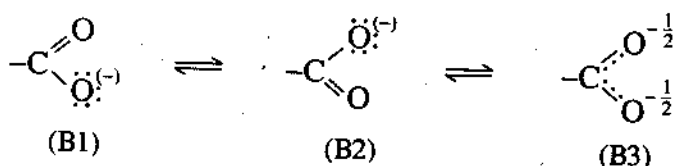
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

và $\text{p}K_a = -\lg(1,75 \cdot 10^{-5}) = 4,76$.

Nhóm cacboxyl trong axit cacboxylic có cấu tạo như sau :



và anion cacboxylat có cấu tạo như sau :



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 $1,27\text{\AA}$, 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 $1740 - 1650 \text{ cm}^{-1}$) mà xuất hiện hai vạch ở vùng $1610 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ và $1400 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động của nhóm $-\text{COO}^-$.

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 hidro 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 hidrocacbon

Tính axit của axit cacboxylic phụ thuộc rất nhiều vào hiệu ứng electron của gốc hidrocacbon. Gốc hidrocacbon 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 hidrocacbon 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 ₂ O	$1,75 \times 10^{-5}$	4,76
20% đioxan - 80% H ₂ O	$5,11 \times 10^{-6}$	5,29
45% đioxan - 55% H ₂ O	$4,93 \times 10^{-7}$	6,31
70% đioxan - 30% H ₂ O	$4,78 \times 10^{-9}$	8,32
82% đioxan - 18% H ₂ O	$7,24 \times 10^{-11}$	10,14
10% metanol - 90% H ₂ O	$1,25 \times 10^{-5}$	4,90
20% metanol - 80% H ₂ O	$8,34 \times 10^{-6}$	5,08
100% benzen	Nhỏ quá không đo được	

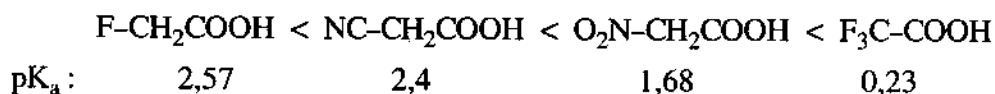
Sau đây, chúng ta sẽ so sánh tính axit giữa các loại axit cacboxylic :

+ Dãy axit béo, no có hiệu ứng +I hoặc +H làm giảm K_a

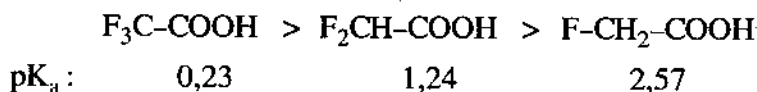


pK_a : 3,77 4,76 4,88

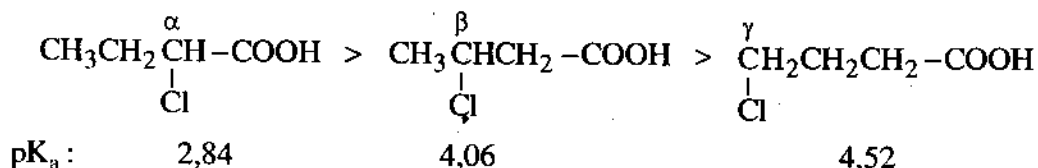
+ Dãy axit béo, no, có nhóm hút electron (-I) làm tăng K_a :



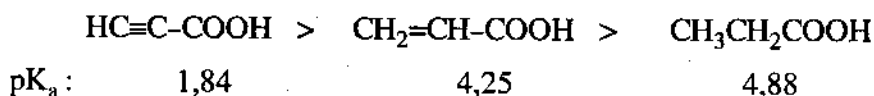
- Axit cacboxylic càng có nhiều nhóm hút electron (hiệu ứng -I) càng làm tăng tính axit :



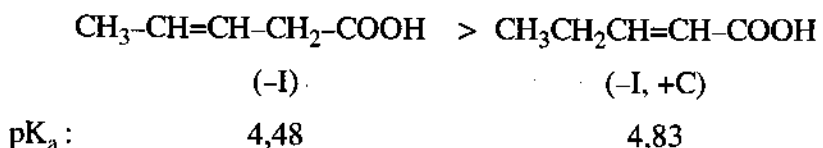
- Nhóm thế có hiệu ứng -I càng gần nhóm cacboxyl thì tính axit càng tăng :



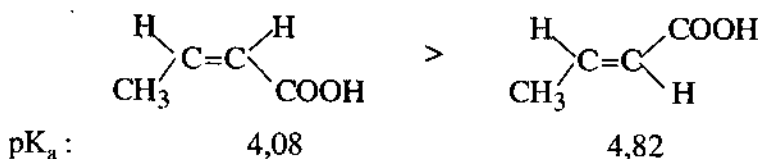
+ Dãy axit chưa no, có hiệu ứng -I và +C có tính axit mạnh hơn các axit cacboxylic no tương ứng vì độ âm điện của chúng khác nhau :



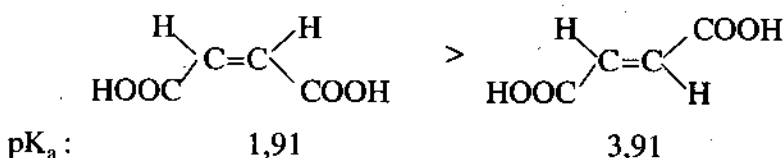
- Dãy axit cacboxylic chưa no có liên kết bội ở các vị trí khác nhau có tính axit mạnh, yếu khác nhau :



- 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 :





Axit maleic và fumaric cũng như vậy :



+ 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 hidrocacbon 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 :

	$HCOOH$	 - $COOH$	 - CH_2COOH	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).

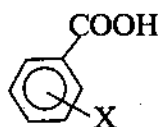
- Các nhóm thế ở vị trí *meta* và *para* của axit benzoic làm thay đổi tính axit theo quy luật đáng chú ý : các nhóm thế đẩy electron do hiệu ứng +I, +C hay +H luôn làm giảm tính axit, còn các nhóm thế hút electron do hiệu ứng -I hay -C luôn làm tăng tính axit, như nhóm $-NO_2$ hay $-C\equiv N$. Hai 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).

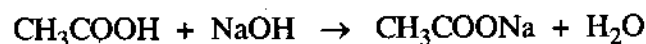
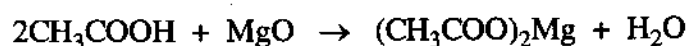
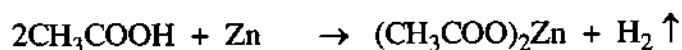
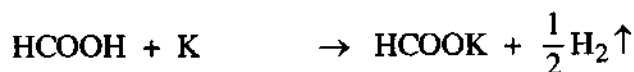
Bảng XII-6. pK_a của một số axit benzoic thế

Axit \ Vị trí	ortho	meta	para
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	3,91	4,27	4,36
$\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	4,97	4,78	4,92
$\text{F-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	3,27	3,87	4,14
$\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	2,92	3,82	3,98
$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	2,85	3,81	3,97
$\text{I-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	2,86	3,85	4,02
$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	2,97	4,06	4,48
$\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	4,09	4,09	4,47
$\text{NC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	3,14	3,84	3,55
$\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	2,16	3,47	3,41

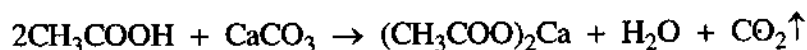


c) Khả năng tạo muối

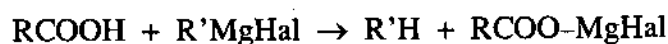
Vì có tính axit, nên axit cacboxylic dễ dàng phản ứng với kim loại, oxit kim loại và kiềm để tạo muối cacboxylat.

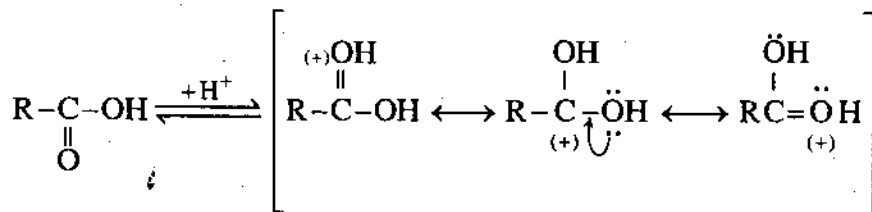


Ngoài ra, axit cacboxylic còn tác dụng với muối của axit yếu hơn nó :



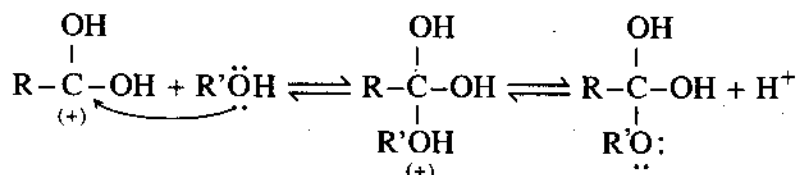
Hoặc tác dụng với hợp chất cơ - kim :





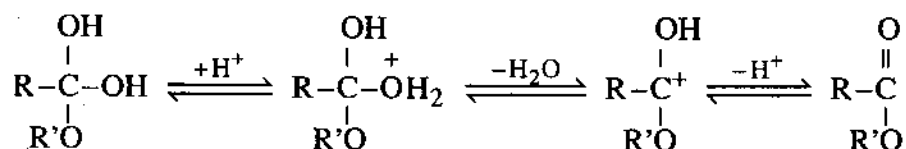
Cấu trúc cộng hưởng cho axit cacboxylic proton hoá

- *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 :

$$K = \frac{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}]}$$

Hằng số cân bằng của phản ứng este hoá theo Fischer 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 :

$$[\text{RCOOR}'] = 0,67 \text{ mol/l}$$

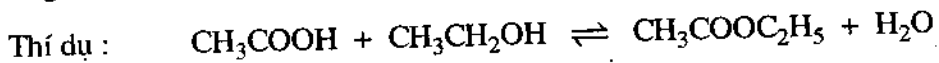
$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,67 \text{ mol/l}$$

$$[\text{RCOOH}] = 0,33 \text{ mol/l}$$

$$[\text{R}'\text{OH}] = 0,33 \text{ mol/l}$$

Phản ứng este hoá có hai đặc điểm :

+ Đặc điểm thứ nhất là phản ứng cân có xúc tác, nhiệt độ và xảy ra chậm theo cả hai hướng.



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 hidro 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, cân xúc tác là ion H^+ . Chiều nghịch là phản ứng thuỷ phân, cân 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.

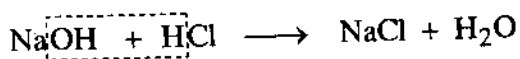
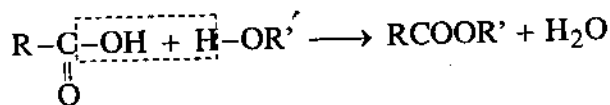
Phản ứng este hoá cho một hỗn hợp cân bằng giữa các chất phản ứng và các sản phẩm phản ứng.

Muốn chuyển dịch cân bằng, người ta có nhiều cách. Thí dụ muốn chuyển dịch cân bằng theo chiều thuận, cần phải :

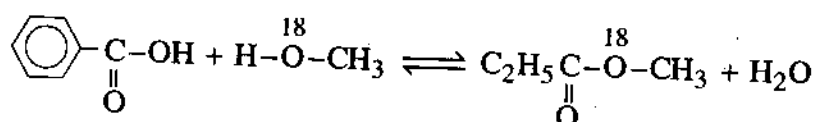
- Tăng nồng độ các chất phản ứng (ancol hoặc axit, thường thì tăng nồng độ ancol).
- Tách lấy một sản phẩm ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng cách chưng cất song song với việc tiến hành phản ứng.

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.

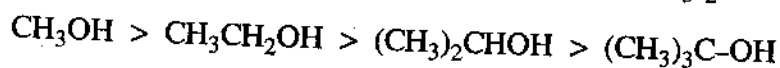
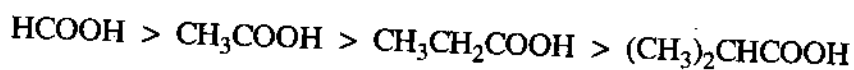
Có thể so sánh phản ứng este hoá và phản ứng trung hoà. Hai phản ứng này đều giống nhau là sản phẩm có tạo ra nước, nhưng sự tách nước lại khác nhau.



Người ta đã dùng nguyên tử đánh dấu (đồng vị O^{18}) để khảo sát phản ứng este hoá và chứng minh được rằng oxy nặng nằm trong cấu tạo của este, còn H_2O thì không có.

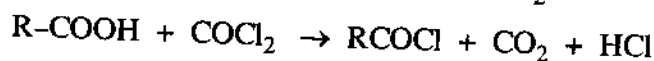
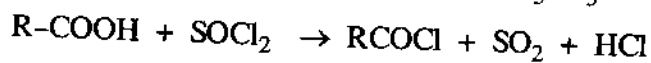
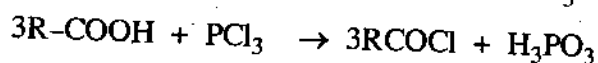
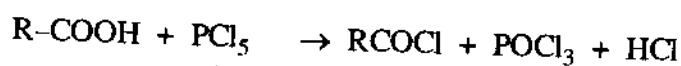


Trong phản ứng este hoá, khả năng phản ứng của ancol và axit cacboxylic cũng thay đổi theo thứ tự sau :

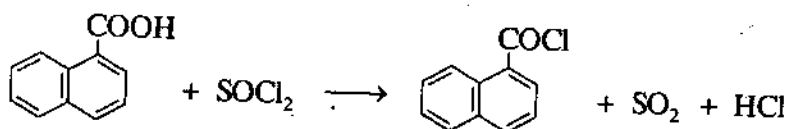


b) Phản ứng tạo halogenua axit

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 triclơrua PCl_3 , thionyl clorua SOCl_2 , hoặc photgen COCl_2 ,...



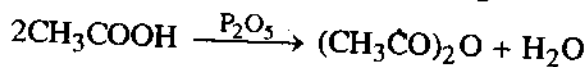
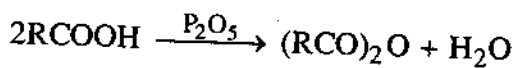
Thí dụ :



Axit naphthoic

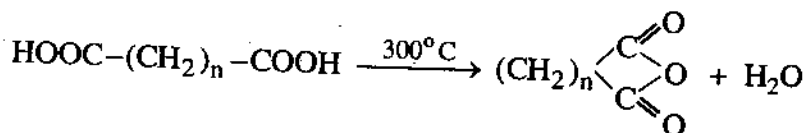
c) Phản ứng tạo ra anhidrit axit

+ 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 .



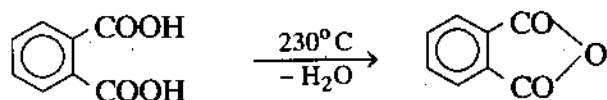
Anhidrit axetic

Hoặc tác dụng của nhiệt :

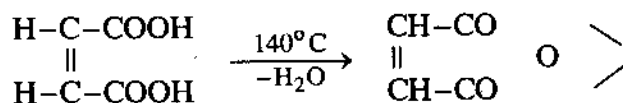


$n = 2$, axit succinic, cho ta anhidrit succinic

$n = 3$, axit glutaric, cho ta anhidrit glutaric



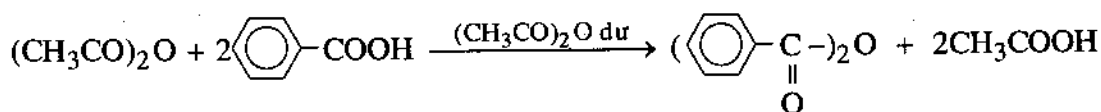
Axit phtalic cho ta anhidrit phtalic



Axit maleic

Anhidrit maleic (viết tắt là AM)

+ Một số phương pháp chuyển hoá khác :



Anhidrit axetic

Axit benzoic

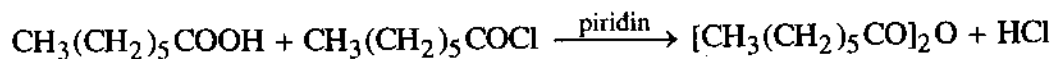
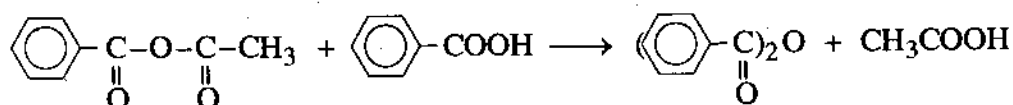
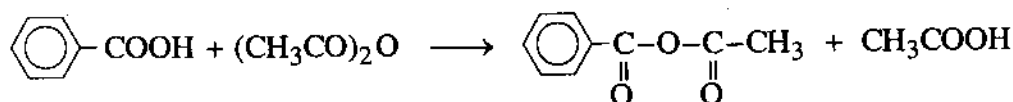
Anhidrit benzoic

(74%)

Axit axetic

(cất đuổi ra)

Hoặc

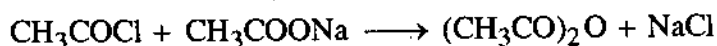
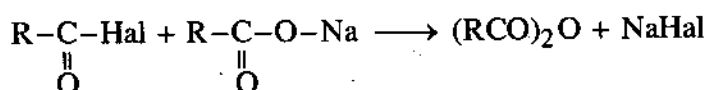


Axit heptanoic

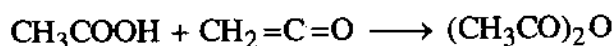
Heptanoyl clorua

Anhidrit heptanoic

Hoặc axyl hoá muối kiềm của axit cacboxylic :



Anhidrit axetic có thể thu được khi cho axit axetic tác dụng với xeten

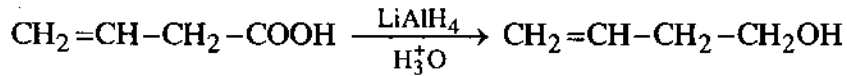
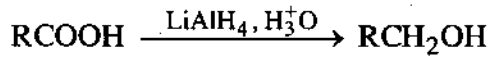


Axit axetic

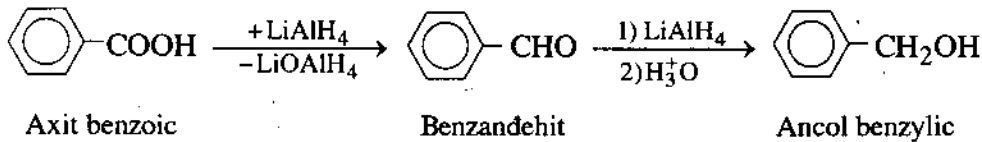
Xeten

Anhidrit axetic

Liti – nhôm hidrua là tác nhân khử tốt nhất đối axit cacboxylic, có thể khử được hầu hết các nhóm chưa no, trừ anken và ankin.



Phản ứng khử axit cacboxylic bằng LiAlH_4 là phản ứng cộng nucleophin vào nhóm carbonyl.



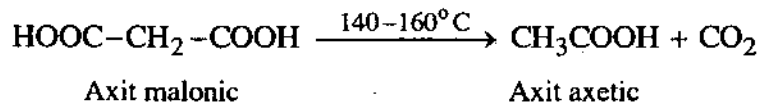
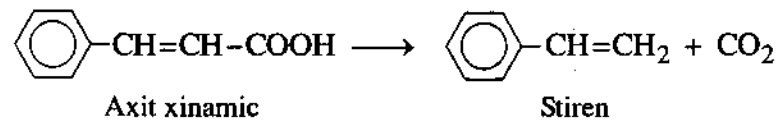
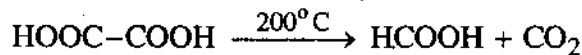
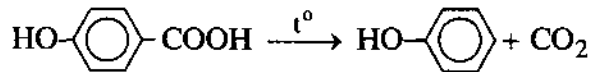
3. Phản ứng đecacboxyl hoá

Axit cacboxylic hay muối cacboxylat có thể bị loại nhóm CO_2 . Khả năng phản ứng này phụ thuộc rất nhiều vào gốc hydrocacbon gắn với nhóm cacboxyl.

a) Nhiệt phân axit cacboxylic hay muối cacboxylat

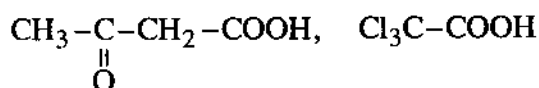
– Nhiều axit cacboxylic bị đecacboxyl hoá bởi nhiệt.

Thí dụ :

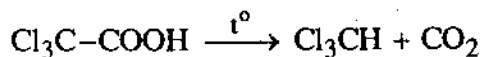


Khi trong phân tử axit cacboxylic có chứa nhóm hút điện tử ($-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $-\text{CCl}_3$...) thì khả năng đecacboxyl xảy ra dễ dàng hơn, chẳng hạn phản ứng có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn $100 - 150^\circ\text{C}$, thí dụ đối với các axit cacboxylic sau :



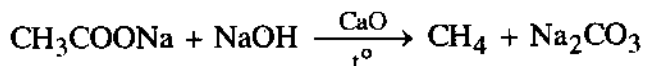


Phương trình phản ứng :

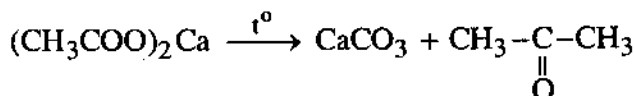
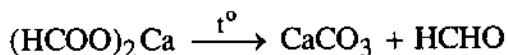


- Nhiệt phân muối cacboxylat.

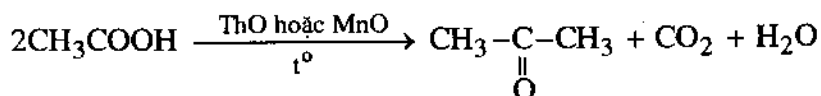
Thí dụ : Nhiệt phân muối natri của axit axetic với vôi tôi xút.



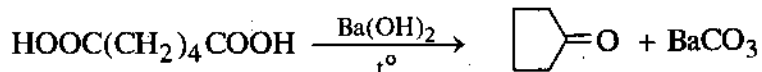
Khi bị nhiệt phân, muối canxi của axit cacboxylic cũng decarboxyl hoá và tạo ra andehit hoặc xeton (phương pháp Piria).



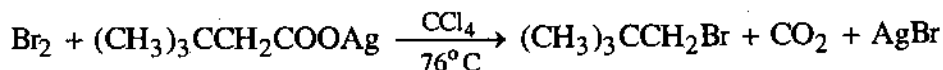
Sau đó người ta cải tiến phương pháp Piria, bằng cách cho hơi axit đi qua xúc tác kim loại oxit ở nhiệt độ cao :



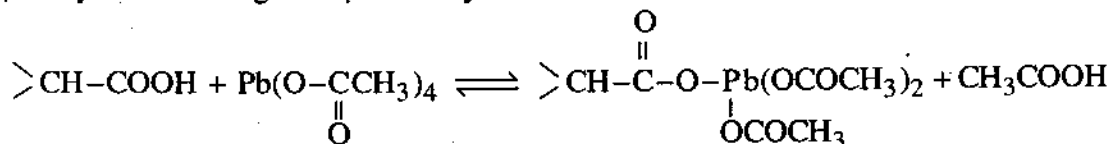
Hoặc :

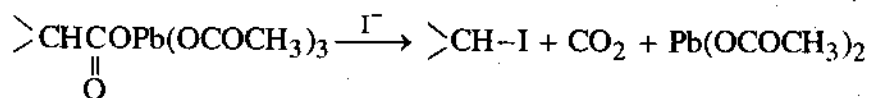


Phản ứng Hunzđicơ (Hunsdiecker) là phản ứng decarboxyl hoá hỗn hợp muối bạc hay muối tali của axit cacboxylic với brom. Nhóm cacboxyl bị loại và ankyll hay aryl bromua được tạo ra :

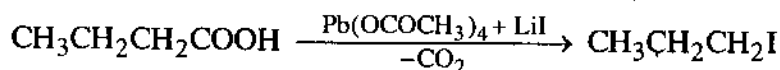
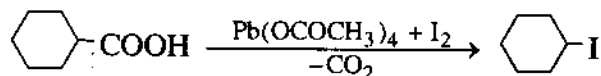


Chì tetraaxetat cũng được sử dụng để phân cắt axit cacboxylic. Nhóm cacboxyl được thay thế bởi halogen hoặc axetoxi :

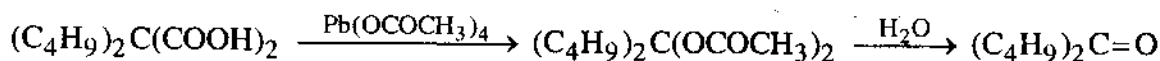




Thí dụ :



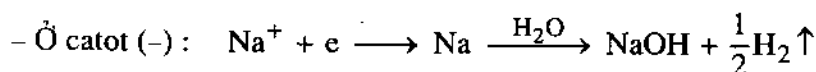
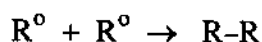
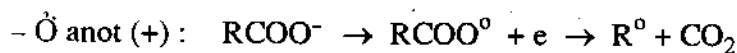
Axit succinic và axit malonic thế cũng tác dụng với chì tetraacetat :



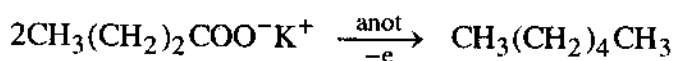
b) Điện phân theo phương pháp Kolbe (Kolbe)

Nhờ dòng điện, các muối natri hay kali cacboxylat bị decacboxyl hoá và cho hidrocarbon.

Quá trình điện phân muối RCOONa^+ xảy ra như sau :



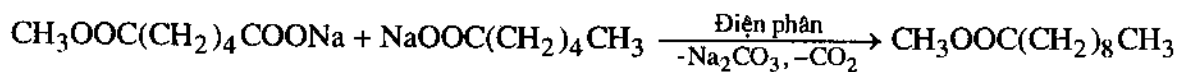
Thí dụ :



Kali n-butirat

n-Hexan

Hoặc :



Metyl natri adipat

Natri caproat

Metyl đekanolat
(hiệu suất 58%)

4. Phản ứng ở gốc hidrocarbon gắn với nhóm cacboxyl

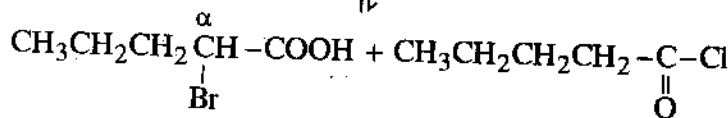
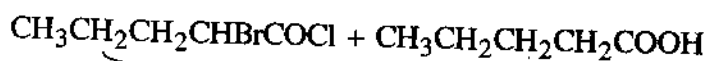
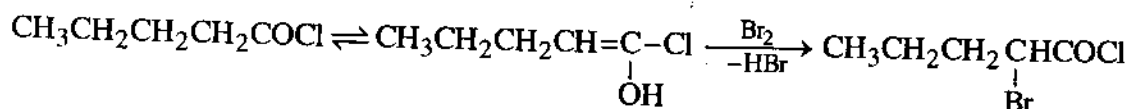
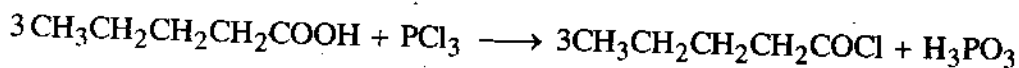
Gốc hidrocarbon gắn với nhóm cacboxyl cũng có nhiều phản ứng khác nhau phụ thuộc vào cấu tạo của gốc hidrocarbon, tác nhân phản ứng và điều kiện phản ứng.

a) Phản ứng thế nguyên tử hydro ở gốc hidrocacbon no bằng halogen

Tùy thuộc vào tác nhân phản ứng, chất xúc tác và điều kiện phản ứng, halogen có thể thế hydro ở vị trí α, β, γ...

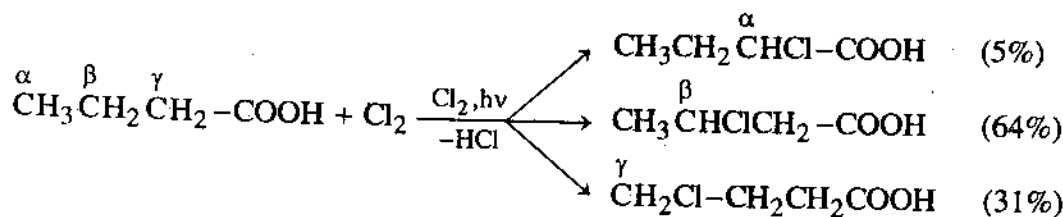
- Phản ứng Hen - Vonhac - Zelinxki (Hell - Volhard - Zelinsky)

Khi cho axit tác dụng với brom có mặt photpho đỏ (hoặc PCl₃ hoặc PBr₃), phản ứng thế hydro ở vị trí α là chủ yếu và xảy ra theo cơ chế ion :



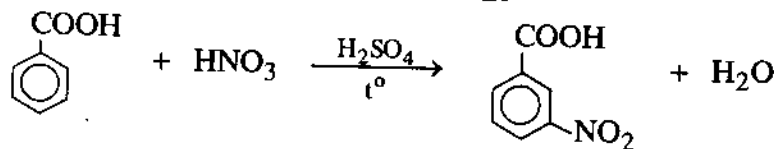
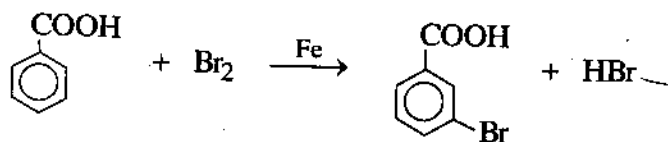
Axit α-bromvaleric
(hiệu suất 85%)

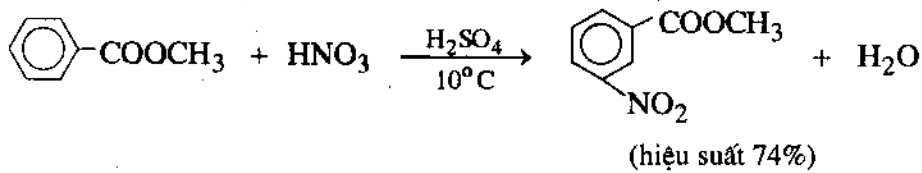
Nếu có ánh sáng, phản ứng clo hoá axit xảy ra cơ chế gốc và cho sản phẩm chủ yếu ở vị trí β và γ



b) Phản ứng thế ở gốc thơm

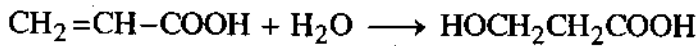
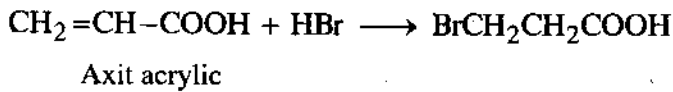
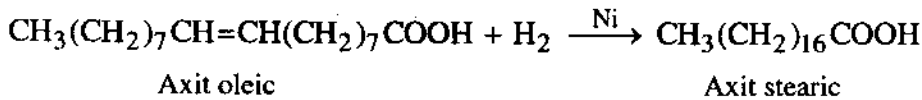
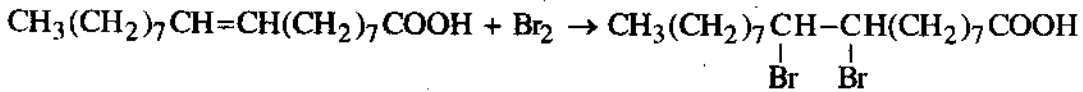
Nhóm cacboxyl là nhóm thế loại 2, phản hoạt hoá nhân và định hướng các nhóm thế sau vào vị trí meta.





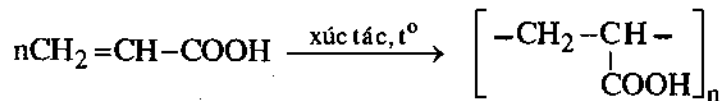
c) Phản ứng cộng vào gốc hidrocacbon chứa no

Axit cacboxylic mà gốc hidrocacbon chứa no có phản ứng cộng với hidro, halogen, hidro halogenua, nước, v.v...

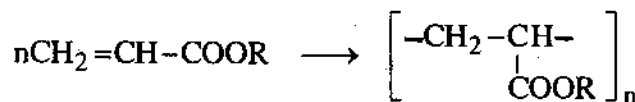


Giống anken, axit cacboxylic không no còn tham gia phản ứng trùng hợp và phản ứng Đinxơ-Ande (Diels - Alder).

Thí dụ :

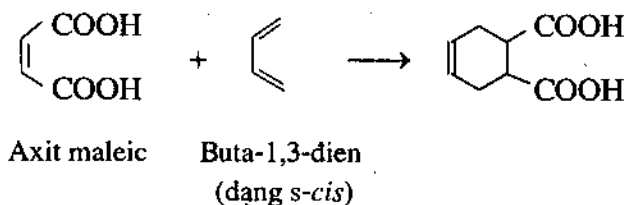


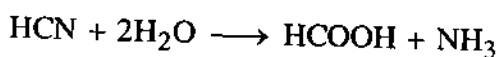
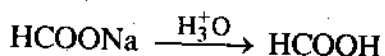
Trong thực tế, người ta thường trùng hợp dạng este.



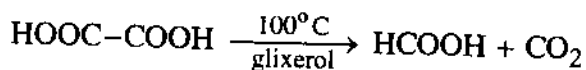
Phản ứng Đinxơ-Ande còn gọi là phản ứng cộng -1,4 khép vòng.

Thí dụ : Cho axit maleic tác dụng với buta-1,3-đien

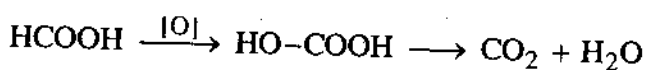




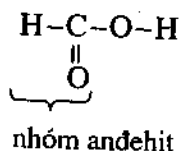
Hoặc oxi hoá metanol, oxi hoá fomandehit hay nhiệt phân axit oxalic trong glixerol



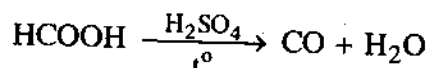
Axit fomic có những tính chất hoá học của axit cacboxylic béo, no. Ngoài ra, nó còn có tính khử và có khả năng sát trùng. Axit fomic khử được KMnO_4 , thuốc thử Tolen, thuốc thử Felinh.



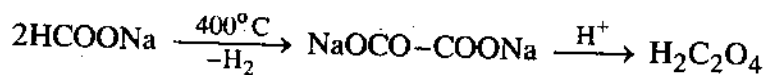
Axit fomic có tính khử vì trong phân tử có chứa nhóm andehit.



Axit fomic bị phân huỷ khi đun nóng trong axit H_2SO_4 :

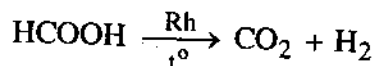


Khi đun nóng muối natri fomiat đến 400°C sẽ thu được H_2 và natri oxalat :



Axit oxalic

Hoặc khi đun nóng với xúc tác rodi (Rh), ruteni (Ru), iridi (Ir), axit fomic bị phân huỷ :



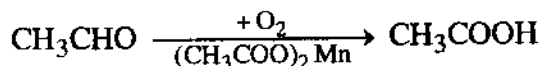
Axit fomic được sử dụng trong công nghiệp dệt, công nghiệp thuộc da và tổng hợp hữu cơ.

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.

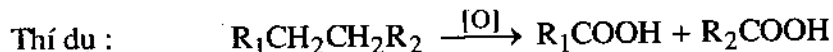
Có nhiều phương pháp điều chế axit axetic. Chẳng hạn :

- Trong công nghiệp, phương pháp quan trọng để điều chế axit axetic là oxi hoá axetandehit CH_3CHO bằng oxi không khí và xúc tác $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$:



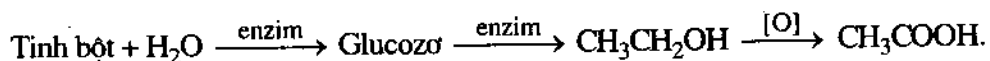
Axetandehit có thể được điều chế từ phản ứng hợp nước của axetilen với xúc tác HgSO_4 hoặc từ etilen hợp nước nhờ xúc tác axit, sau đó oxi hoá etanol.

- Điều chế axit cacboxylic bằng cách oxi hoá các sản phẩm dầu mỏ.

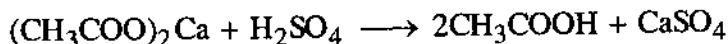


Điều chế axit axetic cần chọn $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$.

- Điều chế axit axetic từ tinh bột : Cho lên men rượu rồi lên men giấm hoặc oxi hoá (xem chương ancol - phenol - ete).



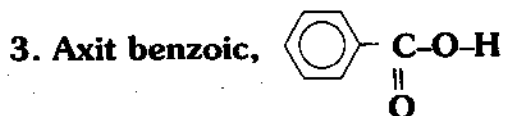
- Phương pháp chưng cất khan gỗ thu được chủ yếu là axit axetic (8 - 10%), một lượng nhỏ metanol (3%) và axeton (0,5%). Chế hoá hỗn hợp chưng cất lỏng ở trên với nước vôi thu được $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, sau đó cho tác dụng với axit H_2SO_4 ta được axit axetic :



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...).

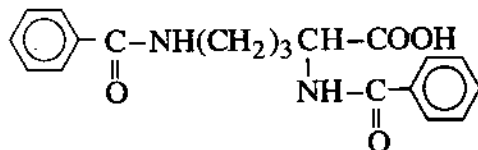
Axit axetic không những được dùng làm dung môi, giảm ăn mà còn để điều chế ra axeton, anhidrit axetic, chất diệt cỏ ($\text{ClCH}_2\text{COONa}$), chất kích thích tăng trưởng thực vật (2,4-D và 2,4,5-T), dược phẩm (aspirin), công nghiệp nhuộm (axetat của nhôm và sắt...) và nhiều lĩnh vực khác.



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

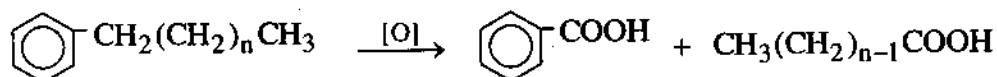
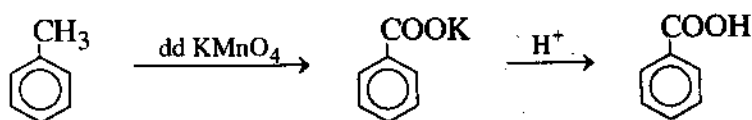
dầu thực vật, cánh kiến trắng, trong các nhựa thơm. Trong thành phần nước tiểu của bò và ngựa có dẫn xuất của axit benzoic và axit hippuric $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(=O)-NHCH}_2\text{COOH}$.

Trong phân của chim cũng có dẫn xuất của axit benzoic với công thức :

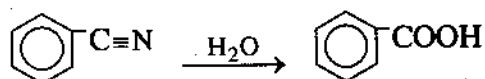


Axit benzoic có thể điều chế bằng nhiều cách, chẳng hạn như :

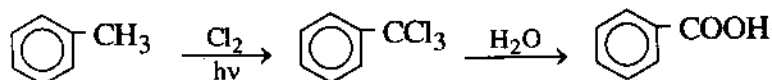
- Oxi hoá toluen và đồng đẳng :



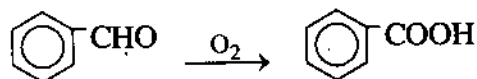
- Thủy phân benzonitrin :



- Clo hoá sau đó thủy phân :



- Oxi hoá benzandehit :



- Cacboxyl hoá hợp chất cơ - kim :



Axit xinamic : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-COOH}$ (chứa vòng benzen) ;

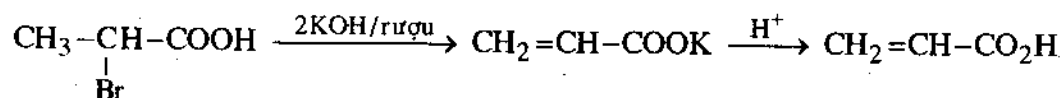
Axit propiolic : $\text{HC}\equiv\text{C-COOH}$ (có chứa liên kết ba) ;

Axit phenylpropiolic : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-COOH}$.

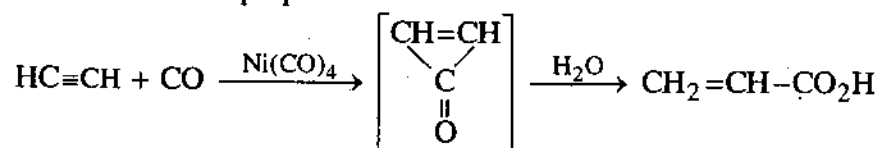
+ Có nhiều phương pháp riêng để điều chế các loại axit này.

Thí dụ :

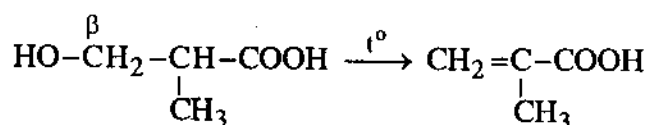
- Điều chế axit acrylic



- Điều chế axit α -brompropionic :

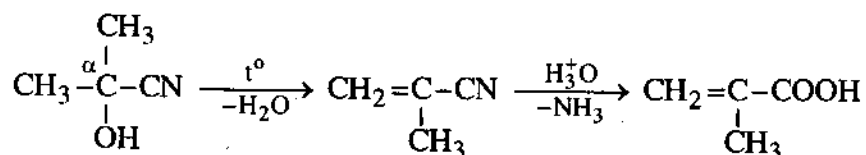


- Để điều chế axit metacrylic, người ta dehidrat hoá các β -hidroxiaxit hay dehidrat hoá α -hidroxinitrin rồi thuỷ phân :



Axit β -hidroxiiisobutiric

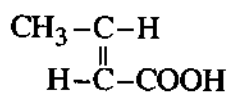
Axit metacrylic



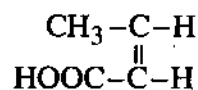
α -Hidroxiisobutironitrin

+ 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 $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH}$



Axit *trans*-crotonic



Axit *cis*-crotonic

Nhiệt độ nóng chảy : 72°C

$14,5^\circ\text{C}$

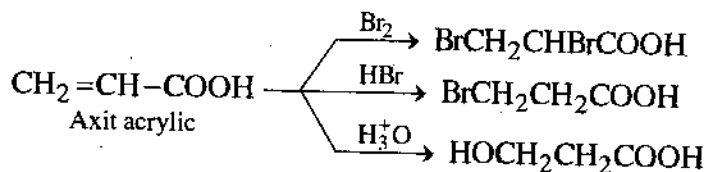
Nhiệt độ sôi : 189°C

$172,9^\circ\text{C}$

pK_a : $4,68$

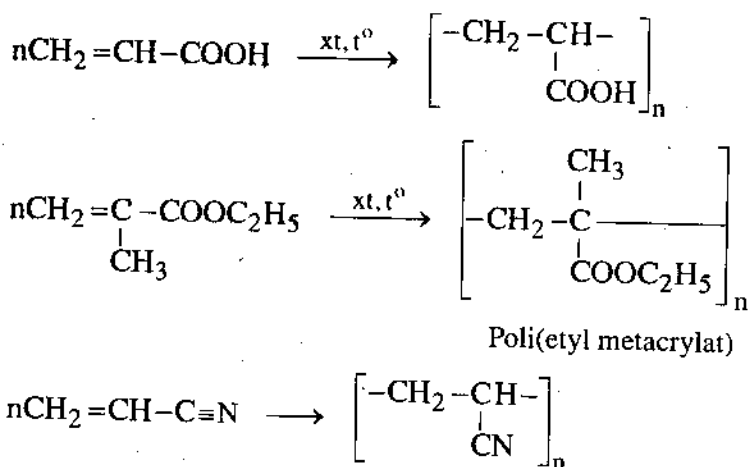
$4,38$

Giống anken, các axit α , β -chưa no có khả năng cộng với Br_2 , nước hay hidro 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 :



Các polime được tổng hợp từ axit acrylic và đồng đẳng, các este của chúng được dùng để chế tạo thủy 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 dicacboxylic.

+ Những axit dicacboxylic mạch hở, no có dạng chung :



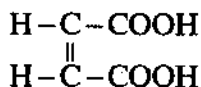
Khi $n = 0$, ta có axit oxalic

- $n = 1$ axit malonic
- $n = 2$ axit succinic
- $n = 3$ axit glutaric
- $n = 4$ axit adipic
- $n = 5$ axit pimelic

+ Axit dicarboxylic mạch hở, không no.

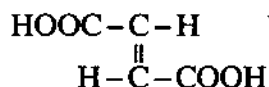
Thí dụ : $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$

Axit này có 2 đồng phân cấu hình là axit fumaric và axit maleic :



Axit maleic

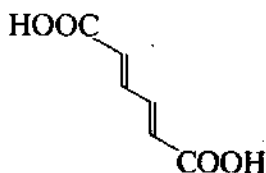
(Axit *cis*-etilen-1,2-đicarboxylic)



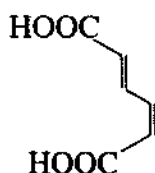
Axit fumaric

(Axit *trans*-etilen-1,2-đicarboxylic)

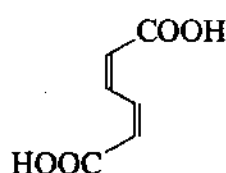
Axit muconic (axit buta-1,3-đien-1,4-đicarboxylic) có 3 đồng phân hình học :



Trans-trans
(E-E)

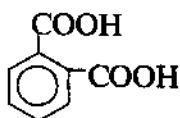


Trans-cis
(E-Z)

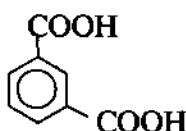


Cis-cis
(Z-Z)

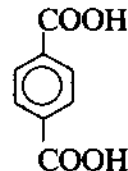
+ Axit dicarboxylic thơm



Axit phtalic



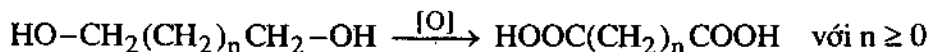
Axit isophthalic



Axit terephthalic

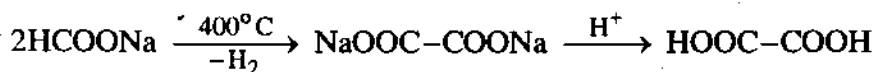
a) Phương pháp điều chế

Mỗi axit dicarboxylic có những phương pháp điều chế riêng. Thí dụ, muốn điều chế các axit dicarboxylic no, có thể oxi hoá các hợp chất diol hay đianđehit :

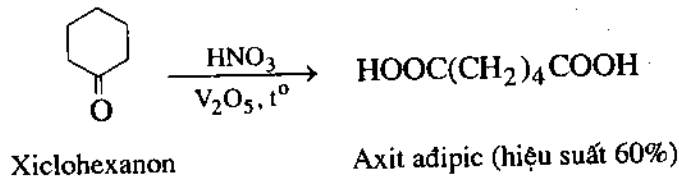


Hoặc dùng phương pháp khác, như nhiệt phân.

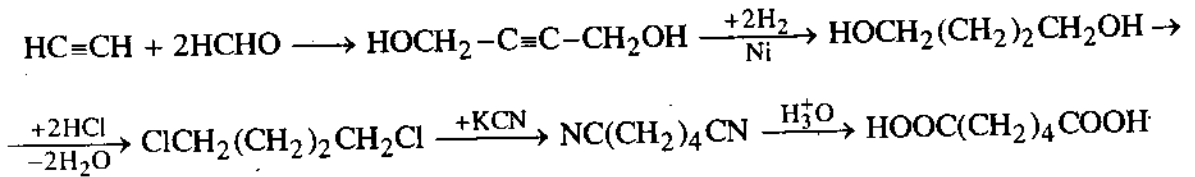
Thí dụ : axit oxalic có thể được điều chế bằng cách nhiệt phân muối natri fomiat và sau đó axit hoá.



Axit adipic có thể điều chế bằng phương pháp oxi hoá :

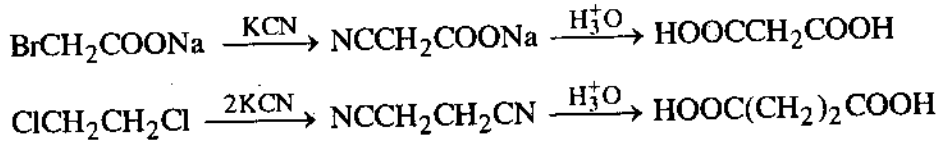


Axit adipic còn có thể điều chế bằng phương pháp Reppe :



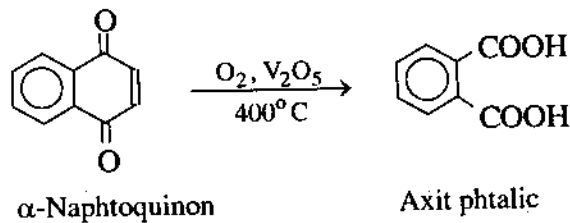
Axit dicarboxylic có thể được tạo ra khi thủy phân các dẫn xuất dinitrin hay dẫn xuất polihalogen.

Thí dụ : điều chế axit malonic

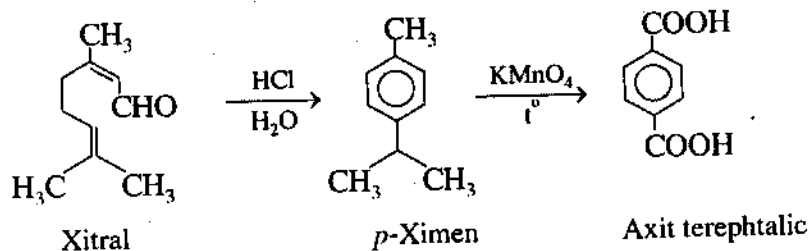


Axit dicarboxylic thơm cũng được điều chế từ phản ứng oxi hoá.

Thí dụ : oxi hoá *o*-xilen, *m*-xilen và *p*-xilen bằng dung dịch KMnO_4 sẽ thu được các axit dicarboxylic 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.



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) :



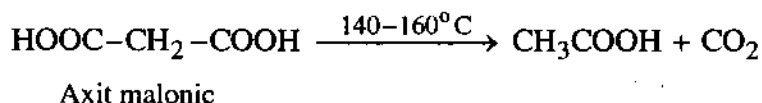
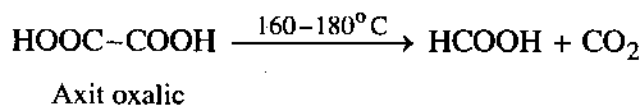
b) Tính chất của axit dicarboxylic

Các axit dicarboxylic 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.

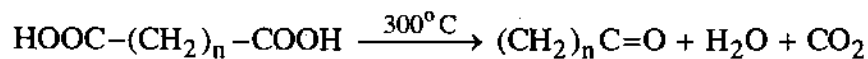
Axit dicarboxylic có tính axit cao hơn axit monocarboxylic do ảnh hưởng hiệu ứng cảm ứng của nhóm cacboxyl này đến nhóm cacboxyl khác. Khi khoảng cách giữa hai nhóm cacboxyl xa thì tính axit giảm đi và axit phân li hai nấc, nấc 1 mạnh hơn nấc 2.

Dưới tác dụng của nhiệt, axit dicarboxylic bị decarboxyl hoá hoặc dehidrat hoá.

Thí dụ, các điaxit bị decarboxyl hoá :



Các điaxit bị dehidrat hoá và decarboxyl hoá đồng thời đóng vòng :



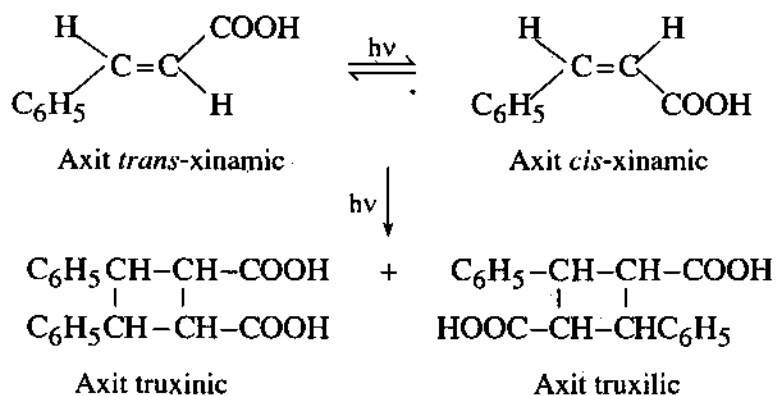
n = 4 là axit adipic

n = 4 : xiclopentanon

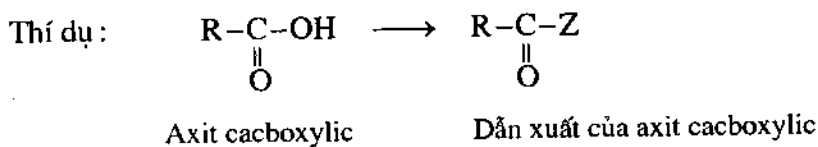
n = 5 là axit pimelic

n = 5 : xiclohexanon

Có thể chuyển hoá giữa các dạng cấu hình và có thể đóng vòng ở một dạng khác :



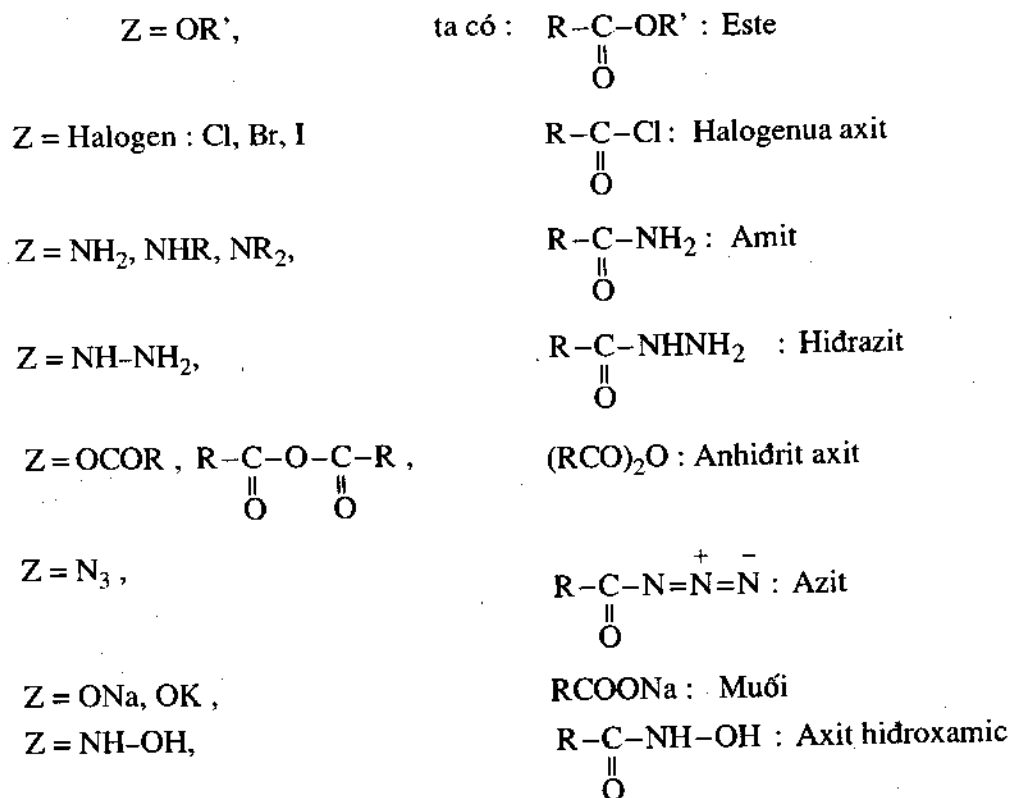
Một số điaxit khác lại bị dehidrat hoá bởi nhiệt và biến thành anhidrit axit.



Với Z : OR', Halogen, O-COR, NH₂, NHNH₂, N₃, NHOH, OK, ...

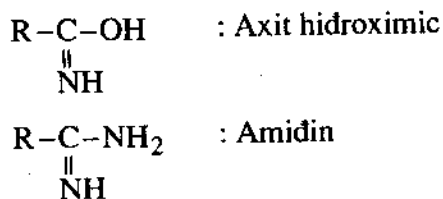
b) Phân loại

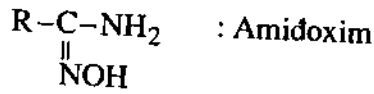
Tùy theo cấu tạo của Z ta có những dẫn xuất sau :



Nếu mở rộng thì dẫn xuất nhóm chức của axit cacboxylic còn là các sản phẩm thế nguyên tử oxi trong nhóm carbonyl và sản phẩm thế cả nguyên tử oxi và nhóm hydroxyl trong nhóm cacboxyl bằng các nhóm nguyên tử khác.

Thí dụ :

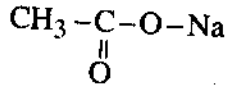




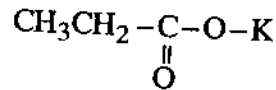
c) *Danh pháp*

+ Muối của axit cacboxylic : RCOOMe

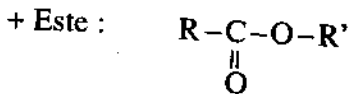
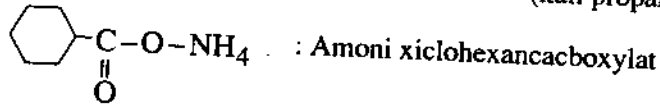
Tên muối của axit hữu cơ là tên của cation (kim loại như Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ... hoặc amoni NH_4^+ ...) và tên của anion gốc axit RCOO^- với đuôi là "at".



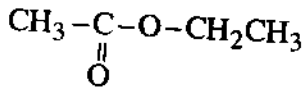
Natri etanoat
(natri axetat)



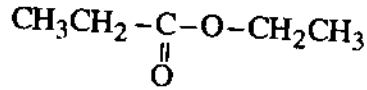
Kali propionat
(kali propanoat)



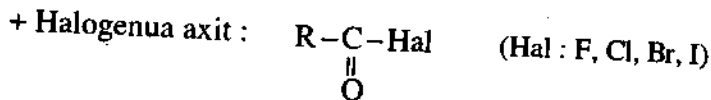
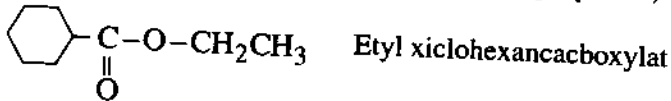
Gọi tên este tương tự như muối, nhưng thay tên của cation kim loại, amoni bằng tên của nhóm hidrocarbon R' .



Etyl etanoat
(etyl axetat)

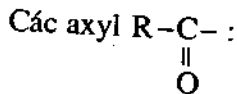


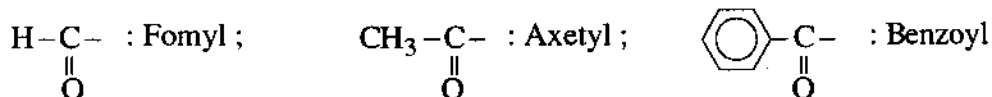
Etyl propionat
(etyl propanoat)



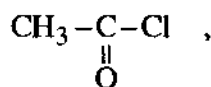
(Quan trọng nhất là clorua axit RCOCl).

Tên gọi của halogenua axit là axyl halogenua. Axyl là tên của gốc axit và tên của halogen dưới dạng halogenua.

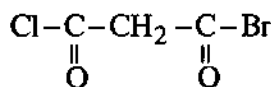




Thí dụ :



Axetyl clorua

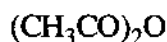


Malonyl bromua clorua

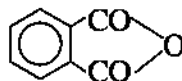
+ Anhidrit (có hai loại) :

- Anhidrit đối xứng : $(\text{RCO})_2\text{O}$ hay $(\text{ArCO})_2\text{O}$.

Cách gọi tên tương tự axit tương ứng, thay từ axit bằng từ anhidrit. Thí dụ :

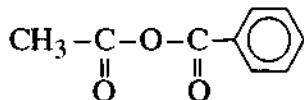


Anhidrit axetic

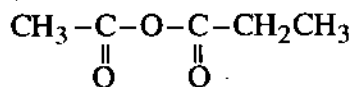


Anhidrit phtalic

- Anhidrit không cân đối sinh ra từ hai axit monocacboxylic khác nhau nên có tên là anhidrit cộng với tên của hai axit đó. Thí dụ :

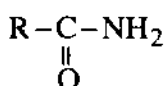


Anhidrit axetic benzoic

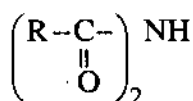


Anhidrit axetic propionic

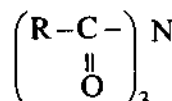
+ Amit (có 3 loại) :



Amit bậc một



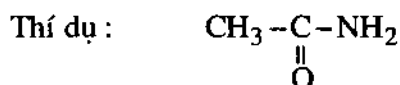
Amit bậc hai



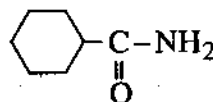
Amit bậc ba

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".



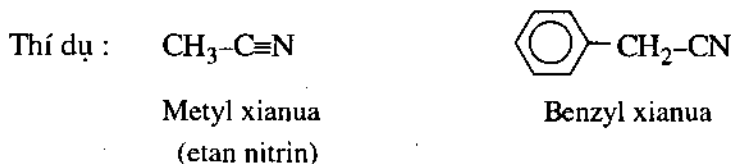
Axetamit



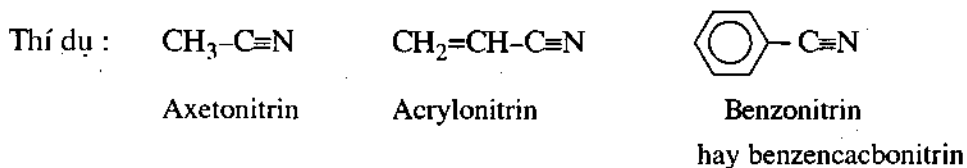
Xiclohexancacboxamit

+ Nitrin : $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ hoặc $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{N}$.

Các hợp chất này được gọi là nitrin hay xianua.



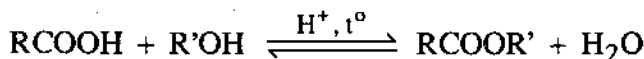
Có thể coi các hợp chất này là dẫn xuất nhóm chức của axit cacboxylic, vì vậy có thể gọi theo cách như sau : Bỏ từ “axit”, còn tiếp vĩ ngữ thì đổi “ic” thành “onitrin” hoặc “cacboxylic” thành “cacbonitrin”.



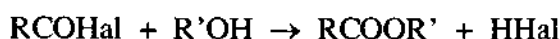
2. Một số phương pháp điều chế

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.

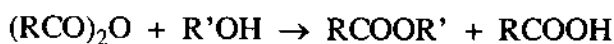
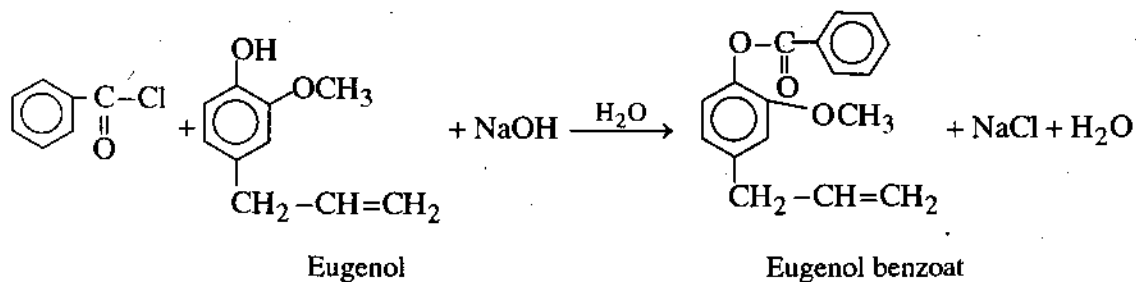
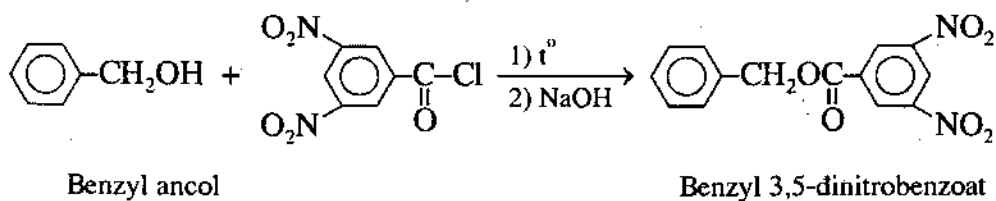
+ Tác dụng giữa axit cacboxylic và ancol (xem phản ứng este hoá) :



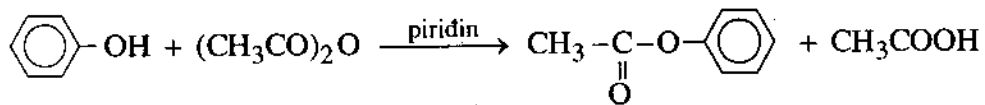
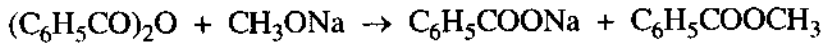
+ Tác dụng của halogenua axit hay anhidrit axit với ancol hoặc phenol :



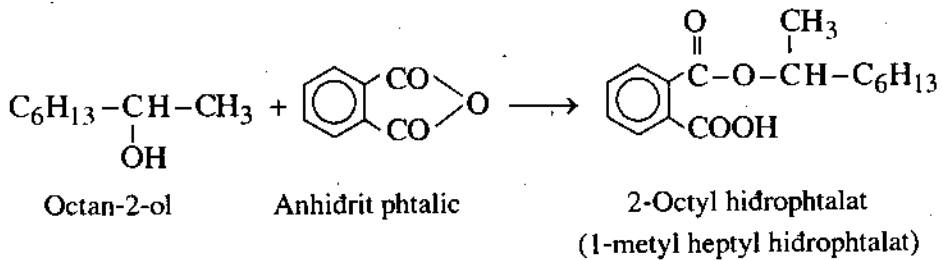
Thí dụ :



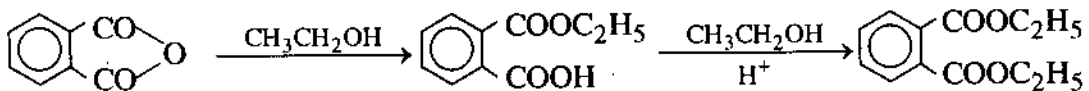
Thí dụ :



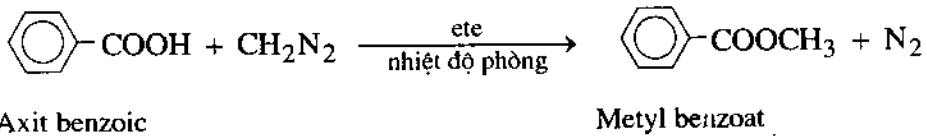
Các anhidrit axit vòng, như anhidrit phtalic, phản ứng dễ dàng với các ancol và cho este một nửa.



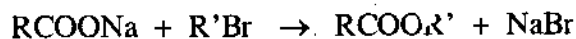
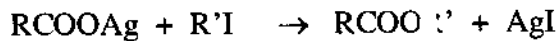
Nếu dư ancol sẽ tiếp tục cho este hoàn toàn.



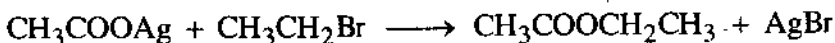
+ Tác dụng của axit cacboxylic với diazometan :



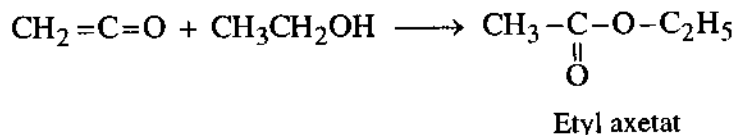
+ Từ ankyl halogenua và muối bạc hay cacboxylat của kim loại kiềm



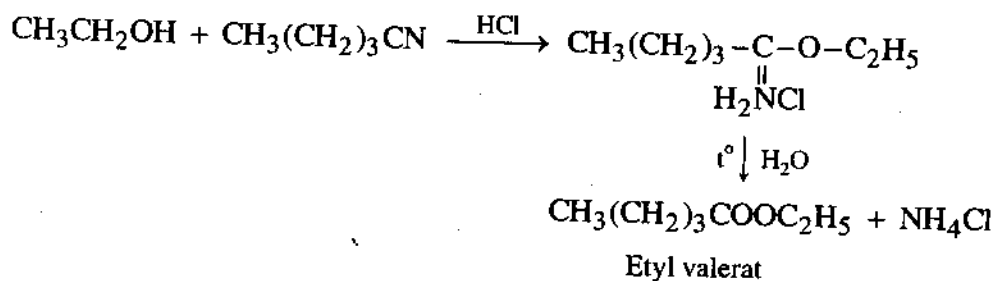
Thí dụ :



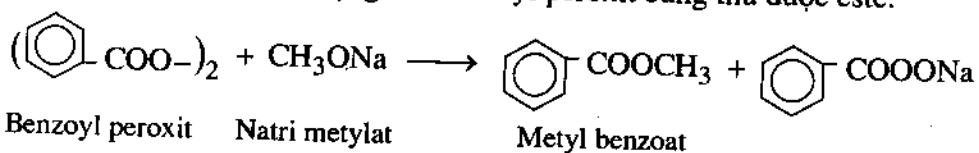
+ Từ xeten và ancol hoặc phenol



+ Nitrin có thể cộng vào ancol trong dung dịch ancol và hidro clorua khan cho sản phẩm là muối este của axit hidroximic. Muối này dễ dàng thủy phân cho este.

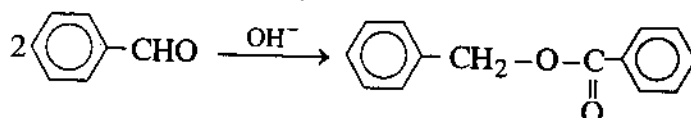


+ Cho natri metylat tác dụng với benzoyl peroxit cũng thu được este.

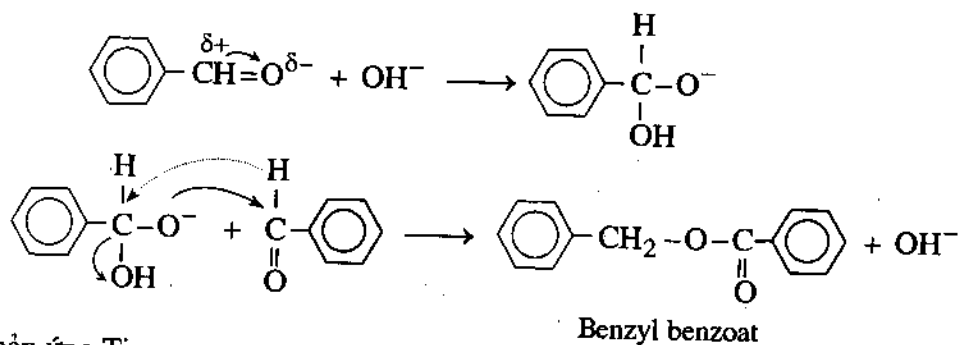


+ Sử dụng phản ứng tự oxi hoá - khử của một số andehit để điều chế este (xem lại chương andehit - xeton) :

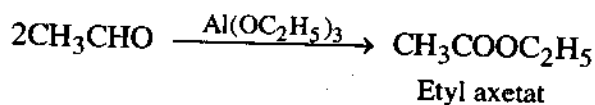
- Phản ứng Cannizzaro (Cannizzaro) :



Phản ứng có thể xảy ra như sau :



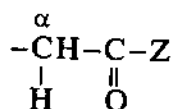
- Phản ứng Tisenco



Phản ứng Tisenco đã được áp dụng trong công nghiệp.

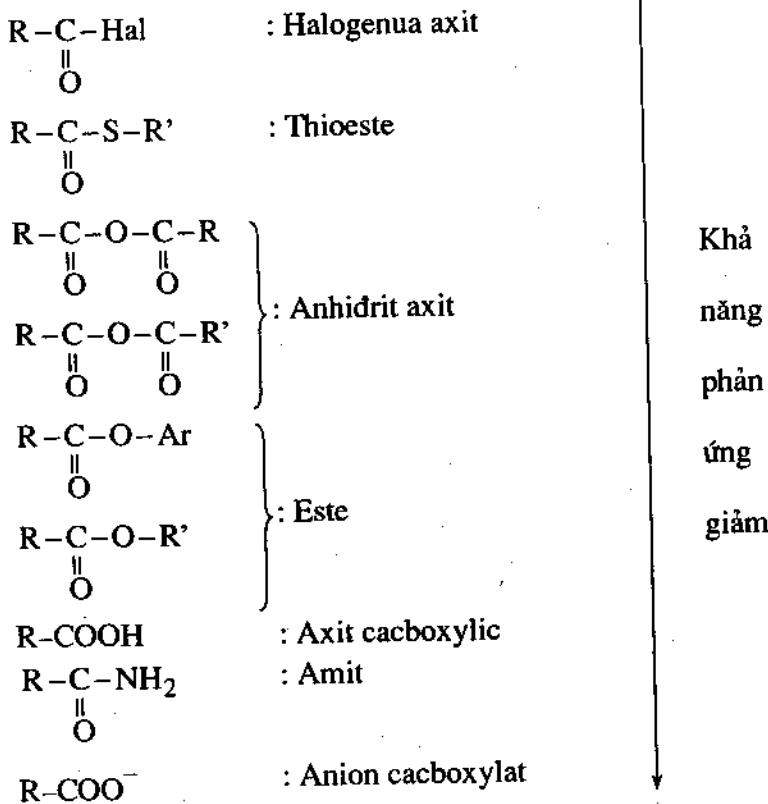
3. Tính chất của các dẫn xuất axit cacboxylic

Dẫn xuất của axit cacboxylic có dạng tổng quát :



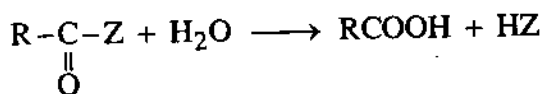
a) Phản ứng vào nhóm cacbonyl, thay thế Z

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 carbon - cacbonyl $\overset{\delta+}{C}$ và bản chất của nhóm Z (-I, +C). Vì vậy khả năng phản ứng giảm theo thứ tự :



+ Phản ứng thủy phân :

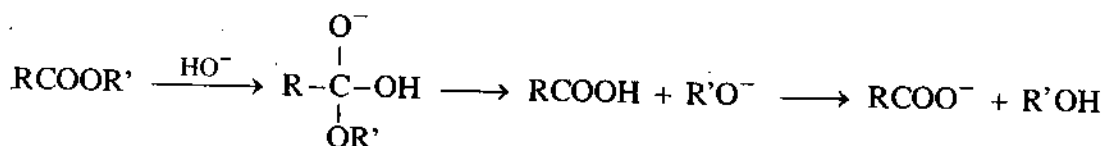
Các dẫn xuất nhóm chức của axit đều bị thủy phân cho axit tương ứng hoặc muối (tuỳ môi trường) :



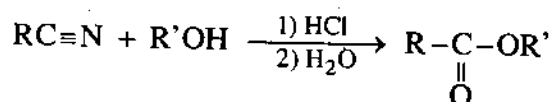
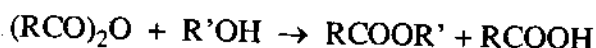
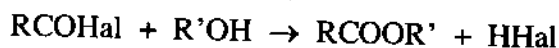
Z là OR, halogen, NH_2 , $R'COO$.

Phản ứng thủy phân các dẫn xuất của axit cacboxylic tương tự phản ứng thủy phân este. Phản ứng được xúc tác bởi H^+ hay OH^- (riêng halogenua axit và anhidrit axit bị thủy phân mạnh, không cần xúc tác).

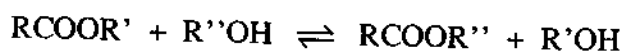
Nếu xúc tác là cation H^+ thì quá trình xảy ra ngược với quá trình este hoá ở trên (xem cơ chế este hoá), và là quá trình thuận nghịch. Nếu xúc tác là kiềm, quá trình là bất thuận nghịch :



+ Tác dụng với ancol cho este :

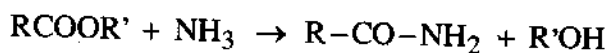
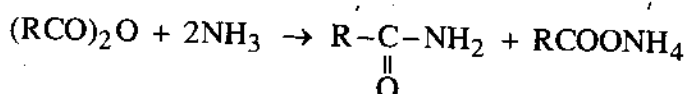
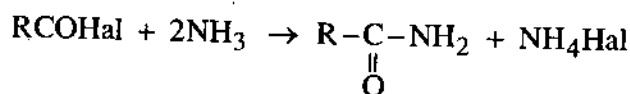


Hoặc phản ứng trao đổi este.

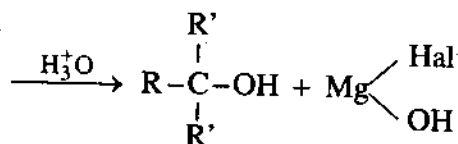
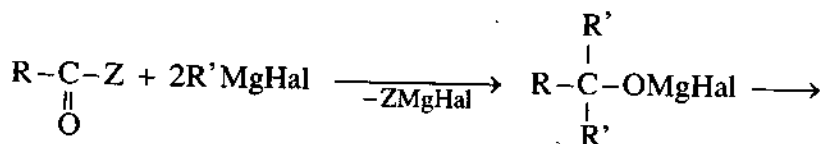


Phản ứng trao đổi este xảy ra được nếu nhiệt độ sôi của ancol $R''OH > R'OH$, hoặc phải dùng dư ancol $R''OH$ và xúc tác axit (hay bazơ).

+ Tác dụng với NH_3 hay RNH_2 cho amit :

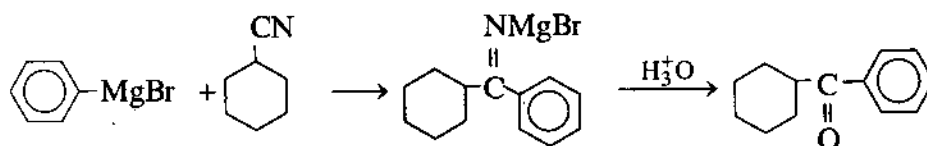
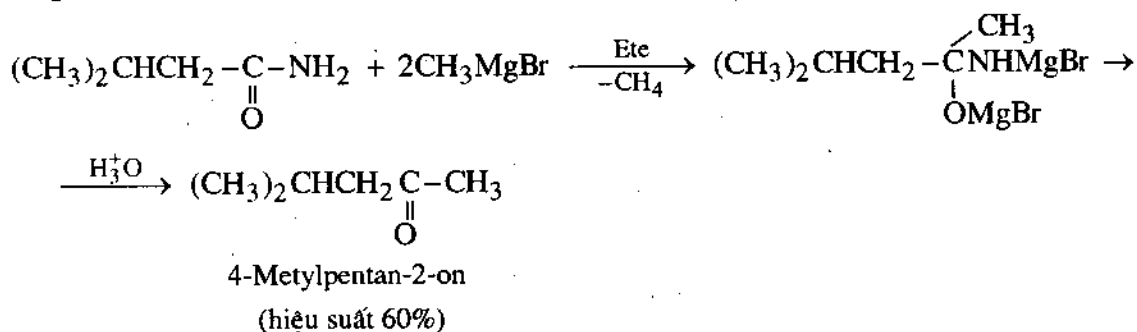


b) Tác dụng với hợp chất cơ - magie

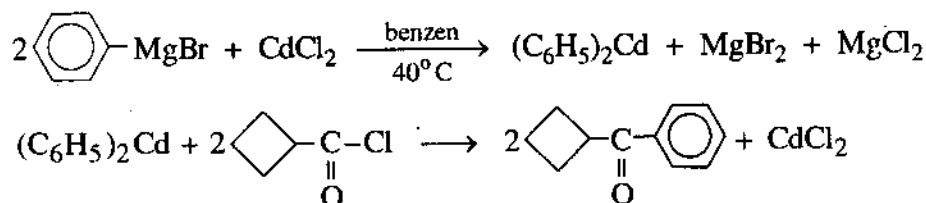


Phản ứng qua giai đoạn tạo ra xeton, sau đó xeton lại tiếp tục phản ứng với thuốc thử Grinha tạo ra ancol bậc ba.

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.



Hoặc :

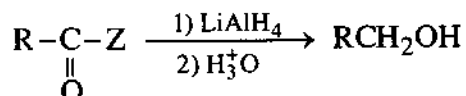


Xiclobutyl phenyl xeton
(hiệu suất 40%)

c) Phản ứng khử (phản ứng xảy ra ở nhóm $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Z}$)

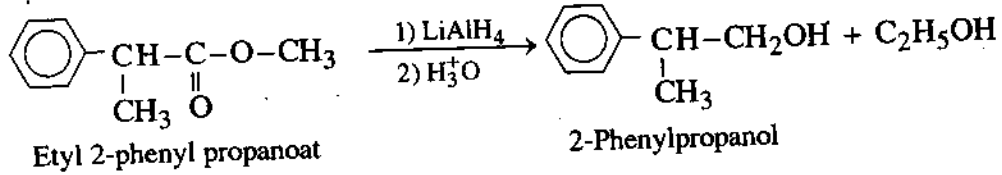
+ Với LiAlH_4 :

- Các este, halogenua axit và anhidrit axit bị khử bởi liti-nhôm hidrua LiAlH_4 cho ancol bậc I :

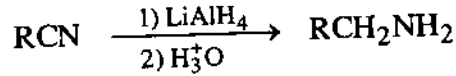


Z : Halogen, OR, RCOO.

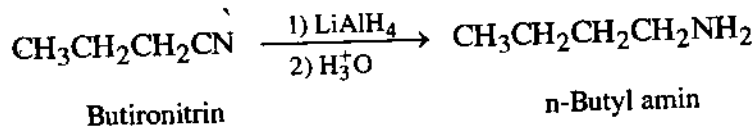
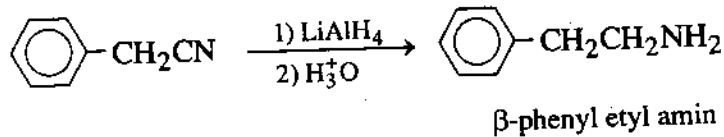
Thí dụ :



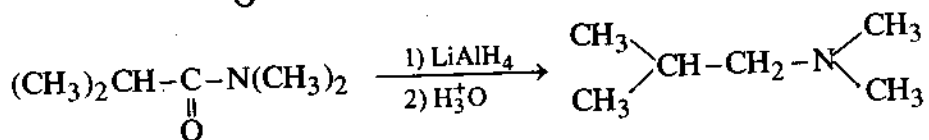
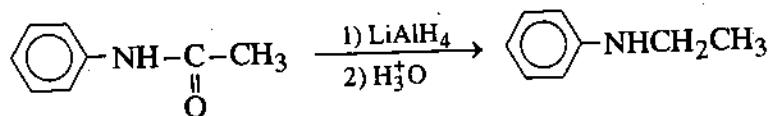
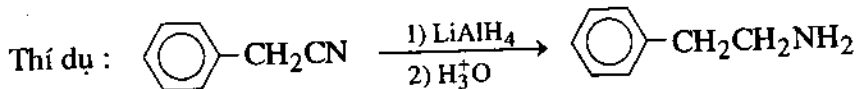
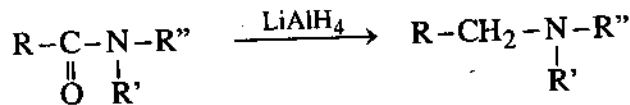
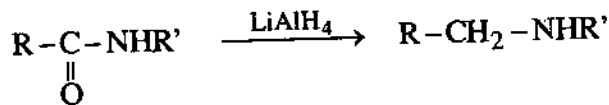
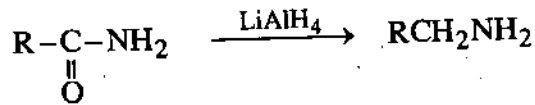
- Các nitrin bị LiAlH_4 khử thành amin.



Thí dụ :



- 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 :



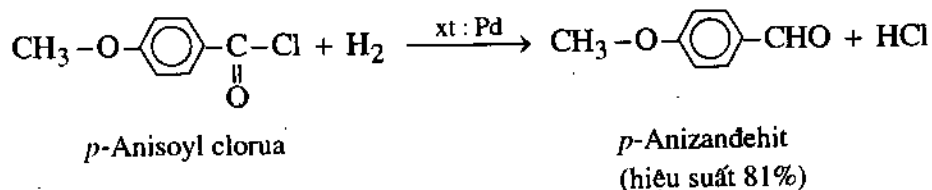
N,N-Dimetyl isobutyramit

Dimetyl isobutyl amin

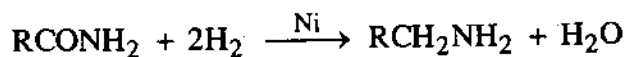
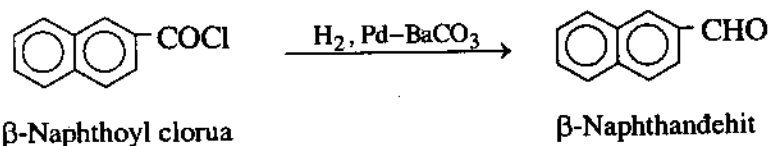
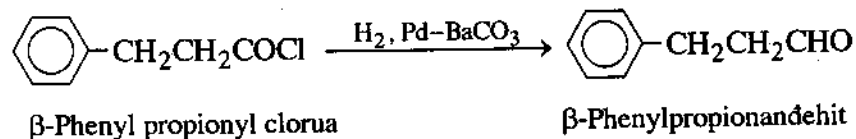
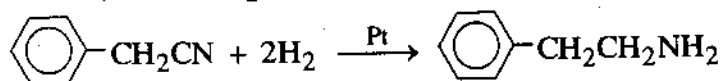
Liti - nhôm hiđrua LiAlH_4 là chất khử đặc hiệu đối với các dẫn xuất của axit cacboxylic và cả axit cacboxylic.

+ Với các tác nhân khử khác : Ngoài LiAlH_4 , người ta còn dùng hidro phân tử và xúc tác hay hidro mới sinh.

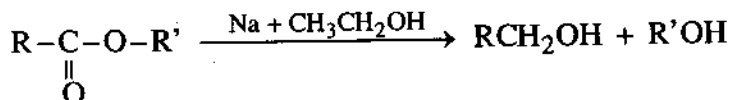
- Phản ứng Rosenmun (Rosenmund) :



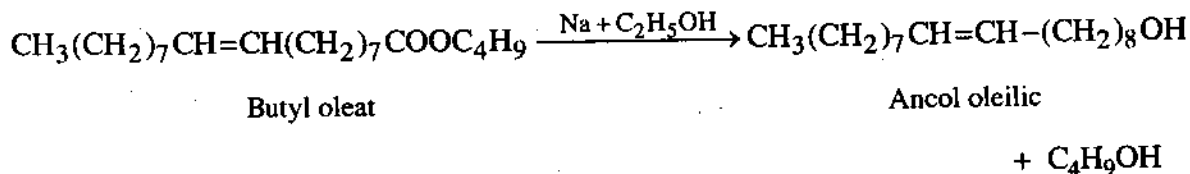
Các nitrin bị khử bởi H_2 , xúc tác Pt :



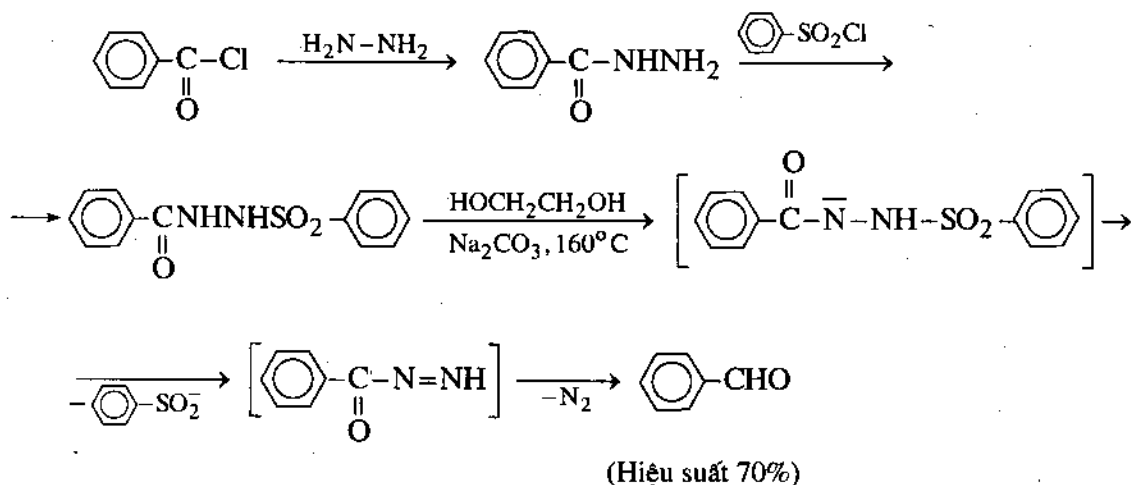
Phản ứng Buvon-Blăng (Bouveault-Blanc) :



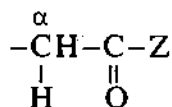
Thí dụ :



Phản ứng Mifadien-Steven (Mcfadyen - Stevens) : các clorua axit bị khử bởi hidrazin



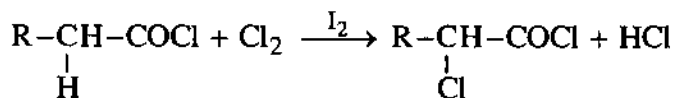
d) Phản ứng thế H_α của dẫn xuất axit cacboxylic



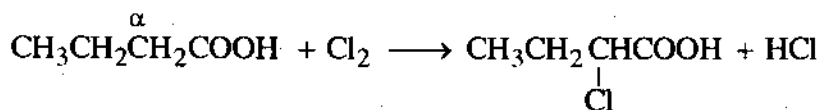
Ở dẫn xuất của axit cacboxylic, do ảnh hưởng của nhóm $>\text{C}=\text{O}$ trong phân tử nên nguyên tử hydro ở vị trí α trở nên linh động và có tính axit yếu, dễ tham gia các phản ứng thế. Khả năng thế H_α theo trật tự sau :



- Các halogenua axit tham gia phản ứng halogen hoá :



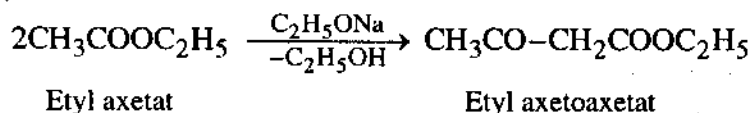
Thí dụ :



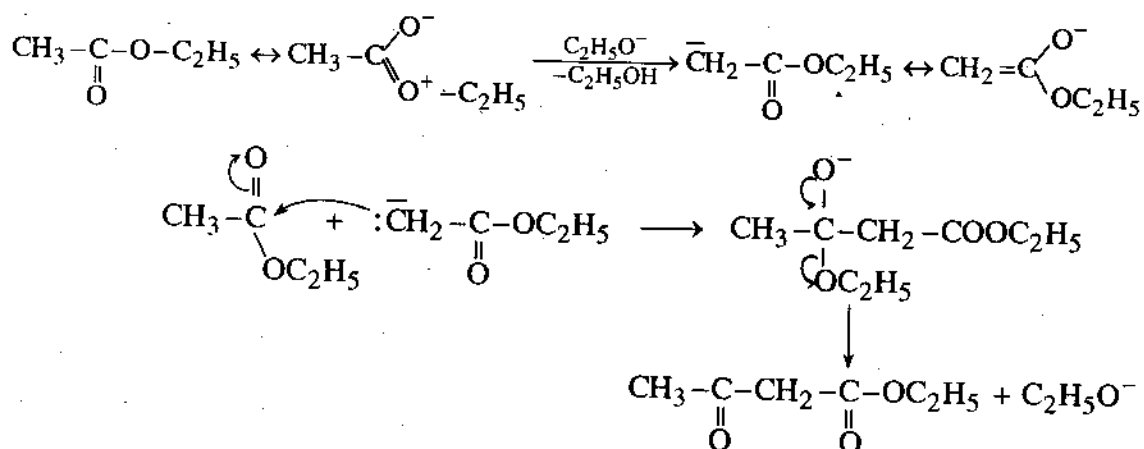
(Hiệu suất 92%)

- Trong môi trường kiềm, các este không vòng có ít nhất hai hydro ở vị trí α , dễ xảy ra phản ứng ngưng tụ để tạo ra β -xetoeste, gọi là phản ứng ngưng tụ Claisen (Claisen).

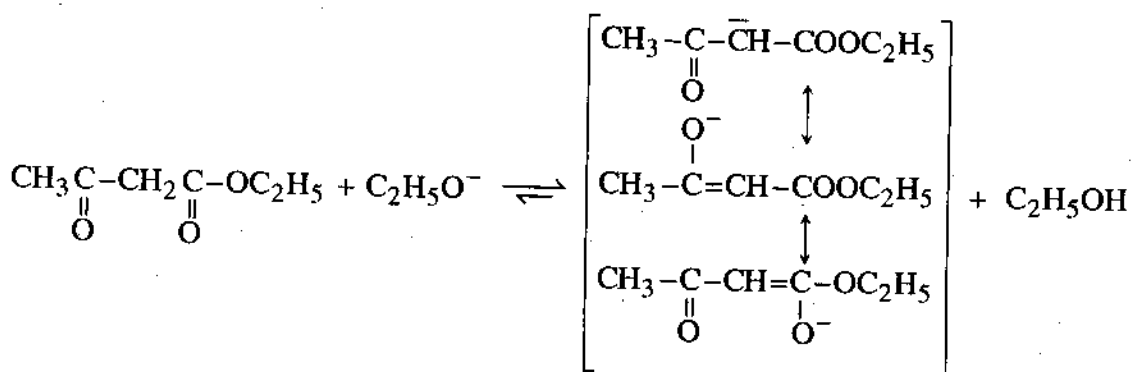
Thí dụ :



Cơ chế phản ứng có thể xảy ra như sau :



Các anion mới tạo ra tương đối bền nhờ điện tích âm được giải tỏa ở nhiều trung tâm :

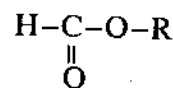


Sau khi phản ứng ngưng tụ hoàn thành, cần thêm vào hỗn hợp phản ứng một axit vô cơ để muối kiềm của β -xetoeste tách ra ở dạng trung tính.

Phản ứng ngưng tụ Claisen 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.

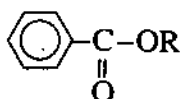
Những este không có H_α nhưng có khả năng phản ứng cao thường dùng là :



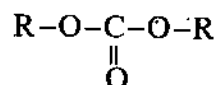
Fomat



Oxalat

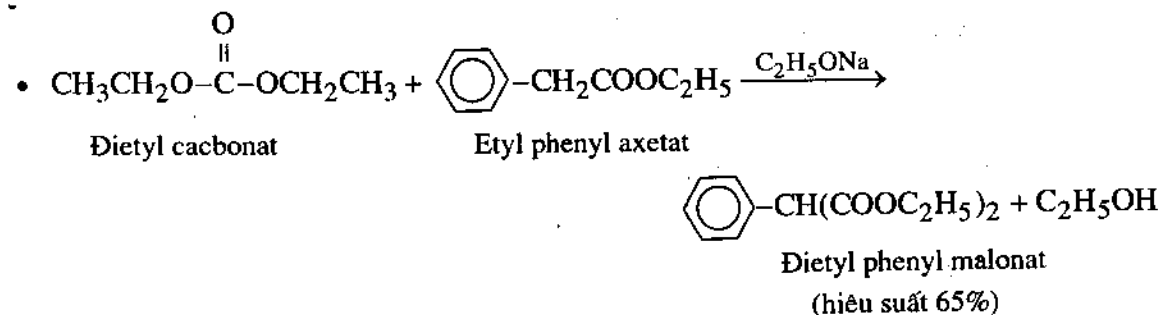
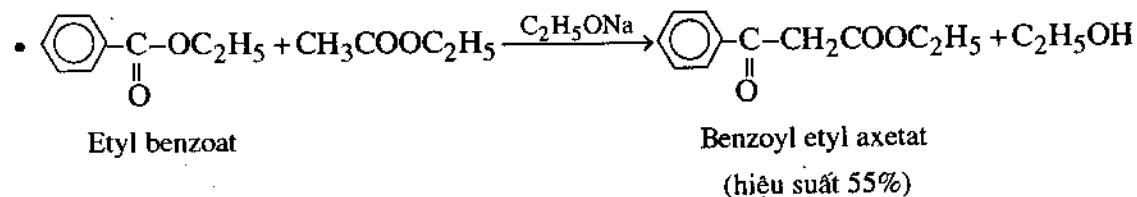
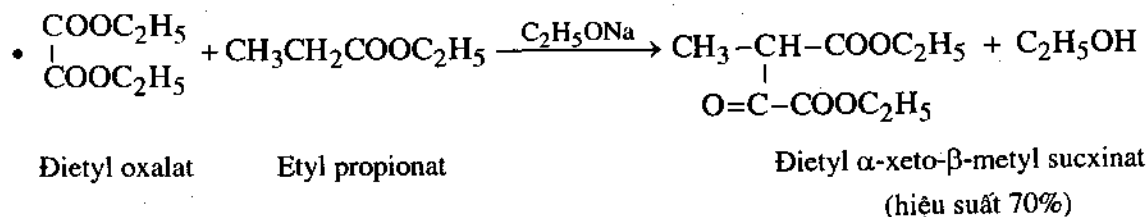
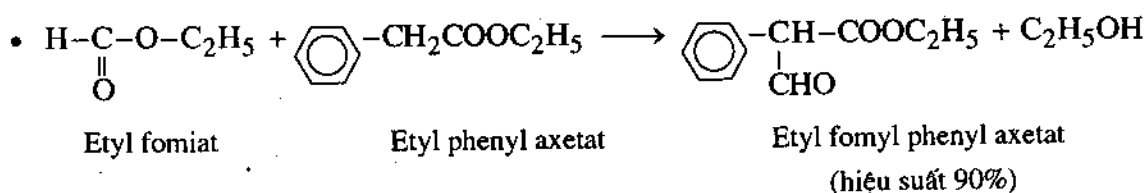


Benzoat

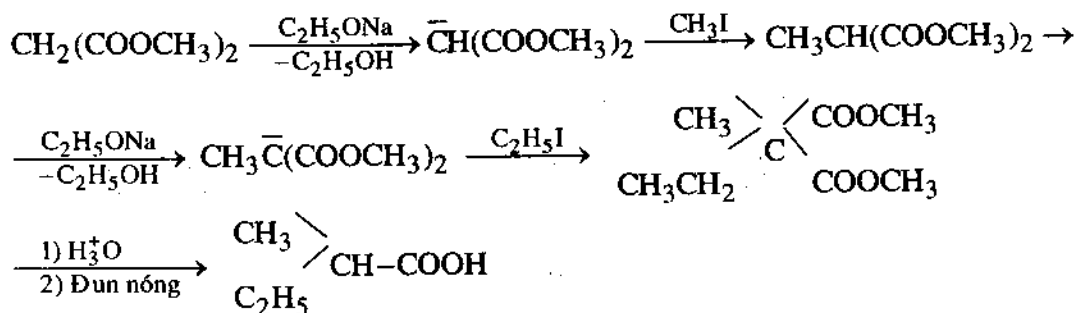


Carbonat

Sau đây là các thí dụ về sự ngưng tụ hỗn tạp này :



- 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.



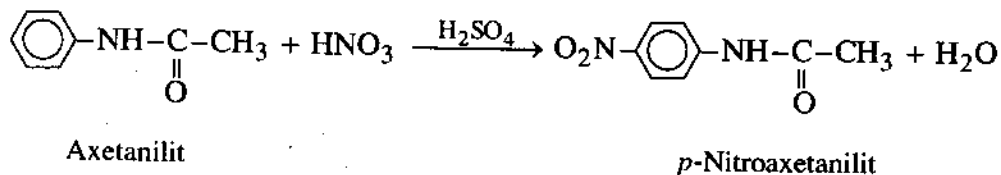
(Xem phần điều chế axit cacboxylic)

- Phản ứng Peckin (Perkin) : Các anhidrit 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.

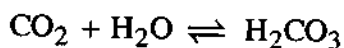


Amit thơm có phản ứng thế vào nhân :

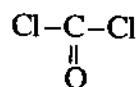


II - DẪN XUẤT CỦA AXIT CACBONIC

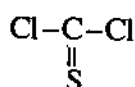
Axit cacbonic, H_2CO_3 là một axit yếu (pK_a nấc 1 = 6,5, nấc hai = 10,2, trong khi đó axit cacboxylic có $pK_a = 4,5 \pm 0,5$, còn axit fomic $HCOOH$ có $pK_a = 3,77$) và không bền, chỉ tồn tại ở trạng thái cân bằng nhỏ trong nước :



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 :



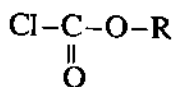
Photgen



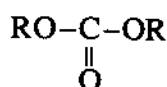
Thiophotgen



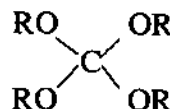
Cacbon đisulfua



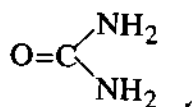
Ankyl clofomiát



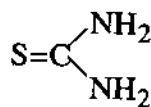
Điankyl cacbonat



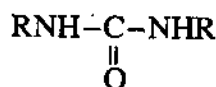
Tetraankyl octocacbonat



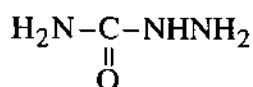
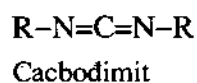
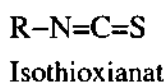
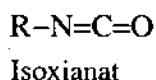
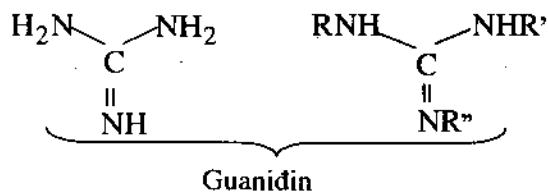
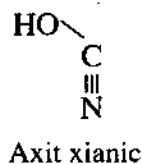
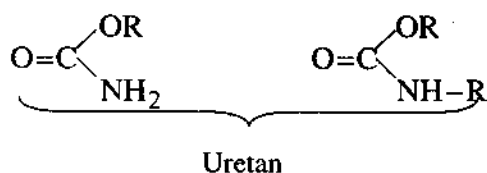
Ure



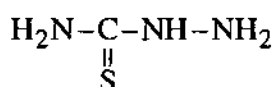
Thioure



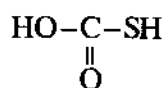
Ure thế



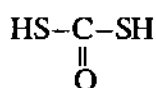
Hemicacbazit



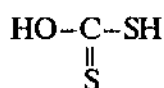
Thiohemicacbazit



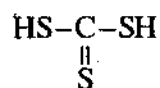
Axit
thiolcacbonic



Axit
đithiolcacbonic



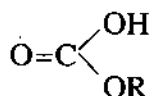
Axit
thiolthioncacbonic



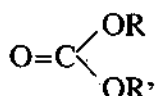
Axit
trithiolcacbonic

1. Este

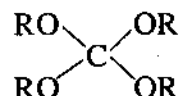
Có một số dạng este của axit cacbonic và axit octocarbonic.



Monoankyl cacbonat

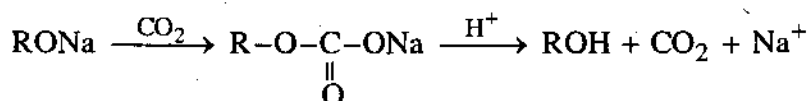


Điankyl cacbonat



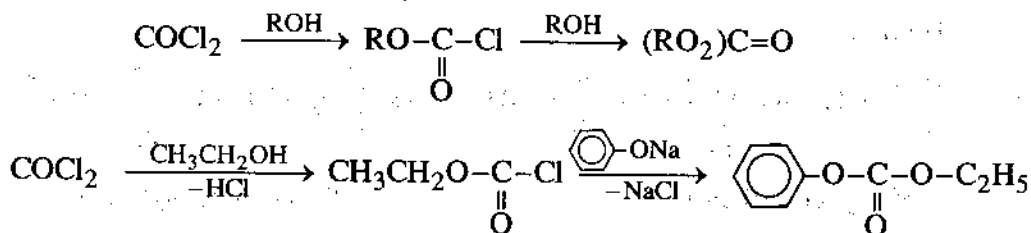
Tetraankyl octocarbonat

a) Monoankyl cacbonat là những hợp chất không bền, dễ bị phân tích thành ancol và khí CO_2 .

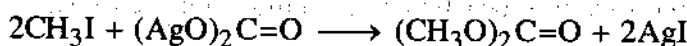


b) Điankyl cacbonat có thể điều chế như sau :

- Đi từ photgen :



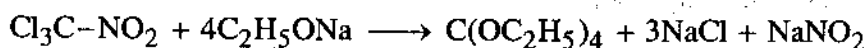
– Cho anky halogenua tác dụng với bạc cacbonat :



Dianky cacbonat có mùi quả chín và có các phản ứng của este hữu cơ.

c) Tetraanky octocacbonat có thể điều chế như sau :

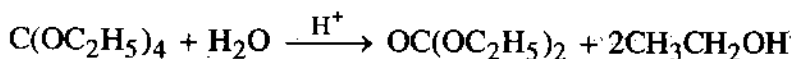
Cho natri ancolat tác dụng với CCl_4 hay $\text{Cl}_3\text{C}-\text{NO}_2$:



Clopicrin

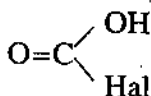
Tetraetyl octocacbonat

Tetraanky octocacbonat dễ bị thủy phân trong môi trường axit :

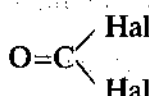


2. Halogenua axit

Có hai loại halogenua axit của axit cacbonic :

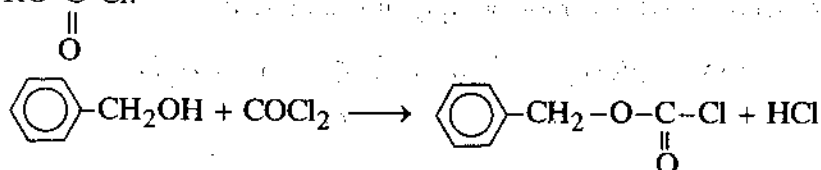


Monohalogenua axit



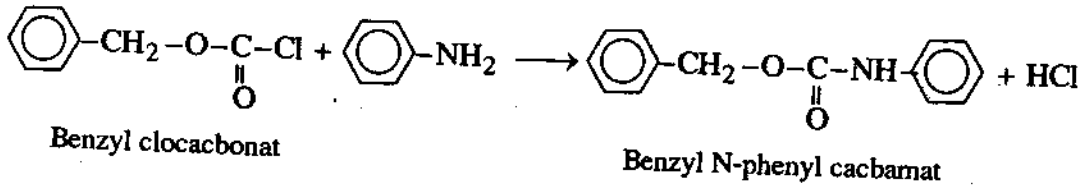
Di halogenua axit

Monohalogenua của axit cacbonic không tồn tại, nhưng đã điều chế được dạng este của nó, $\text{RO}-\text{C}-\text{Cl}$.



Este này có tính chất của clorua axit và tham gia nhiều phản ứng khác nhau.

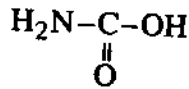
Thí dụ :



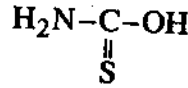
3. Amit

Axit cacbonic và axit thiocacbonic tạo ra một số loại amit sau :

Monoamit có hai loại :

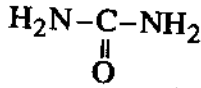


Axit cacbamic

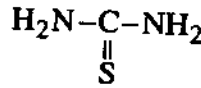


Axit thiocacbamic

Điamit cũng có hai loại :



Ure (cacbarnit)

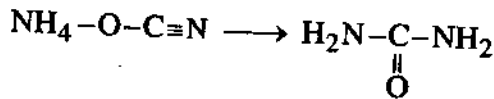


Thioure

a) Ure hay cacbarnit

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 :

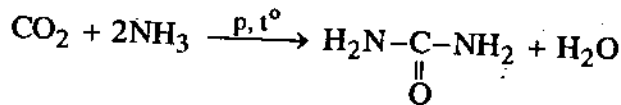


Amoni xianat

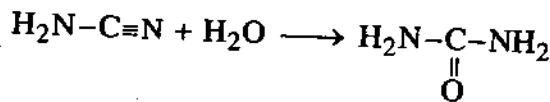
Ure

(Xianat là muối của axit xianic HO-C≡N)

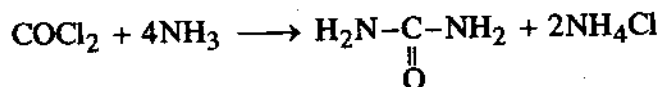
- Đi từ cacbon đioxit và amoniac (quy mô công nghiệp) :



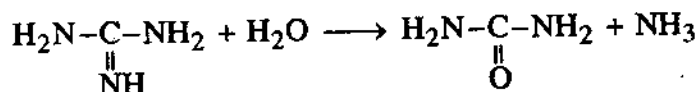
- Thủy phân xianarnit :



- Đi từ photgen và amoniac :



- Thủy phân guanidin :

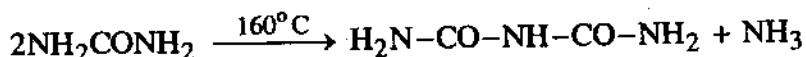


Ure có tính bazơ yếu, dễ tan trong nước, có khả năng tạo muối với axit. Thí dụ :

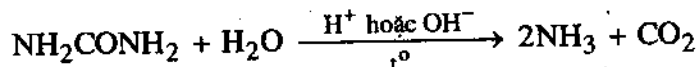


Vì có nhóm $-\text{NH}_2$ nên ure dễ tham gia phản ứng ankyl hoá (với RHal), axyl hoá (với RCOCl hoặc $(\text{RCO})_2\text{O}$) và polime hoá (với fomandehit).

Khi đun nóng, ure biến thành biure :

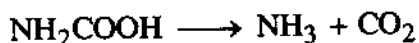


Ure bị men ureaza phân huỷ (như trong nước tiểu) và bị thủy phân khi đun sôi có axit hoặc bazơ xúc tác :



b) Axit cacbamic, $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$

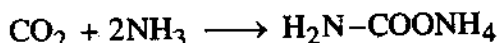
Axit cacbamic là một hợp chất rất không bền. Nó không tồn tại ở trạng thái tự do vì bị phân huỷ :



Muối của axit cacbamic và các este của nó lại bền và có nhiều ứng dụng trong thực tế.

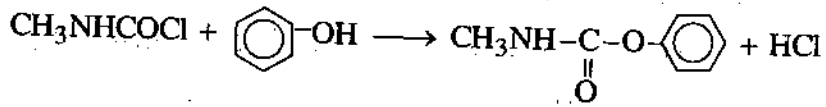
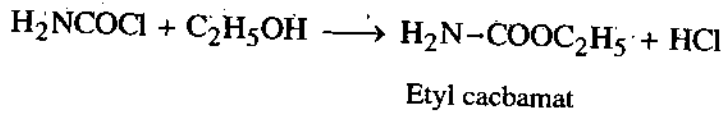
Muối của axit cacbamic gọi là cacbamat. Quan trọng hơn cả là amoni cacbamat $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$.

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 :

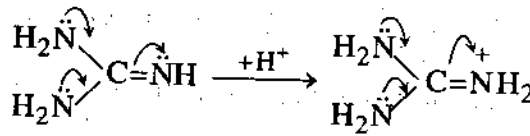


Phenyl N-metyl cacbamat

Nhiều este của axit cacbamic được dùng làm dược phẩm trong y học và làm thuốc phòng trừ dịch hại trong nông nghiệp.

4. Guanidin

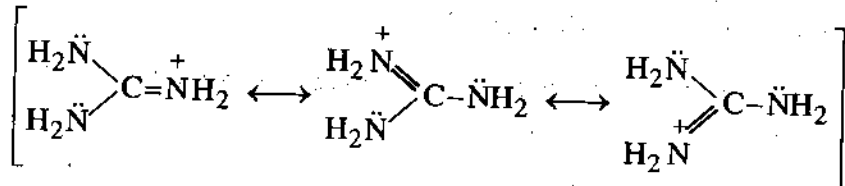
Guanidin là một bazơ đơn chức có tính bazơ mạnh ($\text{pK}_a = 13,4$) vì có sự liên hợp p- π , nhất là cation guanidini :



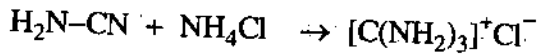
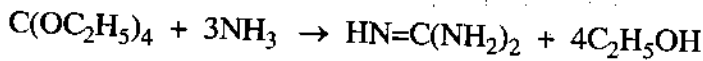
Guanidin

Cation guanidini

Hoặc giải thích cách khác là do cation guanidini được bền hoá nhờ cộng hưởng :



Guanidin có thể điều chế như sau :



Nhiều dẫn xuất của guanidin 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.

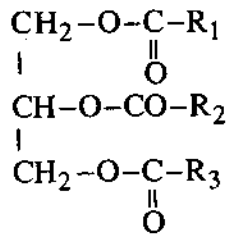
Lipit là nguồn cung cấp năng lượng cho các cơ thể sống nhiều hơn cả protein và gluxit.

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

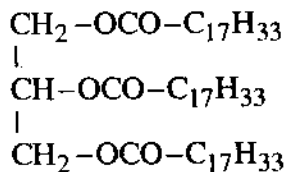
Bằng con đường phân tích chất béo do Sovron (Chevreul, người Pháp, tiến hành năm 1814) và tổng hợp chất béo do Bectolo (Berthelot, người Pháp, tiến hành năm 1854), người ta đã tìm ra cấu tạo của chất béo, đó chính là este của glixerol và các axit béo (no, không no, vòng).

Chúng có công thức chung là :

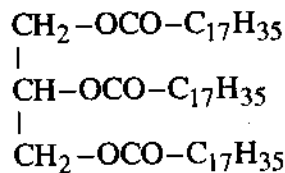


$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ là gốc hidrocarbon của axit béo. Chúng có thể giống nhau hoặc khác nhau. Vì vậy, có thể có các glixerit thuần khiết (như triolein, tristearin...) hoặc glixerit hỗn tạp (oleodistearin, oleopamitostearin).

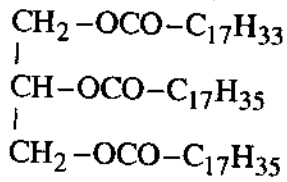
Thí dụ :



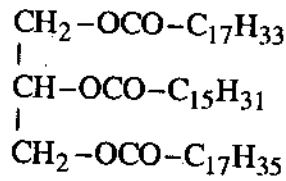
Triolein
(có trong mỡ cừu)



Tristearin



Oleodistearin



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, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$, có ở mỡ động vật, dầu cọ.
- Axit panmitooleic, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, có trong mỡ động vật, dầu thực vật.

Một số axit béo chứa 18 nguyên tử cacbon :

- Axit oleic, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ có trong mỡ lợn, dầu oliu.
- Axit stearic, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, có trong mỡ động vật, ca cao.
- Axit linoleic, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, có trong đậu nành, dầu lạnh.

- Axit linolenic, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ có trong dầu hạt gai, dầu lạnh.

- Axit eleostearic, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.

Một số axit béo chứa 20 nguyên tử cacbon :

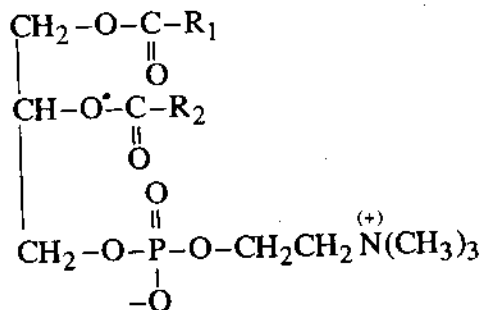
- Axit arachidic, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$, có trong dầu lạc.
- Axit arachidonic, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ có ở trong dầu lạc.
- Axit eozenic, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.

2. Photphatit

Photphatit là este của glixerol với các axit béo cao và este của axit photphoric.

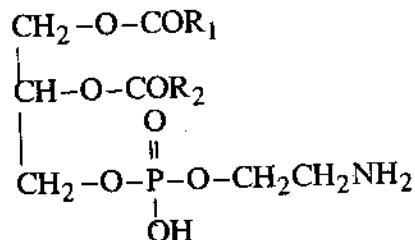
Thí dụ :

a) *Lexitin*



Lexitin

b) *Xephalin*



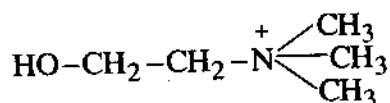
Xephalin

Lexitin có trong đậu tương, đậu nành, gấc, trứng, gan...

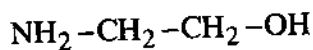
Xephalin có trong trứng, gan, não v.v...

R₁, R₂ là gốc của axit béo no và chưa no.

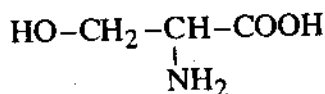
Lexitin hay cholinphotphatit cũng là triglixerit nhưng chỉ có 2 nhóm hydroxyl của glixerol tạo este với hai axit béo cao (R₁COOH và R₂COOH), còn nhóm hydroxyl thứ ba của glixerol tạo este với axit photphoric, và nhóm hydroxyl thứ hai của axit photphoric lại tạo este với cholin (trong lexitin) hay cholamin (trong xephalin) hoặc với xerin (trong xerin photphatit).



Cholin

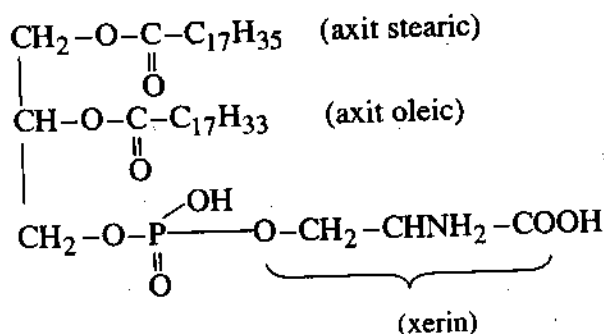


Cholamin hay etanolamin



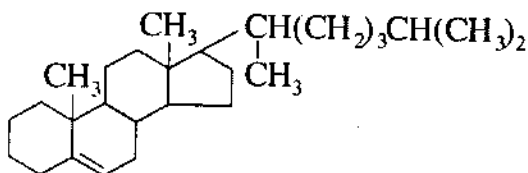
Xerin

c) *Serin photphatit chiết từ não có cấu tạo sau :*



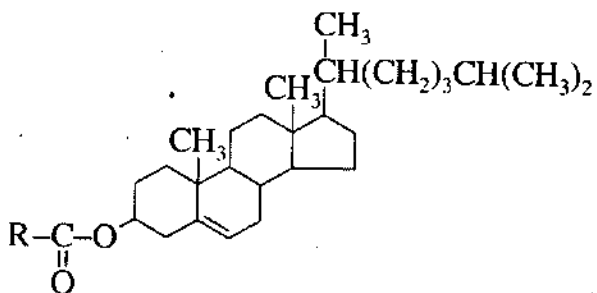
3. Sterit và sterol

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 C₂₇H₄₇O. Nó là một ancol vòng bậc hai và este của nó là cholesterit. Cholesterol là một steroid 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, sụn 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 steroid khác. Sỏi mật là dạng "đá" kết tinh của cholesterol. Cholesterit có cấu tạo như sau :



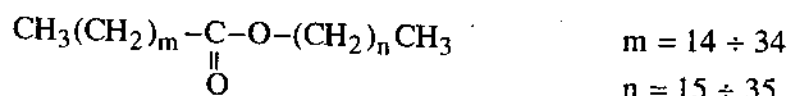
R là gốc axit béo cao như stearic, panmitic và oleic. Cholesterit còn tìm thấy nhiều trong mỡ cừu.

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 tằm, 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 :



$$m = 14 \div 34$$

$$n = 15 \div 35$$

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 hidrocarbon.

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 LÝ

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 $36 - 46^\circ C$ 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 $17^\circ C$.

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
Dexenic	10	0,2
Tetradexenic	14	0,1
Hexadexenic	16	3,3
Arachidonic	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	0,18 - 0,20
Cơ bò		0,8 - 2	0,5
Cơ gà		1,5	0,2 - 0,4
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.

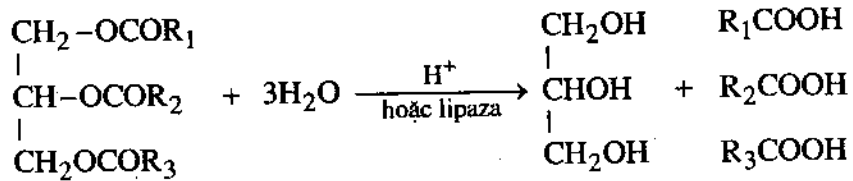
4. Các glixerit tinh khiết có nhiệt độ nóng chảy kép vì có các dạng kết tinh khác nhau. Thí dụ, tristearin có nhiệt độ nóng chảy ở 78°C; Ngay sau khi để nguội thì nhiệt độ nóng chảy lại ở 55°C; Để nguội nữa, lại nóng chảy ở 78°C.

III - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

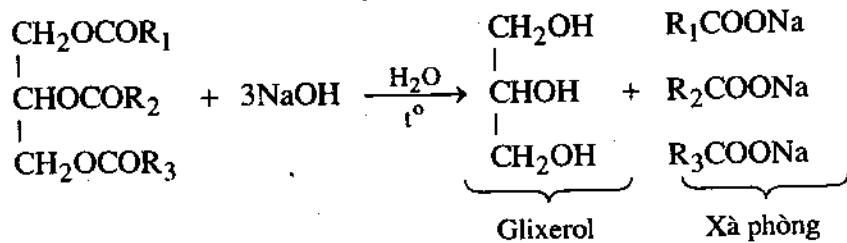
1. Phản ứng thuỷ phân

Chất béo có thể bị thuỷ phân trong dung dịch axit hoặc dung dịch kiềm (xà phòng hoá) hay nhờ enzym (lipaza) trong quá trình tiêu hoá của người và động vật.

Với xúc tác là axit hoặc enzym lipaza, chất béo bị thủy phân cho glixerol và axit béo.

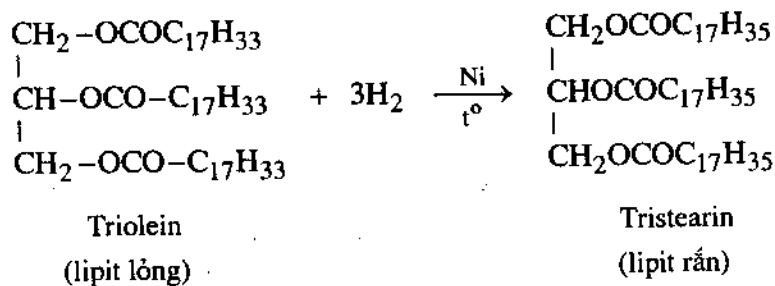


Với xúc tác kiềm, chất béo bị thủy phân thành glixerol và các muối của axit béo (phản ứng xà phòng hoá).



2. Phản ứng hidro 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 hidro có xúc tác niken.



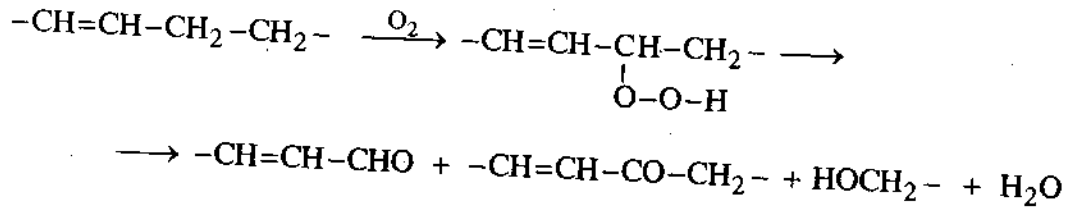
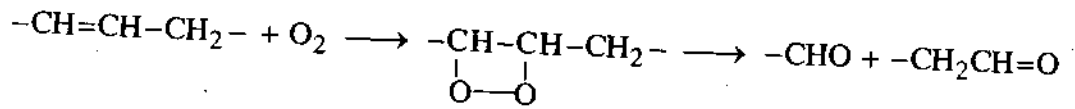
Ứng dụng phản ứng này để biến lipit lỏng thành lipit rắn trong sản xuất xà phòng và bơ.

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 hidro peroxit. Tiếp theo, các sản phẩm oxi hoá đó bị thủy phân bởi hơi ẩm và vi khuẩn để tạo ra andehit, 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 TẮY 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 sỏ, dầu màng tang, dầu hạt gấc, dầu bồ đề...

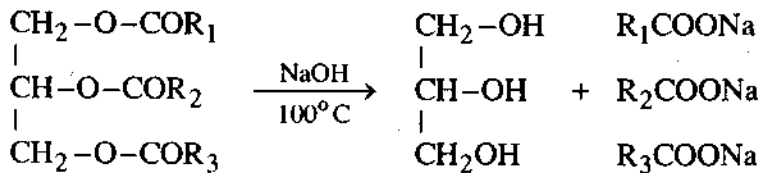
Các loại mỡ bò, mỡ cừu và dầu dừa, dầu cọ chứa nhiều axit béo no cao sẽ cho xà phòng rắn. Các loại dầu chứa nhiều axit béo không no cho xà phòng mềm. Dầu càng không no cho xà phòng càng mềm. Muốn có xà phòng rắn, các loại dầu thực vật phải được hidro hoá trước khi sản xuất xà phòng. Khi sản xuất xà phòng, 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 hidrocarbon từ dầu mỏ (xem lại phần điều chế axit cacboxylic từ hidrocarbon).

3. Sản xuất xà phòng

Khi đun chất béo với dung dịch NaOH lên tới $100^\circ C$, ta được keo xà phòng, có chứa glixerin và nước.

Phản ứng xảy ra như sau :



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...)

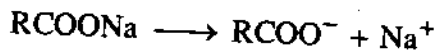
Sau đó pha thêm chất màu, mùi (với những hương liệu đặc trưng).

Hàm lượng axit béo trong xà phòng thơm phải đạt 80 - 85%.

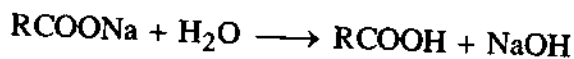
4. Tính chất của xà phòng

a) Tính dẫn điện

Xà phòng phân li thành các ion nên có khả năng dẫn điện :



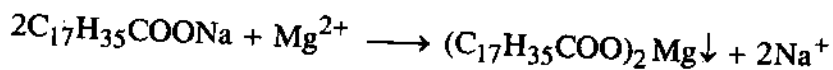
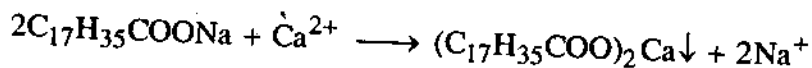
b) Thủy phân xà phòng cho môi trường kiềm



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 :



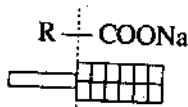
Các muối canxi và magie kết tủa bám vào vải, làm cho vải chóng bị mục và làm cho xà phòng ít bọt.

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 bám... 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 sát 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 hydrocacbon $-\text{R}$ là phần kỵ nước, tan tốt trong các dung môi hữu cơ, dầu mỡ nhưng không tan trong nước.

Nhóm $-\text{COONa}$ là phần ưa nước bị tan trong nước, ít tan trong các dung môi hữu cơ.

Khi giặt giữ quần áo bằng nước xà phòng thì phần kỵ 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 $-\text{COONa}$) 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 thủy 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

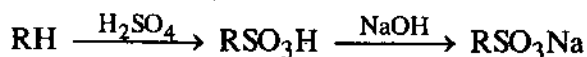
a) Nhóm ankyl sunfat, $\text{R-O-SO}_3\text{Na}$

Số nguyên tử C của nhóm ankyl vào khoảng 18.

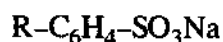
Muốn có loại chất tẩy rửa này, người ta chế hoá khí thiên nhiên hay dầu mỏ thành các ancol, sau đó sunfonic hoá và kiềm hoá.

b) Nhóm ankyl sunfonat, $\text{R-SO}_3\text{Na}$

Loại này cũng tổng hợp từ khí thiên nhiên hay dầu mỏ.



c) Nhóm ankyl benzensunfonat có công thức chung

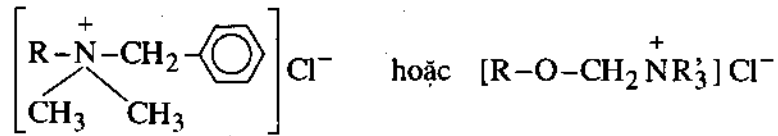


Số nguyên tử C trong nhóm ankyl vào khoảng 16.

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.

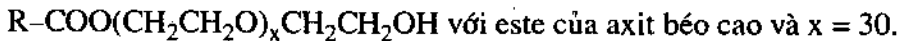
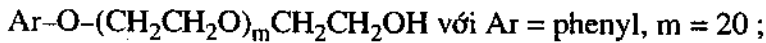
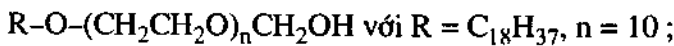
Thí dụ :



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 :

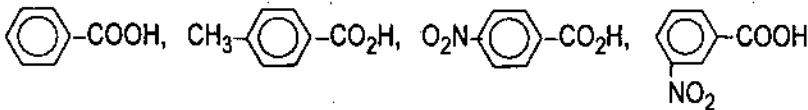
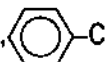
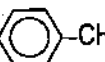


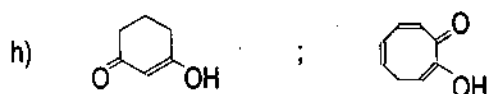
Nhược điểm của các chất tẩy rửa tổng hợp là khi điều chế hay khi sử dụng có thể gây ô nhiễm môi trường (như làm chết một số vi sinh vật và bản thân nó khó bị phân huỷ), nhất là các chất tẩy rửa có mạch phân nhánh.

Câu hỏi ôn tập

- So sánh cấu tạo của axit cacboxylic với ancol bậc một, andehit và dẫn xuất của axit cacboxylic.
1. Tìm các đồng phân của axit và gọi tên theo danh pháp thường và danh pháp IUPAC :

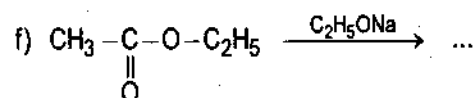
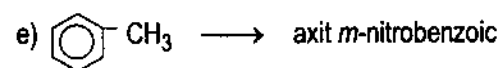
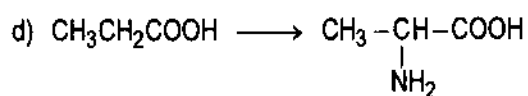
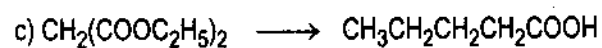
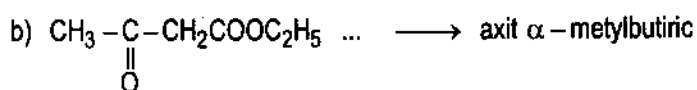
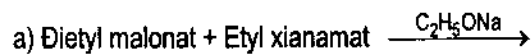
A) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$; B) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$; C) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$; D) $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$; E) $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Có thể phân biệt được các đồng phân của (B) không? Bằng cách nào?
- So sánh tính axit trong các dãy sau :
 - CH_3COOH , ClCH_2COOH , Cl_3CCOOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.
 - 
 - Axit maleic và axit fumaric
 - Hai đồng phân cấu hình của axit $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
 - HCOOH , CH_3COOH , , 



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



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 - Ankadiol	150
II - Ankatriol và các polioli 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
	339

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 mỹ 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
2. Hoá học Đại cương - Tập 1,2,3
3. Cơ sở lí thuyết Hoá học
 - Phần I : Cấu tạo chất
 - Phần II : Nhiệt động hoá học
4. Cơ sở lí thuyết các quá trình Hoá học
5. Hoá học các hợp chất dị vòng
6. Hoá lí - Tập 1,2,3
 - Tập 4
7. Hoá học Đại cương
 - (khối Nông - Lâm - Ngư) - Tập 1
8. Ăn mòn và bảo vệ kim loại
9. Phản ứng điện hoá và ứng dụng
10. Hoá học phân tích
 - 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
12. Hoá học - Năm thứ nhất, năm thứ hai
 - (Giáo trình đào tạo kĩ sư chất lượng cao)
13. Hoá học Hữu cơ 1
14. Bài tập Hoá học Hữu cơ
15. Thuyết lượng tử về nguyên tử và phân tử - Tập 1,2
16. Động học và xúc tác
17. Bài tập Hoá lí
18. Hoá học Đại cương (CĐSP) - Tập 1,2
19. Thực hành Hoá học Đại cương (CĐSP)
20. Hoá học Vô cơ (CĐSP) - Tập 1,2
21. Hoá học Phân tích (CĐSP)
22. Cơ sở Hoá học Hữu cơ (CĐSP) - Tập 1,2,3
22. Phương pháp dạy học Hoá học (CĐSP) - Tập 1,2,3
23. Hoá học Công nghệ và Môi trường (CĐSP)

HOÀNG NHÂM
RENÉ DIDIER (Vũ Đương Độ ...
dịch từ bản tiếng Pháp)

NGUYỄN ĐÌNH CHI
NGUYỄN HANH
VŨ ĐƯƠNG ĐỘ
NGUYỄN MINH THẢO
TRẦN VĂN NHÂN (Chủ biên)
NGUYỄN VĂN TUỆ
NGUYỄN VĂN TẤU (Chủ biên)

NGUYỄN VĂN TUỆ
TRẦN HIỆP HẢI
NGUYỄN TINH DUNG

NGUYỄN ĐÌNH HUỆ
ANDRÉ DURUPHUY, ... (Đào Quý Chiêu,
Từ Ngọc Ánh dịch từ bản tiếng Pháp)

NGUYỄN HỮU ĐÌNH
NGUYỄN VĂN TÔNG
NGUYỄN ĐÌNH HUỆ
NGUYỄN ĐỨC CHUY
NGUYỄN ĐÌNH HUỆ
TRẦN HIỆP HẢI
TRẦN THÀNH HUỆ
HÀ THỊ NGỌC LOAN
NGUYỄN THẾ NGÔN, TRẦN THỊ ĐÀ
NGUYỄN TINH DUNG
TRẦN QUỐC SON, NGUYỄN VĂN TÔNG
ĐẶNG VĂN LIÊU
NGUYỄN CUONG, NGUYỄN MẠNH DUNG
NGUYỄN THỊ SÛU
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